

# 共线双脉冲 LIBS 结合变量筛选定量检测腐霉利含量

甘兰萍, 孙通\*, 刘津, 刘木华

江西农业大学工学院, 江西省高校生物光电技术及应用重点实验室; 江西省果蔬  
采后处理关键技术及质量安全协同创新中心, 江西 南昌 330045

**摘要** 腐霉利(Procymidone)作为一种新型的农产品杀菌剂,具有防止农产品受病虫害的作用,但其在施药过程中容易使用不当危害环境和人的健康。为加强对腐霉利农药的检测,本研究应用共轴双脉冲激光诱导击穿光谱技术(LIBS)对溶液中的腐霉利含量进行定量检测研究。为配置不同浓度的腐霉利样品,将有效成分含量为98%腐霉利粉末与二甲苯按照不同比例混合并完全溶解。由于液体样品在激光击打的过程中容易将液体溅出,具有一定的危险性。因此,实验将液体样品转化为固体样品,利用石墨吸附腐霉利溶液,然后采用八通道高精度光谱仪采集样品的LIBS光谱,并利用不同预处理方法对光谱数据进行预处理。为提高腐霉利的检测精度,选择氯元素信号最强的两通道(744.555~935.843, 893.107~1 057.058 nm)光谱数据,分别采用归一化函数(normalization)、基线校正(baseline correction)、标准正态变量变换(SNV)、多元散射校正(MSC)方法进行光谱预处理,并应用PLS方法建模。通过比较各预处理方法数据后,综合考虑,选择Baseline方法为最佳预处理方法。在baseline预处理方法的基础上使用无信息变量消除算法(UVE)联合竞争性自适应重加权采样(CARS)算法剔除无信息的波长变量,筛选与腐霉利相关的重要波长变量,最后应用偏最小二乘回归建立溶液中腐霉利含量的定量预测模型。建模结果表明:经光谱预处理和UVE-CARS方法优选后,可将原4096个波长变量个数减少至13个,变量压缩率为99.68%;经UVE-CARS变量优选后建立的PLS模型的校正集的决定系数和均方根误差分别为0.9905和0.66,预测集的决定系数和均方根误差分别为0.9903和0.67,其模型性能优于原始光谱建立的PLS模型。结果表明,利用共轴双脉冲LIBS技术定量检测溶液中的腐霉利含量具有一定的可行性,经UVE和CARS方法筛选后可以有效提取腐霉利的特征变量及相关影响变量,剔除冗余及噪声影响变量,简化定量分析模型且提高了定量分析模型的稳定性。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 腐霉利; 竞争性自适应重加权采样; 无信息变量消除算法  
**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)02-0584-05

## 引言

腐霉利(Procymidone)又称速克灵、二甲菌核利,是一种新型的农产品杀菌剂,毒性低,主要是抑制菌体内甘油三酯的合成,具有防止农产品受病虫害的作用。腐霉利作为一种农药,在施药过程中可能存在使用不当等问题,而且在喷洒的过程中容易残留环境,从而聚集在植物和动物上,再通过人的食用进入人体,对人类的健康产生不利影响,甚至会威胁人类的生命。因此,加强对腐霉利农药的检测具有重要的意义<sup>[1]</sup>。目前,常用的腐霉利检测方法为气相色谱法,研究大多集中于对农作物和土壤中腐霉利残留检测,该

方法操作复杂,但实验结果准确度较高。

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种较理想的激光烧蚀光谱技术,能够对物质成分进行在线、无损、快速检测的方法。其工作原理是利用高功率激光经透镜聚焦在气态、液态或固态样品上,当激光脉冲的能量密度大于击穿阈值能量密度时,会在局部产生等离子体,称作激光诱导等离子体;通过分析激光诱导等离子体中的原子和离子发射光谱的波长和光谱强度,即可实现物质成分的定性和定量检测。

LIBS技术在固体中的研究相对较广,但其在液体中的应用研究相对较少,但经过一些课题组几十年的探索也取得了一些较大的突破。宋超<sup>[2]</sup>等利用激光诱导击穿光谱技术检

收稿日期: 2018-08-10, 修订日期: 2018-12-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(31401278), 江西省自然科学基金项目(20151BAB204025)资助

作者简介: 甘兰萍,女,1993年生,江西农业大学工学院硕士研究生 e-mail: 444075452@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: suntong980@163.com

