

# 基于硝酸钠内标物的山梨酸钾拉曼特征峰强校正

房晓倩, 李永玉, 彭彦昆, 李延, 王凡, 王文秀

中国农业大学工学院, 国家农产品加工技术装备研发分中心, 北京 100083

**摘要** 根据硝酸钠自身化学性质较稳定且拉曼特征峰与被测组分山梨酸钾谱峰能完全分离的特点, 以硝酸钠为内标物对食品中常用防腐剂山梨酸钾的拉曼光谱进行校正; 以质量分数为 0.1 的硝酸钠在拉曼特征位移  $1053\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰作为内标峰, 分别计算其与 49 个样品中相同浓度硝酸钠特征峰强的相对比值, 用相对比值分别校正 49 个样品的山梨酸钾特征峰强, 采用一元线性回归分析对山梨酸钾进行定量建模分析。结果表明: 校正后, 山梨酸钾预测模型校正集和预测集的相关系数显著增大, 山梨酸钾在  $1399\text{ cm}^{-1}$  处特征峰强的一元线性回归定量预测模型校正集和预测集相关系数的平方分别为 0.9885、0.9865, 均方根误差分别为  $3.0384 \times 10^{-3}$ 、 $3.7643 \times 10^{-3}$ ; 基于最佳预测模型对新配制的 18 个新样品进行预测, 预测值和真实值的相关系数的平方为 0.9799, 均方根误差为  $4.8702 \times 10^{-3}$ , 说明用硝酸钠内标法可以有效减小检测仪器、检测环境以及人为因素对山梨酸钾拉曼峰强的影响, 提高被测物预测模型的精度。

**关键词** 光谱学; 数据校正; 硝酸钠; 山梨酸钾; 拉曼光谱; 检测距离

中图分类号 O657.37

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0430003

## Raman Characteristic Peak Intensity Correction of Potassium Sorbate Based on Sodium Nitrate Internal Standard

Fang Xiaoqian, Li Yongyu, Peng Yankun, Li Yan, Wang Fan, Wang Wenxiu

*National Research and Development Center for Agro-Processing Equipment, College of Engineering,  
China Agricultural University, Beijing 100083, China*

**Abstract** The chemical properties of sodium nitrate are stable, and the Raman characteristic peaks of sodium nitrate and potassium sorbate can be separated completely. The Raman spectrum of potassium sorbate, a preservative commonly used in food, is calibrated with Raman spectrum of sodium nitrate, whose characteristic peak at Raman shift  $1053\text{ cm}^{-1}$  of sodium nitrate with mass fraction of 0.1 is used as internal standard peak. We calculate the relative ratios of the intensity of internal standard speak and characteristic peak intensities of the same concentration sodium nitrate in 49 samples respectively, use the relative ratios to correct characteristic peak intensities of potassium sorbate in 49 samples, and establish the quantitative prediction model of potassium sorbate by linear regression. The results show that the correlation coefficients of calibration set and prediction set significantly improve after correction. The squares of correlation coefficients of potassium sorbate at  $1399\text{ cm}^{-1}$  characteristic peak are 0.9885 and 0.9865, the root mean square errors are  $3.0384 \times 10^{-3}$  and  $3.7643 \times 10^{-3}$  for calibration set and prediction set, respectively. Based on the optimal prediction model, we predict 18 new samples. The square of correlation coefficient of the predicted and real values is 0.9799 and root mean square error is  $4.8702 \times 10^{-3}$ , which indicate that the internal standard method of sodium nitrate can effectively reduce the influences of detection instrument, detection environment, and human factors on the Raman peak intensity of potassium sorbate, and can improve the accuracy of the predicted model.

