

基于 BP-ANN 算法建立紫石英中 CaF_2 拉曼光谱定量模型

陈龙¹, 明晶¹, 袁明洋², 黄必胜¹, 陈科力^{1*}

(1. 湖北中医药大学 中药资源与中药复方教育部重点实验室, 武汉 430065;
2. 武汉市中医医院 国家中医药管理局中药制剂三级实验室, 武汉 430014)

[摘要] **目的:**利用拉曼光谱技术建立误差反向传播人工神经网络(back-propagation artificial neural networks, BP-ANN)定量分析模型,用于紫石英中 CaF_2 含量的快速检测。**方法:**采集紫石英及紫石英不同 CaF_2 含量配比品共计 54 批样品的拉曼光谱,光谱在 OPUS 7.0 软件中作 Fourier 自去卷积(Fourier self-deconvolution, FSD),并以一阶导数(FD) + 矢量归一化(VN),9 点平滑的方法进行预处理,逐级组合区间偏最小二乘法(siPLS)优选建模谱段,以乙二胺四乙酸滴定法测定各批样品中 CaF_2 含量结果为参考值,在 Matlab 2014a 软件中以 BP-ANN 算法建立 CaF_2 快速定量模型。**结果:**建立了以 1 675 ~ 1 625, 1 525 ~ 1 475, 850 ~ 800, 750 ~ 700, 650 ~ 600 cm^{-1} 为特征建模谱段的 3 层 BP-ANN 定量分析模型,模型预测均方根误差(RMSEP) 2.73%, $R^2 = 85.64\%$, 预测结果最大相对偏差 5.55%, 平均相对偏差 2.30%, 平均回收率 99.74%, 表明模型的预测效果良好。**结论:**在 siPLS 优选所得谱段基础上,建立了紫石英 BP-ANN 定量分析模型,该模型预测能力较好,可用于紫石英中 CaF_2 含量的快速、准确测定。

[关键词] 拉曼光谱; 误差反向传播人工神经网络; 定量模型; 紫石英; CaF_2 ; 组合区间偏最小二乘法

[中图分类号] O657.37; TG115.3 + 13; R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)21-0077-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20161210077

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20160804.1035.002.html>

[网络出版时间] 2016-08-04 10:35

Quantitative Model of Raman Spectra for CaF_2 in Fluoritum Based on BP-ANN Algorithm

CHEN Long¹, MING Jing¹, YUAN Ming-yang², HUANG Bi-sheng¹, CHEN Ke-li^{1*}

(1. Key Laboratory of Chinese Medicine Resource and Compound Prescription, Ministry of Education, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China;
2. Level Three Laboratory of Chinese Materia Medica Preparation, State Administration of Traditional Chinese Medicine (TCM), Wuhan Hospital of TCM, Wuhan 430014, China)

[Abstract] **Objective:** To establish back-propagation artificial neural networks quantitative models by Raman spectroscopy technique, the model can get a rapid determination for the content of CaF_2 in Fluoritum. **Method:** Raman spectra of 54 batches of samples including Fluoritum and the mixture which had different content of CaF_2 were collected, and were preprocessed with Fourier self-deconvolution (FSD), first-order derivative (FD), vector normalization (VN) and 9 point smoothing by OPUS 7.0 software. Modeling spectrum interval was optimized by siPLS, the quantitative models were established by BP-ANN algorithm in MATLAB 2014a software. The content of CaF_2 was determined by EDTA titration method, which was used as a reference. **Result:** Three-layer BP-ANN quantitative models were established, the characteristic modeling spectrum intervals were 1 675-1 625, 1 525-1 475, 850-800, 750-700, 650-600 cm^{-1} , RMSEP was 2.73% with R^2 of 85.64%. The maximum relative deviation of prediction result was 5.55%, the average relative deviation was 2.30% and the

[收稿日期] 20151117(013)

[基金项目] 武汉市高新技术产业发展行动计划生物技术与新医药专项(201260523193)

[第一作者] 陈龙,在读硕士,从事中药资源及其品质研究, Tel:18971373966, E-mail:243515583@qq.com

[通讯作者] * 陈科力,教授,从事中药鉴定学研究, Tel:027-68890106, E-mail:kelichen@126.com

average recovery was 99.74%. **Conclusion:** The three-layer BP-ANN quantitative model established on the basis of siPLS can get a rapid and accurate determination for the content of CaF_2 in Fluoritum.

