文章编号:1000-7032(2018)05-0737-08

# 基于内标法和 CARS 变量优选的倍硫磷含量 LIBS 检测

刘 津<sup>1,2</sup>, 孙 通<sup>1,2\*</sup>, 甘兰萍<sup>1,2</sup>

(1. 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 南昌 330045;2. 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**:利用共线双脉冲激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对溶液中的倍硫磷含量进行定量检测研究。采用石墨 对倍硫磷溶液进行富集,利用双通道高精度光谱仪获取样品的 LIBS 光谱。以碳元素谱线(CI247.856 nm) 为内标对 210~260 nm 波段谱线进行校正,然后利用竞争性自适应重加权算法(CARS)筛选与倍硫磷相关的 重要波长变量,最后应用最小二乘支持向量机(LSSVM)建立倍硫磷含量的定标模型,并与基本定标法及内标 法建立的单变量定标模型进行比较。研究结果表明,共线双脉冲 LIBS 技术可以用于溶液中的倍硫磷含量检 测。基本定标法建立的最优定标模型的拟合度 *R*<sup>2</sup> 为 0.935 04,预测集样品的平均预测相对误差(PRE)为 41.50%;内标法建立的最优单变量定标模型的拟合度 *R*<sup>2</sup> 为 0.993 61,预测集样品的平均 PRE 为 14.91%;内 标-CARS-LSSVM 定标模型的拟合度 *R*<sup>2</sup> 为 0.998 6,预测集样品的平均 PRE 为 8.06%。对比上述 3 类定标模 型,内标-CARS-LSSVM 定标模型性能最优,内标法建立的定标模型次之,而基本定标法建立的定标模型最差。 由此可知,CARS 方法可以有效筛选倍硫磷相关的重要变量,内标法结合 CARS 及 LSSVM 方法可以改善定标

**关 键 词:**激光诱导击穿光谱;内标法;竞争性自适应重加权算法;最小二乘支持向量机;倍硫磷 中图分类号: 0657.3 **文献标识码:** A **DOI**: 10.3788/fgxb20183905.0737

## Detection of Fenthion Content by LIBS Combined with Internal Standard and CARS Variable Selection Method

LIU Jin<sup>1,2</sup>, SUN Tong<sup>1,2\*</sup>, GAN Lan-ping<sup>1,2</sup>

 (1. Key Laboratory of Jiangxi University for Optics-Electronics Application of Biomaterials, College of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China;
 2. Collaborative Innovation Center of Postharvest Key Technology and Quality Safety of Fruits and Vegetables in Jiangxi Province, Nanchang 330045, China)
 \* Corresponding Author, E-mail; suntong980@163. com

Abstract: The col-linear double pulse laser induced breakdown spectroscopy (Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) technology was used to detect fenthion in solution. The fenthion solution was enriched with graphite. The LIBS spectra of samples were obtained by double channel high-precision spectrometer. The carbon spectral line (C I 247.856 nm) was used as internal standard to adjust spectral line of 210 - 260 nm. Then, the competitive adaptive reweighted sampling (Competitive adaptive reweighted sampling, CARS) was used to screen important variable wavelengths which related to fenthion. Finally, the least squares support vector machine (Least squares support vector machine, LSSVM) was used to establish the calibration model of fenthion, and the model was

收稿日期: 2017-08-28;修订日期: 2017-12-05

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

Supported by National Natural Science Foundation of China (31401278); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20151BAB204025)

compared with the standard calibration model which established by the basic calibration method and the internal standard method. The results show that the col-linear double pulse LIBS technique can be used to detect the content of fenthion in solution. Optimum calibration model's fitting degree  $R^2$  of basic calibration method is 0.935 04. The prediction relative error (Prediction relative error, PRE) of prediction samples is 41.50%. While fitting degree  $R^2$  of internal standarad method is 0.993 61, and PRE of prediction samples is 14.91%. What's more, fitting degree  $R^2$  of internal standard and CARS-LSSVM method is 0.998 6, and PRE of prediction samples is 8.06%. Comparing the three types of calibration models, it can be found that the internal standard and CARS-LSSVM calibration model has the best performance. The calibration model which established by internal standard method is second. And the calibration model which established by the basic calibration method is the worst. It can be seen that the CARS method can effectively screen the important variables which related to fenthion. Internal standard method combined with CARS and LSSVM methods can improve calibration model's performance and improve the accuracy of predicting.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy; internal standard method; competitive adaptive reweighted sampling; least squares support vector machines; fenthion

