

## 基于三维荧光光谱和 PSO-SVM 对胭脂红含量的测定

王书涛, 彭涛\*, 李明珊, 王贵川, 孔德明, 王玉田

燕山大学河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

**摘要** 胭脂红是一种应用广泛的食物色素, 在各种食品、饮料的添加剂里都有它的身影, 过量食用人工合成色素会严重危害健康。食物中色素一般都是多种联用, 各种色素之间会相互产生干扰, 这加大了对食品中色素检测的难度, 模拟食品中多种色素共存的环境, 采用荧光光谱技术, 结合 PSO-SVM 算法, 建立一种测定混合溶液中胭脂红含量的方法。从试剂公司购买胭脂红和苋菜红固体粉末, 选择胭脂红为待检测色素, 苋菜红为干扰色素, 配成不同浓度的胭脂红单色溶液以及加入苋菜红后的混合溶液样本, 其中胭脂红的浓度在  $0.1 \sim 30 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  之间, 干扰色素苋菜红的浓度在  $0.1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  之间随意添加。运用 Edinburgh Instruments 公司生产的 FS920 稳态荧光光谱仪, 测得胭脂红单色溶液与加入苋菜红后混合溶液的荧光光谱图, 分析得到胭脂红的最佳激发波长为  $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$ , 最佳发射波长为  $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$ 。各选取 6 组不同浓度的单色样本以及混合色素样本, 其中, 胭脂红的物质浓度同为 3, 4, 5, 6, 7 和  $8 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 苋菜红的物质浓度都定在  $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。观察 6 组样本在激发波长  $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$  时的发射光谱和荧光强度的关系。单色样本中, 胭脂红浓度与荧光强度线性关系良好; 而在混合溶液中, 随着胭脂红浓度的增加, 荧光强度呈现出先降后增再降的过程, 光谱线型、强度与各组分浓度间存在复杂的非线性关系, 得以证明混合溶液的荧光光谱并不是由各组分光谱简单的叠加, 而是在吸收光谱的过程中, 胭脂红溶液与苋菜红溶液存在竞争和相互影响。配取 25 组胭脂红、苋菜红混合溶液, 从中选择 7 个作为预测样本, 其余 18 组作为训练样本。7 个预测样本中胭脂红的浓度分别为 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 9.0, 12 和  $15 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 干扰物质苋菜红的物质浓度在  $0.1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  之间。选择各组样本在最佳激发波长  $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$  下对应的荧光强度, 作为检测模型的输入, 以胭脂红的预测浓度作为输出。对 PSO 参数初始化设置后, 训练输出 SVM 的最佳参数  $c$  和  $g$ , 将所得的最佳参数输入 PSO-SVM 模型, 得到 7 组预测样本的浓度预测结果分别为: 1.146 9, 1.860 6, 3.854 4, 6.146 9, 9.133 8, 11.857 6 和 14.859 8  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。分析 PSO-SVM 的预测结果, 得到胭脂红平均回收率为 100.84%, 预测均方根误差(RMSEP)为  $1.03 \times 10^{-4}$ , 模型输出与真实值之间的相关系数是 0.999。在同等条件下, 采用误差逆向传播算法(BP)预测得到的 7 组样本浓度分别为: 1.140 1, 2.139 8, 3.188 2, 6.436 2, 8.882 7, 11.860 1 和 12.664 3  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 其平均回收率为 98.56%, 均方根误差为  $4.65 \times 10^{-3}$ , 输出值与真实值之间的相关系数为 0.972。与误差逆向传播算法(BP)的预测结果相比较, PSO-SVM 相关系数高出 2.7%, 平均回收率高出 0.6%, 均方根误差降低了将近一个数量级。分析结果表明, 通过荧光光谱技术与 PSO-SVM 相结合的方法, 能够有效的避开干扰色素的影响, 准确的测定混合溶液中胭脂红的含量, 并且效果相比较于 BP 更加理想。