[Key words] Raman spectroscopy; back-propagation artificial neural networks; quantitative model; Fluoritum; CaF_2 ; siPLS

紫石英为氟化物类矿物萤石族萤石, 主含氟化钙, 具有温肾暖宫、镇心安神、温肺平喘之功效^[1]。目前, 对紫石英的常规鉴别有性状鉴别、理化鉴别、含量测定等方法^[2], 2015 年版《中国药典》采用乙二胺四乙酸滴定法测定其钙离子, 限定氟化钙质量分数不得少于 85.0%, 这些为紫石英的质量检测提供了方法和依据。但该方法操作繁琐、耗时, 专属性不强^[3]。

拉曼光谱技术基于光的非弹性散射, 通过激光与物质的相互作用产生拉曼位移来提供分子振动的相关信息, 具有无损检测、无须制样、灵敏度高、样品量少和快速方便等优点^[4]。本课题组前期利用拉曼光谱技术结合 X 射线衍射物相分析对紫石英药材进行了定性鉴别^[5]。发现正品紫石英拉曼光谱峰强而尖锐, 光谱特征明显, 适宜用于紫石英药材的分析。但在药材质量控制方面, 定性鉴别并不能完全满足要求, 对于药材的定量分析必不可少。故尝试进一步利用拉曼光谱技术对紫石英进行定量分析, 完善拉曼光谱技术在紫石英药材质量控制方面的应用。

拉曼光谱技术借助化学计量学方法, 建立样品光谱与含量或其他依数性性质间的定量关系^[6], 利用数学模型预测未知组分的含量或性质, 已被应用于药品的质量分析中^[7]。人工神经网络(ANN)是一类模拟人脑功能全新数据和知识等信息加工处理的系统^[8], 其中多层误差反向传播神经网络(BP-ANN)应用尤广, 具有很强的非线性建模能力, 适合解决复杂的映射问题^[9]。本实验将应用组合区间偏最小二乘法(siPLS)优选谱段后的数据导入 Matlab 2014a 软件, 采用 BP-ANN 建立紫石英中 CaF_2 含量的快速测定模型, 并将 PLS 模型与 BP-ANN 模型的建模效果进行对比分析。

1 材料

i-Raman Plus-785H 型便携式拉曼光谱仪(美国必达泰克公司, 激光波长 785 nm, BWSpec4 光谱采集软件), MS204S 型 1/1 万电子分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)标准溶液(上海晶纯生化科技股份有限公司, 批号 G1428022), 试剂均为分析纯。从全国

各大药材市场购入药材样品共计 40 批, 每批药材均由湖北中医药大学药教研室陈科力教授鉴别为紫石英。为了扩大模型的适用范围, 实验室选择不同含量的紫石英样品进行配比, 混合均匀, 制备不同 CaF_2 含量的配比样品 14 批。见表 1。

2 方法与结果

2.1 CaF_2 的含量测定及训练集、验证集确定^[4]
按 2015 年版《中国药典》一部附录规定的药材取样法取样, 粉碎、过 200 目筛, 备用。以 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA-2Na 标准溶液滴定各样品, 每 EDTA-2Na 标准溶液 1 mL 相当于 CaF_2 3.904 mg, 计算 CaF_2 含量 ($n=3$), 见表 1。将上述 54 批样品, 按 CaF_2 含量大小排序, 均匀选择 42 份样品(编号 1~42)作为训练集样品, 12 份样品(编号 43~54)作为验证集样品, 且训练集样品 CaF_2 质量分数范围要大于验证集样品^[10]。

2.2 拉曼图谱采集及预处理

2.2.1 图谱采集 分别取 54 批样品粉末适量, 置于样品杯中, 压实, 枪头轻抵样品表面, 随机顺序采集样品拉曼光谱。激发光源 785 nm, 光谱测量 $65 \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, 激光功率 300 mV, 激光强度 100%, 扫描时间根据样品信号强度进行调整, 一般选 3 000 ms。少量深色样品粉末会产生烧焦现象, 可降低激光强度至 $<50\%$ 。每个样品采集 3 张光谱并求平均光谱, 作为样品分析光谱。每采集 1 张光谱后, 将样品轻轻震荡。