**Key words** spectroscopy; data correction; sodium nitrate; potassium sorbate; Raman spectroscopy; detection distance

**OCIS codes** 300.6450; 170.5660; 330.1880

收稿日期: 2017-10-30; 收到修改稿日期: 2017-11-21

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2017GX001)

作者简介: 房晓倩(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事拉曼光谱方面的研究。E-mail: fxiaoqian0213@163.com

导师简介: 李永玉(1971—), 女, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事农畜产品光学无损快速检测技术方面的研究。

E-mail: yyli@cau.edu.cn(通信联系人)

# 1 引 言

拉曼光谱因无损、非接触、原位等优势而被广泛应用于农产品质量安全检测领域<sup>[1]</sup>,但拉曼光谱信号的重现性欠佳,目前主要应用于定性或半定量分析。定量分析仅仅局限于实验室固定检测环境和检测条件下的研究,在实际应用中的定量分析技术仍亟待发展和完善。

拉曼信号的重复性受检测环境温度、检测器件的暗电流噪声、光源的输出功率稳定性等诸多因素的影响,另外还有检测过程中人为因素,如探头与样品距离等的影响,即使是同一样品,探头与样品的距离发生微小变化,也会使特征峰强发生显著变化。为了消除或尽可能减小上述影响,利用外标法<sup>[2]</sup>、内标法<sup>[3]</sup>和化学计量学定量方法<sup>[4-5]</sup>等拉曼光谱定量分析技术可以提高模型的准确性和精度。在定量分析中,样品浓度的不同会引起散射指数和折射指数的变化,光源、背景噪声等各种难以控制的因素会对拉曼响应带来不可预知的影响,因此通常需要加入内标物来消除部分因素的影响。已有以四氯化碳(特征峰在  $459\text{ cm}^{-1}$  处)、硝酸根离子(特征峰在  $1050\text{ cm}^{-1}$  处)、高氯酸根离子(特征峰在  $930\text{ cm}^{-1}$  处)<sup>[6]</sup>、甲醇<sup>[7]</sup>、水<sup>[6]</sup>为内标物的相关研究报道,但仍处于初步探索阶段。

为了减小检测仪器、检测环境以及人为因素对山梨酸钾拉曼峰强的影响,提高预测模型的精度,从而为拉曼光谱的定量分析提供技术支撑,本文借助实验室自行搭建的拉曼检测系统,以硝酸钠为内标物对食品中常用的防腐剂山梨酸钾的拉曼光谱进行校正。

# 2 实 验

## 2.1 材 料

硝酸钠标准品(纯度不低于 99%,上海麦克林生化科技有限公司)和山梨酸钾标准品(纯度不低于 99%,宁波王龙科技股份有限公司)用于确定硝酸钠、山梨酸钾的拉曼特征位移,以及配制 49 个待测溶液样品。

实验室自行搭建的拉曼光谱检测系统<sup>[8]</sup>的主要部件包括 16 位高性能光电荷耦合器件(CCD)相机(Newton DU920PBR-DD 型,美国 Andor 公司)、拉曼光谱仪(10785MM0350MS 型,美国 Innovative Photonic Solutions 公司)、785 nm 激光器(Raman Explorer 785 型,美国 Headwall Photonics 公司)

及拉曼探针等。

## 2.2 方 法

样品制备:配制 49 个待测溶液样品,其中山梨酸钾的质量分数为  $0.004\sim 0.1$ ,硝酸钠的质量分数均为  $0.1$ 。

光谱采集及预处理:采用移液枪分别移取  $6\text{ mL}$  不同浓度的溶液样品至直径为  $1.5\text{ cm}$  的圆形铝盒内,在激光功率为  $450\text{ mW}$ 、曝光时间为  $5\text{ s}$  的条件下,利用 Andor SOLIS 软件采集拉曼光谱。每个样品重复采集 3 次,以 3 次的平均光谱作为该样品的原始拉曼光谱。采用 MATLAB 7.10.0(R2010a)及其附带的偏最小二乘(PLS)数据库对拉曼光谱曲线进行 Savitzky-Golay 5 点平滑降噪和 Baseline 基线扣除背景预处理。