测混合溶液中的 Cu, Mg, Zn 和 Cd 四种重金属元素, 分析得知溶液中这四种重金属元素的定标曲线的线性拟合度系数  $R^2$  均大于 0.99, 结果表明 LIBS 技术能实现溶液中多种金属元素原位快速检测。Cahoon<sup>[3]</sup> 利用 LIBS 定量分析检测雾化后溶液中的 Al, Mg, Ba 和 Si 元素, 研究结果表明激光诱导击穿光谱技术在环境水污染多种重金属元素检测方面具有潜在的应用前景。钱惠国等利用普通打印纸为基底, 富集溶液中的 Cu 元素, 烘干后利用 LIBS 技术进行定量分析, 比 LIBS 直接检测液体中的 Cu 元素检测限降低了 2 个数量级以上。此外, 还有其他学者也利用 LIBS 技术对溶液进行了研究<sup>[4-7]</sup>。然而, 对于农药腐霉利的 LIBS 检测, 国内外学者的相关研究甚少。

与单脉冲 LIBS 技术相比, 双脉冲 LIBS 技术能获取更强的光谱信号。本研究利用共线双脉冲 LIBS 技术对溶液中的腐霉利进行定量检测, 采用无信息变量消除算法(uninformative variables elimination, UVE)联合竞争性自适应重加权采样(competitive adaptive reweighted sampling, CARS)方法剔除无信息的波长变量, 并应用偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLS)建立腐霉利含量的定量预测模型。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

实验所用的腐霉利为水分散颗粒剂, 由江西禾益化工股份有限公司生产, 有效成分含量为 98%。二甲苯(分析纯)由西陇科学股份有限公司生产, 纯度为 99%。

为配置不同浓度的腐霉利样品, 首先将腐霉利粉末与二甲苯按照不同比例混合, 然后使用玻璃棒搅拌使其充分溶解, 最后配制的腐霉利样品浓度分别为 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.4, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 和 20  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由于在激光击打样品的过程中容易将液体溅出, 具有一定的危险性。因此, 本实验将液体样品转化为固体样品, 利用石墨吸附腐霉利溶液。首先, 将不同浓度的腐霉利溶液滴入不同的石墨中并做好标记, 将溶液基本滴满石墨凹槽, 待溶液自然风干; 其次, 自然风干后的石墨放置于恒温为 4  $^{\circ}\text{C}$  的冰箱内, 1 h 后将石墨取出, 并清理未吸附的溶液。重复此步骤操作 4 次; 最后, 将样品自然风干后进行实验。

取其中含量为 0.1, 0.3, 0.6, 1.4, 3, 4, 7, 11, 13, 17 和 20  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 11 个样品作为校正集建立定量分析模型, 剩余含量为 0.9, 2, 5, 9 和 15  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 5 个样品作为预测集验证样品。

### 1.2 仪器及光谱采集

LIBS 检测系统(见图 1)由计算机、光谱仪、脉冲信号发生器、旋转台、透镜、光纤等组成。光谱仪为 AvaSpec 八通道高精度光谱仪(Avantes 公司, 荷兰), 其五通道及七通道波段范围分别为 744.555~935.843 和 893.107~1 057.058 nm, 每通道各 2 048 个数据点。采用 Vlite-200 型共轴双脉冲激光器(Beamtech 公司, 北京), 波长为 1 064 nm, 脉宽为 6~8 ns, 频率为 1~15 Hz, 最大激光能量为 300 mJ。

光谱采集参数: 第一束激光能量值为 198 mJ, 第二束激

光能量值为 196 mJ, 两激光脉冲间隔为 110 ns, 光谱采集延时为 1.28  $\mu\text{s}$ 。

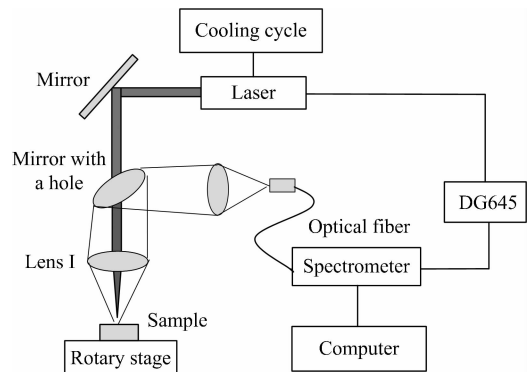


图 1 LIBS 检测系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS detection system