2.2.2 拉曼光谱对比及预处理 随机取 3 张平均光谱, 见图 1。结果显示不同来源的紫石英样品拉曼光谱具有相似性, 在 $100 \sim 400, 720 \sim 1500, 1700 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ 处有 3 组拉曼指纹特征峰, 峰位相对一致。其中 1146 cm^{-1} 和 1243 cm^{-1} 处为 2 个最强峰, 但二者互相部分叠加。此外, 由于样品来源不同, 且存在电噪声、样品背景和杂散光等无关信号及噪声的影响, 其拉曼光谱在峰强度和峰形上具有较大差异。这些差异一方面反映了成分含量的高低, 同时包含了其他干扰信息, 在建立模型时, 可通过多种光谱预处理方法消除这些噪声及干扰^[11-12]。Fourier 自去卷积法(FSD)由于具有使信号峰形变窄、峰的位置及峰面积不发生变化等特性而成为一

表 1 紫石英样品信息

Table 1 Sample informations of Fluoritum

No.	CaF ₂ 质量分数 /%	RSD /%	来源	No.	CaF ₂ 质量分数 /%	RSD /%	来源	No.	CaF ₂ 质量分数 /%	RSD /%	来源
1	82.98	1.2	湖北 ¹⁾	19	99.44	0.7	安徽 ¹⁾	37	87.06	0.9	自制
2	82.88	0.1	湖北 ¹⁾	20	97.64	0.02	安徽 ¹⁾	38	87.45	0.7	自制
3	83.12	0.3	湖北 ¹⁾	21	96.52	0.2	安徽 ¹⁾	39	90.52	0.2	自制
4	98.52	0.04	四川 ¹⁾	22	87.93	3.7	河北	40	90.85	0.2	自制
5	96.14	0.2	安徽 ¹⁾	23	99.30	1.5	安徽 ¹⁾	41	91.68	1.3	自制
6	95.16	0.1	青海	24	98.61	0.5	安徽 ¹⁾	42	91.54	1.1	自制
7	94.70	0.1	安徽 ¹⁾	25	78.26	0.1	安徽 ¹⁾	43	89.96	0.1	安徽 ¹⁾
8	94.70	0.1	湖北	26	79.37	0.5	安徽 ¹⁾	44	85.52	0.1	广西 ¹⁾
9	94.73	0.3	安徽 ¹⁾	27	93.01	0.7	安徽 ¹⁾	45	92.85	0.1	安徽 ¹⁾
10	92.52	0.4	河南 ¹⁾	28	93.10	0.3	广西 ¹⁾	46	78.64	0.5	青海
11	77.76	0.3	安徽 ¹⁾	29	86.90	0.6	安徽 ¹⁾	47	78.03	1.0	湖北 ¹⁾
12	99.45	0.2	河南	30	84.48	0.3	河北 ¹⁾	48	97.85	0.2	河南 ¹⁾
13	97.88	0.4	安徽 ¹⁾	31	90.76	0.4	安徽 ¹⁾	49	96.44	0.7	河北 ¹⁾
14	90.09	0.01	青海	32	88.54	1.7	河北	50	95.10	0.6	安徽 ¹⁾
15	95.34	0.1	河南	33	78.16	0.3	自制	51	83.02	1.3	自制
16	99.75	0.6	河南	34	80.67	0.8	自制	52	81.77	0.1	自制
17	92.96	0.3	安徽 ¹⁾	35	81.86	0.7	自制	53	94.00	0.4	自制
18	84.83	0.5	安徽 ¹⁾	36	82.77	1.1	自制	54	91.61	0.1	自制