**关键词** 荧光光谱; 胭脂红; 粒子群优化算法; 支持向量机

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0150-06

### 引言

生活水平的提高, 不断更新着人们对食物的要求。色泽

鲜艳、口感更佳的食物, 在错综复杂的食物群里往往更能够受到大家的青睐, 因此, 出现有些不良商家违规使用食品色素的情况<sup>[1]</sup>。食品色素一般都具有一定毒性, 由于超标摄入而导致畸形、致癌的案例层出不穷, 国家对各种食品色素用

收稿日期: 2017-12-18, 修订日期: 2018-04-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(61771419), 河北省自然科学基金项目(F2017203220)资助

作者简介: 彭涛, 1993年生, 燕山大学河北省测试计量技术及仪器重点实验室硕士研究生 e-mail: 18733507278@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: wangshutao@ysu.edu.cn

量的标准有着严格的规定<sup>[2]</sup>。

目前,在食品色素含量检测中,主要采取的方法有:毛细管电泳法、气相色谱法及其联用技术、高效液相色谱法及其联用技术、荧光光谱技术等<sup>[3-6]</sup>。从前期处理复杂程度、操作过程繁琐程度、设备成本高低等方面考虑,荧光光谱技术明显优于其他几种方法,被广泛应用于特性分析、物质鉴别、痕量测定<sup>[7-9]</sup>等方面。

支持向量机(SVM)是继神经网络之后一种比较高效优越的算法,该算法能避免经验非线性方式的过拟合、局部最优等问题<sup>[10]</sup>,泛化能力强,在模式识别、回归分析等方面有着广泛用途<sup>[11-12]</sup>。本文通过粒子群优化(PSO)算法得到 SVM 的参数,然后建立训练模型,模拟食品中多种色素相互影响的环境,在干扰色素苋菜红存在的情况下,测定混合溶液中的胭脂红浓度,并将测定结果与误差逆向传播算法(BP)的测定结果相比较。

## 1 基本原理

### 1.1 SVM 回归分析

支持向量机(support vector machine, SVM)<sup>[13]</sup>是 Vapnik 与其合作者提出的,是继神经网络之后,一种比较优越高效的算法。对于 SVM 而言,任意一个新的输入  $x$ , 通过训练建立的回归模型推测其输出值。输出值  $y$  与真实数据之间并不绝对相等,一般都会存在一定的估计误差,为了估计误差的范围,引入不敏感系数  $g > 0$ , 若估计误差在  $g$  范围内,则回归估计损失视为 0, 定义  $g$  不敏感损失函数如式(1)

$$|y - f(x)|_g = \begin{cases} 0, & |y - f(x)| \leq g \\ y - f(x) - g, & \text{others} \end{cases} \quad (1)$$

引入松弛变量  $\xi \geq 0$  和  $\xi_i^* \geq 0$ , 则要解决的问题转换成式(2)

$$\begin{cases} \min J(\omega, b) = \frac{1}{2} \|\omega\|^2 + C \sum_{i=1}^l (\xi_i + \xi_i^*) \\ \text{s. t. } y_i - \omega \varphi(x) - b \leq g + \xi_i \\ \text{s. t. } \omega \varphi(x) - y_i + b \leq g + \xi_i^* \\ \text{s. t. } \xi_i \geq 0, \xi_i^* \geq 0, i = 1, \dots, l \end{cases} \quad (2)$$

式中,  $C$  是惩罚因子,影响回归模型对回归误差大于样本的重视水平,  $g$  的大小关系着回归模型的精度。

为求式(2)的解,构造函数,将其转换为求解对偶问题,如式(3)

$$\begin{cases} \max_{\alpha, \alpha_i^*} \left[ \sum_{i=1}^l (\alpha_i - \alpha_i^*) y_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^l (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot (\alpha_j - \alpha_j^*) K(x_i, x_j) - \sum_{i=1}^l (\alpha_i + \alpha_i^*) g \right] \\ \text{s. t. } \sum_{i=1}^l (\alpha_i - \alpha_i^*) = 0 \\ \text{s. t. } 0 \leq \alpha_i \leq C, 0 \leq \alpha_i^* \leq C, i = 1, \dots, l \end{cases} \quad (3)$$

