

基于近红外光谱的食用油酸价和过氧化值自动化检测*

于修焯¹ 张静亚¹ 李清华¹ 许春瑾¹ 高锦明²

(1. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学理学院, 陕西杨凌 712100)

【摘要】 为实现食用油酸价和过氧化值的自动化快速检测,以常见食用油为材料,利用近红外自动分析仪结合连续进样流通池,建立食用油酸价和过氧化值的定量模型并进行模型验证。结果表明:在波数范围为 $5\,500 \sim 4\,600\text{ cm}^{-1}$ 时,光谱预处理选择(6 524, 4 823)两点基线校正和标准正交变换,酸价定量模型验证相关系数和预测标准偏差分别为0.987 3和0.114 mg/g;在波数范围为 $6\,050 \sim 4\,450\text{ cm}^{-1}$ 时,选择一阶求导和Norris导数平滑,过氧化值定量模型验证相关系数和预测标准偏差分别为0.995 8和0.90 mmol/kg;模型盲样验证效果良好,模型可行,通过近红外自动分析仪每小时可检测90个样品。

关键词: 食用油 酸价 过氧化值 近红外光谱 自动化检测

中图分类号: TS227 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2012)09-0150-05

Automatic Determination of Acid Value and Peroxide Value of Edible Oils by Near-infrared Spectroscopy

Yu Xiuzhu¹ Zhang Jingya¹ Li Qinghua¹ Xu Chunjin¹ Gao Jinming²

(1. College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

2. College of Science, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract

For automatic determination of acid value and peroxide value of edible oils, using edible oils as raw materials, calibrations were developed and validated for determination of acid value and peroxide value by near-infrared spectrometer with continuous samples injection cell. The correlation coefficient R and the root mean square errors of prediction (RMSEP) of the calibration for acid value were 0.987 3 and 0.114 mg/g in range of $5\,500 \sim 4\,600\text{ cm}^{-1}$ with baseline correction point at $6\,524\text{ cm}^{-1}$ and $4\,823\text{ cm}^{-1}$ and standard normal variant (SNV). The R and RMSEP for peroxide value of calibration were 0.995 8 and 0.90 mmol/kg in range of $6\,050 \sim 4\,450\text{ cm}^{-1}$ with first derivative and Norris filter. The results of blind samples validation were good, the calibrations were workable, throughput of 90 samples can be achieved per hour.

Key words Edible oils, Acid value, Peroxide value, Near-infrared spectroscopy, Automatic determination

引言

食用油中不饱和脂肪酸,在贮藏过程中易受光、氧、微生物和酶作用发生水解和氧化反应,产生游离脂肪酸和氢过氧化物。氢过氧化物极易分解成小分

子的醛、酮、酸等化合物;氧化脂质对人体细胞膜、酶、蛋白质造成破坏作用,甚至可致癌,危害人体健康^[1-2]。酸价和过氧化值是食用油重要的安全性指标,而国标中酸价和过氧化值测定方法则需要消耗大量的有机溶剂,如乙醚、三氯甲烷、冰乙酸等,操作

收稿日期: 2011-10-20 修回日期: 2011-12-15

* 中央高校基本科研业务费专项(QN2009074)和西北农林科技大学大型仪器设备新功能开发项目(DYSB090218)

作者简介: 于修焯,副教授,博士,主要从事功能性油脂及其安全检测研究, E-mail: xiuzhuyu1004@hotmail.com

通讯作者: 高锦明,教授,博士生导师,主要从事有机化学、植物化学研究, E-mail: jinminggao@nwsuaf.edu.cn

过程繁琐且人为误差也比较大。

近红外光谱分析技术具有分析快速、高效、安全、成本低廉等优点,光谱主要由含碳、氢、氧基团的倍频和组频吸收峰组成^[3-4]。国内外学者利用近红外光谱技术在食用油的酸价和过氧化值检测方面进行了一定的研究^[5-9]。近红外光谱技术在油脂酸价和过氧化值检测方面的研究虽取得一定进展,但在标样选择上存在油种类较为单一,所建模型通用性差,另外对食用油酸价和过氧化值自动化快速检测研究尚未见报道。本文以常见食用油为原料,利用近红外光谱自动分析仪结合连续进样流通池,建立酸价和过氧化值的定量模型,并对所建模型进行验证。实现食用油酸价和过氧化值自动化快速检测,旨在为食用油多指标自动化检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