# 3 结果与讨论

## 3.1 内标物硝酸钠特征峰的确定

硝酸钠标准品、山梨酸钾标准品、待测溶液样品(硝酸钠和山梨酸钾质量分数均为  $0.1$ )的拉曼光谱曲线如图 1 所示。由图 1 中的谱线 a 可知,硝酸钠标准品仅在拉曼特征位移  $1074, 1392\text{ cm}^{-1}$  处出现了 2 个明显的拉曼特征峰,其中  $1074\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼特征峰信号较强,可作为内标峰<sup>[9]</sup>。由图 1 中的谱线 b 可知,山梨酸钾标准品的拉曼特征峰信号比较丰富,主要有  $1159, 1399, 1653\text{ cm}^{-1}$  3 个特征峰,其中  $1159, 1399\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼特征峰由 C—H 变形引起, $1653\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼特征峰归属于 C=C 伸缩振动<sup>[10]</sup>。由图 1 中的谱线 c 可知,对于硝酸钠和山梨酸钾质量分数均为  $0.1$  的待测溶液样品,受液体复杂环境的影响,山梨酸钾  $1164, 1399, 1655\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰以及硝酸钠  $1053\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰均出现了较小的偏移<sup>[11]</sup>,但二者的拉曼特征峰并无重叠现象。另外,硝酸钠属于中性盐,不会与山梨酸钾发生化学反应。由于硝酸钠自身化学性质比较稳定,而且硝酸钠拉曼特征峰与被测组分山梨酸钾谱峰能完全分离,因此本研究以质量分数为  $0.1$  的硝酸钠溶液样品在  $1053\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰作为内标峰来校正不同浓度山梨酸钾样品的拉曼特征峰强。

## 3.2 基于内标物硝酸钠的山梨酸钾拉曼光谱的校正

拉曼光谱信号受光源输出功率稳定性以及探头与样品间距等诸多因素的影响。由图 2 可知:对于硝酸钠和山梨酸钾质量分数均为  $0.1$  的溶液样品(谱线 a、b、c),当样品和探头间距稍有变化时,其拉

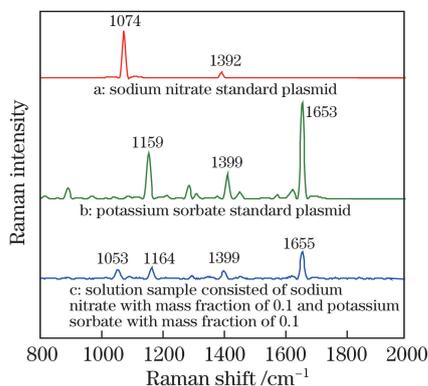


图 1 硝酸钠标准品、山梨酸钾标准品、硝酸钠和山梨酸钾质量分数均为 0.1 溶液样品的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of sodium nitrate standard plasmid, potassium sorbate standard plasmid, and solution sample consisted of sodium nitrate with mass fraction of 0.1 and potassium sorbate with mass fraction of 0.1

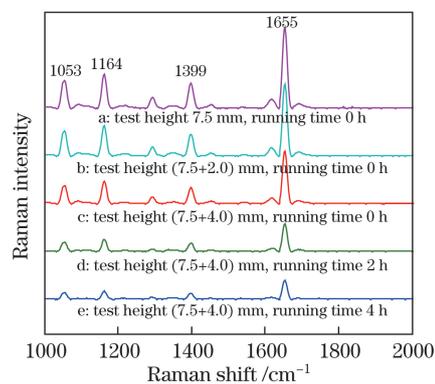


图 2 硝酸钠和山梨酸钾质量分数均为 0.1 的溶液样品的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of solution sample consisted of sodium nitrate with mass fraction of 0.1 and potassium sorbate with mass fraction of 0.1

曼特征峰强的变化比较明显;拉曼光谱系统连续工作的时间不同,则硝酸钠和山梨酸钾质量分数均为 0.1 的溶液样品的拉曼特征峰强也出现显著差异,如谱线 c、d、e 所示。为了最大限度地消除或减小检测仪器、检测环境以及人为因素对拉曼峰强的影响,以硝酸钠在  $1053\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰(图 2 中的谱线 a)作为内标峰,分别计算它与相同浓度硝酸钠溶液特征峰强(图 2 中的谱线 b、c、d、e)的相对比值,并用相对比值来分别校正相应的山梨酸钾溶液

的特征峰强,结果如表 1 所示。以硝酸钠溶液在  $1053\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰作为内标峰,校正山梨酸钾溶液在  $1164, 1399, 1655\text{ cm}^{-1}$  处的 3 个特征峰强,相对标准偏差(RSD)分别为  $4.49\%$ 、 $2.27\%$ 、 $1.43\%$ ,与校正前的相对标准偏差相比明显减小。说明以硝酸钠为内标物校正被测物拉曼特征峰强的效果非常显著。该方法可以有效消除拉曼信号强度受检测环境以及人为因素对被测物拉曼特征峰强的影响,解决拉曼光谱重复性较差的问题,从而提高了预测模型的精度,扩大了模型的适用范围。