式中,  $\alpha_i$  和  $\alpha_i^*$  为 Lagrange 乘子,  $K(x_i, x_j)$  为符合 Mercer 条件的核函数,最后得到 SVM 回归估计模型如式(4)

$$f(x) = \sum_{i=1}^l (\alpha_i - \alpha_i^*) K(x_i, x_j) + b^* \quad (4)$$

由于参数  $c$  与  $g$  的选择决定着 SVM 回归的准确度与预测的精度,寻找最佳的参数可以使回归模型的效果达到最佳。

### 1.2 PSO 优化 SVM 参数选择

粒子群优化算法(particle swarm optimization algorithm, PSO)<sup>[14]</sup>是计算智能领域除蚁群算法外的另一种基于群体智能的优化算法。设在  $N$  维搜索空间中,微粒数为  $M$ , 第  $i$  个微粒的位置为  $X_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iN})$ , 飞行速度为  $V_i = (v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{iN})$ 。通过目标函数的结果比较,得到  $t$  时刻每个微粒的最佳位置( $pb$ )  $P_i = (pb_{i1}, pb_{i2}, \dots, pb_{iN})$ , 以及群体的最优位置( $gb$ )  $P_i = (gb_{i1}, gb_{i2}, \dots, gb_{iN})$ , 然后依据式(5)和式(6)更新各微粒的位置和速度<sup>[15]</sup>。

$$x_{i,j}^{(t+1)} = x_{i,j}^{(t)} + v_{i,j}^{(t+1)}, j = 1, \dots, N \quad (5)$$

$$v_{i,j}^{(t+1)} = uv_{i,j}^{(t)} + c_1 r(p_{i,j} - x_{i,j}^{(t)}) + c_2 r(p_{g,j} - x_{i,j}^{(t)}) \quad (6)$$

式中,  $u$  是惯性权值,用来调控  $v_{i,j}(t)$  对  $v_{i,j}(t+1)$  的影响;  $r$  是随机数,范围在  $0 \sim 1$  之间;  $c_1$  和  $c_2$  是加速因子。利用 PSO 算法对 SVM 参数选择优化的建模流程如图 1 所示。

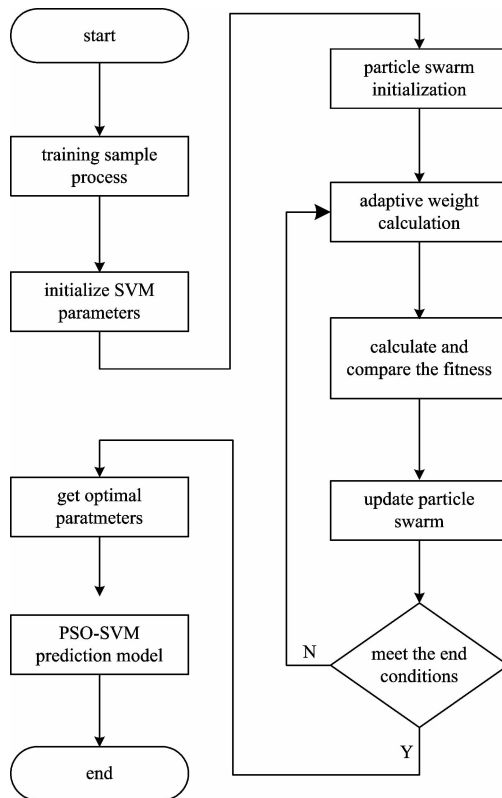


图 1 PSO-SVM 建模流程图

Fig. 1 Flow chart of PSO-SVM modeling

## 2 实验部分

胭脂红是一种偶氮类食用合成色素,分子结构如图 2 所示,其平面共轭式的结构,可以有效扩大吸光的截面,增加荧光强度,并且分子结构中的给电子取代基-OH,可以促进荧光的发射。结合这些结构上的优势分析,可根据胭脂红