实验所用食用油种类有菜籽油、大豆油、花生油、葵花仁油、玉米油、棕榈油、亚麻籽油、初榨特级橄榄油、芝麻油、苏籽油、油茶籽油、苦杏仁油等,来自不同品牌和等级食用油,基本涵盖我国常见的食用油种类。

所用试剂有乙醚、95%乙醇、三氯甲烷、冰乙酸、碘化钾、硫代硫酸钠、氢氧化钾等,均为分析纯。

将采集的油样按质量比为 1:1 和 1:1:1 进行随机调配^[10],连同各类食用油共得到 50 个油样。将 50 个油样置于 105℃ 干燥箱中进行加速氧化,隔一段时间后取出,取氧化程度较轻和氧化程度较重的 100 个油样,共得到 150 个不同的样品,将样品放于 0℃ 冰箱中密闭保存。依照 GB/T 5009.37—2003 测定所有样品的酸价和过氧化值。校正集(110 个)和验证集(40 个)样品酸价和过氧化值实测值分析结果如表 1 所示。

表 1 食用油酸价和过氧化值实测值

Tab.1 Analysis for true acid value and peroxide value of edible oils

样品	酸价	过氧化值
	/mg·g ⁻¹	/mmol·kg ⁻¹
校正集(110)	范围	0.14 ~ 3.22
	平均值	0.554
验证集(40)	范围	0.19 ~ 1.71
	平均值	0.534

1.2 仪器

自动分析仪由带有 DTGS 检测器的 ABB Bomen 傅里叶近红外分析仪(加拿大魁北克 Bomen 公司)、

233 型 Gilson 自动进样盘(美国 Gilson 公司)、微型蠕动泵(加拿大 Vissers 公司)(图 1)及相应计算机组成。流通池使用的是连续进样流通池(图 2)^[11]。

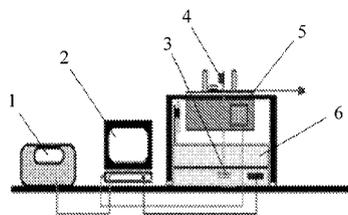


图 1 自动分析仪结构简图

Fig.1 Schematic diagram of automatic analyzer

1. 打印机 2. 计算机 3. 蠕动泵 4. 连续进样液体流通池
5. 近红外光谱仪 6. 自动进样盘

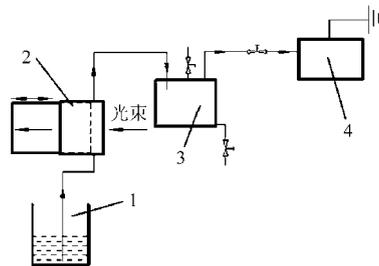


图 2 连续进样液体流通池示意图

Fig.2 Diagram of cell for continuous samples injection

1. 进样瓶 2. 可变光程流通池 3. 废液缸 4. 真空泵

连续进样流通池包括可变光程长度的液体流通池、进样瓶、废液缸和真空系统。其工作原理是:在真空条件或者在蠕动泵作用下,把液体样品吸入预先设定光程长度的流通池中进行检测,检测完毕后,将测定的样品吸入废液缸中,下一个样品检测时,通过压力直接用待测样品对流通池进行润洗后采集待测样品光谱。

1.3 光谱采集

光谱采集条件为:12 000 ~ 4 000 cm⁻¹ 范围内,温度设为 40℃,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,光谱扫描时间约为 15 s,以空气为背景,流通池光程设为 5 mm。

1.4 模型及其验证

采用偏最小二乘法(PLS 法)^[4,12]建立酸价和过氧化值定量模型。光谱预处理方法选择基线校正、多元散射校正(MSC)、标准正交变换(SNV)、Norris 导数平滑(NF)、Savitzky - Golay 平滑(SF)、一阶求导、二阶求导等。模型的评价指标选择相关系数(R)、校正标准偏差(RMSEC)和预测标准偏差(RMSEP)。

