

基于低场核磁共振技术的大米水分含量 及活度快速预测

Rapid prediction of ricewater content and activity based on low field nuclear magnetic resonance technique

吉琳琳 夏阿林

Ji Lin-lin XIA A-lin

(邵阳学院食品与化学工程学院, 湖南 邵阳 422000)

(School of Food and Chemical Engineering, Shaoyang University, Shaoyang, Hunan 422000, China)

摘要:以直接干燥法和水分活度仪测定的结果作为参考值,采用低场核磁共振仪对大米样品进行测量,获取样品的横向弛豫数据,结合化学计量学算法建立多元校正模型,实现对大米水分含量及活度的快速测定。采用偏最小二乘方法(PLS)和误差反向传播神经网络方法(BP-ANN)对 160 个校正集样品进行训练后,建立多元校正模型,并对 90 个预测集样本进行预测。结果显示,PLS 与 BP-ANN 2 种方法中预测集样品的水分含量预测值和参考值之间的相关系数分别为 0.937 6 和 0.955 5,预测均方根偏差分别为 0.005 8 和 0.004 6,水分活度预测值和参考值之间的相关系数分别为 0.983 0 和 0.993 4,预测均方根偏差分别为 0.009 2 和 0.006 2,表明 2 种方法能够快速而准确地对大米的水分含量及活度进行预测。

关键词:大米;低场核磁共振;水分含量;水分活度;化学计量学

Abstract: The water content and activity of rice samples were determined by direct drying method and water activity meter, respectively. The measured values are considered as reference values. Furthermore, rice samples were measured by LF-NMR, and the transverse relaxation data of the samples were generated. A multivariate calibration model was created by using chemometrics algorithm to rapidly determine the water content and activity of rice. PLS and BP-ANN methods were used to train 160 calibration set samples and establish the multivariate calibration models, respectively. 90 prediction set samples were predicted by the calibration models. The results

show the correlation coefficients between the predicted and reference values of the moisture content of the predicted set samples for the PLS and BP-ANN methods were 0.937 6 and 0.955 5, respectively, and the predicted root mean square deviations were 0.005 8 and 0.004 6, respectively. The correlation coefficients between the water activity prediction value and the reference value for the PLS and BP-ANN methods were 0.983 0 and 0.993 4, respectively, and the predicted root mean square deviations were 0.009 2 and 0.006 2, respectively. The results showed that both methods can quickly and accurately predict the moisture content and activity of rice.

Keywords: rice; low field nuclear magnetic resonance; water content; water activity; chemometrics

水分活度是一个反映产品稳定性和微生物安全的重要参数,主要用来反映物料平衡状态下的水分状态,可以更加准确地反映食品中自由水的含量。随着周围环境条件的不断变动,大米中的水分活度也会随之产生变化,活度值的大小对大米的质构与稳定性有直接的影响^[1-4]。因此探索一种快速而准确的同时检测大米水分含量及活度的方法,对控制大米口感、加工、储藏、运输、微生物的稳定性、保质期、营养价值等具有重要意义。

低场核磁共振技术作为一种应用于食品领域的新技术,具有无损、绿色以及快速等优点。该技术使用特定的脉冲序列 Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG),使样品中的氢质子发生共振后由非平衡状态恢复至平衡状态的过程称为弛豫过程,此过程中横向矢量方向恢复平衡所需要的时间常数称之为横向弛豫时间(T_2)。氢质子在食品中含量极高,能产生很强的核磁共振信号。氢质子的存在状态与弛豫时间往往具有较好的相关性,其所处的物理化学环境不同,会引起弛豫时间的变化,从而获取食品样品的大量内部信息。在不破坏样品本身的情况下结合化学计量学算法直观地显

基金项目:湖南省教育厅科学研究重点项目(编号:16A236);邵阳学院研究生科研创新项目(编号:CX2017SY011)