发射出的荧光, 使用荧光光谱技术定性定量的分析胭脂红。

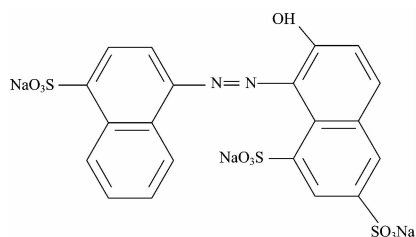


图 2 胭脂红分子结构

Fig. 2 Molecular structure of carmine

实验仪器为 FS920 荧光光谱仪, 检测的波长范围为 200~900 nm, 实验中设置激发波长为 230~359 nm, 步长为 3 nm, 发射波长为 385~650 nm, 步长 5 nm, 狭缝宽度为 2.8 mm。从上海 Elisa 生物试剂公司购得胭脂红和苋菜红固体粉末, 取胭脂红、苋菜红固体粉末各 30 mg, 分别溶于 1 L 纯净

水中, 配置得到浓度为  $30 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的胭脂红、苋菜红水溶液作为一级储备液。用移液枪分别取两种色素的一级储备液, 配置胭脂红、苋菜红单体色素溶液, 浓度同为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 同时配取不同浓度的混合溶液样本, 其中胭脂红的浓度在  $0.1 \sim 30 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  之间, 干扰色素苋菜红的浓度在  $0.1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  之间随意添加。

选择浓度为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的胭脂红单色水溶液样本, 实验得到其荧光光谱如图 3 所示, 结合三维图和等高线图可以看出, 胭脂红溶液在波长  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 330/440 \text{ nm}$  时荧光强度最大、存在荧光特征峰。再选取胭脂红的质量浓度同样为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的混合色素样本溶液, 实验得到的荧光光谱图如图 4 所示。与同质量浓度的胭脂红单色水溶液相比, 胭脂红溶液的荧光特征峰平移到了  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 326/430 \text{ nm}$  的位置, 荧光信息更加集中, 荧光强度提高了将近一个数量级。因为荧光特征峰涵盖了绝大部分的荧光信息, 有利于进一步的荧光特征分析, 因此最佳激发波长选择为  $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$ 。

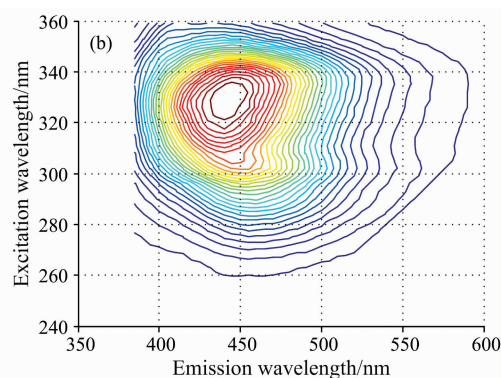
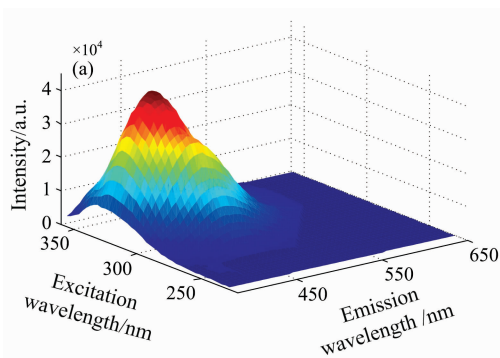


图 3 胭脂红溶液的荧光光谱

(a): 三维荧光光谱; (b): 溶液的等高线图

Fig. 3 Fluorescence spectra of carminum solution

(a): Three dimensional fluorescence; (b): Contour map of solution

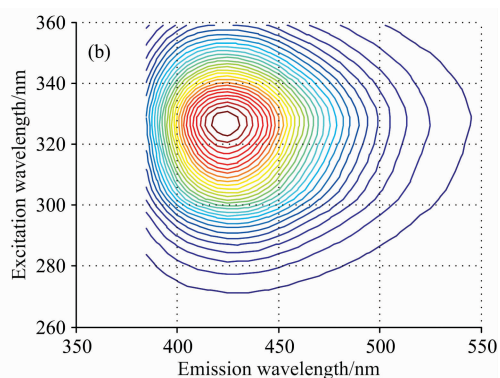
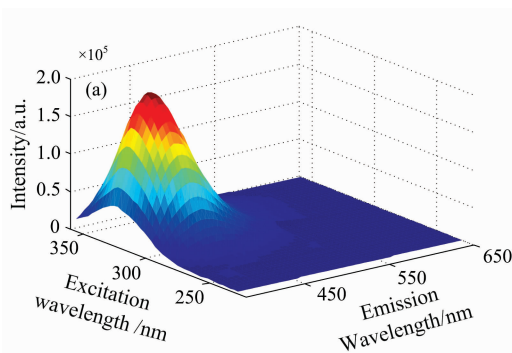