1引言

倍硫磷,作为预防植物病虫害的有机磷农药, 由于杀虫速度快、效果出众,在我国农业生产活动 中广泛运用。但由于部分使用者不合理的使用, 导致倍硫磷残留在粮食等作物上。当残留含量超 标时,会严重危及人们的身体健康。因此,非常有 必要对倍硫磷农药残留含量进行快速检测。

目前,农药倍硫磷含量的测定方法主要有原 子吸收分光光度法、电感耦合等离子体-质谱法、 电感耦合等离子体-发射光谱法等。但是,上述方 法除了对实验环境以及实验人员要求较高以外, 还需对样品进行较为复杂的前处理,且样品检测 时间长。激光诱导击穿光谱(Laser induced breakdown spectroscopy,LIBS)作为一种新近的现代分 析技术,具有样品前处理简单、可同时检测多种元 素及灵敏度高等优点。LIBS 的工作原理是通过 高能量的激光光源灼烧待分析样品,使其表面形 成高温等离子体,并通过高精度光谱仪检测等离 子体信号,然后根据信号的峰位及强度对物质元 素进行定性及定量分析。目前,LIBS 已经广泛用 于地质[1-2]、冶金[34]、医药[5-6]、水体[7-8]、食品[9-10]、太 空[11-12]等领域中的物质元素检测。对于农药残 留 LIBS 检测,相关的研究甚少。Kim 等<sup>[13]</sup>利用 LIBS 技术对菠菜和大米中是否含有农药残留进 行快速分类。无农药残留和有农药残留菠菜的误

判率分别为0%和2%。Du 等<sup>[14]</sup>利用 LIBS 技术 对水果表面的农药残留进行检测,可检测到磷 (P)元素和氯元素的特征谱线。通过氩的净化, 发现 P 元素特征谱线的强度得到明显提高。Ma 等<sup>[15]</sup>用 LIBS 对苹果表面的毒死蜱残留进行检 测,发现无农药残留和有农药残留的样品光谱图 有明显的区别。总结上述文献发现,农药残留的 LIBS 检测研究处于起步阶段。

本研究利用双脉冲 LIBS 技术对溶液中的倍 硫磷含量进行定量检测。采用石墨吸附倍硫磷, 以碳元素 247.856 nm 谱线为内标,利用竞争性自 适应重加权算法(Competitive adaptive reweighted sampling,CARS)筛选与倍硫磷相关的重要变量, 最后应用最小二乘支持向量机(Least squares support vector machine,LSSVM)建立倍硫磷的定标模 型,并与基本定标法和内标法建立的单变量定标 模型进行比较。

## 2 实 验

#### 2.1 试验材料及样品配置

试验使用有效成分含量 50% 的乳油状医用 倍硫磷,由新沂市泰松化工有限公司生产。甲苯 为分析纯,纯度 98%,由上海润捷化学试剂有限 公司生产。

将医用倍硫磷按不同比例溶于甲苯中,充分 溶解摇匀。最终,配制成14个不同倍硫磷浓度的

739

样品,其浓度分别为 0.8,1.0,1.2,1.4,1.8,2.2, 2.6,3.0,3.4,4.2,5.0,10.0,20.0,30.0 g/kg。 对于液体样品,直接进行 LIBS 检测会引起液面扰 动、液体飞溅等,导致光谱稳定性差。因此,试验 采用石墨吸附倍硫磷溶液,将液体样品转化为固 体样品。将 7 mL 倍硫磷样品溶液分多次滴入凹 槽直径为 3 cm、深度为 1.5 cm 的圆柱形石墨中, 然后自然风干。

