

近红外光谱技术快速测定农药有效成分的研究

熊艳梅¹, 段云青², 王冬¹, 段佳¹, 闵顺耕^{1*}

1. 中国农业大学理学院, 北京 100193

2. 山西农业大学文理学院, 山西 太谷 030801

摘要 农药有效成分含量不足和农药有效成分滥用是农药质量不合格的最主要问题, 但是缺乏农药的快速现场分析方法。采用傅里叶近红外光谱技术结合偏最小二乘法(PLS), 定量分析了乳油中有效成分高盖的含量, 模型的决定系数 R^2 大于 0.999 9, SEC 小于 0.019, SEP 小于 0.030; 同时对影响模型的因素进行了研究, 并用实际样品进行了验证。结果表明: 近红外光谱技术可以准确地定量分析农药乳油中有效成分含量, 仪器分辨率、助剂含量变化对模型的影响不显著。近红外光谱法测量商品农药制剂中有效成分的含量, 方便快速, 特别适合现场、在线分析, 对生产企业的连续在线检测、监督部门进行农药质量控制和农产品安全具有重要意义。

关键词 近红外光谱; 农药; 偏最小二乘法; 现场分析; 高盖

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)06-1488-05

引言

农药制剂有效成分含量是否与标明含量相符是农药质量控制的关键。有效成分含量过低, 药效会降低甚至无效; 有效成分含量过高, 不仅会对作物产生药害, 而且会产生高农药残留, 对人的生命健康造成威胁。目前农药制剂有效成分测定主要采用气相色谱^[1, 2]和液相色谱法^[3, 4], 这些方法操作过程复杂, 费时长, 主要限于实验室操作, 缺乏现场快速农药分析技术使得农药市场管理难以满足实际需要。

近红外光谱分析技术与化学计量学方法的结合极大地提高了定量分析的灵敏度、准确性和可靠性^[5], 广泛应用于农业^[6, 7]、医药^[8, 9]、烟草^[10]、食品^[11]、石油化工等领域中。目前国外已有利用近红外光谱技术进行农药有效成分含量的研究^[12, 13], 而国内少见文献报道。高效盖草能是一种农业上广泛使用的除草剂^[14], 商用名是精喹禾灵, 化学名称为(R)-2-[4(6-氯-2-喹恶啉氨基)苯氧基]丙酸乙酯, 适用于大豆、花生、油菜、棉花、白菜等作物, 可有效防除大部分一年生和多年生禾本科杂草, 如稗草、牛筋草、狗尾草等。本文采用近红外光谱技术结合偏最小二乘法(PLS), 定量分析了乳油中有效成分高盖的含量, 同时对影响模型的因素进行了探讨, 并用实际样品对模型的适应性进行了验证。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

MPA 傅里叶变换近红外光谱仪及配套 OPUS5.0 光谱采集软件(德国, Bruker), Spectrum Quant+ v4.51 化学计量学软件(美国, Perkin Elmer)。

1.2 试剂

高盖原药(含量 92%), 甲醇、二甲苯、CCl₄(均为 A.R., 北京化工厂) 助剂: 0201B, 0203B。

1.3 样品配制

1.3.1 2.2.1 实验中样品配制方法

甲醇(助溶剂)的含量约为 5%, 助剂含量约为 15%, 0201B 和 0203B 分别约 7.5%。除了农药的有效成分变化之外, 甲醇以及助剂 0201B 和 0203B 浓度变化很小, 最后加入溶剂二甲苯, 确保每个样品的质量在 10 g 左右。共 30 个样品, 高盖的浓度范围是 1.2%~16.2%, 具体浓度见表 1。

1.3.2 2.2.3 实验中样品配制方法

市售高盖制剂中有效成分高盖的含量为 10.8%, 因此配制了与之浓度接近的乳油, 浓度为 10.3%。取不同质量的此乳油, 分别加入不同质量的二甲苯和原药, 使每个样品总质量均为 10 g 左右, 共配制样品 29 个。其中加二甲苯配制成

收稿日期: 2009-08-08, 修订日期: 2009-11-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20575076)资助