图 4 混合溶液的荧光光谱

(a): 三维荧光光谱; (b): 混合溶液的等高线图

Fig. 4 3-D (three dimensional) fluorescence spectra of mixture

(a): Three dimensional fluorescence spectra of mixture; (b): Contour map of mixture

为了比较胭脂红溶液在加入干扰色素苋菜红后, 其荧光强度与浓度变化的关系, 根据上述分析的荧光特征峰位置, 各选取 6 组不同浓度的胭脂红单色样本以及混合色素样本,

其中, 胭脂红的物质浓度同为为 3, 4, 5, 6, 7 和  $8 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 苋菜红的物质浓度为  $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

6 组样本在激发波长  $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$  时的发射光谱和荧光

强度的关系如图 5、图 6 所示，在单色样本中，荧光强度与胭脂红浓度几乎呈线性关系。而在混合溶液中，随着胭脂红浓度的增加，荧光强度呈现出先降后增再降的过程，即混合溶液的荧光光谱并不是由各组分光谱简单的叠加，在吸收光谱

的过程中，胭脂红溶液与苋菜红溶液存在竞争和相互影响。因此需要结合化学计量学等算法建立精确的检测模型，进而检测物质浓度。

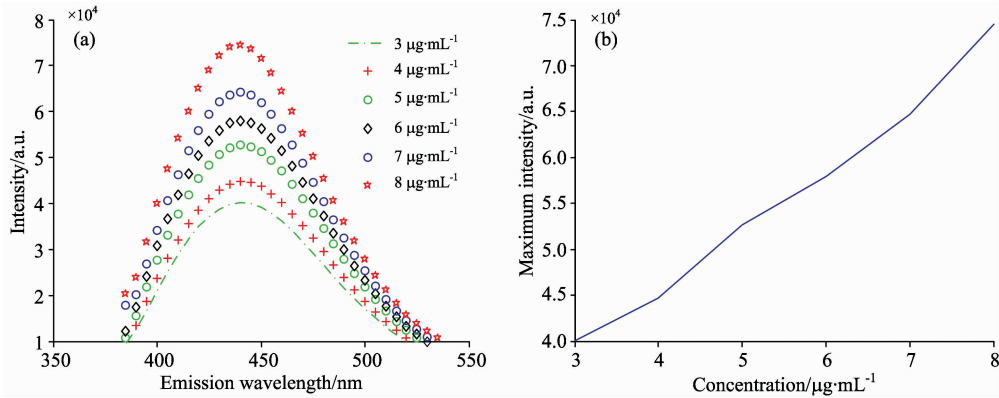


图 5 胭脂红溶液浓度与荧光强度的关系

(a): 不同浓度胭脂红溶液发射光谱; (b): 不同浓度溶液最大荧光强度

Fig. 5 Relationship between the fluorescence intensity and carminum solution with different concentrations

(a): Emission spectrum of carminum solution at different concentration;

(b): Maximum fluorescence intensity of different concentrations of carminum solution