表 1 不同条件下同一样品中山梨酸钾特征峰校正前后的特征峰强

Table 1 Characteristic peak intensity of potassium sorbate before and after correction under different conditions in the same sample

Test height /mm	Running time /h	Characteristic peak intensity of sodium nitrate ( $1053\text{ cm}^{-1}$ )	Relative change ratio	Characteristic peak intensity ( $1164\text{ cm}^{-1}$ )		Characteristic peak intensity ( $1399\text{ cm}^{-1}$ )		Characteristic peak intensity ( $1655\text{ cm}^{-1}$ )	
				Before correction	After correction	Before correction	After correction	Before correction	After correction
				7.5	0	1749	1.00	2124	2124
7.5+2.0	0	1583	1.10	1895	2093	1381	1525	4506	4976
7.5+4.0	0	1137	1.54	1433	2203	1010	1552	3314	5096
7.5+4.0	2	585	2.99	774	2313	515	1537	1741	5200
7.5+4.0	4	404	4.33	502	2172	376	1627	1170	5065
RSD /%				46.99	4.49	48.25	2.27	48.07	1.43

### 3.3 以硝酸钠为内标物校正山梨酸钾特征峰强后定量预测模型的建立

在未控制探头与样品间距以及拉曼系统连续工作时间等因素的条件下,采集 49 个溶液样品的原始拉曼光谱曲线,经 Savitzky-Golay 5 点平滑降噪、Baseline 基线扣除背景预处理后如图 3 所示。由图 3 可知,不同浓度的溶液样品在  $1164, 1399,$

$1655\text{ cm}^{-1}$  处都出现了十分清晰的山梨酸钾特征峰。将样品以 3:1 的比随机分为校正集和验证集,针对山梨酸钾在  $1164, 1399, 1655\text{ cm}^{-1}$  处的 3 个特征峰,采用一元线性回归进行定量建模分析,结果如表 2 所示,其中  $x$  为相应特征峰的信号强度,  $y$  为被检样品的预测浓度,  $R_c^2$  为校正集的相关系数,  $R_v^2$  为验证集的相关系数,  $RMSE_c$  为校正集的均方根误

差,  $RMSE_p$  为验证集的均方根误差,  $RPD$  为相对分析误差。由表 2 可知, 所建预测模型的效果较差, 原因是探头与样品间距以及拉曼检测系统连续工作时间等因素直接影响了被测物拉曼特征峰强的稳定性。

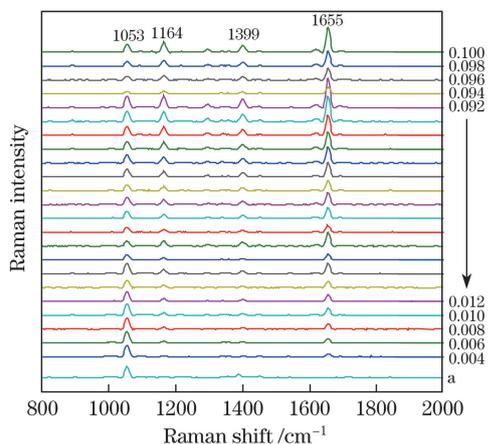


图 3 49 个溶液样品的原始拉曼光谱以及质量分数为 0.1 的硝酸钠内标物的拉曼光谱

Fig. 3 Original Raman spectra of 49 solution samples and Raman spectra of sodium nitrate sample with mass fraction of 0.1

为了消除拉曼光谱系统连续工作时间以及探头与样品间距等人为因素对被测物拉曼特征峰强的影响, 以图 3 所示的质量分数为 0.1 的硝酸钠溶液样品在  $1053\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼光谱特征峰作为内标峰, 分别计算它与 49 个样品中相同浓度硝酸钠特征峰强的相对比值, 并用相对比值来分别校正相应 49 个样品中山梨酸钾的特征峰强, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 校正后, 随着山梨酸钾浓度减小, 拉曼特征峰处的峰强也呈逐渐递减的趋势。针对山梨酸钾在  $1164, 1399, 1655\text{ cm}^{-1}$  处的 3 个特征峰, 采用一元线性回归进行建模分析, 结果如表 2 所示。由