注:来源中¹⁾表示购买地,自制为实验室配制,其他为原产地。

种强有力的重叠峰解析工具,在化学信号处理中得到了较为广泛的应用^[13]。此外,矢量归一化法(vector normalization, VN),一阶导数(first derivative, FD)及平滑等预处理方法均可用于消除或减低光谱中无关信号的干扰^[14]。本实验在 OPUS 7.0 光谱分析软件上,重叠谱带宽度 0.220 6,权重 0.194,对各样品的平均光谱做 FSD 处理,再以 FD + VN,9 点平滑的方法进行预处理,见图 1。

2.3 基于组合区间偏最小二乘法优选建模谱段

在建立光谱定量分析模型时,为了简化模型,提高模型的预测能力和稳健性,常通过特定方法对光谱进行特征波数或波数区间的筛选,剔除干扰变量^[15-16]。组合区间偏最小二乘法(siPLS)^[17]优化谱段的基本思路是把全谱等分成 n 个子区间,以不同区间数的任意组合建立 PLS 回归模型,通过全谱回归模型和各组合区间回归模型之间的比较来筛选最优组合区间。在 OPUS 7.0 软件中采用 siPLS,将预处理后拉曼光谱的 100 ~ 2 600 cm^{-1} 谱段均分为 10 个区间,进行谱段优选。采用内部交叉验证(cross-validation, CV),将训练集的拉曼光谱与

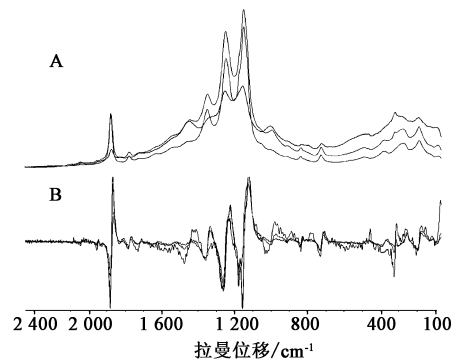


图 1 紫石英拉曼拉曼光谱(A)与预处理后光谱(B)

Fig. 1 Comparison between Raman spectra of Fluoritum (A) and their preprocessed spectra (B)

EDTA 滴定法测定的参考值相关联。以决定系数(R^2)和交叉验证均方差(RMSECV)来指导模型优化过程, R^2 越接近 1, RMSECV 越小,表明模型的结构越合理。此外,采用 PLS 建立多元校正模型,需要确定最佳的主成分数(Rank),Rank 对模型的稳定性有较大影响^[18]。故应综合上述各项指标指导建模谱段优选。

由于 OPUS 7.0 软件 1 次最多能进行 10 个区间

的组合筛选,故区间较宽,但计算量小,筛选速度快。第 1 次优选确定 2 600 ~ 2 100, 1 850 ~ 1 350, 850 ~ 600 cm^{-1} 谱段为建模谱段,该谱段较宽。为进一步压缩数据量,又将组合优选的谱段再次分割为 10 个子区间,进行第 2 次 siPLS 优选。第 2 次优选确定建模谱段为 1 725 ~ 1 475, 850 ~ 600 cm^{-1} 。再次均分为 10 个区间,进行第 3 次 siPLS 优选,确定谱段

为 1 675 ~ 1 625, 1 525 ~ 1 475, 850 ~ 800, 750 ~ 700, 650 ~ 600 cm^{-1} 。谱段优选过程中各级谱段所建模型的参数对比见表 2。结果发现建模谱段宽度逐级减小,模型逐级提高,但 R^2 不是很理想,PLS 应用于紫石英拉曼光谱定量模型的效果不佳。故在优选谱段基础上,尝试应用 BP-ANN 算法建立紫石英拉曼光谱定量模型。

表 2 基于 siPLS 优选建模谱段的模型参数

Table 2 Model parameters of modeling spectrum interval based on siPLS

校正模型	建模谱段/ cm^{-1}	宽度/ cm^{-1}	CV		Rank
			$R^2/\%$	RMSECV/ $\%$	
1	2 600 ~ 100	2 500	44.92	4.92	4
2	2 600 ~ 2 100, 1 850 ~ 1 350, 850 ~ 600	1 250	63.04	4.03	6
3	1 725 ~ 1 475, 850 ~ 600	500	71.40	3.55	5
4	1 675 ~ 1 625, 1 525 ~ 1 475, 850 ~ 800, 750 ~ 700, 650 ~ 600	250	72.79	3.46	4