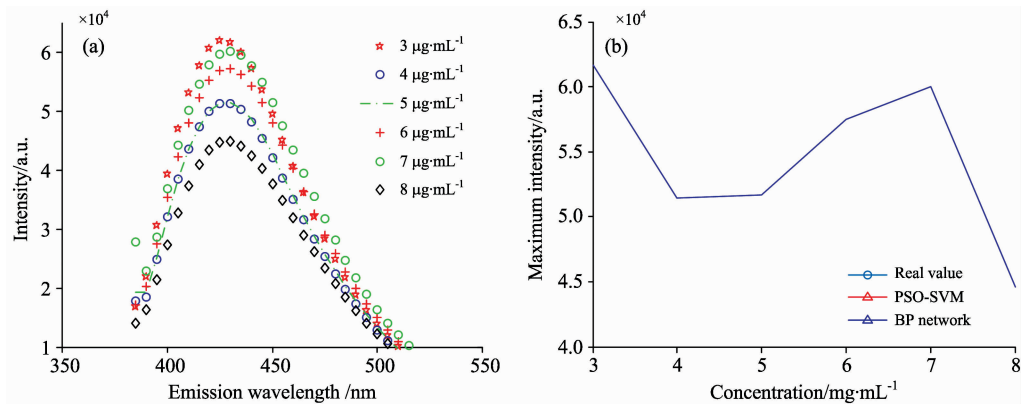


图 6 混合溶液浓度与荧光强度的关系

(a): 不同浓度溶液发射光谱; (b): 不同浓度混合溶液最大荧光强度

Fig. 6 Relationship between the fluorescence intensity and mixture with different concentrations

(a): Emission spectrum of mixture at different concentration;

(b): Maximum fluorescence intensity of different concentrations of mixture

### 3 结果与讨论

从配制的 25 组胭脂红、苋菜红混合溶液中选择 7 组作为预测样本，其中，胭脂红的浓度分别为 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 9.0, 12 和 15  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，其余的 18 组作为训练样本。

选择各组样本在激发波长  $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$  下对应的荧光强度，作为检测模型的输入，以胭脂红的预测浓度作为输出。先对 PSO 的参数进行初始化设置:  $M = 20$ ,  $T_m = 200$ ,  $u = 0.7$ ,  $c_1 = 1.5$ ,  $c_2 = 1.7$ ,  $C \in [0.1, 100]$ ,  $g \in [0.01, 1000]$ 。PSO 训练过程的适应度变化曲线如图 7 所示，输出的最佳参数值为 Best  $c = 62.5536$ , Best  $g = 0.01$ 。将所得的最佳参数

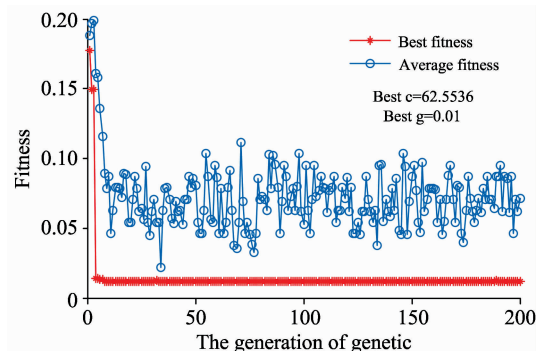


图 7 PSO 的适应度变化曲线

Fig. 7 Fitness curve of PSO

输入 PSO-SVM 模型, 得到 7 组预测样本的浓度预测结果。如图 8 所示, 通过 PSO-SVM 算法得到胭脂红浓度的预测值与真实值之间的相关系数为 0.999, 高于 BP 算法得到的 0.972 相关系数, PSO-SVM 的输出值更接近真实值。

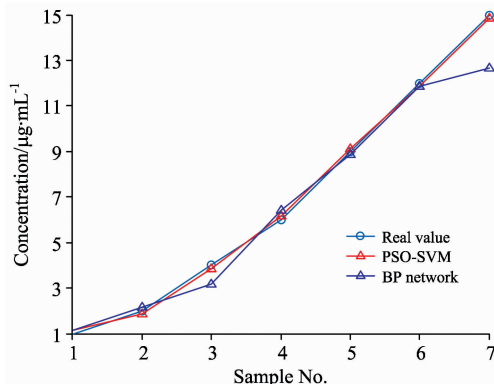


图 8 两种算法的浓度预测结果

Fig. 8 Concentration predictions of two optimized algorithms

PSO-SVM 与 BP 预测的结果分析如表 1 所示。PSO-SVM 模型检测的 7 组样品预测浓度分别为: 1.146 9, 1.860 6, 3.854 4, 6.146 9, 9.133 8, 11.857 6, 14.859 8  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 7 组预测样本的平均回收率为 100.84%, 均方根误差 (RMSEP) 为  $1.03 \times 10^{-4}$ 。与 BP 的预测结果相比, PSO-SVM 预测的平均回收率更高且均方根误差更低, 检测性能更优。