作者简介:吉琳琳,女,邵阳学院在读硕士研究生。

通信作者:夏阿林(1974—),男,邵阳学院高级工程师,博士。

E-mail: alinxia@126.com

收稿日期:2018-07-05

示它们的变化,从而达到对样品的定量定性分析^[5-7]。测定水分的传统方法大多为干燥法、蒸馏法、卡尔·费休法等^[8],这些方法虽都具备稳定性高、准确度高的特点,但大都存在过程繁琐、耗时费力等缺点,难以满足对大批量样品快速测定的要求。也有文献报道采用液质联用^[9]、近红外^[1-2,10]等现代分析仪器检测食物中的水分。与这些方法相比,由于低场核磁共振更能反映水的存在状态,因此采用低场核磁共振预测水分含量及活度更有优势。目前,采用低场核磁共振预测食品中的水分主要是结合一元校正方法^[11-12],该方法最大的缺陷就是对干扰成分信息特别敏感而产生较大误差。多元校正是化学计量学中最为活跃的重要分支,采用多通道分析测量,有效地减小了测量误差,能快速解决多变量校正问题,即待测组分不经分离或掩蔽便可对其进行同时测定。

本试验以大米为研究对象,采用多元校正方法^[13-16]提取低场核磁共振谱的有效信息并建立模型,实现对大米水分含量和活度的同时快速检测。旨在探索一种基于低场核磁共振仪的无损、快速、方便、高效的水分含量及活度同时预测的方法。可快速监测大米在加工和储藏过程中水分含量及活度变化,为控制微生物的稳定性、储存时间、保存品质以及食用安全性等提供理论与技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

试验大米全部从大型超市购买。随机选取 5 个品种大米,分批购买 50 次,共获得样品 250 个。每种大米购买 100 g,分别以小塑料袋装好并编号为 1~250。

1.2 仪器与设备

低场核磁共振台式仪:MQC-23 型,英国牛津公司(Oxford-instruments);

电子天平:ME104 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

电热鼓风干燥箱:GZX-9140 MBE 型,上海博迅实业有限公司;

水分活度测定仪:HD-3A 型,无锡市华科仪器仪表有限公司。

1.3 方法

1.3.1 低场核磁共振检测 采用电子天平称量 10 g 大米,移入 26 mm 的核磁共振样品管,再将样品管放置于测量池中,仪器磁体温度为 32 ℃。样品管放置 5 min 后,开始使用仪器测量,获得回波曲线数据。每个回波数据通过仪器自带的 WinDXP 软件运行反演算法获得横向弛豫时间反演谱(T_2 谱,默认输出为 128 个数据点)。每个大米样品重复测量 3 次,并对每次回波数据进行反演,3 次反演数据进行算术平均,平均值作为该样品最终的 T_2 谱数据。图 1 显示了全部 250 个样品 T_2 谱。仪器共振频率为 23.4 MHz(氢质子),脉冲序列采用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列。序列参数设置:SW(采样频率)1 000 kHz;P180(180°硬脉冲宽度)10.9 μ s;P90(90°硬脉冲宽度)5.45 μ s;NECH(回波个数)512;TAU(半回波时间)150 μ s;NS(累加次数)16 次。

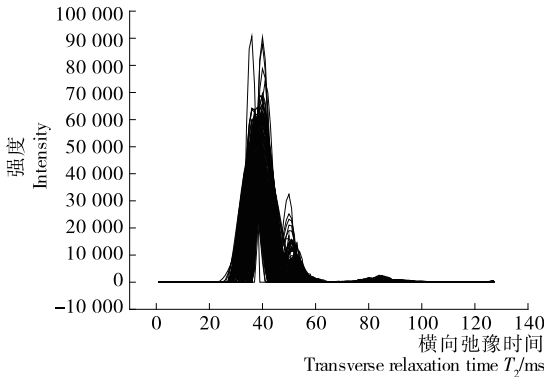


图 1 所有大米样品的横向弛豫时间反演曲线
Figure 1 Inversional curves of the transverse relaxation time for rice samples