作者简介: 熊艳梅, 女, 1973 年生, 中国农业大学理学院博士研究生

* 通讯联系人 e-mail: minsg@263.net

e-mail: yanmeix@sina.com

19份样品,同一份样品助剂0201B和0203B的质量百分含量大致相同,不同样品助剂0201B和0203B的质量百分含量不同,浓度范围依次为0.80%~7.62%和0.79%~7.58%;加原药配制成10份乳油,同一份样品助剂0201B和0203B的质量百分含量大致相同,不同样品助剂0201B和0203B的质量百分含量差别不大。共29个样品,高盖浓度范围为1.0%~21.7%。具体浓度见表1。

1.3.3 2.2.3 实验中用于模型验证的样品配制

甲醇(助溶剂)的总质量百分含量约为5%,但同一样品助剂0201B和0203B含量差别较大。共4个样品,高盖浓度均为8%。具体浓度见表3。

1.4 光谱采集

每个样品进行光谱测量前,用 CCl_4 冲洗石英杯,并用待测样品冲洗石英杯3次,透射模式测量。测量的波数范围为10 000~4 000 cm^{-1} ,透射测量有效光程为5 mm。以空样品池作为背景,光谱扫描次数为64次。

1.5 模型评价方法

全交叉验证建立校正模型,模型评价参数为校正标准差SEC和预测标准差SEP。

2 结果与讨论

2.1 高盖的近红外透射光谱

图1是高盖原药的NIR光谱($0.89\% \text{CCl}_4$ 溶液, ρ),8 813 cm^{-1} 峰为饱和C—H二倍频吸收,5 789和6 013 cm^{-1} 分别为饱和C—H和芳香C—H一倍频吸收,4 676 cm^{-1} 为C=O和C—H合频吸收,4 436和4 362 cm^{-1} 为芳香环的C—H合频吸收。

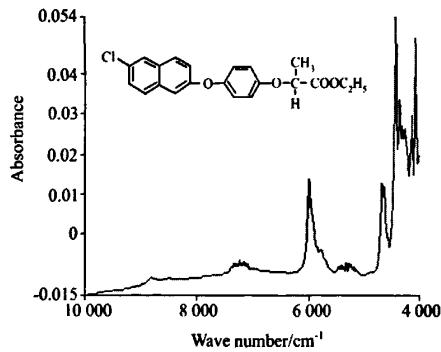


Fig. 1 NIR spectrum of haloxyfop-R-methyl(CCl_4)

2.2 高盖乳油定量模型建立

2.2.1 异常值剔除及模型建立

校正集样品中助剂和高盖的浓度见表1。采用全交叉验证PLS算法进行建模,光谱分辨率8 cm^{-1} 。

异常值剔除是建立近红外定量分析模型过程中的重要环节,高盖定量模型的异常值检验图见图2,横坐标杠杆值(leverage)用于光谱异常判别,纵坐标化学值绝对误差(residual)用于化学值的异常判别,样品杠杆值大于样品集平均值2倍,即判定为异常。剔除异常样品一般不超过样品集总数