1.5 盲样验证分析

从市场收集不同种类和等级食用油样品 40 个,采集光谱利用相应模型预测酸价和过氧化值;依照 GB/T 5009.37—2003 测定所有盲样的酸价和过氧

化值,对预测值和实测值进行比较分析。

1.6 自动检测分析

近红外光谱仪、微型蠕动泵和自动进样盘都由 Windows 版多功能红外分析平台 (universal method platform for infrared evaluation, 简称 UMPIRE Pro) 软件控制。UMPIRE Pro 软件基于微软开发,可用于 Windows XP 或 Windows 7 系统^[13]。该软件是一个多功能分析平台,它具有光谱自动采集、命名、数据分析、模型调用、结果输出和保存等功能,还可以驱动进样器、机械臂和蠕动泵等。定量分析时,预先设定好光谱预处理信息及建模分析方法,采集光谱后可调用模型,进行自动分析。所有测定结果可以自动保存,如分析结果、进样参数、模型预处理参数、分析方法及操作者信息等。软件可通过样品设定特征吸收峰来检查流通池中样品是否含有气泡等。如果检测该吸收峰出现异常,就说明流通池中含有气泡或者进样不完全(样品未完全充满流通池)。软件会自动终止运行,并提醒用户检查出现的问题。结果可以直接打印、输出到其他软件(如 Excel、Orgrin 等)作进一步分析和报告或直接输出光谱到其他分析软件进行分析^[11]。

本文将酸价和过氧化值模型参数设置于 UMPIRE Pro 软件中。35 mL 待测油样置于 40 mL 的进样瓶中依次编号放入自动进样盘中,进样前先扫描背景光谱,机械臂通过进样针借助蠕动泵把待测样吸进流通池中,采集光谱,以实现自动化检测。样品光谱扫描时间约为 15 s,机械臂移动时间约为 10 s,进样和润洗流通池时间约为 20 s(相对于以约 20 mL 的待测样品来清洗容积约 1 mL 的流通池,通过分析表明可以将流通池完全润洗,达到检测要求),一个样品检测时间约为 45 s,每小时检测速度可达 90 个样品。

2 结果与分析

2.1 光谱特征分析

图 3a 为食用油原始光谱图,光谱在 8 280、7 074、5 801 ~ 5 795、5 678、4 663 cm^{-1} 波数处有较强的吸收峰。食用油是多种脂肪酸甘油三酯的混和物,其主要为甘油基以及多种脂肪酸基,其化学成分有 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等基团^[14],成分较为单一,特征波段较明显,8 280 cm^{-1} 处的吸收峰认为与亚甲基和甲基的二级倍频吸收有关,7 200 ~ 7 000 cm^{-1} 间的双峰与亚甲基第二组合频吸收有关,在 6 000 ~ 5 500 cm^{-1} 有两个吸收峰与亚甲基组合频吸收和甲基三级倍频吸收有关,4 700 ~ 4 600 cm^{-1} 之间的吸收峰可能是双键的组合频吸收

谱带^[15]。图 3b、3c、3d 分别是原始光谱经一阶求导、二阶求导、一阶求导 + NF(15,6) 处理后的图谱,其中 NF(15,6) 表示段长为 15,段间距为 6。经 Norris 平滑处理,提高分析信号的信噪比,降低噪声对模型的影响,经一阶求导处理,去除同波长无关的漂移,强化谱带特征、克服谱带重叠,光谱条带更为清晰。