1.3.2 偏最小二乘法(PLS) 偏最小二乘方法主要用来解决变量之间存在多重相关性的一种回归方法。该方法通过对样本进行训练学习,建立相应的预测模型,来达到预测目的。使用 PLS 建模之前,首先需要确定最优主成分数。本研究采用留一交互验证法^[17]来确定模型的最优主成分数,评价标准采用交互验证均方根误差(RMSECV),按式(1)计算:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{K_m} (P_i - C_i)^2}{K_m}} \quad (1)$$

式中:

K_m ——校正集样本数;

P_i ——第 i 个样本的预测值;

C_i ——第 i 个样本的参考值。

将最优主成分数确定后,运用 PLS 方法对大米校正集样本进行训练,分别建立水分含量及活度校正模型,并用之前没有参加训练的预测集样品进行测试检验。

1.3.3 误差反向传播人工神经网络(BP-ANN) 人工神经网络是通过模拟人脑神经元的学习、记忆、处理问题等功能,而建立起来的一种具有自适应、自组织和自学习特点的并行分布式处理系统计算机模型。神经网络可以通过学习获取相关知识并存储于各连接权重中,具有很强的容错和非线性映照能力^[18]。误差反传人工神经网络是在各种人工神经网络方法中应用最广的一种,一般包含 3 部分:输入层、隐含层和输出层。隐含层节点数的选择是一个十分复杂的问题,同样也是人工神经网络模型中一个非常重要的环节。到目前为止还没有找到一个理想的解析式来表示,通常根据前人的经验和自己通过多次试验来确定^[19]。本研究中人工神经网络结构采用单隐含层,通过试验,确定水分含量模型的最优隐含层节点数为 13,水分活度模型的最优隐含层节点数为 11。输入层节点数作为 T_2 谱数据点数(即 128 个)。以预测值(水分活度或含量)数(即 1)作为输出层的节点数。训练函数采用 Levenberg-Marquardt 算法^[18]。

采用双曲线正切函数($\tan sig$ 函数)作为输入层和隐含层以及和隐含层和输出层的转换函数,按式(2)计算正切函数。

$$\tan sig(x)=\frac{2}{1+e^{-2x}}-1。$$

(2)

采用误差平方和(SSE)作为 BP-ANN 训练收敛判别公式,按式(3)计算误差平方和。

$$SSE=\sum_{i=1}^m\sum_{j=1}^n(E_{ij}-O_{ij})^2,$$

(3)

式中:
 m ——校正集样本数;
 n ——输出节点数;
 E_{ij} ——输出期望值;
 O_{ij} ——校正预测输出值。

1.4 数据处理

回波曲线数据反演采用仪器自带的 WinDXP 数据分析软件处理。PCA、PLS 算法程序和 BP-ANN 算法主程序都在 MATLAB 软件平台上自编和运行。BP-ANN 算法的部分子程序从 MATLAB 工具箱中调用。作图软件采用 OriginLab 公司开发的 Origin 软件。

2 结果与分析

2.1 样品和参考值

将全部 250 个大米样品分为校正样品和预测样品两部分,校正样品采用随机法选取 160 个,预测样品为剩余的 90 个样品。每个样品通过仪器测量后,从测量池取出样品管,将样品移出,置入研钵,迅速研细至粒径大约 0.5 mm。称取 5~6 g (精确至 0.000 1 g)试样置入称量瓶中。水分参考值的测定按照 GB 5009.3—2016 中直接干燥法进行。表 1 为测得的大米样品水分含量。另外称取 1.000 g 试样快速放入玻璃皿中,置于密闭、恒温的水分活度仪测量舱内,此时水分活度仪测量舱内的传感器或数字化探头显示出的响应值(相应湿度对应的数值)即为样品的水分活度(A_w)。水分活度参考值的测定方法按照 GB 5009.238—2016 进行。表 2 为测得的大米样品水分活度值。通过国标法测定的水分含量及活度值作为化学计量学校正方法建模和预测评价时所需的参考值。

