

甲醇柴油品质的拉曼光谱检测

欧阳爱国 唐天义 黄志鸿 刘燕德

华东交通大学光机电及应用研究所, 江西 南昌 330013

摘要 利用拉曼光谱检测技术,对甲醇柴油的甲醇含量和黏度进行定量检测研究。93个甲醇柴油样品作为被检测的对象,划分校正集(72个)和预测集(21个)。分析比较了光谱的不同预处理方法的全交互验证偏最小二乘(PLS)模型效果;然后以最优预处理方法得到的光谱数据为输入,结合连续投影算法(SPA)建立不同的回归校正模型,并进行比较分析。结果表明,甲醇含量的多元散射校正-偏最小二乘(MSC-PLS)模型预测效果最优,其校正集相关系数 R_C 为0.9761,交互验证相关系数 R_{CV} 为0.9551,校正集均方误差(RMSEC)为1.5089,交互验证均方误差(RMSECV)为2.0630;黏度的MSC-PLS模型预测效果也是最优的, R_C 为0.9794, R_{CV} 为0.9580,RMSEC为0.0907 mPa·s,RMSECV为0.1292 mPa·s。

关键词 光谱学;拉曼光谱;甲醇柴油;甲醇含量;黏度;偏最小二乘;连续投影算法

中图分类号 O433 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.113002

Quality Examination of Methanol Diesel Oil by Raman Spectroscopy

Ouyang Aiguo Tang Tianyi Huang Zhihong Liu Yande

*Institute of Optics-Mechanics-Electronics Technology and Application (OMETA), East China Jiaotong University,
Nanchang, Jiangxi 330013, China*

Abstract Methanol content and viscosity of methanol diesel oil were quantitatively detected by Raman spectroscopy. As the detected objects, 93 methanol diesel samples were divided into the calibration set (72 samples) and the prediction set (21 samples). The spectral full cross validation partial least squares (PLS) model were analyzed and compared with different pretreatment methods; The spectral data obtained by the optimal pretreatment method is used as inputs, combining with the successive projections algorithm(SPA)to establish different regressive correction models, and these models were comparatively analyzed. The results show that the multiplicative scatter correction partial least squares (MSC-PLS) model for prediction of methanol content is optimal. In this model, the calibration correlation coefficient R_C is 0.9761, the interactive validation correlation coefficient R_{CV} is 0.9551, the root mean square error of calibration set (RMSEC) is 1.5089, and the root mean square error of cross-validation (RMSECV)is 2.0630. For viscosity determination, MSC-PLS model also has the best prediction performance, whose R_C is 0.9794, R_{CV} is 0.9580, RMSEC is 0.0907 mPa·s, and RMSECV is 0.1292 mPa·s.

Key words spectroscopy; Raman spectroscopy; methanol diesel; methanol content; viscosity; partial least squares; successive projections algorithm

OCIS codes 300.1030; 310.2140

1 引言

近年来,拉曼光谱技术广泛应用于农业、食品、药品、催化材料以及石化等许多领域的定性定量检测中^[1-2]。相比近红外光谱,拉曼光谱还具有其他特点:1)水的拉曼光谱强度很弱,所以拉曼光对水分子不敏感,可以在溶液检测中排除水的影响;2)拉曼光谱测量范围比红外光谱宽,所含分子信息量更大,对于近红外光谱无法识别的无机化合物,拉曼光谱具有更强的解析能力。

收稿日期: 2016-06-24; **收到修改稿日期:** 2016-08-05; **网络出版日期:** 2016-10-28

基金项目: 南方山地果园智能化管理技术与装备协同创新中心(赣教高字[2014]60号)