表 2 可知, 利用山梨酸钾在  $1164, 1399, 1655\text{ cm}^{-1}$  处的 3 个特征峰所建一元线性回归模型预测集的相关系数的平方  $R_p^2$  分别为  $0.9749, 0.9865, 0.9784$ , 均方根误差  $RMSE_p$  分别为  $4.8439 \times 10^{-3}, 3.7643 \times 10^{-3}, 4.3566 \times 10^{-3}$ 。与校正前的预测模型相比, 山梨酸钾在  $1164, 1399, 1655\text{ cm}^{-1}$  处一元线性预测模型校正集和验证集的相关系数均显著增大。其中, 山梨酸钾在  $1399\text{ cm}^{-1}$  处特征峰强的定量预测模型效果最优, 校正集和预测集相关系数的平方分别为  $0.9885, 0.9865$ , 均方根误差  $RMSE$  分别为  $3.0384 \times 10^{-3}, 3.7643 \times 10^{-3}$ , 如图 5 所示。需要说明的是, 以硝酸钠为内标物校正被测物拉曼特征峰强的方法不仅可以有效消除探头与样品间距等人为因素对拉曼峰强的影响, 而且可以有效消除或减小因拉曼系统连续工作时间不同而出现的检测器件的暗电流噪声、光源的输出功率稳定性等诸多因素对被测物拉曼峰强的影响, 从而有效提高预测模型的精度, 扩大模型的适用范围。

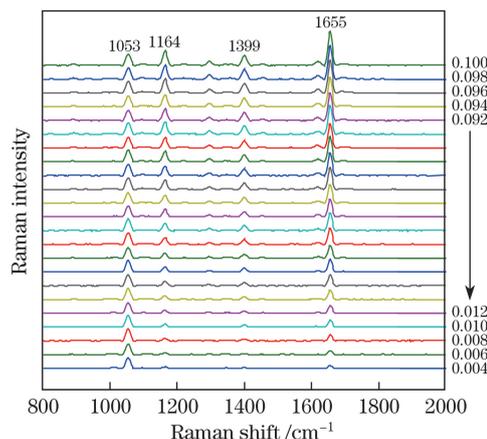


图 4 校正后 49 个溶液样品的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of 49 solution samples after correction

表 2 山梨酸钾标准溶液线性回归模型效果的比较

Table 2 Comparison of linear regression prediction models of potassium sorbate standard solution

Data source	Raman shift / $\text{cm}^{-1}$	Linear equation	$R_c^2$	$RMSE_c / 10^{-3}$	$R_p^2$	$RMSE_p / 10^{-3}$	RSD / %	RPD
Raw data	1164	$y = 15.9692 + 0.0498x$	0.5596	18.8914	0.4387	21.0420	38.97	1.31
	1399	$y = 16.3954 + 0.0693x$	0.5981	18.0474	0.4481	20.8784	38.66	1.32
	1655	$y = 17.3176 + 0.0197x$	0.5169	18.3457	0.4191	21.3249	39.49	1.30
Corrected raw data	1164	$y = -1.5791 + 0.0489x$	0.9860	3.3538	0.9749	4.8439	9.66	5.76
	1399	$y = -0.9005 + 0.0671x$	0.9885	3.0384	0.9865	3.7643	7.50	7.41
	1655	$y = -0.1835 + 0.0204x$	0.9844	3.5449	0.9784	4.3566	8.68	6.40

### 3.4 以硝酸钠为内标物的山梨酸钾定量预测模型的验证

为了验证以硝酸钠为内标物的山梨酸钾定量预

测模型, 配制山梨酸钾质量分数为  $0.01 \sim 0.095$ 、硝酸钠质量分数均为 0.1 的 18 个样品, 并由 3 位检测人员分别随机选择 6 个样品来采集其原始拉曼光