## References

- [1] Wang Changzhu, Wu Jie, Gao Xiaoyu. China Food Additives, 2014, (1): 61.
- [2] Xia Xue. China Food Safety Magazine, 2015, (33): 56.
- [3] Zhu Ruixia, Xie Xiangyan. Food Research and Development, 2008, 29(1): 128.
- [4] Cai Xi, Ding Jianqiang, Zhong Liangkang, et al. Chinese Journal of Health, 2015, (12): 1910.
- [5] WANG Shu-tao, CHEN Dong-ying, WEI Meng, et al(王书涛, 陈东营, 魏 蒙, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2015, 42(5): 304.
- [6] WANG Shu-tao, ZHENG Ya-nan, WANG Zhi-fang, et al(王书涛, 郑亚南, 王志芳, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2017, 46(9): 69.
- [7] SUN Zhi-juan, CAI Chen-xin, WANG Jie, et al(孙志娟, 蔡晨鑫, 王 杰, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2017, 38(8): 1102.
- [8] TAO Chun-xian, Ruan-Jun, SHU Shun-peng, et al(陶春先, 阮 俊, 舒顺朋, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2016, (1): 213.
- [9] XI Liu-hua, CHEN Guo-qing, ZHU Zhuo-wei, et al(奚留华, 陈国庆, 朱焯炜, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2016, (12): 262.
- [10] XU Jian-hua, ZHANG Xue-gong, LI Yan-da(许建华, 张学工, 李衍达). Control and Decision(控制与决策), 2004, 19(5): 481.
- [11] MENG Zong, JI Yan, GU Wei-ming, et al(孟 宗, 季 艳, 谷伟明, 等). Acta Metrologica Sinica(计量学报), 2016, 37(2).
- [12] WANG Jian-feng, ZHANG Lei, CHEN Guo-xing, et al(王健峰, 张 磊, 陈国兴, 等). Applied Science and Technology(应用科技), 2012, (3): 28.
- [13] Roodposhti M S, Safarrad T, Shahabi H. Atmospheric Research, 2017, 193: 73.
- [14] Sardashti A, Daniali H M, Varedi S M. Meccanica, 2013, 48(7): 1681.
- [15] CHENG Zhi-ying, KONG Hao-hui, ZHANG Jun, et al(程志颖, 孔浩辉, 张 俊, 等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2010, 29(12): 1215.

表 1 PSO-SVM 预测结果

Table 1 The results of PSO-SVM prediction

Sample No.	Real value/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	PSO-SVM predicted value/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	BP network recovery rate/%
1	1.0	1.146 9(114.694 0)	1.140 1(114.009 8)
2	2.0	1.860 6(93.028 3)	2.139 8(106.990 0)
3	4.0	3.854 4(96.359 1)	3.188 2(79.705 4)
4	6.0	6.146 9(102.448 7)	6.436 2(107.270 1)
5	9.0	9.133 8(101.486 8)	8.882 7(98.696 8)
6	13	11.857 6(98.813 3)	11.860 1(98.834 2)
7	15	14.859 8(99.065 1)	12.664 3(84.4285)
Average recovery rate/%		100.84	98.56
RMSEP		$1.03 \times 10^{-4}$	$4.65 \times 10^{-3}$

## 3 结 论

在食品中多种色素联用的应用背景下, 模拟食品中多种色素相互影响的环境, 构造 PSO 算法与 SVM 相结合的胭脂红溶液浓度和荧光强度的预测模型。将预测结果与 BP 的预测结果相比较, PSO-SVM 的平均回收率高 0.6%, 同时均方根误差低一个数量级。预测结果表明, 用荧光光谱技术与 PSO-SVM 相结合的方法, 能够有效地检测出混合溶液中胭脂红的浓度, 且准确度比 BP 检测方法有更进一步的提升。该方法在更多色素混合的情况下运用有待进一步研究。