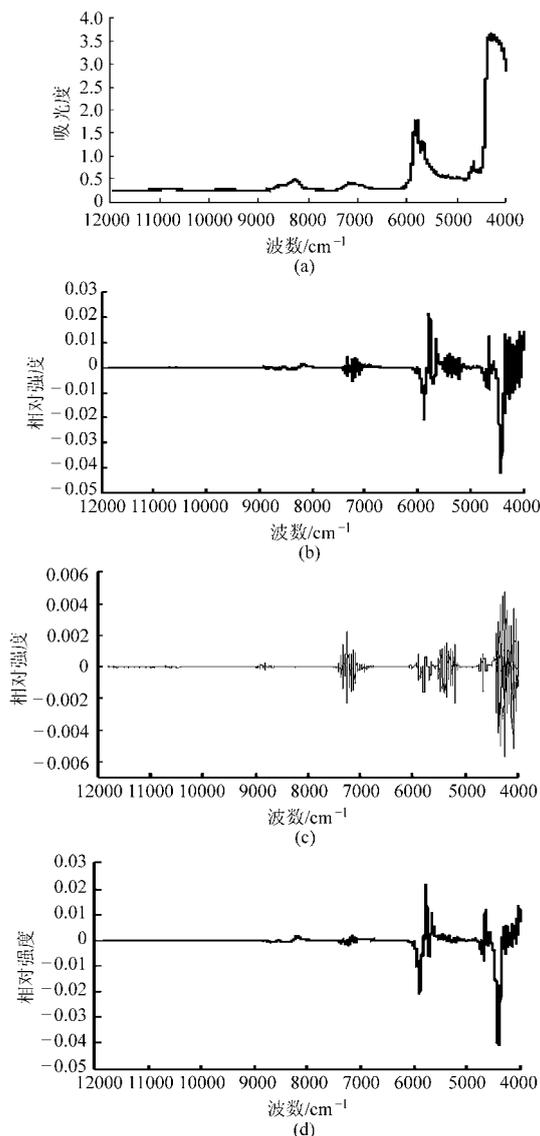


图 3 食用油光谱图

Fig. 3 NIR spectra of edible oils

(a) 原始光谱 (b) 一阶导光谱

(c) 二阶导光谱 (d) 一阶求导 + NF(15,6) 光谱

2.2 酸价和过氧化值建模

2.2.1 酸价建模

从收集的 150 个样品中随机选择 110 个样品数作为校正集样品,其余 40 个为验证集样品,选择不同的光谱预处理方式和光谱范围,酸价 PLS 建模效果见表 2,表中(9 085, 10 192)和(6 524, 4 823)表示采用 9 085 cm^{-1} 、10 192 cm^{-1} 两点 and 6 524 cm^{-1} 、4 823 cm^{-1} 两点基线校正。

表2 食用油酸价光谱不同预处理建模效果

Tab.2 Results of calibrations with different preprocessing for acid value of edible oils

光谱范围 /cm ⁻¹	光谱预 处理	R	RMSEC /mg·g ⁻¹
4 914 ~ 4 613	原始光谱	0.970 1	0.145
4 914 ~ 4 613	一阶求导	0.978 1	0.125
4 914 ~ 4 613	二阶求导	0.965 3	0.157
9 000 ~ 4 500	MSC + 一阶求导	0.960 8	0.166
9 000 ~ 4 500	原始光谱(9 085, 10 192)	0.978 3	0.124
5 500 ~ 4 600	原始光谱(6 524, 4 823)	0.987 6	0.094
5 500 ~ 4 600	SNV (6 524, 4 823)	0.989 7	0.082
5 500 ~ 4 600	MSC	0.986 7	0.097

由表2可知,在波数范围为5 500 ~ 4 600 cm⁻¹时建模效果较为理想,这可能与O—H伸缩振动和C=O伸缩振动组合频在5 290 cm⁻¹处吸收有关^[14],而酸价是衡量食用油中游离脂肪酸含量的指标,与O—H和C=O基团有着密切相关。最佳建模条件为在5 500 ~ 4 600 cm⁻¹范围内光谱采用(6 524, 4 823)两点基线校正和标准正交变换(SNV),R达到0.990 3, RMSEC达到0.082 mg/g。在此建模条件下,校正集和验证集中实测值和预测值关系分布如图4和图5所示。验证集中R为0.987 3, RMSEP为0.114 mg/g。