训练集样品为10个,其浓度分别为0.8,1.0, 1.4,1.8,2.2,3.4,4.2,5.0,20.0,30.0g/kg,用 于建立定量分析模型;预测集样品为4个,其浓度 分别为1.2,2.6,3.0,10.0g/kg,用于检验模型的 性能。

#### 2.2 LIBS 装置及光谱采集

图 1 为本试验所用的 LIBS 装置示意图。光 谱仪为 AvaSpec 双通道高精度光谱仪(Avantes 公 司,荷兰),其检测器为 SONY 公司 ILX554B 型线 阵 CCD,2 048 像素。一通道及二通道的波段范围和 分辨率分别为 206.28 ~ 331.41 nm、0.08 ~ 0.11 nm 和 321.46 ~ 481.77 nm、0.10 ~ 0.16 nm。激光器为 Vlite-200 型共轴双脉冲激光器(Beamtech 公司,中 国),激光波长及最大能量分别为1 064 nm 和 300 mJ,脉宽及频率分别为6~8 ns 和1~15 Hz。

激光器的两束激光依次经 45°反射镜反射, 再通过穿孔反射镜(孔径 6 mm),然后由水平透 镜汇聚,并垂直入射到置于旋转平台上的样品表 面,对样品表面物质进行烧蚀,产生等离子体信 号。等离子体信号经垂直透镜汇聚后由光纤进入 二通道高精度光谱仪,最终在计算机上显示。经 实验优化后的光谱采集参数如下:第一束激光能 量值为 198 mJ,第二束激光能量值为 196 mJ,光 谱采集延时 1.28 µs,双激光脉冲延时为 110 ns, 平均次数为 5,累积次数为 20。对于同一样品,重 复测量 4 次,取其平均光谱用于后续的分析。



Fig. 1 Schematic diagram of LIBS experimental installation

#### 2.3 数据处理与分析

2.3.1 内标法

光谱定量分析中最常见的基本公式是 Lomakin-Scheibe公式,可表述为:

$$I = aC^b, \qquad (1)$$

式中,I 为仪器测量的光谱线强度;a 为常数,其值 取决于激发条件;C 为分析元素浓度;b 为C 的函 数,即 $b = b(C)(0.5 \le b \le 1.0)$ ;当C 很小时,无 自吸收, $b \approx 1$ ,此时光谱线强度I 与浓度C 成 正比。

对 Lomakin-Scheibe 公式变形,利用谱线强度的比值来定标。假定分析元素和内标元素的谱线强度及含量分别为  $I_1$ 、 $C_1$ 和  $I_x$ 、 $C_x$ ,在局部热力学平衡条件下,当等离子体温度恒定时,即有<sup>[16]</sup>:

$$R = \frac{I_1}{I_x} = \frac{a_1 C_1^{b_1}}{a_x C_x^{b_x}} = \frac{a_1}{a_x C_x^{b_x}} C_1^{b_1} = a_0 C_1, \quad (2)$$

式中,*R*为分析元素谱线强度  $I_1$ 与内标元素谱线 强度  $I_x$ 的比值; $a_0 = a_1/(a_x C_x^{b_x})$ , $a_1$ 和  $a_x$ 取值由 实验条件决定, $b_1$ 和  $b_x$ 值近似为 1, $C_x$ 为基体元 素含量,其变化不大。

#### 2.3.2 CARS 变量优选

竞争性自适应重加权算法(CARS)是新近提 出的变量选择方法。通过指数衰减函数来控制变 量的保留率,具有很高的计算效率,适用于高维数 据的变量选择。其算法基本原理<sup>[17-18]</sup>:

首先,通过蒙特卡罗(Monte Carlo, MC)采样 法进行取样,作为训练集,然后应用偏最小二乘 (Partial Least Squares, PLS)建立回归模型,其方 程如下:

$$y = Xb + e, \qquad (3)$$

式中,**y**为( $s \times 1$ )维向量,**X**为( $s \times v$ )维光谱矩 阵,s为样品数,v为变量数; $b = [b_1, b_2, \dots, b_v]^T$ , 为回归系数向量, $|b_i|$ 值越大则表明第i个变量 对回归模型贡献越大;e为预测残差。