2.2 水分含量建模与预测

使用偏最小二乘方法测定大米样品的水分含量前,首先需要确定最佳主成分数。采用留一交互验证法获得 RMSECV 值与主成分数之间的关系曲线,如图 2 所示。

表 1 大米水分参考值

Table 1 Statistic of the reference value of rice water content						
样品	样品数	最大值	最小值	极差	平均值	标准偏差
校正集	160	0.132	0.068	0.064	0.105	0.015 9
预测集	90	0.132	0.068	0.064	0.103	0.016 2

表 2 大米水分活度参考值

Table 2 Statistic of the reference value of rice water activity						
样品	样品数	最大值	最小值	极差	平均值	标准偏差
校正集	160	0.579	0.392	0.187	0.522	0.056 3
预测集	90	0.574	0.392	0.182	0.512	0.064 3

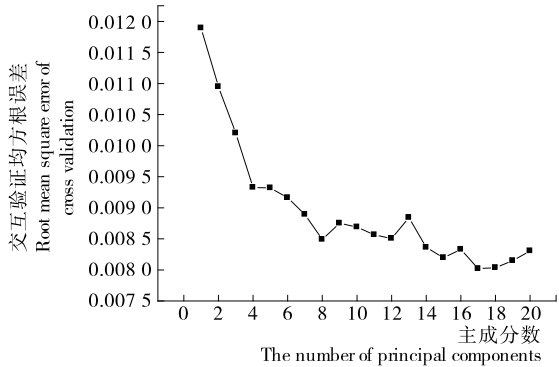
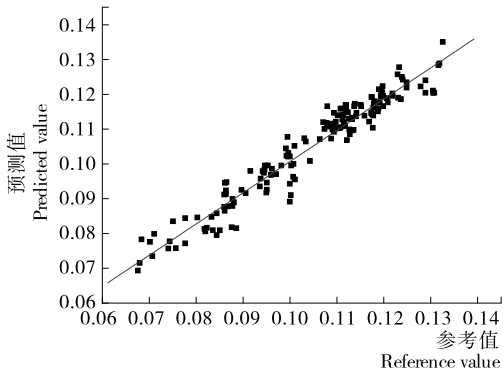


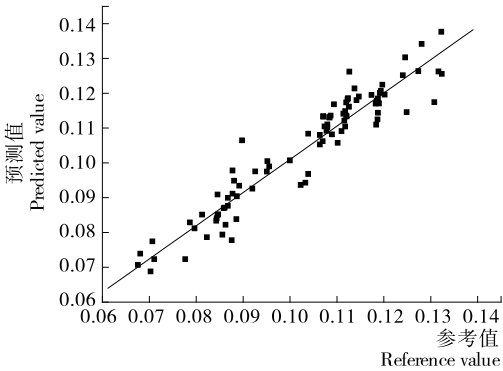
图 2 交互验证均方根误差与主成分数的关系

Figure 2 Correlation between RMSECV and the number of principal component

从图 2 中可见,当主成分数被选为 17 时,获得最小 RMSECV 值。因此最佳主成分数选为 17。主成分确定后,采用 PLS 方法对 160 个大米校正集样本进行建模,获得 PLS 校正模型。运用该校正模型预测 90 个预测集样本,对预测结果与参考值进行比较,验证模型性能。图 3(a)、(b)分别显示校正集样品预测值与参考值之间的相关曲线以及预测集样品预测值与参考值之间的相关曲线。从图 3 中可知,对于校正集与预测集样品,PLS 校正模型获得的水分含量预测值与国标法测得的参考值之间线性相关性较好。



(a) 校正集



(b) 预测集

图 3 校正集及预测集大米样品水分含量的参考值与 PLS 方法获得的预测值的关系

Figure 3 Correlation between reference and predicted values by PLS for rice water content of calibration set and prediction set samples

采用 BP-ANN 方法对 160 个大米校正集样本进行训练优化建模,获得 BP-ANN 校正模型。运用该校正模型预测 90 个预测集样本,得到的预测结果与相应水分含量的参考值进行统计比较,验证 BP-ANN 模型性能。图 4(a)、(b)分别显示校正集样品预测值与参考值之间的线性相关曲线以及预测集样品预测值与参考值之间的相关曲线。从图 4 中可知,对于校正集与预测集样品,BP-ANN 校正模型获得的水分含量预测值与国标法测得的参考值之间线性相关性较好。