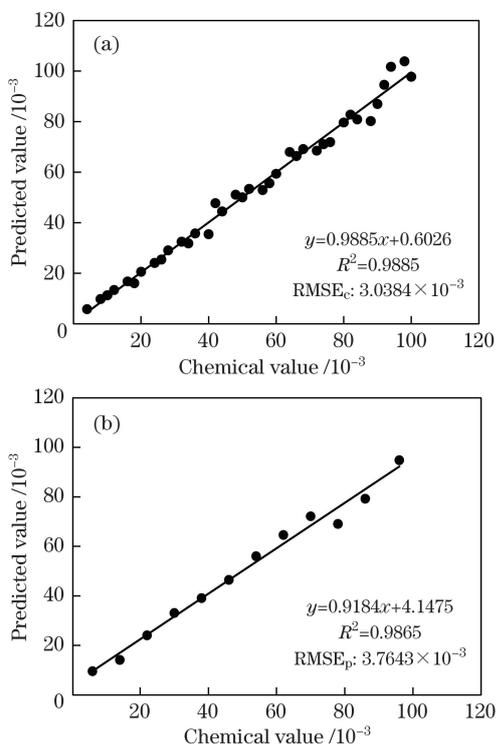


图 5 山梨酸钾最佳预测模型中(a)校正集和  
(b)验证集的最佳预测结果

Fig. 5 Prediction results of (a) calibration set and  
(b) validation set in potassium sorbate  
optimum prediction model

谱。仍以建模时提取的硝酸钠在  $1053\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰作为内标峰,分别计算它与 18 个验证样品中相同浓度硝酸钠特征峰强的相对比值,并用相对比值来分别校正相应 18 个样品的山梨酸钾特征峰强,将校正后的山梨酸钾在  $1399\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰强代入山梨酸钾在  $1399\text{ cm}^{-1}$  处的一元线性回归预测模型进行预测,预测值与真实值的相关系数的平方  $R^2$  为 0.9799,均方根误差 RMSE 为  $4.8702 \times 10^{-3}$ ,如图 6 所示。说明以硝酸钠内标法可以有效减小或消除检测仪器工作时间以及人为因素(包括检测高度的设置和激光聚焦位置)等因素对山梨酸钾拉曼峰强的影响,有效改善了预测模型的稳定性。

## 4 结 论

借助实验室自行搭建的拉曼检测系统,以硝酸钠为内标物对食品中常用的防腐剂山梨酸钾拉曼光谱进行校正研究。硝酸钠自身的化学性质比较稳定,且其拉曼特征峰与被测组分山梨酸钾谱峰能完全分离。为了减小检测仪器、检测环境以及人为因素对山梨酸钾拉曼峰强的影响,以质量分数

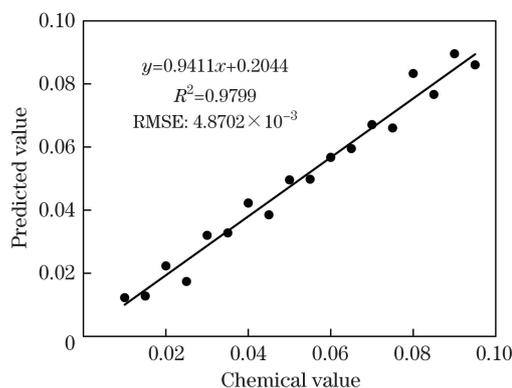


图 6 18 个验证样品中山梨酸钾质量分数  
最佳预测模型的预测结果

Fig. 6 Prediction result of optimum prediction model of  
potassium sorbate in 18 validated samples

为 0.1 的硝酸钠在  $1053\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰作为内标峰,分别计算内标物硝酸钠在  $1053\text{ cm}^{-1}$  处的内标峰强与 49 个样品中相同浓度硝酸钠特征峰强的相对比值,用相对比值来分别校正相应 49 个样品的山梨酸钾特征峰强,并采用一元线性回归进行建模分析。结果表明,用硝酸钠在  $1053\text{ cm}^{-1}$  处的内标峰进行校正后,山梨酸钾预测模型校正集和预测集的相关系数显著增大,山梨酸钾在  $1399\text{ cm}^{-1}$  处特征峰强的一元线性回归定量预测模型校正集和预测集相关系数的平方分别为 0.9885、0.9865,均方根误差分别为  $3.0384 \times 10^{-3}$ 、 $3.7643 \times 10^{-3}$ 。另外,采用 18 个样品对以硝酸钠为内标物的山梨酸钾定量预测模型进行验证实验,结果表明,预测值和真实值的相关系数的平方为 0.9799,均方根误差为  $4.8702 \times 10^{-3}$ 。说明用硝酸钠内标法可以有效减小检测仪器、检测环境以及人为因素对山梨酸钾拉曼峰强的影响,提高被测物预测模型的精度,从而为拉曼光谱定量分析提供技术支撑。