5%。

Table 1 Content of the addition agent and haloxyfop-R-methyl

2.2.1			2.2.3		
0201B%	0203B%	高盖%	0201B%	0203B%	高盖%
7.66	7.58	1.24	0.80	0.79	1.08
7.53	7.62	1.77	1.18	1.18	1.60
7.51	7.21	2.35	1.65	1.65	2.24
7.68	7.61	2.92	1.94	1.93	2.63
7.83	7.54	3.70	2.29	2.28	3.10
7.61	7.26	5.05	2.65	2.63	3.58
7.46	7.56	4.4	3.04	3.02	4.11
7.02	7.49	4.65	3.45	3.43	4.66
7.15	7.51	5.2	3.91	3.89	5.29
7.46	7.34	6.31	4.19	4.17	5.66
7.63	7.71	6.92	4.62	4.60	6.25
7.48	7.51	5.95	4.99	4.96	6.75
7.55	7.34	7.52	5.29	5.26	7.15
7.44	7.20	7.84	5.71	5.68	7.72
7.43	7.36	8.5	6.06	6.03	8.20
7.51	7.58	8.04	6.48	6.45	8.79
7.23	7.87	9.20	6.85	6.81	9.29
7.59	7.35	10.27	7.19	7.15	9.76
7.14	7.62	10.45	7.62	7.58	10.33
7.49	7.38	11.43	7.46	7.42	12.18
7.50	7.67	10.69	7.53	7.49	11.31
7.04	7.11	11.95	7.44	7.40	12.37
7.53	7.34	13.21	7.29	7.25	14.54
7.41	7.67	12.45	7.25	7.21	15.06
7.09	7.29	13.58	7.11	7.07	16.68
7.88	7.45	16.20	6.95	6.91	18.56
7.51	7.23	13.95	7.18	7.14	15.81
7.41	7.66	15.29	6.68	6.64	21.74
7.22	7.72	14.75	6.95	6.91	18.54
7.12	7.30	14.31			

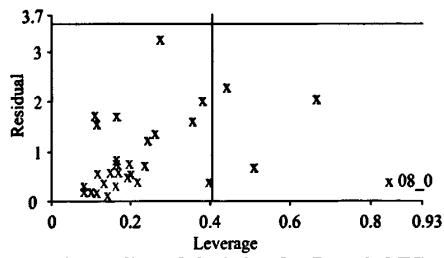


Fig. 2 Outliers of the haloxyfop-R-methyl EC

从图2中可以看到,08号样品光谱异常,剔除该样品后全交叉建模高盖含量预测值与化学值的相关关系见图3, R^2 为99.99%。

为了获得好的模型,比较了不同的建模参数,包括光谱范围的选择、平滑处理、归一化和基线校正。由于高盖在5 203~6 507 cm^{-1} 有C—H一倍频的强烈吸收,所以选择5 203~6 507 cm^{-1} 和全谱分别建模,表2为不同建模参数所得的因子数和 R^2 ,SEC,SEP。由表2可知,2.2.1(7)处理所

建模型的 SEC 和 SEP 值分别为 0.015 和 0.024，建模效果最好，可以准确测得高盖乳油中有效成分含量。

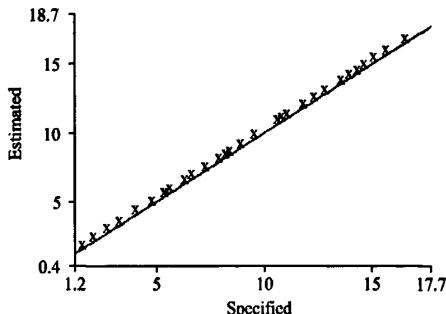


Fig. 3 NIR predictive vs specified value of the haloxyfop-R-methyl EC

2.2.2 分辨率的影响

将波数分辨率改为 4 cm^{-1} ，其他因素都相同进行建模，并与 2.2.1 节所建模型进行比较。由表 2 可看到，2.2.2(7)号模型的 SEC 和 SEP 值分别为 0.019 和 0.027。图 4 为分辨率 4 cm^{-1} 时，全交叉验证校正集高盖预测值与化学值相关关系图， R^2 为 100.00%，预测值与化学值之间也具有显著的线性相关性。比较 2.2.1(7)结果可知，分辨率 4 cm^{-1} 与分辨率 8 cm^{-1} 的光谱所建模型并无明显差别。

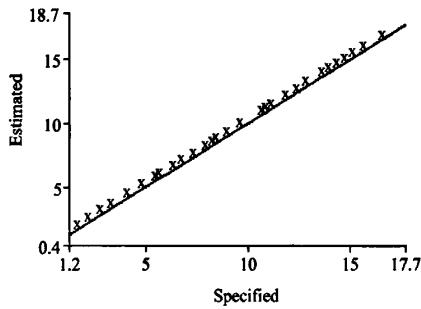


Fig. 4 NIR predictive and specified value of NIR full cross validation when resolution is 4 cm^{-1}