作者简介: 欧阳爱国(1968—),男,学士,教授,硕士生导师,主要从事车辆性能检测方面的研究。

E-mail: ouyangaiguo1968711@163.com

淡图南等^[3]采用近红外光谱分析技术定量分析甲醇汽油中的甲醇含量并讨论了光谱不同波段对模型精度的影响。采用主成分分析(PCA)方法对甲醇汽油和成品汽油进行分类选取,采用偏最小二乘(PLS)方法建立了甲醇汽油中的甲醇含量定量分析模型,其交叉检验均方误差(SECV)为 0.62%,可以满足大部分甲醇汽油实际生产中的检测需求。曹冲等^[4]采用内标法以丁酮作为内标物用气相色谱内标定量法测定甲醇汽油中的甲醇含量,结果表明当柱温、进样口温度、检测器温度分别为 60, 200, 250 °C 时色谱分离效果好,检测范围宽,重复性好,回收率达 96%~98%。覃旭松等^[5]利用拉曼光谱检测技术研究了汽油辛烷值,通过结合小波变换和支持向量机(SVM)等方法,大大提高了模型的稳健性和预测精度;阮华等^[6]采用拉曼光谱技术结合支持向量机分类和回归联合模型建立汽油辛烷值的多元校正模型,首先利用最小二乘支持向量机(LSSVM)方法对样本进行分类,而后对每一类样本分别建立 LSSVM 模型,结果表明,所有样本建立的 LSSVM 回归模型的预测均方误差为 0.54,而支持向量机分类和回归联合模型方法所得的模型预测均方误差为 0.22,精度有了明显提高。

本文以新型柴油替代燃料甲醇柴油为研究对象,采用拉曼光谱技术对所采集的甲醇柴油光谱进行定量分析检测,包括光谱预处理、波段筛选以及不同数学模型的建立,最终获得最佳的预测模型。探讨拉曼光谱对于甲醇柴油定量分析的可行性,并寻求最佳的预测模型,为我国在甲醇柴油推广应用中的品质检测和监管提供依据和简便、准确的检测方法。

2 实验部分

2.1 实验材料

实验采用激光共聚焦拉曼光谱仪(Senterra, Bruker 公司, 德国)对样品进行光谱采集,该设备具有 Sure-Cal 实时自动校正专利技术,波数精度可以达到 0.1 cm^{-1} ;仪器采用的荧光消除技术(AFR),可以自动减少甚至扣除荧光干扰,采用近红外激光器(1064 nm)的傅里叶拉曼能有效地避免荧光效应。光谱范围为 $100 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 3 cm^{-1} ,光谱采集及转换采用光谱仪自带的 OPUS(verion 6.5)软件。

实验所用的基础柴油是在中国石油化工集团公司加油站购买的 0# 柴油;甲醇和助溶剂油酸均为分析纯,购于南昌华科化玻生物仪器有限公司。甲醇柴油样品在实验室环境下制备完成,将油酸和甲醇约按 1:1 的体积比加入 50 mL 容量瓶形成变性甲醇,加入柴油并滴定至 50 mL,搅拌均匀,直至得到淡黄色透明液体,贴上写有浓度标号的标签纸。甲醇柴油溶液中甲醇的体积分数范围为 2.8%~25.8%,共 31 个体积分数,每个体积分数的样品配制 3 个,一共 93 个样品。

采集光谱时,实验室环境温度保持在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$,光谱范围为 $100 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$,光谱分辨率为 3 cm^{-1} ,积分时间为 10 s;激光功率为 10 mW,激发波长为 785 nm,分辨率为 $9 \sim 15 \text{ cm}^{-1}$ 。采集光谱时,以银勺为基底,用一次性胶头滴管取 2 mL 样品滴入银勺,尽量避免气泡的产生。为了减小因银勺位置不同产生的影响,取银勺的 3 个不同点进行光谱采集,然后计算平均光谱作为最终光谱。为避免原始光谱两端无效信号对实验结果的影响,去除无效信号后,选择光谱范围为 $100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼光谱,光谱图如图 1 所示。