### 1.3 数据处理与分析

UVE 是一种根据变量的回归系数对变量进行筛选的方法, 它将随机噪声变量加入到样本变量中, 采用留一法剔除无信息的波长变量, 保留有效变量, 建立 PLS 分析模型<sup>[8]</sup>。变量筛选函数如式(1)

$$D_k = \text{mean}(b_k) / \text{std}(b_k) \quad (1)$$

式(1)中,  $\text{mean}(b_k)$  为回归系数的均值,  $\text{std}(b_k)$  为变量  $b_k$  回归系数的标准差, 根据  $D_k$  绝对值的大小确定波长变量的优劣。

CARS 算法模仿达尔文进化论中“适者生存”的基本原理, 将波长变量视为单一个体, 运用自适应重加权采样算法(adaptive reweighted sampling, ARS)和指数衰减函数(exponentially decreasing function, EDP)优选有效波长, 建立 PLS 模型。在 PLS 模型优选的过程中, 剔除回归系数小的波长量子集, 在剩余的变量量子集中比较交叉验证均方跟误差(root-mean-square error of cross-validation, RMSECV), 最小的即为最优变量量子集<sup>[9]</sup>。挑选最优变量量子集的方法如式(2)

$$R_i = |a_i| \cdot i / f \quad (2)$$

式(2)中,  $|a_i|$  为第  $i$  个变量对目标矩阵的贡献量,  $R_i$  为  $|a_i|$  总贡献权重, 从式(2)可知,  $|a_i|$  值越大,  $R_i$  就越大, 该波长变量就越重要。

本研究根据氯元素谱线相对集中且信号最强的波段, 选择 744.555~935.843 和 893.107~1 057.058 nm 两个通道的波段数据进行建模分析, 采用基线校正(baseline correction)、标准正态变量变换(standard normal variate, SNV)等多种方法对原始光谱数据进行预处理, 根据 PLS 建模结果确定最优的光谱预处理方法。

在此基础上, 先使用 UVE 方法去除无信息噪声变量, 再利用 CARS 方法筛选与腐霉利相关的重要波长变量, 最后运用 PLS 方法建立腐霉利定量预测模型。在 UVE 分析中, 最大主成分数设为 20, 随机噪声变量数为 4 096 个, 随机噪声变量稳定性值的 99% 为阈值。对于 CARS 分析, 蒙特卡罗采样次数为 50, 采用 5 折 PLS 交叉验证建模, 最大主成分设

为 20。PLS 模型的最佳因子数由留一法交叉验证 RMSECV (root mean square error of cross validation) 进行选取。其模型性能, 由决定系数  $R^2$ 、校正均方根误差 (root mean square error of calibration, RMSEC) 和预测均方根误差 (root mean square error of prediction, RMSEP) 进行评价。UVE 和 CARS 方法在 MATLABR2014a(TheMathWorks, 美国) 中完成, PLS 方法及光谱预处理方法在 UnscramblerX 10.1 (CAMO 公司, 挪威) 中完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LIBS 光谱分析

图 2 为腐霉利含量为  $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  的样品在  $810 \sim 880 \text{ nm}$  波段范围的 LIBS 光谱。由图 2 可知, 在  $833.309 \text{ nm}$  波长处能探测到 Cl 元素的光谱信号。

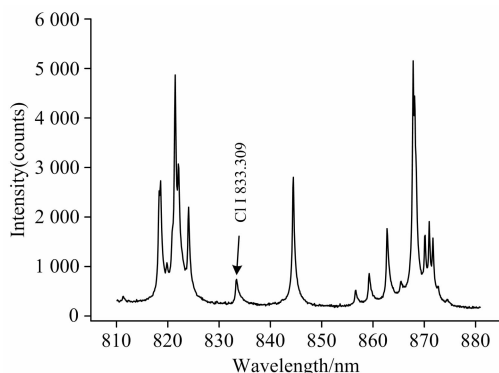


图 2 腐霉利含量为  $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  的样品在  $810 \sim 880 \text{ nm}$  波段范围的 LIBS 光谱

Fig. 2 LIBS spectra of samples with procymidone's content of  $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  in the  $810 \sim 880 \text{ nm}$  wavelength range