图 5 为仪器分辨率分别为 2 cm^{-1} 、 4 cm^{-1} 和 8 cm^{-1} 高盖乳油的光谱。计算仪器分辨率 2 cm^{-1} 时高盖的光谱最窄峰 4 073 cm^{-1} 峰的带宽为 24 cm^{-1} ，C—H 一倍频 6 014 cm^{-1} 峰的带宽为 87 cm^{-1} ，理论上定量分析要求仪器分辨率不低于光谱带宽的 $1/5$ ，即仪器分辨率不低于 4.8 和 17.4 cm^{-1} ，而建模时选全谱或 C—H 一倍频吸收范围，所以采用分辨率 4 和 8 cm^{-1} 均符合要求，即从理论上说明仪器分辨率 4 或 8 cm^{-1} 对建立高盖乳油模型无显著影响。

2.2.3 助剂的影响

近红外光谱法对农药制剂中有效成分的分析，不仅方便快速，而且特别适合于现场和在线分析，比如在市场上快速检测市售农药制剂的有效成分是否符合要求，这就要求 NIR 模型对助剂的含量差异不敏感，具有一定的稳定性。

对于市售的农药制剂可以采用在农药中加入原药或者溶剂来配制不同浓度的样品集来建立模型，这样助剂的浓度也

会有较大变化，而助剂是农药中的重要组成成分，因此验证其含量变化是否对模型有影响。校正集样品中助剂和高盖的浓度见表 1。

29 个样品的近红外光谱采用全交叉偏最小二乘法建模。图 6 是高盖定量模型的异常值检验图。从图 6 可知，28 号样品光谱异常，予以剔除。

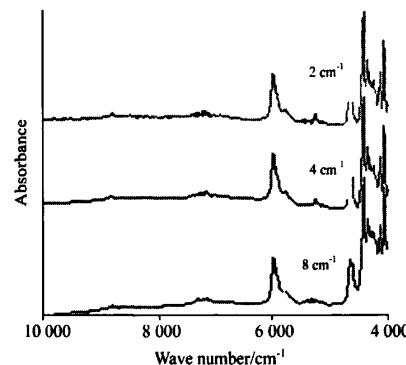


Fig. 5 NIR spectrum of haloxyfop-R-methyl (resolution: $2, 4, 8\text{ cm}^{-1}$, solvent CCl_4)

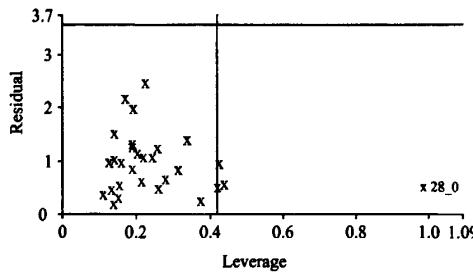


Fig. 6 Outliers of the haloxyfop-R-methyl EC

采用不同的预处理方法优化模型，从表 2 可见，2.2.3(7)号预处理所建模型的 SEC 和 SEP 值分别为 0.000 14 和 0.000 18。全交叉验证校正集高盖预测值与化学值相关关系图见图 7， R^2 为 100.00%。采用 2.2.3(7)预处理方法建立了高盖含量的定量分析模型，且助剂含量改变对模型的预测性能没有明显影响，说明采用在农药制剂中加入原药或者溶剂来配制不同浓度的校正集样品，虽然助剂浓度有较大变化，所建模型可以准确预测农药制剂有效成分的含量。

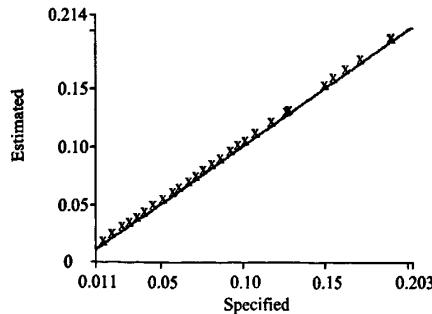


Fig. 7 NIR predictive and specified value of NIR full cross validation when the content of the additive agent changed