其次,利用指数衰减函数强行去除 | b<sub>i</sub> | 值相 对较小的变量。在第 *i* 次采样运算后,得出变量 保存率:

$$r_i = a e^{-ki}, \tag{4}$$

式中,a和k为常数;对于第1及N次 MC采样, 参与建模的变量分别为2个和v个,即 $r_1$ =1且  $r_N$ =2/v,因此a和k的计算公式如下:

$$a = \left(\frac{v}{2}\right)^{1/(N-1)},\tag{5}$$

$$k = \frac{\ln(v/2)}{N-1},$$
 (6)

然后,利用自适应加权采样技术并根据变量点的 权重 w;进一步筛选变量。权重值的计算如下:

$$w_{i} = \frac{|b_{i}|}{\sum_{i=1}^{v} |b_{i}|}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, v, \quad (7)$$

最后,计算新变量子集的交叉验证均方根误差 (Root mean square error of cross validation, RM-SECV),并根据 RMSECV 值最小原则确定最优变 量子集。

2.3.3 最小二乘支持向量机

最小二乘支持向量机是一种新型的统计学习 方法,遵循结构风险最小化原则。较传统学习方 法而言,LSSVM 在解决非线性、小样品、高维数及 局部极小点等实际问题中表现出特有的优势。其 算法基本原理<sup>[19]</sup>:

对于训练集 $(x^{i}, y^{i}), i = 1, 2, \dots, n, x \in R^{d}, y \in R_{\circ}$ 首先,将样品的输入空间 $R^{d}$ 通过非线性函数  $\varphi(\cdot)$ 映射到特征空间:

 $\varphi(x) = (\varphi(x_1), \varphi(x_2), \dots, \varphi(x_n)),$  (8) 其次,在特征空间中构造最优决策函数:

$$\gamma = w^T \cdot \varphi(x) + b, \qquad (9)$$

最后,根据结构风险最小化原则,确定决策函数的 参数 w、b。结构风险的计算式为:

$$R = cR_{\rm emp} + \frac{1}{2} ||w||^2, \qquad (10)$$

式中,c为正规化参数,R<sub>emp</sub>为损失函数。

本研究以磷元素的 4 条谱线(P I 213.618, P I 214.91, P I 253.56, P I 255.325 nm)为分析

线,采用基本定标法分别建立倍硫磷的单变量定标模型。上述4条P元素谱线为分析线,碳元素谱线(CI247.856 nm)为内标,采用内标法分别建立倍硫磷的单变量定标模型。以CI247.856 nm为内标,对210~260 nm波段的谱线强度进行校正,然后采用CARS方法进行变量优选,再应用LSSVM方法建立倍硫磷含量的定标模型。在CARS变量选择中,其提取的最大因子数为8,蒙特卡罗(MC)采样次数为100。CARS及LSSVM方法均在MATLAB2014a(The Math Works,美国)中完成。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 LIBS 谱线分析

图 2 为 30.0 g/kg 浓度的样品在 210~260 nm 波段范围的 LIBS 光谱。由图 2 可知,光谱在 213.618,214.91,247.856,253.56,255.325 nm 处 有明显的特征峰。根据美国 NIST 原子光谱数据 库可知,213.618,214.91,253.56,255.325 nm 为 磷元素的特征谱线,而 247.856 nm 为碳元素的特征谱线,而 247.856 nm 处谱线最强。