### 2.2 腐霉利定量分析

#### 2.2.1 光谱预处理

为提高腐霉利的检测精度, 对氯元素信号最强的两通道 ( $744.555 \sim 935.843, 893.107 \sim 1057.058 \text{ nm}$ ) 光谱数据, 分别采用归一化函数 (normalization)、基线校正 (baseline correction)、标准正态变量变换 (standard normal variable transformation, SNV)、多元散射校正 (multiplicative scatter correction, MSC) 方法进行光谱预处理, 并应用 PLS 方法建模, 其结果见表 1。由表 1 可知, 经光谱预处理后, PLS 模型的 RMSEC 和 RMSEP 较为接近, 而且模型没有过拟合, 模型的稳定性得到了提高。相比于其他预处理方法, 经 baseline 预处理后建立的 PLS 模型的校正集和预测集  $R^2$  均较高, RMSEP 最小, 且 RMSEP 与 RMSEC 值最为接近。对于原始光谱, 其 PLS 模型的 RMSEC 与 RMSEP 值均较小, 但两者相差较大, 说明模型稳定性有待提高。综合考虑, 选择 Baseline 方法为最佳预处理方法。

#### 2.2.2 UVE 变量筛选

由于 Baseline 光谱预处理效果最优, 采用 UVE 方法在 Baseline 预处理后的样品光谱数据上, 进行波长变量筛选。

图 3 为腐霉利的 UVE 变量稳定性结果。图 3 中, 左侧区域的 4 096 个变量为真实的波长变量, 而右侧 4 096 个变量为加入的随机噪声变量, 图中的中竖线为两者的分割线。上下的两条水平虚线为 UVE 变量稳定性的上下阈值, 即处于两条水平虚线之间的变量为无信息冗余变量, 需要被剔除, 而处于两条水平虚线之外的变量包含了有用信息而被保留。经 UVE 变量筛选后共有 121 个波长变量被保留, 将近 97.05% 的波长变量被剔除。

表 1 不同预处理方法下腐霉利含量的 PLS 建模结果  
Table 1 PLS modeling results of procymidone content under different pretreatment methods

预处理方法	校正集		预测集	
	$R^2$	RMSEC/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$R^2$	RMSEP/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
None	0.992 3	0.60	0.950 9	1.03
Normalize	0.985 9	0.81	0.897 2	1.51
Baseline	0.981 4	0.93	0.945 7	1.16
SNV	0.985 0	0.83	0.949 1	1.17
MSC	0.985 0	0.83	0.949 0	1.17

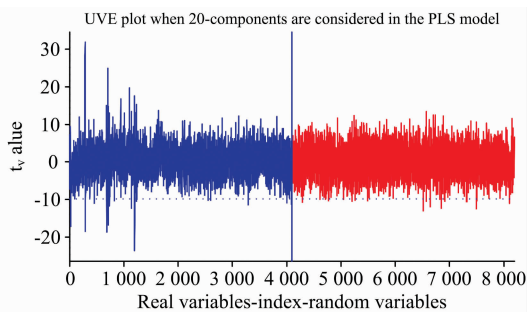


图 3 腐霉利的 UVE 变量稳定性结果

Fig. 3 Results of UVE variable stability of procymidone

#### 2.2.3 CARS 变量筛选

为进一步筛选与腐霉利相关的重要波长变量, 在 UVE 剔除冗余波长变量后, 使用 CARS 方法对剩余波长变量进一步优化。图 4 为经 CARS 变量优化后的结果。在图 4(a) 中, 波长变量筛选过程速度由快变慢, 这体现了波长变量由粗选到精选的过程。从图 4(b) 中, 在前 10 次采样过程中, RMSECV 值出现了一些变化, 表明此过程剔除了与腐霉利有关和无关变量的一个交互过程; 第 10 次采样时, RMSECV 值达到最小, 之后, RMSECV 值呈现波折上升的总体趋势, 表明该过程中剔除了与腐霉利相关的重要变量。图 4(c) 中可以表明, 第 10 次采样时 RMSECV 值最小。根据 RMSECV 最小原则, 最终选择的波长变量数为 13 个。

经 CARS 变量优选后, 应用 PLS 方法建立腐霉利含量的定量分析模型。表 2 为不同变量选择方法下腐霉利含量的 PLS 建模结果。由表 2 可知, 与 Baseline-PLS 模型相比, UVE-PLS 模型的校正集决定系数  $R^2$  略有下降, 为 0.972 1, 但预测集决定系数  $R^2$  增大, 为 0.963 1, 且经 UVE-PLS 筛选后, RMSEC 和 RMSEP 差值比 Baseline-PLS 小, 表明经