## 参 考 文 献

- [1] Liu Y D, Jin T T. Application of Raman spectroscopy technique to agricultural products quality and safety determination[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(9): 2567-2572.  
刘燕德, 靳芸芸. 拉曼光谱技术在农产品质量安全检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(9): 2567-2572.
- [2] Xie F, Sun H D, Li Z B, et al. QuEChERS sample preparation method for rapid screening of malathion in legume vegetables by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Food Science and Technology, 2014,

- 39(8): 286-290.  
谢锋, 孙海达, 李占彬, 等. QuEChERS-表面增强拉曼光谱联用快速测定豆类蔬菜中马拉硫磷残留[J]. 食品科技, 2014, 39(8): 286-290.
- [3] Huang Z L, Wang J D, Jiang B B, *et al.* Quantitative determination of PVC concentration by Raman spectrum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(3): 704-708.  
黄正梁, 王靖岱, 蒋斌波, 等. 聚氯乙烯溶液浓度的拉曼光谱检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(3): 704-708.
- [4] Liu J, Li X Y, Jin R, *et al.* Extending hyperspectral detecting model of pH in fresh pork to new breeds[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(7): 1973-1979.  
刘娇, 李小昱, 金瑞, 等. 不同品种冷鲜猪肉 pH 值高光谱检测模型的传递方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(7): 1973-1979.
- [5] Wang J X, Meng F L, Liu L M, *et al.* Application of sample selection and PDS-PLS algorithms in near infrared spectra analysis model transfer[J]. Acta Armamentarh, 2016, 37(1): 91-96.  
王菊香, 孟凡磊, 刘林密, 等. 样品选择结合分段直接校正法和偏最小二乘法用于近红外光谱分析模型传递研究[J]. 兵工学报, 2016, 37(1): 91-96.
- [6] Wu X Q, Zheng J Z, Liu W H, *et al.* Quantitative determination of glucose by internal standard laser Raman spectra[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(7): 1344-1346.  
吴小琼, 郑建珍, 刘文涵, 等. 激光拉曼光谱内标法测定葡萄糖液浓度[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(7): 1344-1346.
- [7] Wang W, Xi X X, Wang B, *et al.* Quantitative analysis of Forsythin in leaves gathered in different periods with laser Raman spectroscopy[J]. The Journal of Light Scattering, 2010, 22(4): 361-366.  
王玮, 席欣欣, 王蓓, 等. 激光拉曼光谱法测定不同采收期连翘叶中连翘苷的含量[J]. 光散射学报, 2010, 22(4): 361-366.
- [8] Dhakal S, Li Y Y, Peng Y K, *et al.* Prototype instrument development for non-destructive detection of pesticide residue in apple surface using Raman technology[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 123: 94-103.
- [9] Zhu Z Y, Gu R A, Lu T H. Application of Raman spectroscopy in chemistry[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1998: 295-301.  
朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹. 拉曼光谱在化学中的应用[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1998: 295-301.
- [10] Xue S X, Wang J P, Hu H, *et al.* Quantitative determination of acetic acid by handheld Raman spectrometer and internal standard method[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2011, 40(8): 45-47.  
薛绍秀, 王江平, 胡宏, 等. 便携式拉曼光谱仪内标法快速测定乙酸浓度[J]. 化工技术与开发, 2011, 40(8): 45-47.
- [11] Ding S Y, Wu D Y, Yang Z L, *et al.* Some progresses in mechanistic studies on surface-enhanced Raman scattering[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(12): 2569-2581.  
丁松园, 吴德印, 杨志林, 等. 表面增强拉曼散射增强机理的部分研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(12): 2569-2581.