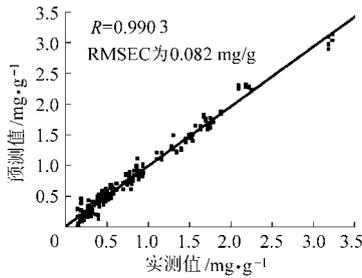


图4 校正集中食用油酸价实测值和模型预测值分布
Fig.4 Predicted vs reference acid value of edible oils in calibration set

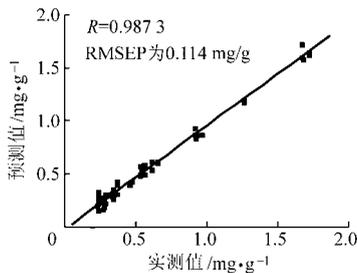


图5 验证集中食用油酸价实测值和模型预测值分布
Fig.5 Predicted vs reference acid value of edible oils in validation set

2.2.2 过氧化值建模

收集的150个样品中110个样品数作为校正集

样品,40个为验证集样品,选择不同的光谱预处理方式和光谱范围,过氧化值PLS法建模结果如表3所示,表中SF(13,3)表示在13个数据点、多项式次方为3。

表3 食用油过氧化值光谱不同预处理建模效果

Tab.3 Results of calibrations with different preprocessing for peroxide value of edible oils

光谱范围 /cm ⁻¹	光谱 预处理	R	RMSEC /mmol·kg ⁻¹
8 000 ~ 4 450	原始光谱	0.994 9	0.88
8 000 ~ 4 450	NF(15,6) + 一阶求导	0.996 0	0.78
8 000 ~ 4 450	SF(13,3)	0.965 4	2.27
6 050 ~ 4 450	原始光谱	0.984 7	1.02
6 050 ~ 4 450	SF(13,3) + 一阶求导	0.982 9	1.10
6 050 ~ 4 450	NF(15,6) + 一阶求导	0.995 3	0.84

由表3可知,在过氧化值校正集建模中,在8 000 ~ 4 450 cm⁻¹范围内采用原始光谱和Norris导数平滑+一阶求导的建模效果均较好,相关系数R分别达到0.994 9和0.996 0,校正误差均方根RMSEC分别为0.88 mmol/kg和0.78 mmol/kg,最佳建模条件为Norris导数平滑+一阶求导,在此建模条件下,校正集和验证集中实测值和预测值关系分布如图6和图7所示,验证集中R为0.995 8, RMSEP为0.90 mmol/kg。

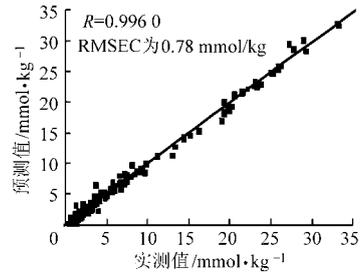


图6 校正集中食用油过氧化值实测值和模型预测值分布
Fig.6 Predicted vs reference value of peroxide in edible oils in calibration set

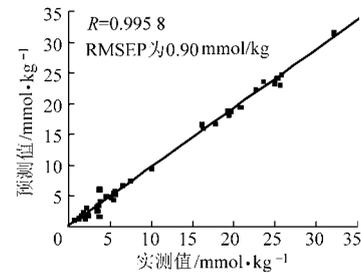


图7 验证集中食用油过氧化值实测值和模型预测值分布
Fig.7 Predicted vs reference peroxide value of edible oils in validation set

2.3 酸价和过氧化值模型盲样验证

对收集的40个盲样,先扫描光谱,用国标方法

测定样品的酸价和过氧化值,并对预测酸价和过氧化值与实测值进行比较分析,其结果见图8和图9。

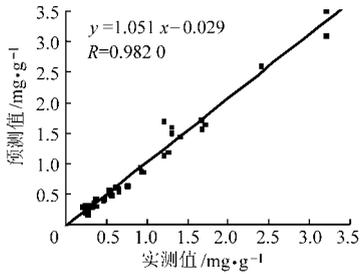


图8 食用油酸价实测值和模型预测值分布

Fig.8 Predicted vs reference acid value of edible oils in blind validation set

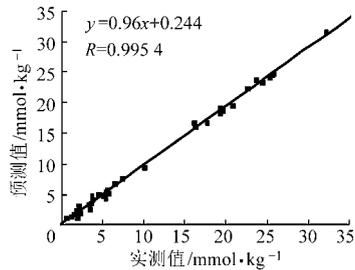


图9 食用油过氧化值实测值和模型预测值分布

Fig.9 Predicted vs reference peroxide value of edible oils in blind validation set