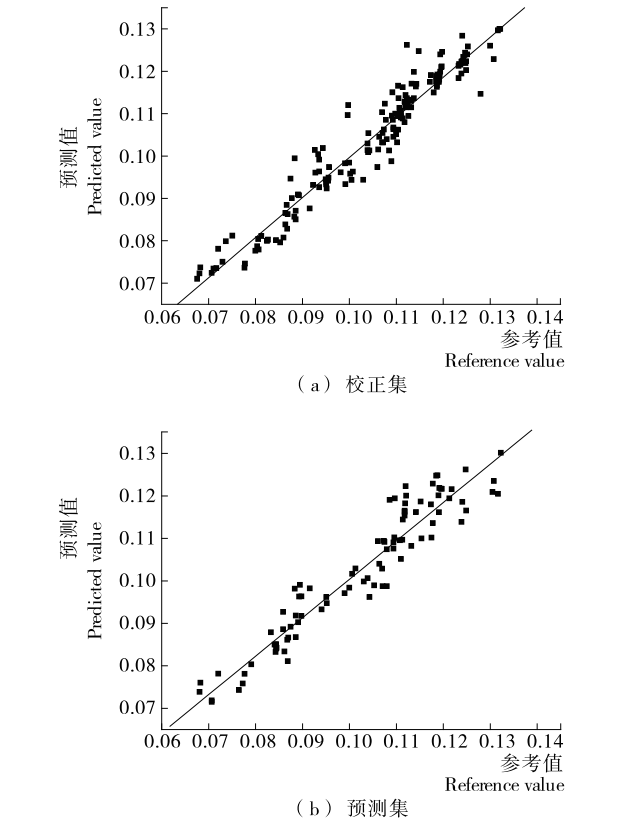


图 4 校正集及预测集大米样品水分含量的参考值与 BP-ANN 方法获得的预测值关系

Figure 4 Correlation between reference and predicted values by BP-ANN for rice water content of calibration set and prediction set samples

以上 2 种多元校正模型的预测统计结果见表 3。由表 3 可知,PLS 方法与 BP-ANN 方法相比,校正集均方根误差 (RMSEC) 值较小,校正集相关系数 (Rc) 较大。因此,对于校正集,PLS 方法的预测结果要稍微好一点。对于预测集,PLS 方法与 BP-ANN 方法相比,预测集均方根误差 (RMSEP) 值较大,预测集相关系数 (Rp) 值也较大,但都相差不多,反映两种方法性能相当。结果显示,2 种多元校正方

表 3 PLS 和 BP-ANN 预测大米水分的统计结果				
Table 3 Statistic of rice water water content for PLS and BP-ANN				
方法	RMSEC	Rc	RMSEP	Rp
PLS	0.003 7	0.967 9	0.005 1	0.953 2
BP-ANN	0.004 1	0.965 1	0.004 7	0.953 0

法都能比较好地快速测定大米中的水分。

2.3 活度建模与预测

图 5 显示所选主成分与 RMSECV 值之间的关系曲线。从图 5 中可见,当主成分数设为 5 时,获得最小的 RMSECV 值。因此最佳主成分数选为 5。

采用 PLS 方法对 160 个大米校正集样本建模,获得 PLS 水分活度校正模型。运用该校正模型预测 90 个预测集样本。通过比较预测结果与国标法测得的参考值,验证所建模型性能。图 6(a)、(b)分别显示校正集样品预测值与参考值之间的相关曲线以及预测集样品预测值与参考值之间的相