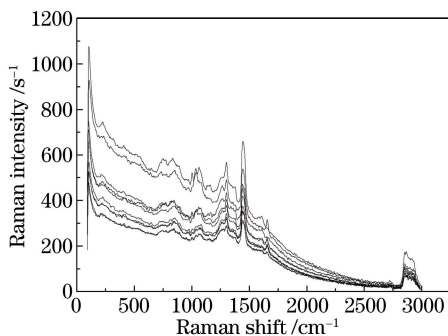


图 1 甲醇柴油拉曼原始光谱图

Fig. 1 Raman spectra of methanol diesel oil

2.2 拉曼光谱采集与品质指标测定

实验所用甲醇柴油是在实验室配制的,其甲醇含量已知,分别为 2.8%,3.6%,4.4%,5.0%,5.8%,6.6%,7.4%,8.2%,9.2%,10.0%,10.8%,11.6%,12.4%,13.2%,14.0%,14.8%,15.0%,15.8%,16.6%,17.4%,18.2%,19.2%,20.0%,20.8%,21.6%,22.4%,23.2%,24.0%,24.8%,25.0%,25.8%,无需测量。采用 NDJ-5S 型数字式旋转黏度计测定甲醇柴油的黏度,黏度计量程见表 1,根据测量值,仪器参数选定为:0 号转子,转子转速 60 r/min。在测量前先预热 5 min,每个样品测量 3 次,取平均值作为最终的黏度值。在测量过程中要注意避免静电、振动等对测量结果的影响,实验采用恒温浴测量样本黏度,已避免仪器温度和样品温度对实验结果的影响。

表 1 NDJ-5S 数字式旋转黏度计主要技术参数

Table 1 Main technical parameters of NDJ-5S digital viscometer

Main parameter	Range
Measuring range / (mPa · s)	$1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ mPa · s
Rotor size	0, 1, 2, 3, 4
Rotor speed / (r/min)	6, 12, 30, 60
Measurement error	$\pm 3\%$ (Newton liquid)
Power supply	AC (220 \pm 22) V; (50 \pm 5) Hz
Working environment	Temperature: 5-35 $^{\circ}$ C; relative humidity: 80%

2.3 偏最小二乘模型

偏最小二乘法是光谱技术检测分析中最成熟的一种算法,通过对甲醇柴油全波段光谱的分析,建立了甲醇柴油甲醇含量和黏度的 PLS 模型,并对甲醇柴油中甲醇含量和黏度进行预测。PLS 模型建模效果好坏由预测集的相关系数 R^2 和预测均方根误差 (RMSEP) 决定,相关系数越高,预测均方根误差越小,则模型的精度越高,且校正均方根误差 (RMSEC) 与 RMSEP 两者差值越小,模型的稳健性越好。

3 结果与讨论

3.1 光谱预处理方法

采用平滑、基线校正、多元散射校正 (MSC)、归一化和原始光谱 5 种预处理方法^[6-7],并比较各方法对甲醇含量和黏度指标的全交互验证 PLS 模型建模结果的影响。图 2 为样品的原始光谱经过平滑、基线校正、多元散射校正、归一化处理后的谱图。