2.4 BP-ANN 模型建立

2.4.1 网络数据标准化 由于神经网络中节点值定义为 0 ~ 1,所以输入变量应作标准化处理。此外,为避免输入层中某节点数为 0,造成该节点输入的信息不能传输到隐含层,故对各样品优选谱段的预处理后光谱数据进行标准化处理^[19]。

$$x_s = 0.8(x_i - x_{\min}) / (x_i - x_{\max}) + 0.1$$

式中 x_s 为标准化输入变量; x_i, x_{\min}, x_{\max} 分别为未标准化的输入变量及其最小值与最大值。训练集样品 CaF_2 含量的参考值数据采用相同方法进行标准化处理。

2.4.2 BP-ANN 网络建立 利用 Matlab 2014a 自带的人工神经网络工具箱建立 3 层的 BP-ANN,即输入层、隐含层和输出层。用经预处理及标准化处理后优选谱段的紫石英光谱数据作神经网络的输入,输入层节点数 255,输出层节点数 1,隐含层节点数根据经验^[6]确定初始值 16。隐含层节点数的选择对神经网络影响较大,需进一步优选。输入层到隐含层传递函数采用对数 S 型传递函数(logsig),隐含层到输出层采用线性传递函数(purelin),学习函数为 BP 学习规则(learnngd),训练函数为量化共轭梯度法(trainscg),性能分析函数为均方差性能分析函数(MSE)。网络建立后,对网络权值进行初始化。取训练集 42 批样品标准化的数据作训练输入数据,各训练集标准化后的浓度数据作训练目标数据,并将 42 批样品随机排列,在训练集样本中,每次留出 1/7 样品做内部交叉验证,根据验证结果对网络参数进行优化。

2.4.3 网络参数确定及网络训练 调节的 BP-ANN 参数主要有 4 个^[19],包括隐含层神经元个数、学习速率、动量因子和学习次数。隐含层神经元个数,即隐含层节点数,决定了网络的复杂程度。隐含层节点数过少,网络中的权重不充分,不能得到好的预测数学模型;隐含层节点数过多,则网络结构过于复杂,网络难以收敛,易出现过拟合、振荡、局部极小等现象。以初始节点数 16 为起点,逐级加或减 3 点,考察不同节点数所建神经网络的 RMSECV,确定最佳隐含层节点数,见图 2,结果确定最佳隐含层节点数 16。学习速率是影响网络收敛和网络性能的重要参数,过大的学习速率可能导致系统的不稳定,但过小的学习速率会导致训练时间长,网络收敛慢。在预试验基础上,确定预测最优学习速率 0.1。动量因子是影响网络建模能力的参数,动量因子太小,网络处理速度太慢,而且预测误差大;动量因子太大,网络又极易出现振荡,陷入局部最小。在确定了隐含层神经元个数和学习速率的基础上,经反复试验确定动量因子 0.9。学习次数是影响神经网络性能的另一个重要参数。学习次数太少,网络无法达到收敛;学习次数太多,网络就会出现“过训练”问题。在反复试验基础上,发现学习数为 500 次时,网络都能达到收敛且不引起过训练。

2.4.4 BP-ANN 模型的验证与评价 确定各网络参数后对网络进行训练,考察此训练后 RMSECV,在网络达到较好效果时,停止训练,保存训练后的网络,作为神经网络模型(校证模型 5)。最终确定神经网络模型内部验证 $\text{RMSECV} = 0.58\%$, $R^2 =$

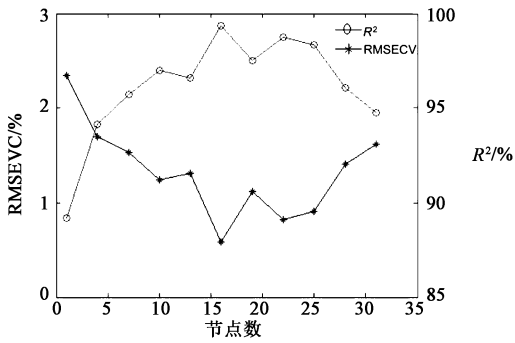


图 2 隐含层节点数对神经网络的影响
Fig. 2 Effect of node in hidden layer on BP-ANN

99.36%。采用外部验证法(TSV),以验证集样品标准化后的光谱数据为验证输入,用已建立好的校正模型 5 对验证集进行预测,并对验证输出值(预测值)进行反标准化处理。处理后预测值与验证集样品 CaF_2 含量的参考值对比,训练集及验证集样品参考值与模型预测值的相关散点图见图 3。