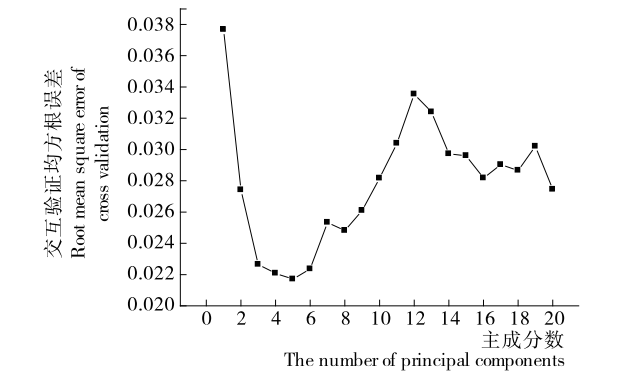


图 5 交互验证均方根误差与主成分数的关系

Figure 5 Correlation between RMSECV and the number of principal component

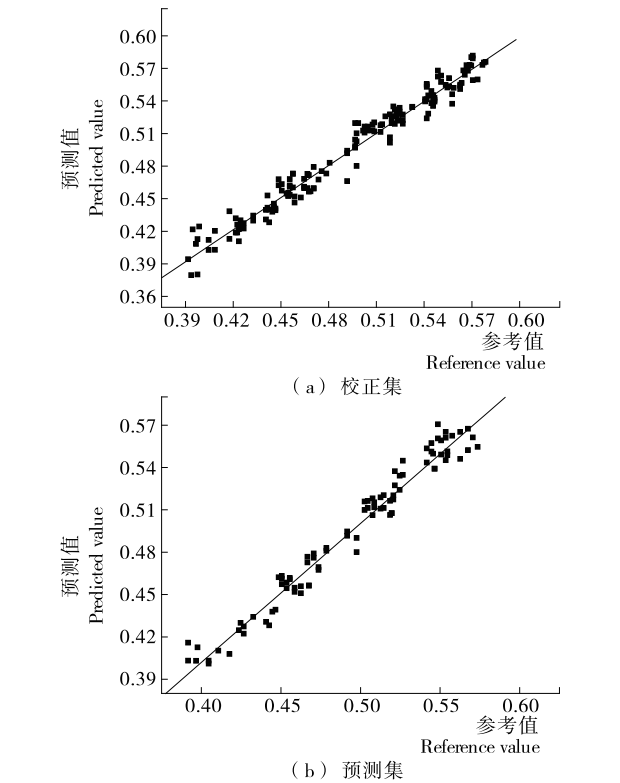


图 6 校正集及预测集大米样品水分活度的参考值与 PLS 方法获得的预测值关系

Figure 6 Correlation between reference and predicted values by PLS for rice water activity of calibration set and prediction set samples

关曲线。从图 6 中可知,对于校正集与预测集样品,PLS 校正模型获得的水分活度预测值与参考值之间线性相关性较好。

采用 BP-ANN 方法对 160 个大米校正集样本进行训练优化建模,获得 BP-ANN 水分活度的校正模型。运用该校正模型预测 90 个预测集样本。通过比较预测结果与参考值,验证 BP-ANN 模型性能。图 7(a)、(b) 分别显示校正集样品预测值与参考值之间的线性相关曲线以及预测集样品预测值与参考值之间的相关曲线。从图 7 中可知,对于校正集与预测集样品,BP-ANN 校正模型获得的水分活度预测值与国标法测得的参考值之间具有较好线性相关性。