由图8、图9可以看出,盲样验证中所得酸价和过氧化值预测值与实测值相关方程的斜率接近于1,截距接近于0, R 值均大于0.98,表明模型预测值与实测值比较接近。通过各指标的相对标准偏差计算,其值均小于10%,测定结果符合有关国标规定

要求,进一步表明,近红外自动分析仪结合连续进样流通池自动化快速检测食用油的酸价和过氧化值是可行的。

2.4 精密度和准确度分析

对酸价和过氧化值验证集样品进行精密度和准确度检验,采用 t 检验法判断近红外光谱法和国标法是否存在显著性差异,对盲样预测集样品中40个样品的预测值与实测值进行配对 t 检验。酸价和过氧化值相应 t 值分别为2.03和-1.695,其绝对值均小于临界值 $t_{40,0.05} = 2.02$,说明近红外法和国标法无明显差异。对同一样品进行10次光谱扫描,由模型获得各组分含量的预测值,并得到10次测量结果的相对标准偏差(RSD),酸价和过氧化值RSD分别为1.330%和0.865%,表明方法重现性较好。

3 结束语

利用近红外自动分析仪结合连续进样流通池实现食用油酸价和过氧化值的快速检测,建模和模型验证结果表明:在 $5\ 500 \sim 4\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 范围内,采用(6 524, 4 823)两点基线校正和标准正交变换(SNV),酸价模型验证 R 为0.9873, RMSEP为0.114 mg/g;在 $8\ 000 \sim 4\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 范围内,采用NF(15,6)+一阶求导,过氧化值模型验证 R 为0.9958, RMSEC为0.90 mmol/kg;盲样验证测定结果与国标法测定结果相比非常接近,相对标准偏差均小于10%,符合国标相关要求。方法与近红外自动分析仪相结合每小时可检测90个样品。

参 考 文 献

- 孙丽芹,董新伟,刘玉鹏,等. 脂类的自动氧化机理[J]. 中国油脂,1998,23(5):56~57.
Sun Liqin, Dong Xinwei, Liu Yupeng, et al. Autoxidative mechanism of lipids [J]. China Oils and Fats, 1998, 23(5): 56~57. (in Chinese)
- Choe E, Min D B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2006, 5(4): 169~186.
- 王刚,祝诗平,阚建全,等. 花椒挥发油含量的近红外光谱无损检测[J]. 农业机械学报,2008,39(3):79~81.
Wang Gang, Zhu Shiping, Gan Jianquan, et al. Nondestructive detection of volatile oil content in Zanthoxylum Bungeagum Maxim by near infrared spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(3):79~81. (in Chinese)
- 吴静珠,徐云. 基于CARS-PLS的食用油脂脂肪酸近红外定量分析模型优化[J]. 农业机械学报,2011,42(10):162~166.
Wu Jingzhu, Xu Yun. NIR quantitative model optimization of fatty acid in edible oil based on CARS-PLS [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(10):162~166. (in Chinese)
- 毕艳兰,鲍丹青,田原,等. 利用傅里叶近红外技术快速测定食用食用油的过氧化值[J]. 中国油脂,2009,34(3):71~74.
Bi Yanlan, Bao Danqing, Tian Yuan, et al. Rapid determination of peroxide value of edible vegetable oils by near-infrared spectroscopy [J]. China Oils and Fats, 2009, 34(3):71~74. (in Chinese)
- 王立琦,张礼勇,朱秀超. 大豆油脂过氧化值的近红外光谱分析[J]. 食品科学,2010,31(6):205~207.
Wang Liqi, Zhang Liyong, Zhu Xiuchao. Near-infrared spectroscopic analysis of peroxide value of soybean oil [J]. Food Science, 2010, 31(6):205~207. (in Chinese)

Chinese)