图 2 30.0 g/kg 浓度的样品在 210~260 nm 波段的 LIBS 光谱

Fig. 2 LIBS spectrum of samples with concentration of 30.0 g/kg in 210 – 260 nm

#### 3.2 基本定标法

将4条P元素谱线强度分别与样品的倍硫磷 含量进行拟合,建立单变量定标模型(下文均简称:基本定标模型),结果如图3所示。由图3可 知,4条P元素谱线建立的基本定标模型的斜率 分别为0.028,0.0203,0.091,0.0512,拟合度R<sup>2</sup> 分别为0.86044,0.82656,0.93504,0.93995; 其中PI253.56 nm 谱线建立的基本定标模型斜 率最大,说明该基本定标模型的检测灵敏度最高。 采用上述建立的基本定标模型分别对预测集 样品进行预测,其结果见表 1。由表 1 可知,P I 213.618 nm 及 P I 214.91 nm 谱线建立的基本定 标模型性能较差,其预测集样品的平均预测相对 误差(Prediction relative error, PRE)较大,分别为 55.24%和78.29%;而 P I 253.56 nm 及 P I 255.325 nm 谱线建立的基本定标模型性能相对较好且接 近,其预测集样品的平均 PRE 较小,分别为 41.49%和41.43%。考虑到 P I 253.56 nm 谱 线建立的基本定标模型的斜率最大、检测灵敏度 高,因此确定该模型性能最优。此外,部分预测集 样品的真实值与预测值相差较大,这是由于单变 量定标法容易受实验环境等因素影响而造成。由 此说明,单变量定标曲线的拟合效果较差,对样品



a: P I 213. 618 nm, y = 0. 028x + 179. 12, R<sup>2</sup> = 0. 860 44; b: P I 214.91 nm, y = 0. 0203x + 174. 12, R<sup>2</sup> = 0. 826 56; c: P I 253. 56 nm, y = 0. 091x + 522. 35, R<sup>2</sup> = 0. 935 04; d: P I 255. 325 nm, y = 0. 0512x + 427. 69, R<sup>2</sup> = 0. 939 95. 图 3 倍硫磷的单变量定标曲线

Fig. 3 Single variate calibration curves of samples

表1	单变量定标曲线对预测集样品的预测结果

Fab. 1	Predicted	l results	of sample	es in	prediction	set	by	single	variate	calibration	models
--------	-----------	-----------	-----------	-------	------------	-----	----	--------	---------	-------------	--------

	P I 213.618 nm		P I 214.91 nm		P I 253.	56 nm	P I 255.325 nm	
$(\mathbf{g} \cdot \mathbf{kg}^{-1})$	$\frac{\text{PV}}{(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})}$	PRE/ %	PV∕ (g•kg <sup>-1</sup> )	PRE/ %	PV∕ (g⋅kg <sup>-1</sup> )	PRE/ %	PV∕ (g⋅kg <sup>-1</sup> )	PRE/ %
1.2	-0.65	154.10	-1.18	198.12	-0.08	106.29	-0.04	103.38
2.6	2.76	6.02	2.92	12.30	2.69	3.55	2.80	7.46
3.0	1.57	47.73	0.53	82.48	1.54	48.55	1.50	49.87
10.0	11.31	13.12	12.02	20.25	10.76	7.59	10.50	5.01
	Average	55.24	Average	78.29	Average	41.49	Average	41.43

AV:actual value; PV:predicted value; PRE: prediction relative error.

#### 3.3 内标法

基体石墨中 C 元素含量高且基本不变, C I 247.856 nm 谱线清晰易辨且与上述 4 条 P 元素 谱线相邻, 其强度会干扰 P 元素的强度, 因此选择 C I 247.856 nm 谱线为 4 条 P 元素谱线内标。

将 P/C 谱线强度的比值与样品的倍硫磷含 量进行拟合,建立定标模型(下文简称:内标定标 模型),其结果如图 4 所示。由图 4 可知, 4 个内 标定标模型的拟合度*R*<sup>2</sup>分别为 0.968 94,0.958 13, 0.993 61,0.993 26。其中,采用上述内标定标模 型对预测集样品进行预测,其结果见表 2。由表 2 可知,对于上述 4 个内标定标模型,其预测集样品 的平均 PRE 分别为 17.4%、27.51%、14.91%、 19.85%。根据定标模型的拟合度及预测集样品的 PRE 结果, P I 253.56 nm 谱线建立的内标定标模 型性能最优。 对比图 3、图 4 以及表 1、表 2 可知,内标定标 模型的拟合度以及平均 PRE 均优于基本定标模



a: P I 213.618 nm, y = 0.028x + 179.12, R<sup>2</sup> = 0.968 94;
b: P I 214.91 nm, y = 0.0203x + 174.12, R<sup>2</sup> = 0.958 13;
c: P I 253.56 nm, y = 0.091x + 522.35, R<sup>2</sup> = 0.993 61;
d: P I 255.325 nm, y = 0.0512x + 427.69, R<sup>2</sup> = 0.993 26.
图 4 以 C 为内标的倍硫磷单变量定标曲线