# Determination of the Carmine Content Based on Spectrum Fluorescence Spectral and PSO-SVM

WANG Shu-tao, PENG Tao\*, LI Ming-shan, WANG Gui-chuan, KONG De-ming, WANG Yu-tian

Measurement Technology and Instrument Key Lab of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

**Abstract** Carmine is a widely used food pigment in various food and beverage additives. Excessive consumption of synthetic pigment shall do harm to body seriously. The food is generally associated with a variety of colors. Various pigments will interfere with each other, which increases the difficulty of detection of pigments in food. Under the simulation context of various food pigments' coexistence, we adopted the technology of fluorescence spectroscopy, together with the PSO-SVM algorithm, so as to establish a method for the determination of carmine content in mixed solution. Carmine and amaranth solid powders were purchased from reagent company. Carmine was selected as pigment to be detected, and amaranth was interfered pigment, carmine monochromatic solution with different concentrations and mixed solution after adding amaranth. The carmine concentrations of  $0.1 \sim 30 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , interfered pigment amaranth concentrations of  $0.1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  were arbitrarily added. Using the FS920 steady state fluorescence spectrometer produced by Edinburgh Instruments Company, the fluorescence spectra of the carmine monochromatic solution and the mixed solution after the addition of amaranth were measured. The optimal excitation wavelength of carmine was  $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$ . The optimal emission wavelength For  $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$ . The six different concentrations of monochromatic samples and mixed pigment samples were selected. Among them, the concentration of amaranth was set at  $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , and the concentration of carmine was 3, 4, 5, 6, 7, 8  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . Observe the relationship between the emission spectra and the fluorescence intensity of the six samples at the excitation wavelength  $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$ . In the monochromatic samples, the carmine concentration and fluorescence intensity were linear well. The fluorescence intensity of the six samples decreased first and then increased and then decreased again with the increase of the carmine concentration. It is proved that the fluorescence spectrum of the mixed solution is not simply superimposed by the spectrum of the components, but rather the competition and interaction between the carmine solution and amaranth solution in the process of absorbing the light spectrum. With 25 sets of carmine and amaranth mixed solution, seven of them were selected as prediction samples and the remaining 18 groups were used as training samples. The concentrations of carmine in the seven predicted samples were 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 9.0, 12 and 15  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , and the concentrations of the intercalating matter amaranth in the range of  $0.1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . The fluorescence intensities corresponding to the optimal excitation wavelength  $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$  of each sample were selected as the input of the detection model, and the predicted concentration of carmine was taken as the output. After initializing the PSO parameters, the optimal parameters  $c$  and  $g$  of SVM were trained. The optimal parameters were input into the PSO-SVM model. The predicted results of the seven predicted samples were: 1.146 9, 1.860 6, 3.854 4, 6.146 9, 9.133 8, 11.857 6, 14.859 8  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . The results of PSO-SVM analysis showed that the average recovery of carmine was 100.84%, and the root mean square error of prediction (RMSEP) was  $1.03 \times 10^{-4}$ , and the correlation coefficient between model output and real value was 0.999. Under the same conditions, the concentrations of seven samples predicted BP method were 1.140 1, 2.139 8, 3.188 2, 6.436 2, 8.882 7, 11.860 1 and 12.664 3  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . The average recoveries was 98.56% The RMSEP was  $4.65 \times 10^{-3}$  and the correlation between the output and the true value was 0.972. Compared with the predicted results of reverse transmission, the correlation coefficient of PSO-SVM was 2.7% higher, the average recovery rate for 0.6%, and the root mean square error was nearly one order of magnitude lower. According to the analysis results, it can effectively avoid the interference caused by pigment with the combination of the fluorescence spectrum technique and PSO-SVM, accurately determining the content of carmine in mixed solution with an effect better than that of BP.

**Keywords** Fluorescence spectroscopy; Carmine; Particle swarm optimization algorithm; Support vector machine

(Received Dec. 18, 2017; accepted Apr. 7, 2018)

\* Corresponding author