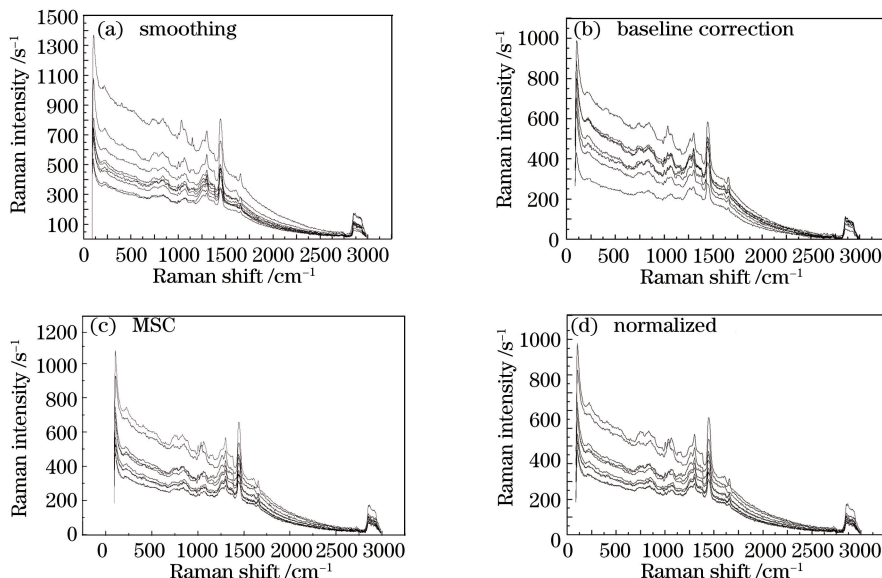


图 2 不同预处理后的光谱

Fig. 2 Spectra with different pretreatment

3.2 甲醇含量建模结果

对光谱进行不同方法的预处理,以光谱数据为输入变量 x ,以甲醇含量为输入变量 y ,建立全交互验证 PLS 模型,预测结果如表 2 所示。5 种预处理方法中,平滑预处理光谱和原始光谱建模结果相差不大,基线校正、归一化、多元散射校正 3 种方法相对原始光谱模型预测效果均有不同程度的提高。其中,基线校正的相关系数最高, $R_c=0.9788$,多元散射校正的相关系数次之, $R_c=0.9761$;但是多元散射校正交互验证均方根误差 R_{cv} 为 0.9551 ,比其他预处理方法大,而且因子数 P_{cs} 比基线校正小;多元散射校正的 RMSEC 为 1.5089 ,交互验证均方根误差(RMSECV)为 2.0630 ,除了基线校正的 RMSEC 外,两者均比其他预处理方法所得结果都要小。综上所述,多元散射校正所得建模效果最好,在后续甲醇含量的模型建立中均采用多元散射校正预处理后的光谱作为输入光谱。

表 2 不同预处理方法的甲醇柴油甲醇含量 PLS 模型

Table 2 PLS models for the methanol content in methanol diesel oil with different pretreatment

Pretreatment method	P_{cs}	Calibration set		Full cross-validation	
		R_c	RMSEC	R_{cv}	RMSECV
Original spectrum	5	0.9108	2.8676	0.8812	3.3012
Smoothing (Savitzky-Golay method, 5 points, 2 order)	5	0.9108	2.8681	0.8812	3.3009
Baseline correction	9	0.9788	1.4224	0.9110	2.8875
Normalized	4	0.9588	1.9735	0.9457	2.2583
MSC	5	0.9761	1.5089	0.9551	2.0630

3.3 甲醇柴油黏度建模结果

对光谱进行不同方法的预处理,以光谱数据为输入变量 x ,以甲醇柴油黏度为输入变量 y ,建立全交互验证 PLS 模型,模型预测效果如表 3 所示。5 种预处理方法中,平滑预处理光谱和原始光谱建模结果相差不大,基线校正、归一化、多元散射校正 3 种方法相对原始光谱建模效果均有不同程度的提高。其中,多元散射校正 PLS 模型校正集相关系数 $R_c=0.9794$,交互验证均方误差 $R_{cv}=0.9551$,两者相比其他预处理方法得到的建模结果都要高;多元散射校正 PLS 模型 RMSEC 为 0.0907 ,RMSECV 为 0.1292 ,两者均比其他预处理方法所得结果都要小。综上所述,多元散射校正所得建模效果最好,在后续黏度的模型建立中均采用多元散射校正预处理后的光谱作为输入光谱。

表 3 不同预处理方法的甲醇柴油黏度 PLS 模型

Table 3 PLS models for the viscosity of methanol diesel oil with different pretreatment

Pretreatment method	P_{cs}	Calibration set		Full cross-validation	
		R_c	RMSEC	R_{cv}	RMSECV
Original spectrum	5	0.9091	0.1872	0.8792	0.2152
Smoothing (Savitzky-Golay method, 5 points, 2 order)	5	0.9091	0.1872	0.8792	0.2152
Baseline correction	9	0.9786	0.0925	0.9117	0.1863
Normalized	5	0.9694	0.1104	0.9503	0.1400
MSC	6	0.9794	0.0907	0.9580	0.1292