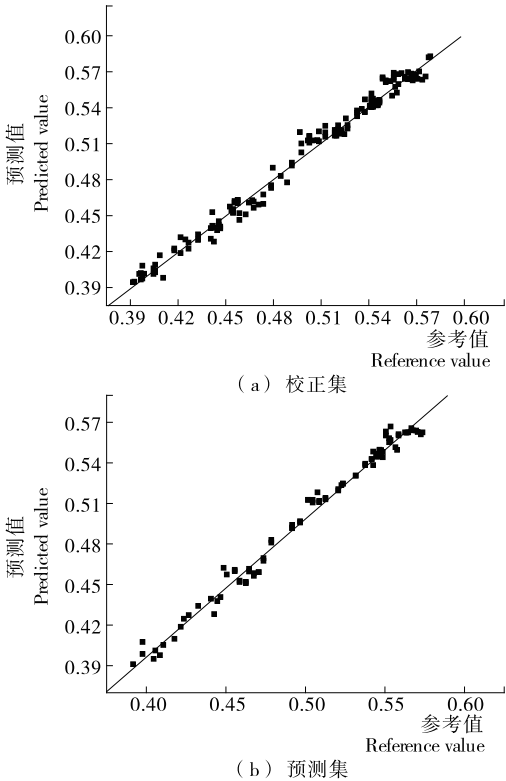


图 7 校正集及预测集大米样品水分活度的参考值与 BP-ANN 方法获得的预测值关系

Figure 7 Correlation between reference and predicted values by BP-ANN for rice water activity of calibration set and prediction set samples

多元校正模型的预测统计结果见表 4。由表 4 可知,PLS 方法与 BP-ANN 方法相比, RMSEC 值较大, Rc 较小。因此,对于校正集,BP-ANN 方法的预测结果要稍微好一些。对于预测集,PLS 方法的 RMSEP 值较大, Rp 值较小, 因此

表 4 PLS 和 BP-ANN 分析大米水分活度的统计结果

Table 4 Statistic of rice water activity for PLS and BP-ANN

方法	RMSEC	Rc	RMSEP	Rp
PLS	0.009 5	0.983 5	0.009 2	0.983 0
BP-ANN	0.006 4	0.993 4	0.006 1	0.993 5

BP-ANN 方法的预测结果也稍微好一些。结果显示,对大米中水分活度的快速测定,BP-ANN 方法性能优于 PLS 方法。不过 PLS 方法也能获得满意的结果。

3 结论

本研究采用 PLS 和 BP-ANN 2 种最有代表性的多元校正方法结合低场核磁共振对大米的水分含量及活度进行预测。与传统方法相比,该方法具有快速、无损、可同时预测多个指标等优点。与其它光谱方法相比,由于预测样品中的氢质子共振信号常与其存在状态和物理化学环境相关联,因此低场核磁共振预测水分含量及活度会更具有优势。试验结果也显示低场核磁共振结合多元校正方法对复杂的大米样品测定表现出较好的预测性能。然而本研究也存在一些需要解决的问题,如大米预测模型的代表性问题,样品均匀性问题等,这些都会成为决定测定结果的准确程度的因素之一。实际应用中,可通过扩大样品类型以及对样品进行多方位测量来提高模型的适用性从而扩大低场核磁共振在大米品质评价和控制中的应用。

参考文献

[1] ZHOU Xiang-ji, HINES P, BORER M W. Moisture determination in hygroscopic drug substances by near infrared spectroscopy[J]. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 1998, 17(2): 219-225.

[2] 朱逢乐, 何勇, 邵咏妮. 应用近红外高光谱成像预测三文鱼肉的水分含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(1): 113-117.

[3] 谢爱英, 张富新, 陈颖. 发酵香肠的 pH 值、水分含量与水分活度(Aw)的关系及其对制品贮藏性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2004(11): 143-146.

[4] DUNLOP M W, MCAULEY J, BLACKALL P J, et al. Water activity of poultry litter: Relationship to moisture content during a grow-out[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 172: 201-206.

[5] CHEN Long, TIAN Yao-qi, SUN Bing-hua, et al. Rapid, accurate, and simultaneous measurement of water and oil contents in the fried starchy system using low-field NMR[J]. Food Chemistry, 2017, 233: 525-529.

[6] 胡潇予, 蓝蔚青, 张楠楠, 等. 低场核磁共振技术在食品领域中的研究进展[J]. 食品工业科技, 2017, 38(6): 386-390, 396.

[7] 刘婷婷, 王涛, 杨翼, 等. 低场核磁共振技术快速检测小球藻油脂含量及其在高通量选育中的应用[J]. 生物工程学报, 2016, 32(3): 385-396.

[8] 胡晋, 李永平, 苏菊萍, 等. 种子水分测定的原理和方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2008: 78.