通过计算 R^2 和预测均方根误差(RMSEP)来判断模型效果,验证集样品预测结果见表 3,该模型 $\text{RMSEP} = 2.73\%$, $R^2 = 85.64\%$ 。预测结果最大相对偏差 5.55%,平均相对偏差 2.30%,平均回收率

表 3 验证集紫石英样品预测

Table 3 Prediction of Fluoritum samples from validation set

No.	参考值	预测值	偏差	相对偏差	回收率	No.	参考值	预测值	偏差	相对偏差	回收率
43	89.96	92.21	2.25	2.50	102.50	49	96.44	96.56	0.12	0.12	100.12
44	85.52	86.42	0.90	1.06	101.06	50	95.10	89.82	-5.28	5.55	94.45
45	92.85	92.07	-0.78	0.84	99.16	51	83.02	81.72	-1.30	1.56	98.44
46	78.64	79.26	0.62	0.78	100.78	52	81.77	82.57	0.80	0.97	100.97
47	78.03	83.36	5.33	6.83	106.83	53	94.00	89.97	-4.03	4.29	95.71
48	97.85	95.09	-2.76	2.82	97.18	54	91.61	91.33	-0.28	0.30	99.70

2.5 siPLS 模型与 BP-ANN 模型比较 比较基于全谱段的 PLS 模型,siPLS 优选模型及 BP-ANN 模型,见表 4。结果显示全谱段 PLS 模型预测能力较差,不能达到准确分析的要求。经 siPLS 优选特征谱段后,建模数据量得到压缩,模型预测能力大大

表 4 不同建模方法模型预测能力对比

Table 4 Comparison for predictive ability of different models

校正模型	建模方法 / cm^{-1}	建模谱段/ cm^{-1}	TSV		Rank
			$R^2/\%$	RMSEP/ $\%$	
1	PLS	2 600 ~ 100	46.54	4.44	4
4	siPLS	1 675 ~ 1 625, 1 525 ~ 1 475, 850 ~ 800, 750 ~ 700, 650 ~ 600	74.79	3.39	4
5	BP-ANN	1 675 ~ 1 625, 1 525 ~ 1 475, 850 ~ 800, 750 ~ 700, 650 ~ 600	85.64	2.73	-

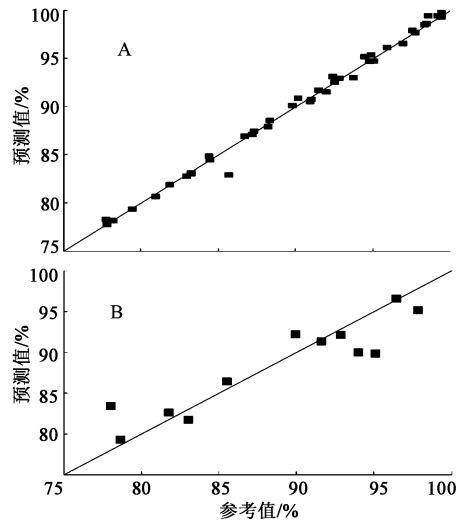


图 3 训练集(A)和验证集(B)样品中 CaF_2 含量参考值与预测值的相关性分析

Fig. 3 Correlation analysis between reference value and predicted value of CaF_2 content from training set (A) and validation set (B)

99.74%,表明模型的预测效果良好。以上结果表明建立的紫石英中 CaF_2 含量的拉曼光谱定量模型具有一定的适用性, CaF_2 质量分数在 77.76% ~ 99.75% 时,模型预测能力较好。

提高,但预测精度仍不足。将 siPLS 优选的谱段数据用于建立 BP-ANN 模型,相同谱段下,BP-ANN 模型明显优于 PLS 模型,模型预测精度得到较大程度的提高,可用于紫石英中 CaF_2 含量的快速测定。