- 10 黄倩倩,潘瑞乐,魏建和,等. 近红外漫反射光谱法测定黄芩中总黄酮及黄芩苷的含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2009,29(9):123~126.
Huang Qianqian, Pang Ruile, Wei Jianhe, et al. Determination of baicalin and total flavonoids in radix scutellariae by near infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(9):123~126. (in Chinese)
- 11 杨玉兰,吴龙奇,王建华. 用近红外光谱检测银杏叶中的黄酮含量[J]. 河南科技大学学报:农学版,2003,32(2):7~9.
Yang Yulan, Wu Longqi, Wang Jianhua. Near-infrared spectroscopy technology on ginkgo leaves flavonoids[J]. Journal of Henan University of Science and Technology: Agricultural Science, 2003, 32(2):7~9. (in Chinese)
- 12 胡钢亮,吕秀阳,罗玲,等. 近红外光谱法同时测定银杏提取液中总黄酮和总内酯含量[J]. 分析化学,2004,32(8):83~85.
Hu Gangliang, Lü Xiuyang, Luo Ling, et al. Simultaneous determination of total flavones and total lactones in ginkgo extracts by near infrared spectroscopy[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2004, 32(8):83~85. (in Chinese)
- 13 石吉勇,邹小波,赵杰文,等. 黄瓜叶片叶绿素含量近红外光谱无损检测[J]. 农业机械学报,2011,42(5):178~182,141.
Shi Jiyong, Zou Xiaobo, Zhao Jiewen, et al. NIR spectra in non-invasive measurement of cucumber leaf chlorophylls content [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(5):178~182,141. (in Chinese)
- 14 Chen Quansheng, Jiang Pei, Zhao Jiewen. Measurement of total flavone content in snow lotus (*Saussurea involucre*) using near infrared spectroscopy combined with interval PLS and genetic algorithm [J]. Spectrochimica Acta Part A—Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010, 76(1):50~55.
- 15 Chen Quansheng, Zhao Jiewen, Liu Muhua, et al. Determination of total polyphenols content in green tea using FT-NIR spectroscopy and different PLS algorithms [J]. Determination of Total Polyphenols Content in Green Tea Using FT-NIR, 2008, 46(3):568~573.
- 16 Cho Soohwa, Kwon Kyunghee, Chung Hoeil. Varied performance of PLS calibration using different overtone and combination bands in a near-infrared region [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2006, 82(1~2):104~108.

(上接第 154 页)

- 7 Rao Yulan, Xiang Bingren, Zhou Xiaohua, et al. Quantitative and qualitative determination of acid value of peanut oil using near-infrared spectrometry [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93(2):249~252.
- 8 Gülgün M D, Cabo N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils [J]. Food Chemistry, 2002, 77(4):503~510.
- 9 Armenta S, Garrigues S, Guardia de la M. Determination of edible oil parameters by near infrared spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 596(2):330~337.
- 10 Sato T. New estimation method for fatty acid composition in oil using near infrared spectroscopy [J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 2002, 66(12):2543~2548
- 11 西北农林科技大学. 一种连续式可变光程的近红外检测流通池:中国,ZL201020110561.4[P]. 2010-11-03.
- 12 廖宜涛,樊玉霞,伍学千,等. 猪肉肌内脂肪含量的可见/近红外光谱在线检测[J]. 农业机械学报,2010,41(9):104~107.
Liao Yitao, Fan Yuxia, Wu Xueqian, et al. On-line prediction of intramuscular fat content in pork muscle with visible/near-infrared spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(9):104~107. (in Chinese)
- 13 Yu Xiuzhu, van de Voort F R, Sedman J. Determination of peroxide value of edible oils by FTIR spectroscopy with the use of the spectral reconstitution technique [J]. Talanta, 74(2):241~246.
- 14 陆婉珍,袁洪福,褚小立. 近红外光谱仪器[M]. 北京:化学工业出版社,2010:47~49.
- 15 杰尔·沃克曼,洛伊斯·文依. 近红外光谱解析实用指南[M]. 褚小立,许育鹏,田高友,译. 北京:化学工业出版社,2009:49~67.