Fig. 4 Calibration curves of P with C as internal standard

1 a.p. 2	reducted results of samples in prediction set by single variate cambration models with C internal standard							
A \$7. /	P I 213.618 nm		P I 214.91 nm		P I 253.	56 nm	P I 255.325 nm	
AV/	PV/	PRE/	PV/	PRE/	PV/	PRE/	PV	PRE/
(g·kg)	$(\mathbf{g} \cdot \mathbf{kg}^{-1})$	%	$(\mathbf{g} \cdot \mathbf{kg}^{-1})$	%	$(g \cdot kg^{-1})$	%	$(\mathbf{g} \cdot \mathbf{kg}^{-1})$	%
1.2	0.64	46.60	0.29	76.13	0.99	17.36	1.16	3.32
2.6	2.44	6.23	2.27	12.52	2.07	20.37	1.70	34.88
3.0	3.42	14.02	2.46	17.85	2.80	6.63	2.70	9.97
10.0	10.27	2.74	10.35	3.54	8.47	15.28	6.88	31.22
	Average	17.40	Average	27.51	Average	14.91	Average	19.85

表 2 以 C 为内标的单变量定标曲线对预测集样品的预测结果

Tab. 2 Predicted results of samples in prediction set by single variate calibration models with C internal standard

AV:actual value; PV:predicted value; PRE:prediction relative error.

型。由此可见,内标法可以提高 LIBS 对溶液中倍 硫磷含量预测的准确度。

#### 3.4 内标法结合 CARS 变量优选

由上述结果可知,单变量定标曲线精度低,宜 采用多变量方法建立定标模型。此外,内标法可 在一定程度上提高检测精度。因此,以CI247.856 nm为内标,对210~260 nm 波段范围的所有变量 谱线强度进行校正(即变量谱线强度除以CI 247.856 nm 谱线强度),然后采用 CARS 方法对 变量进行优选,再应用 LSSVM 方法建立倍硫磷含 量的定标模型(下文均简称:内标-CARS-LSSVM 定标模型)。

图 5 为 CARS 方法的变量选择结果。图5(a) 为波长变量筛选过程中被选中波长变量数的变化 趋势。从图5(a)中可以看出,被选中波长变量数 随着采样次数的增加而下降,下降趋势先快后慢, 体现了波长变量粗选和精选两个过程。由图 5(b)可知,在1~38次采样过程中,23~25次、 33~35次 RMSECV 值虽有轻微上升,但 RMSECV 值总体呈下降趋势,表明该过程主要剔除了与倍 硫磷无关的变量;而38次采样以后,38~48次 RMSECV 值逐渐上升,48 次之后, RMSECV 值快 速上升,表明该过程中剔除了与倍硫磷相关的重 要变量,从而导致 RMSECV 值上升。从图5(c)中 可以看出,"\*"所对应的位置为 RMSECV 值最 小,即 39 次采样。根据 RMSECV 最小原则,最终 选择的波长变量数为20个。从图6可知,210~ 260 nm 波段中,波峰较明显处及其周围的谱线均 有被选中。其中磷元素的两条特征谱线 (PI 253.56 nm、P I 255.325 nm),另外两条特征谱线 (PI213.618 nm、PI214.91 nm)可能由于谱线







强度在不同浓度的样品中不稳定,故未被选中。

以 20 个变量的谱线强度作为输入,样品的倍 硫磷含量作为输出,应用 LSSVM 方法建立定标模 型。图 7 为内标-CARS-LSSVM 定标模型对训练 集样品的预测结果。由图 7 可知,样品真实值与 预测值之间的拟合度*R*<sup>2</sup>为 0.998 6。表 3 为内标-CARS-LSSVM 定标模型对预测集样品的预测结果。



图 7 内标-CARS-LSSVM 定标模型对训练集样品的预测 结果

- Fig. 7 Predicted results of calibration samples by internal standard and CARS-LSSVM model
- 表 3 内标-CARS-LSSVM 定标模型对预测集样品的预 测结果

Tab. 3	Predicted results of prediction samples by internal
	standard and CARS-LSSVM calibration model

$AV/(g \cdot kg^{-1})$	$PV/(g \cdot kg^{-1})$	PRE/%
1.2	1.43	18.89
2.6	2.55	2.08
3.0	2.98	0.54
10.0	8.93	10.73
	Average	8.06

AV:actual value; PV:predicted value; PRE: prediction relative error.