UVE 变量选择后 PLS 模型稳定性得到一定提高。

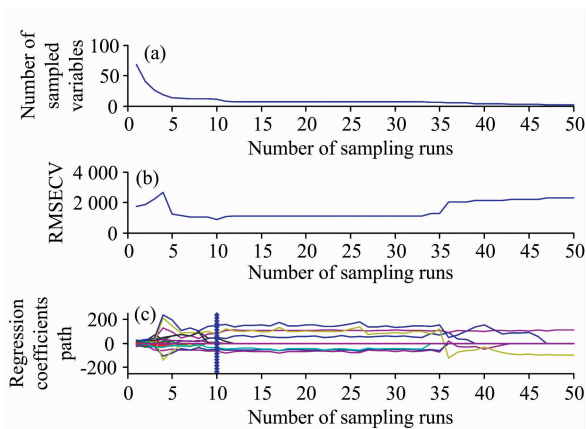


图 4 UVE 变量选择后腐霉利的 CARS 变量筛选结果

- (a): 波长随采样次数变化趋势;  
 (b): RMSECV 随采样次数变化趋势;  
 (c): 回归系数路径随采样次数变化趋势

Fig. 4 Results of CARS Screening variables of procymidone after UVE variable selection

- (a): Trend chart of sample variables with number of sampling runs;  
 (b): Trend chart of RMSECV with number of sampling runs;  
 (c): Trend chart of regression coefficients path number of sampling runs

表 2 不同变量选择方法下腐霉利含量的 PLS 建模结果

Table 2 PLS modeling results of procymidone content under different variable selection methods

变量选择方法	变量数	校正集		预测集	
		$R^2$	RMSEC/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$R^2$	RMSEP/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
UVE	121	0.972 1	1.14	0.963 1	1.21
UVE-CARS	13	0.990 5	0.66	0.990 2	0.67

UVE-CARS-PLS 方法建立的模型仅使用原始光谱 0.3% 的波长变量, 但 RMSEC 和 RMSEP 却由 6.43% 下降到 1.34%, 由此可知, UVE-CARS 方法是一种有效的波长变量选择方法, 可以简化定量分析模型, 提高分析模型的稳定性。图 5 为腐霉利的 UVE-CARS-PLS 模型对校正集(a)及预测集(b)样品的预测结果。

### 3 结论

利用共线双脉冲 LIBS 技术结合 UVE-CARS 变量选择

### References

- [1] LI Juan, HUA Ri-mao, AI Qiong(李娟, 花日茂, 艾琼). Journal of Anhui Agricultural University(安徽农业大学学报), 2012, 39(1): 102.  
 [2] SONG Chao, ZHANG Ya-wei, GAO Xun(宋超, 张亚维, 高勋). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(6): 1885.  
 [3] Cahoon E M, Almirall J R. Analytical Chemistry, 2012, 84(5): 2239.

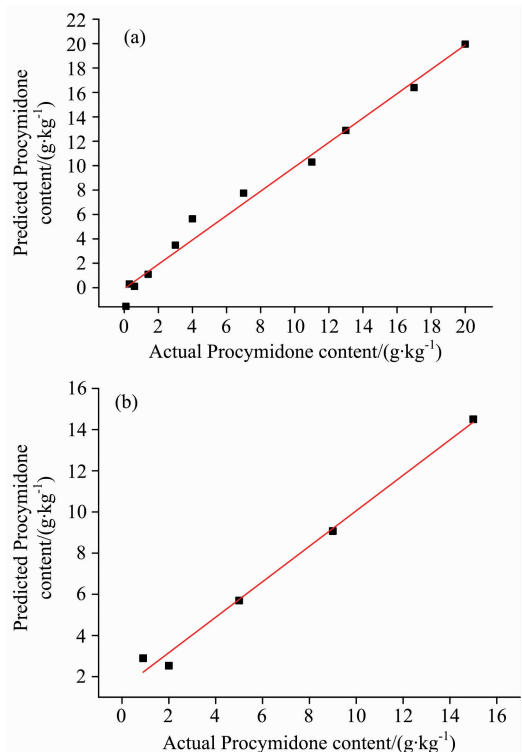


图 5 UVE-CARS-PLS 模型对校正集及预测集样品的预测结果

- (a): 校正集; (b): 预测集

Fig. 5 Predicted results of calibration and prediction samples by UVE-CARS-PLS model

- (a): Calibration set; (b): Prediction set

方法对溶液中的腐霉利含量进行定量检测。研究结果表明, 共线双脉冲 LIBS 技术结合 UVE-CARS 变量优选方法对检测溶液中的腐霉利含量具有一定的可行性, 经 UVE-CARS 方法优选后, 模型的校正集和预测集决定系数分别为 0.990 5 和 0.990 2, RMSEC 和 RMSEP 分别为 0.66 和 0.67。UVE-CARS-PLS 定量模型简化了原模型波长变量, 仅占全光谱波长变量的 0.3%, 且模型性能优于 UVE-PLS 模型及未进行变量优化的 PLS 模型。由此表明, 将 UVE 与 CARS 相结合是一种有效的波长变量选择方法, 简化了模型的复杂性, 对模型的稳定性有了明显提高。但本试验对腐霉利检测下限较高, 需要进一步探索 LIBS 信号增强方法和高效快速的富集方法来降低腐霉利的检测下限。