3.4 甲醇含量变量筛选与建模

连续投影算法(SPA)^[8-10]常用于光谱分析中的波长筛选,其特点在于能从大量的光谱数据中提取少量对建模重要的变量组,降低各变量间的相关性,参与建模所用变量数最小,简化模型,缩短数据处理时间。最小二乘支持向量机是近些年发展起来的统计方法,可以充分利用小样本包含的信息,将利用甲醇柴油光谱数据与甲醇含量之间的线性关系及不可见的非线性关系,实现最优的模型。连续投影算法相关参数的设定见文献[11-14],设定筛选最小变量数为 1,筛选最大变量数为 50。根据预测集的内部 RMSECV 最小原则,筛选出最优组合波长。以 SPA 提取波长为 PLS 和 LS-SVM 模型的输入值,建立 SPA-PLS 和 SPA-LS-SVM 模型。与未进行 SPA 筛选的全波段光谱所建立的甲醇含量和黏度的 PLS 模型预测效果进行比较分析。

以甲醇含量为例,以多元散射校正处理后的光谱为输入,通过 SPA 筛选后,得到的有效波长如图 3 所

示。使用 SPA 算法,首先对甲醇柴油光谱数据进行压缩,然后筛选甲醇含量波长,在图中用红色圆圈表示,波长数量为 32 个,均分布在主要特征峰值的位置上。图 4 为波长筛选过程中 RMSE 随变量数目的波动情况,可以看到,选择变量数目小于 8 个时,曲线下落趋势明显,表明甲醇柴油甲醇含量光谱至少应选择 8 个变量,避免过拟合现象的出现;变量大于 10 以后曲线下落趋势平缓,为了防止数据信息的过量丢失,甲醇柴油甲醇含量光谱选择 32 个波长。

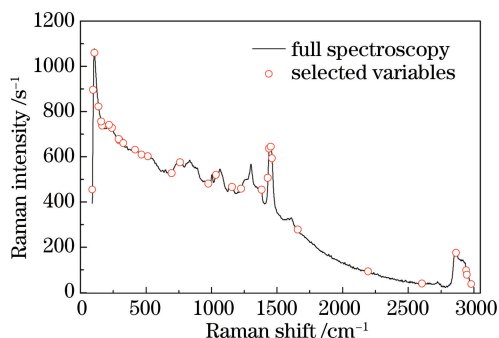


图 3 SPA 变量筛选在光谱图上的位置分布

Fig. 3 Position distribution of SPA variables in the spectrum

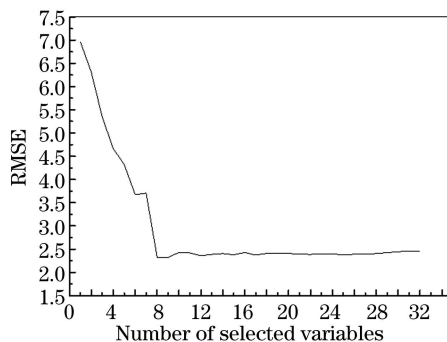


图 4 RMSE 与筛选变量数目的关系

Fig. 4 Relationship between RMSE and number of selected variables

表 4 SPA 变量筛选

Table 4 SPA variable selection

Index	Screen number	Wavelength /nm
Methanol content	32	2606, 91, 108.5, 2943, 1035, 515.5, 98, 1430,
		2948.5, 1382, 1659, 1439, 166.5, 2194, 417,
		1461.5, 300, 2865, 138, 1226.5, 760.5, 465.5,
		241.5, 158, 977.5, 219.5, 1453, 2981.5, 696, 293,
		1156, 328

对未进行 SPA 算法筛选的全波段光谱建立 PLS 模型, Kennard Stone(KS)算法选择其中 72 个样品作为校正集,其余 21 个样品作为预测集,所得预测结果如表 5 所示。