Table 2 Analytical features of PLS/NIR determination using different calibration models

No.	光谱范围/cm ⁻¹	平滑点数	标准化	基线校正	因子数	R ²	SEC	SEP
2.2.1(1)	4 000~10 000	9	SNV	None	7	0.999 95	0.036	0.050
2.2.1(2)		9	None	None	7	0.999 93	0.042	0.060
2.2.1(3)		5	None	First5	4	0.998 9	0.15	0.45
2.2.1(4)		5	SNV	First9	5	0.999 6	0.098	0.23
2.2.1(5)	5 203~6 507	9	SNV	None	7	0.999 98	0.019	0.030
2.2.1(6)		9	None	None	5	0.999 98	0.016	0.024
2.2.1(7)		*5	None	First5	5	0.999 99	0.015	0.024
2.2.1(8)		5	SNV	First9	5	0.999 91	0.045	0.050
2.2.2(1)	4 000~10 000	9	SNV	None	4	0.999 4	0.11	0.22
2.2.2(2)		9	None	None	7	0.999 95	0.036	0.059
2.2.2(3)		5	None	First5	3	0.997 9	0.21	0.69
2.2.2(4)		5	SNV	First9	3	0.997 4	0.24	0.58
2.2.2(5)	5 203~6 507	9	SNV	None	7	0.999 98	0.019	0.031
2.2.2(6)		9	None	None	4	0.999 6	0.086	0.102
2.2.2(7)		*5	None	First5	4	1.000 0	0.019	0.027
2.2.2(8)		5	SNV	First9	6	0.999 98	0.022	0.029
2.2.3(1)	4 000~10 000	9	SNV	None	5	1.000 0	0.000 28	0.000 37
2.2.3(2)		9	None	None	6	1.000 0	0.000 23	0.000 34
2.2.3(3)		5	None	First5	5	0.999 2	0.001 6	0.005 8
2.2.3(4)		5	SNV	First9	7	0.999 9	0.000 65	0.002 3
2.2.3(5)	5 203~6 507	9	SNV	None	7	1.000 0	0.000 19	0.000 29
2.2.3(6)		9	None	None	5	1.000 0	0.000 20	0.000 23
2.2.3(7)		*5	None	First5	5	1.000 0	0.000 14	0.000 18
2.2.3(8)		5	SNV	First9	7	1.000 0	0.000 15	0.000 251

对于市售农药制剂，有时同一种制剂，助剂含量也可能会有较大差别。1.3.2节中加二甲苯稀释10.3%乳油配制的19份样品，其中同一份样品助剂0201B和0203B的质量百分含量大致相同，为了验证同一样品2种助剂含量差别较大时，模型是否适用，另配制4份乳油样品，同一样品助剂0201B和0203B的质量百分含量差别较大，用原模型进行预测，结果见表3。结果表明，原模型对2种助剂含量差别较大的乳油，有效成分高盖的测定结果的最大相对误差为2.48%，可以满足实际生产的需要。

Table 3 NIR predictive value of the EC in which the concentrations of the two additive agents have remarkable differences

0201B /%	0203B /%	高盖化学值 /ρ(%)	高盖预测值 /ρ(%)	相对误差 /%
5.08	9.87	8.793	8.614	-2.03
10.19	5.05	8.555	8.619	0.75
2.83	11.46	8.838	8.730	-1.22
11.82	3.20	8.619	8.833	2.48

因此，按照2.2.3方法，即在农药制剂中加入原药或者

溶剂来配制不同浓度的校正集，所建立的有效成分高盖的定量分析模型，可以准确预测助剂含量差别较大的制剂样品中有效成分的含量，这对利用近红外光谱法进行农药制剂的现场分析具有实际意义。

3 结 论

采用近红外光谱技术结合偏最小二乘法对农药有效成分进行快速的检测方法进行了研究。结果表明，近红外光谱法测定高盖乳油有效成分含量时，样品的预测值和化学值之间均有很好的相关性，模型的R²均大于0.999 9和SEC均小于0.019且SEP均小于0.030；分辨率8和4 cm⁻¹时所建模型无明显差别，且助剂含量改变对模型的影响不显著。