## 由表3可知,4个预测集样品的 PRE 分别为 18.89%、 2.08%、0.54%、10.73%,平均 PRE 为 8.06%。 对比3类定标模型,内标-CARS-LSSVM 定标模型 的拟合度最高,预测集样品的 PRE 最低,模型性 能最优,内标定标模型次之,而基本定标模型最 差。由此说明,CARS 方法能有效筛选与倍硫磷 相关的重要变量,内标法结合 CARS 及 LSSVM 方 法能有效提高 LIBS 分析的精度。

#### 4 结 论

本研究利用共线双脉冲 LIBS 技术对溶液中的 倍硫磷含量进行定量检测,采用内标法对谱线强度 线进行校正,利用 CARS 方法对波长变量进行优选, 并应用 LSSVM 方法建立倍硫磷含量的定标模型,并 与基本定标模型及内标定标模型进行比较。研究结 果表明,共线双脉冲 LIBS 技术检测溶液中的倍硫磷 含量是可行的。最优的基本定标模型及内标定标模 型的拟合度R<sup>2</sup>分别为0.935 04 和0.993 61,预测集样 品的平均 PRE 分别为41.50% 和 14.91%。内标-CARS-LSSVM 定标模型的拟合度R<sup>2</sup>为 0.998 6,预测 集样品的平均 PRE 为 8.06%。此外,内标-CARS-LSSVM 定标模型性能优于内标定标模型,而内标定 标模型性能优于基本定标模型。由此表明, CARS 方 法可以有效筛选倍硫磷相关的重要变量,内标法结 合 CARS 及 LSSVM 方法可以改善定标模型性能,提 高预测精度。

### 参考文献:

[1] 何秀文,陈添兵,姚明印,等. 激光诱导击穿光谱技术/多元二次非线性回归分析土壤中的铬元素 [J]. 分析化 学, 2016, 41(1):68-73.

HE X W, CHEN TB, YAO M Y, *et al.*. Quantitative analysis of chrome in soil based on multiple quadratic non-linear regression model by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2016, 41(1):68-73. (in Chinese)

- [2] SENESI G S, SENESI N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon. A review [J]. Analyt. Chim. Acta, 2016, 938:7-17.
- [3] 马翠红, 王维国. 基于遗传算法的 LIBS 钢液定量分析 [J]. 中国冶金, 2016, 26(11):30-33. (in Chinese) MA C H, WANG W G. Quantitative analysis of steel by LIBS based on genetic algorithm [J]. *China Metallurg.*, 2016, 26(11):30-33. (in Chinese)
- [4]杨友良,任帅,马翠红. 非线性回归分析用于钢液的 LIBS 检测 [J]. 激光杂志, 2016, 37(10):53-56.
   YANG Y L, REN S, MA C H. Nonlinear regression analysis for LIBS detection of molten steel [J]. Laser J., 2016, 37(10):53-56. (in Chinese)
- [5]刘晓娜,史新元,贾帅芸,等. 基于 LIBS 技术对 4 种珍宝藏药快速多元素分析 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(11):2239-2243.