以通过 SPA 算法提取的有效波长为 PLS 和 LS-SVM 模型的输入变量,甲醇含量为输出变量,分别建立相应的 SPA-PLS 和 SPA-LSSVM 模型。在 SPA-LSSVM 建模中,模型的主要参数有 γ 和 σ^2 。这两个未知参数在一定意义上影响模型的泛化能力和建模效果。经过多次尝试后,确定两个参数的最终数值为 $\gamma = 1.61 \times 10^4$, $\sigma^2 = 1.26 \times 10^3$ 。SPA-PLS 和 SPA-LSSVM 模型所得最终预测结果如表 5 所示。

从表 5 可知,应用 SPA 提取有效波长建立的模型预测相关系数 R_p 为 0.9529,全波段的 PLS 模型 R_p 值为 0.9513,两者相差不大,SPA-PLS 模型的 R_p 值较大,而且大大减少了建模数据量,因此,SPA-PLS 模型较好;SPA-LSSVM 模型预测的 R_p 值和 RMSEP 分别为 0.9620 和 1.9083,预测精度较高。

实验结果表明,LS-SVM 模型可以充分利用经过 SPA 提取的有效波长包含的信息,即 SPA-LSSVM 模型预测效果很好。图 5 所示为甲醇含量 LS-SVM 模型预测结果散点图。

表 5 甲醇柴油甲醇含量模型预测结果

Table 5 Prediction results of methanol content model of methanol diesel oil

Model	P_{CS} or (γ, σ^2)	R_p	RMSEP
MSC-PLS	6	0.9513	2.2184
MSC-SPA-PLS	5	0.9529	2.2090
MSC-SPA-LSSVM	$(1.61 \times 10^4, 1.26 \times 10^3)$	0.9620	1.9083

3.5 黏度变量筛选与建模

以黏度多元散射校正处理后的光谱为输入,通过 SPA 筛选后,得到的有效波长如图 6 所示。使用 SPA 算法,首先对光谱数据进行压缩,然后对黏度波长进行筛选,筛选的波长点在图中用红色圆圈表示,波长数量为 32 个,分布在主要特征峰值的位置上。

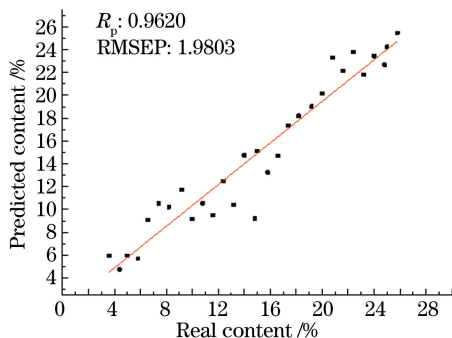


图5 甲醇含量 MSC-SPA-LSSVM 模型预测结果散点图

Fig. 5 Scatter plots of methanol content prediction results with MSC-SPA-LSSVM model

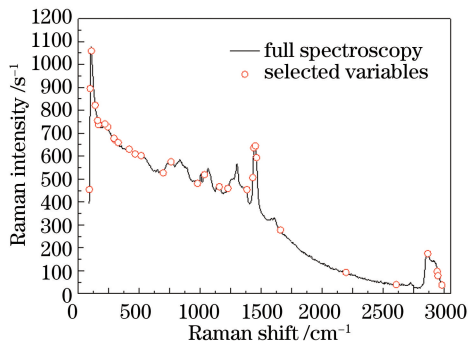


图6 SPA 变量筛选在光谱图上的位置分布

Fig. 6 Position distribution of SPA variables in the spectrum

与甲醇含量建模方法相同,分别建立 MSC-PLS、MSC-SPA-PLS、MSC-SPA-LSSVM 模型。建立 SPA-LSSVM 模型时,通过多次尝试,确定了模型两个参数的最佳组合为 $\gamma = 5.96 \times 10^4$, $\sigma^2 = 4.13 \times 10^3$ 。黏度模型预测结果如表 6 所示。