3 讨论

PLS 建模时,由于样品拉曼光谱中干扰信息较多,全谱段定量模型表现出较差的预测能力。而谱段优选后,模型预测能力得到提高,但为节约时间,建模谱段优选不彻底,模型仍不能达到要求的预测能力。故在 siPLS 优选所得谱段基础上,建立了 BP-ANN 模型,该模型预测能力提高较大,证明该算法适用于建立紫石英拉曼光谱定量模型。同时也说明,基于 siPLS 优选建模谱段可作为建立神经网络模型过程中输入数据压缩的一种方法。为节约时间,本文仅经过 3 次 siPLS 优选,得到总宽度 250 cm^{-1} 建模谱段。若需得到更少的数据量,可增加 siPLS 优选次数,对 PLS 模型进一步优选。通过多次 siPLS 优选,亦可建立符合快速分析要求的定量模型。

相同谱段,所建 BP-ANN 模型较 PLS 模型具有更强的预测能力。BP-ANN 亦可用于其他矿物类中药拉曼光谱分析。但该模型尚不成熟,隐含层节点数、学习速率等参数尚无参考标准,多凭经验或需逐步摸索,加大了建模难度。同时,为提高神经网络模型预测能力,建模样本的数量及代表性均有待提高。

[参考文献]

[1] 林瑞超. 矿物药检测技术与质量控制[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 503.
[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 337.
[3] 房方, 李祥, 陈建伟, 等. 中药紫石英 X-衍射 Fourier 指纹图谱鉴别研究[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(8): 1589-1592.
[4] 刘桂花, 张中湖. 拉曼与近红外、中红外光谱在药品掺杂筛选应用中的前景分析[J]. 齐鲁药事, 2012, 31(11): 634-653.
[5] 陈龙, 雷鸣, 黄必胜, 等. 紫石英的 X 射线衍射与拉曼光谱鉴别[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(19): 42-47.
[6] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010: 51, 174.

[7] 杨明华, 孙雪妹, 陈桂良, 等. 甲硝唑注射液共聚焦显微拉曼光谱法定性与定量分析[J]. 药学实践杂志, 2013, 31(4): 273-276.
[8] 史永刚, 粟斌, 田高友, 等. 化学计量学方法及 MATLAB 实现[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010: 284.
[9] 刘志霄, 梁亮, 俞晓莹. 基于可见-近红外光谱技术与 BP-ANN 算法的污水类型鉴定[J]. 激光与红外, 2009, 39(11): 1153-1157.
[10] 白雁. 现代近红外光谱分析技术在药品及食品品质评价系统中的应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009: 138.
[11] 尼珍, 胡昌勤, 冯芳. 近红外光谱分析中光谱预处理方法的作用及其发展[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(5): 824-829.
[12] 胡昌勤, 冯艳春. 近红外光谱法快速分析药品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 67.
[13] 郑建斌, 刘辉. Fourier 自去卷积及其在化学信号处理中的应用[J]. 西北大学学报: 自然科学版, 2000, 30(6): 496-500.
[14] 袁明洋, 黄必胜, 余驰, 等. 8 种含碳酸盐的矿物类中药近红外定性定量模型的建立[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(2): 267-272.
[15] Ying Y B, Liu Y D. Nondestructive measurement of internal quality in pear using genetic algorithms and FT-NIR spectroscopy [J]. J Food Eng, 2008, 84(2): 206-213.
[16] 史智佳, 李鹏飞, 吕玉, 等. 移动窗口偏最小二乘法优选猪油丙二醛近红外光谱波段[J]. 中国食品学报, 2014, 14(11): 207-213.
[17] 陆宇振, 杜罗文, 余常兵, 等. 红外光声光谱技术结合区间、组合区间偏最小二乘测定油菜籽含氮量和含油量[J]. 分析试验室, 2013, 32(9): 78-82.
[18] 严衍禄. 近红外光谱分析基础应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 175.
[19] 丁丽, 相玉红, 黄安民, 等. BP 神经网络与近红外光谱定量预测杉木中的综纤维素、木质素、微纤丝角[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1784-1787.

[责任编辑 刘德文]