LIU X N, SHI X Y, JIA S Y, *et al.*. Rapid multi-elemental analysis on four precious tibetan medicines based on LIBS technique [J]. *China J. Chin. Materia Med.*, 2015, 40(11):2239-2243. (in Chinese)

- [6]李占锋,王芮变,邓琥,等. 黄连、附片和茯苓内铜元素激光诱导击穿光谱分析 [J]. 发光学报, 2016, 37(1): 100-105. LI Z F, WANG R W, DENG H, et al. Laser induced breakdown spectros copy of Cu in coptis chinensis, aconite root and poria cocos [J]. Chin. J. Lumin., 2016, 37(1):100-105. (in Chinese) [7]胡丽,赵南京,刘文清,等.基于信背比拟合的水体重金属 LIBS 定量分析研究 [J].光谱学与光谱分析, 2015, 35(7):2017-2020. HU L, ZHAO N J, LIU W Q, et al. . Quantitative analysis of heavy metals in water with LIBS based on signal-to-background ratio [J]. Spectrosc. Spect. Anal., 2015, 35(7):2017-2020. (in Chinese) [8] PHUOC T X, WANG P, MCINTYRE D. Detection of rare earth elements in powder river basin sub-bituminous coal ash using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Fuel, 2016, 163:129-132. [9]杨晖,黄林,刘木华,等.激光诱导击穿光谱检测青菜中镉元素的多变量筛选研究 [J].分析化学,2017,45(2); 238-244. YANG H, HUANG L, LIU M H, et al. . Detection of Cd in Chinese cabbage by laser induced breakdown spectroscopy coupled with multivariable selection [J]. Chin. J. Anal. Chem., 2017, 45(2):238-244. (in Chinese) [10] MONCAYO S, MANZOOR S, ROSALES J D, et al. Oualitative and quantitative analysis of milk for the detection of adulteration by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Food Chem., 2017, 232:322-328. [11] RAPIN W, MESLIN P Y, MAURICE S, et al. Quantification of water content by laser induced breakdown spectroscopy on Mars [J]. Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc., 2017, 130:82-100. [12] DEQUAIRE T, MESLIN P Y, BECK P, et al. Analysis of carbon and nitrogen signatures with laser-induced breakdown spectroscopy; the quest for organics under Mars-like conditions [J]. Spectrochim. Part B: Atom. Spectrosc., 2017, 131: 8-17. [13] KIM G, KWAK J, CHOI J, et al. Detection of nutrient elements and contamination by pesticides in spinach and rice samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. J. Agricult. Food Chem., 2012, 60(3):718-724. [14] DU X F, DONG D M, ZHAO X D, et al. Detection of pesticide residues on fruit surfaces using laser induced breakdown spectroscopy [J]. RSC Adv., 2015, 5(97):79956-79963.
- [15] MA F, DONG D. A measurement method on pesticide residues of apple surface based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Food Analytical Methods, 2014, 7(9):1858-1865.
- [16] 刘莉.双谱线内标对激光诱导击穿光谱稳定性的改善 [J].激光技术, 2015, 39(1):90-95.
   LIU L. Stability improvement of laser-induced breakdown spectroscopy based on dual-line internal standard [J]. Laser Technol., 2015, 39(1):90-95. (in Chinese)
- [17] LI H, LIANG Y Z, XU Q S, et al. Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration [J]. Anal. Chim. Acta. 2009, 648(1):77.
- [18] 詹白勺, 倪君辉, 李军. 高光谱技术结合 CARS 算法的库尔勒香梨可溶性固形物定量测定 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(10):2752-2757.
   ZHAN B S, NIE J H, LI J. Hyperspectral technology combined with CARS algorithm to quantitatively determine the SSC in korla fragrant pear [J]. Spectrosc. Spect. Anal., 2014, 34(10):2752-2757. (in Chinese)
- [19] 顾燕萍,赵文杰,吴占松.最小二乘支持向量机的算法研究 [J].清华大学学报(自然科学版),2010,50(7): 1063-1066.

GU Y P, ZHAO W J, WU Z S. Least squares support vector machine algorithm [J]. J. Tsinghua Univ. (Sci. Technol.), 2010, 50(7):1063-1066. (in Chinese)



**刘津**(1993 -),女,江西南昌人,硕 士研究生,2015 年于江西农业大学 获得学士学位,主要从事激光诱导 击穿光谱方面的研究。 E-mail: liujinkim@163.com



**孙通**(1983 -),男,浙江临海人,博士, 副教授,2011 年于浙江大学获得博士 学位,主要从事农产品/食品品质与安 全的无损检测等方面的研究。 E-mail: suntong980@163.com