表 6 甲醇柴油黏度模型预测结果

Table 6 Prediction results of viscosity model of methanol diesel oil

Model	P_{CS} or (γ, σ^2)	R_p	RMSEP
MSC-PLS	6	0.9470	0.1468
MSC-SPA-PLS	9	0.9494	0.1411
MSC-SPA-LSSVM	$(5.96 \times 10^4, 4.13 \times 10^3)$	0.9581	0.1298

从表 6 可知,采用 SPA 算法提取的有效波长建立的模型预测相关系数 R_p 值为 0.9494,全波段的 PLS 模型 R_p 值为 0.9470,两者相差不大。SPA-PLS 模型 R_p 值较高,而且 SPA 大大减少了建模数据量,因此,SPA-PLS 模型较好;SPA-LSSVM 模型预测的 R_p 值和 RMSEP 分别为 0.9581 和 0.1298,预测精度最高。图 7 所示为黏度的 LS-SVM 模型预测结果散点图。

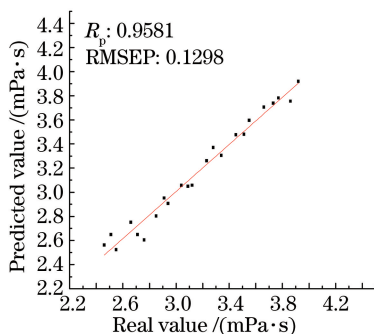


图7 黏度 MSC-SPA-LSSVM 模型预测结果散点图

Fig. 7 Scatter plots of viscosity prediction results with MSC-SPA-LSSVM model

4 结 论

以 93 个甲醇柴油样品为研究对象,采用拉曼光谱技术对甲醇柴油甲醇含量和黏度进行定量分析。对不同光谱预处理方法进行比较可知,甲醇含量的 MSC-PLS 模型预测效果最优, $R_c = 0.9761$, $R_{cv} = 0.9551$, RMSEC 为 1.5089, RMSECV 为 2.0630;黏度的 MSC-PLS 模型预测效果最优, $R_c = 0.9794$, $R_{cv} = 0.9580$, RMSEC 为 0.0907 mPa·s, RMSECV 为 0.1292 mPa·s。

采用最优预处理方法处理后的光谱数据中筛选出 32 个波长变量作为甲醇含量和黏度指标 SPA 波长筛选及建模的输入值。分别建立 MSC-PLS、MSC-SPA-PLS 和 MSC-SPA-LSSVM 三种数学模型并对预测结果进行了比较分析。甲醇含量和黏度的 MSC-SPA-LSSVM 模型预测效果均为最优。其中甲醇含量的

MSC-PLS、MSC-SPA-PLS 和 MSC-SPA-LSSVM 模型 R_p 分别为 0.9513, 0.9529, 0.9620, RMSEP 分别为 2.2184%, 2.2090%, 1.9083 %; 黏度的 MSC-PLS、MSC-SPA-PLS 和 MSC-SPA-LSSVM 模型 R_p 分别为 0.9470, 0.9494, 0.9581, RMSEP 分别为 0.1487, 0.1411, 0.1298 mPa·s。

结果表明,使用拉曼光谱技术检测甲醇柴油中的甲醇含量和黏度具有可行性,并且均取得较高的精度;MSC 相比其他 4 种预处理方法,预测效果更好;SPA 算法是一种很有效的波长变量提取方法,通过 SPA 筛选后的波长建模效果更好;非线性 LS-SVM 模型在中红外光谱技术定量分析甲醇柴油甲醇含量和黏度时的预测精度比线性 PLS 模型更高。