- [ 4 ] HU Hui-qin, YAO Ming-yin, TU Jian-ping, et al(胡慧琴, 姚明印, 涂建平, 等). *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*(江西农业大学学报), 2015, 37(2): 359.
- [ 5 ] XU Li, WANG li, YAO Guan-xin, et al(徐 丽, 王 莉, 姚关心, 等). *Journal of Anhui Normal University*(安徽师范大学学报·自然科学版), 2012, 35(5): 438.
- [ 6 ] HU Zhen-hua, ZHANG Qiao, DING Lei, et al(胡振华, 张 巧, 丁 蕾, 等). *Chinese Journal of Quantum Electronics*(量子电子学报), 2014, 31(1): 99.
- [ 7 ] ZHANG Qiao, HU Zhen-hua, DING Lei, et al(张 巧, 胡振华, 丁 蕾, 等). *Chinese Journal of Lasers*(中国激光), 2013, 40(2): 241.
- [ 8 ] Centner V, Massart D L, Denoord O E, et al. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(21): 3851.
- [ 9 ] Li H, Liang Y, Xu Q, Cao D. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 648(1): 77.

## Double Pulse LIBS Combined with Variable Screening to Detect Procymidone Content

GAN Lan-ping, SUN Tong\*, LIU Jin, LIU Mu-hua

Key Laboratory of Jiangxi University for Optics-Electronics Application of Biomaterials, College of Engineering, Jiangxi Agricultural University; Collaborative Innovation Center of Postharvest Key Technology and Quality Safety of Fruits and Vegetables in Jiangxi Province, Nanchang 330045, China

**Abstract** Procymidone, as a new type of agricultural fungicide, has the effect of preventing agricultural products from being affected by pests and diseases, but it is easy to be used improperly to harm the environment and human health during the application process. In order to strengthen the detection of procymidone pesticides, this study uses laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) to quantitatively detect the content of procymidone in solution. In order to prepare different density of procymidone samples, this study mixed the ingredient content of 98% procymidone powder with xylene in different proportions and completely dissolved. Since liquid samples are easy to spill and cause dangers during laser striking, so this experiment converted the liquid samples into solid samples, used the graphite to adsorb the procymidone, and then used the eight-channel high-precision spectrometer to collect the LIBS spectrum of the sample, and applied different pretreatment methods to pretreat the spectral data. So as to improve the detection accuracy of procymidone, this research chose the strongest chlorine signal in two channels (744.555~935.843, 893.107~1 057.058 nm) and spectral data were preprocessed with normalization, baseline correction, standard normal variable transformation and multiplicative scatter correction methods respectively, and PLS method was used to model. After comparing the data of each pretreatment method, considering the comprehensive consideration, the Baseline method was selected as the optimal pretreatment method. Based on the baseline preprocessing method, uninformed variable elimination (UVE) combined with competitive adaptive reweighted sampling (CARS) algorithm was used to eliminate the wavelength variable without information, and screen out the important wavelength variables related to procymidone, and finally the partial least squares regression was used to establish a quantitative prediction model of procymidone content in solution. The modeling results showed that after the spectral preprocessing and optimized by UVE-CARS method, the number of original 4 096 wavelength variables reduced to 13, and the variable compression rate was 99.68%. The PLS model was established after the UVE-CARS variable was optimized. The correction set and prediction set determination coefficient and root mean square error were 0.990 5, 0.66, and 0.990 3, 0.67, respectively. The model performance was better than the PLS model established by the original spectrum. The results showed that it is feasible to detect the procymidone content quantitatively in the solution by using the coaxial double pulse LIBS technique. After screened by UVE and CARS methods, the characteristic variables and related influence variables of procymidone can be effectively extracted. The redundancy and noise influences variables can be eliminated effectively. The quantitative analysis model can be simplified and the stability of the quantitative analysis model can be improved.

**Keywords** Spectroscopy; Laser induced breakdown spectroscopy; Procymidone; Competitive adaptive re-weighted sampling; Uninformed variable elimination

\* Corresponding author

(Received Aug. 10, 2018; accepted Dec. 2, 2018)