目前分析农药制剂有效成分含量主要采用离线和非现场分析的方式，即人工采样后到实验室进行分析，对必须调整的参数往往不能及时实施，导致产品的返工报废，造成生产成本的提高。采用近红外光谱法分析商品农药制剂中有效成分的含量，不仅方便快速，而且特别适合于现场和在线分析，对生产企业的连续在线检测、监督部门进行农药质量控制和农产品安全方面具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] ZHU Li-ping, ZHU Tao, PAN Yu-xiang, et al(朱莉萍, 朱 涛, 潘玉香, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2008, 36(7): 999.
- [2] BO Hai-bo, BI Yang, CHEN Li-ren(薄海波, 毕 阳, 陈立仁). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2005, 33(5): 695.
- [3] DING Lan, XIE Meng-xia, LIU Yuan, et al(丁 岚, 谢孟峡, 刘 媛, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32(2): 139.
- [4] QI Ke-zong, SHI Zu-hao, PENG Kai-song, et al(祁克宗, 施祖灏, 彭开松, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2007, 35(11): 1601.
- [5] YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen(袁洪福, 陆婉珍). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 1998, (5): 6.
- [6] LIU Yan-de, CHEN Xing-miao, OUYANG Ai-guo(刘燕德, 陈兴苗, 欧阳爱国). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 2008, 27(4): 267.
- [7] Cozzolino D, Fassio A, Fernández E, et al. Animal Feed Science and Technology, 2006, 129: 329.
- [8] ZHANG Guang-jun, LI Li-na, LI Qing-bo, et al(张广军, 李丽娜, 李庆波, 等). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 2009, 28(2): 107.
- [9] LIANG Liang, LIU Zhi-xiao, PAN Shi-cheng, et al(梁 亮, 刘志霄, 潘世成, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2009, 29(7): 1772.
- [10] Shinzawa J, Jing J H, Ritthiruangdej P, et al. Journal of Chemometrics, 2006, 20: 436.
- [11] Gributs C E W, Burns D H. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2006, 83: 44.
- [12] Moros Javier, Armenta Sergio. Analytical Chimica Acta, 2005, 546: 124.
- [13] Josep F, Venture-Gavete, Sergio Armenta, et al. Talanta, 2006, 68: 1700.
- [14] HUANG Shi-xia, WANG Qing-ya, ZHANG Shou-dong(黄世霞, 王庆亚, 张守栋). Journal of Anhui Agri. Sci. (安徽农业科学), 2006, 34(9): 1913, 1916.

Study on Rapid Determination of Active Ingredient of Agrochemicals by Near-Infrared Spectroscopy

XIONG Yan-mei¹, DUAN Yun-qing², WANG Dong¹, DUAN Jia¹, MIN Shun-geng^{1*}

1. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China

2. College of Art and Science, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China

Abstract The main problem of disqualification of the agrochemicals is the insufficiency and abuse of its active ingredient, but lacking of the rapid and on the site analysis method. In the present thesis, the content of haloxyfop-R-methyl in the emulsifiable concentration was analyzed quantitatively by the FT-NIR spectroscopy combined with partial least square (PLS) method. The calibration models of haloxyfop-R-methyl were developed, the determination coefficients (R^2) of the calibration models were no less than 0.999 9, the SEC were less than 0.019, and the SEP were less than 0.030. Meanwhile, the factors affecting the calibration model were studied and the validation was done by the actual sample. The result indicated that the method of near-infrared spectroscopy can predict the content of the active ingredient in emulsifiable concentration accurately; while the resolution of the instrument and the content of addition agent will not affect the prediction precision of the calibration model remarkably. Therefore, it is a feasible, convenient and quick method to analyze the active ingredient in the commodity agrochemicals by near-infrared spectroscopy, which has an important significance in the on-line determination, analysis on site in the enterprise and the rapid quantitative analysis of agrichemicals in the department of quality monitoring.