参 考 文 献

- Bao Lili, Qi Xiaohua, Zhang Xiaofang, *et al.* Detection and analysis of several kinds of oils with Raman spectrum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(2): 394-397.
包丽丽, 齐小花, 张孝芳, 等. 几种常用油品拉曼光谱的检测及分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2): 394-397.
- Tian Gaoyou. Review of application of Raman techniques in petrochemical industry[J]. Modern Scientific Instruments, 2009(2): 130-134.
田高友. 拉曼光谱技术在石油化工领域应用进展[J]. 现代科学仪器, 2009(2): 130-134.
- Dan Tunan, Dai Liankui. Methanol gasoline quantitative analysis based on NIR spectroscopy[J]. Computers and Applied Chemistry, 2011, 28(3): 329-332.
淡图南, 戴连奎. 近红外光谱的甲醇汽油定量分析[J]. 计算机与应用化学, 2011, 28(3): 329-332.
- Cao Chong. Study on determination of methanol gasoline by gas chromatography[J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(2): 214-215.
曹冲. 气相色谱法测定甲醇汽油中甲醇含量方法研究[J]. 当代化工, 2011, 40(2): 214-215.
- Qin Xusong, Dai Liankui. Application of wavelet transform in gasoline octane number analyzer using Raman spectroscopy[J]. Control and Instruments in Chemical Industry, 2004, 31(5): 65-68.
覃旭松, 戴连奎. 小波变换在 Raman 汽油辛烷值测定仪中的应用[J]. 化工自动化及仪表, 2004, 31(5): 65-68.
- Ruan Hua, Dai Liankui. Support vector machine classification and regression based hybrid modeling method and its application in Raman spectral analysis[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2010, 31(11): 2440-2446.
阮 华, 戴连奎. 支持向量机分类与回归联合建模方法及其在拉曼光谱分析中的应用[J]. 仪器仪表学报, 2010, 31(11): 2440-2446.
- Hao Yong, Sun Xudong, Geng Xiang. Quantitative determination of fatty acids in camellia oil by using Raman spectroscopy[J]. Food Science, 2013, 34(18): 137-140.
郝 勇, 孙旭东, 耿 响. 拉曼光谱法定量分析山茶油中脂肪酸[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 137-140.
- Sun Tong, Wu Yiqing, Li Xiaozhen, *et al.* Discrimination of camellia oil adulteration by NIR spectra and subwindow permutation analysis[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(6): 0630005.
孙 通, 吴宜青, 李晓珍, 等. 基于近红外光谱和子窗口重排分析的山茶油掺假检测[J]. 光学学报, 2015, 35(6): 0630005.
- Liu Fei, Feng Lei, Chai Rongyao, *et al.* Discrimination of rice canopy leaf blast based on spectroscopic techniques and direct orthogonal signal correction[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(2): 585-589.
刘 飞, 冯 雷, 柴荣耀, 等. 基于直接正交信号校正的水稻冠层叶瘟光谱诊断[J]. 光学学报, 2010, 30(2): 585-589.
- Luo Xia, Hong Tiansheng, Luo Kuo, *et al.* Application of hyperspectral technology in non-destructive measurement of soluble solid content in pitaya[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(8): 083002.
罗 霞, 洪添胜, 罗 阔, 等. 高光谱技术在无损检测火龙果可溶性固形物中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(8): 083002.
- Shi Yu. Research on heavy metal copper and lead in plants based on near-infrared and Raman spectroscopy[D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2014.
施 宇. 植物中铜铅含量的近红外和拉曼光谱检测方法研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2014.
- Hao Yong, Chen Bin. Research on quantitative analytical model for determination of phosmet by using surface enhanced Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(9): 2563-2566.

- 郝 勇, 陈 斌. 亚胺硫磷表面增强拉曼光谱定量解析模型研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(9): 2563-2566.
- 13 Cheng Shuxi. Fast detection methods for crop disease infection period using spectral and imaging technology. [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
程术希. 基于光谱和成像技术的作物病害不同侵染期快速检测方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- 14 Liu Guohai, Jiang Hui, Mei Congli. Rapid detection of moisture content in solid-state fermentation by near-infrared spectroscopy combined with dbiPLS-SPA[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29 (s1): 218-222.
刘国海, 江 辉, 梅从立. 基于 dbiPLS-SPA 变量筛选的固态发酵湿度近红外光谱检测[J]. 农业工程学报, 2013, 29 (s1): 218-222.