Keywords Near-infrared spectroscopy; Agrochemicals; Partial least square; On-the site analysis; Haloxyfop-R-methyl

(Received Aug. 8, 2009; accepted Nov. 12, 2009)

* Corresponding author

近红外光谱技术快速测定农药有效成分的研究

作者: 熊艳梅, 段云青, 王冬, 段佳, 闵顺耕, XIONG Yan-mei, DUAN Yun-qing, WANG Dong, DUAN Jia, MIN Shun-geng

作者单位: 熊艳梅, 王冬, 段佳, 闵顺耕, XIONG Yan-mei, WANG Dong, DUAN Jia, MIN Shun-geng(中国农业大学理学院, 北京, 100193), 段云青, DUAN Yun-qing(山西农业大学文理学院, 山西, 太谷, 030801)

刊名: 光谱学与光谱分析 [ISTIC EI SCI PKU]

英文刊名: SPECTROSCOPY AND SPECTRAL ANALYSIS

年, 卷(期): 2010, 30(6)

被引用次数: 2次

参考文献(14条)

1. ZHU Li-ping;ZHU Tao;PAN Yu-xiang [查看详情](#) 2008(07)
2. 薄海波;毕阳;陈立仁 [查看详情](#) 2005(05)
3. 丁岚;谢孟峡;刘媛 [查看详情](#) 2004(02)
4. 邵克宗;施祖灏;彭开松 [查看详情](#) 2007(11)
5. 袁洪福;陆婉珍 [查看详情](#) 1998(05)
6. 刘燕德;陈兴苗;欧阳爱国 [查看详情](#) 2008(04)
7. Cozzolino D;Fassio A;Femandoz E [查看详情](#) 2006
8. ZHANG Guang-jun;LI Li-na;LI Qing-bo [查看详情](#) 2009(02)
9. LIANG Liang;LIU Zhi-xiao;PAN Shi-cheng [查看详情](#) 2009(07)
10. Shinzawa J;Jing J H;Ritthiruangdej P [查看详情](#) 2006
11. Gributs C E W;Bums D H [查看详情](#) 2006
12. Moros Javier;Armenta Sergio [查看详情](#) 2005
13. Josep F;Venture-Gavete;Sergio Armenta [查看详情](#) 2006
14. 黄世霞;王庆亚;张守栋 [查看详情](#) 2006(09)

本文读者也读过(5条)

1. 陈菁菁, 李永玉, 吴建虎, 彭彦昆, Chen Jingjing, Li Yongyu, Wu Jianhu, Peng Yankun 基于近红外光谱技术的微量有机磷农药的快速检测[期刊论文]-食品安全质量检测技术2009, 1(1)
2. 熊艳梅, 李春子, 王冬, 段佳, 段云青, 闵顺耕, XIONG Yan-mei, Li Chun-zi, WANG Dong, DUAN Jia, DUAN Yun-qing, MIN Shun-geng 近红外光谱法快速测定农药中溴氰菊酯含量[期刊论文]-农药学学报2010, 12(3)
3. 黎静, 薛龙, 刘木华, LI Jing, XUE Long, LIU Mu-hua 水果表面农药污染的可见/近红外光谱识别法[期刊论文]-光学与光电技术2010, 8(2)
4. 近红外光谱分析技术在蔬菜农药残留检测中的初步探索[期刊论文]-中国酿造2009(10)
5. 吴泽鑫, 李小昱, 王为, 展慧, 周竹, WU Ze-xin, Li Xiao-yu, WANG Wei, ZHANG Hui, ZHOU Zhu 基于近红外光谱的番茄农药残留无损检测方法研究[期刊论文]-湖北农业科学2010, 49(4)

引证文献(2条)

1. 王冬, 闵顺耕, 朱业伟, 曹金莉, 赵国民 法布里干涉近红外光谱仪测定烟草品质成分[期刊论文]-现代科学仪器2011(6)
2. 索少增, 刘翠玲, 李慧 近红外光谱技术检测农产品农药残留量的研究[期刊论文]-北京工商大学学报(自然科学版) 2010(6)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gpxygpfx201006011.aspx