[9] 朱丽, 谭微, 彭祖茂, 等. 超高效液相色谱-线性离子阱/静电场轨道阱高分辨质谱快速测定大米中 15 种营养成分[J]. 色谱, 2017, 35(9): 949-956.

[10] 李路, 黄汉英, 赵思明, 等. 大米蛋白质、脂肪、总糖、水分近红外检测模型研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(7): 121-126.

[11] ZHANG Qiu-qin, LI Wei, LI Hao-kun, et al. Low-field nuclear magnetic resonance for online determination of water content during sausage fermentation[J]. Journal of Food Engineering 2017, 212: 291-297.

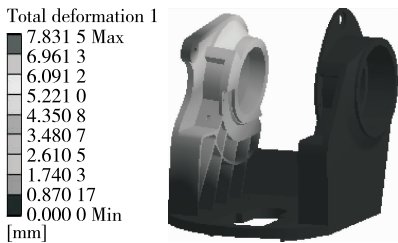


图 19 优化后模型的一阶振型图

Figure 19 The first modal shape of optimized model

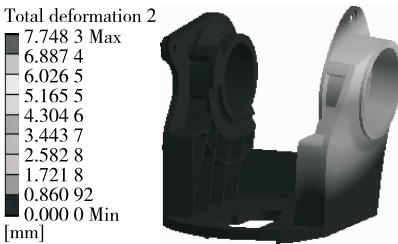


图 20 优化后模型的二阶振型图

Figure 20 The second modal shape of optimized model

在许用范围内的情况下,质量减轻了约 8.2%,实验验证了优化设计方法的有效性。腰部支架质量的减小有利于降低码垛机器人腰关节驱动元件的工作负荷,降低能耗和制造成本,提高机器人的动态性能和运动平稳性。本研究优化方法及其结果可为以后的腰部支架以及其他零部件的结构改进设计提供研究思路和理论依据。同时,由优化后模型的静力学分析结果可以看出,该零件的最大应力值仍远小于材料的许用应力值,因此下一步可以考虑基于结构的拓扑优化理论与方法,在保证最大位移不增大和第一、二阶固有频率不降低等条件下,进一步针对腰部支架零件开展结构优化研究。

参考文献

[1] 张良安,马寅东,单家正,等. 4 自由度含局部闭链式码垛机器人动力学优化设计[J]. 农业机械学报, 2013, 44(11): 336-341.
[2] 王启义. 中国机械设计大典: 第三卷[M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 2002: 1 421-1 422.
[3] ALBERS A, OTTNAD J. Integrated structural and controller optimization in dynamic mechatronic systems[J]. Journal of Mechanical Design, 2010, 132(4): 1-8.

(上接第 74 页)

[12] LEA L, IVANA Z, TATJANA D, et al. Characterization of cereal flours by fluorescence spectroscopy coupled with PARAFAC[J]. Food Chemistry, 2017, 229: 165-171.
[13] 陈亚斌,刘梅红,王松磊,等. 低场核磁技术结合化学计量学快速检测掺假牛奶[J]. 食品与机械, 2016, 32(7): 51-55.
[14] 夏阿林,夏霞明,吉琳琳,等. 低场核磁共振结合化学模式识别方法判别休闲豆干品[J]. 农业工程学报, 2018, 34(10): 282-288.
[15] BERTRAM H C. Field gradient CPMG applied on postmortem muscles[J]. Magnetic Resonance Imaging, 2004, 22(4): 557-563.

[4] ORAL S, IDER S K. Optimum design of high-speed flexible robotic arms with dynamic behavior constraints[J]. Computers & structures, 1997, 65(2): 255-259.
[5] SARAVANAN R, RAMABALAN S, GODWIN Raja Ebenezer N, et al. Evolutionary bi-criteria optimum design of robots based on task specifications[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2009, 41(3): 386-406.
[6] YOSHIMURA Masataka, MASUI Hiroshi. Integrated optimization of planning motion and structural design for increasing product performance of articulated robots[J]. JSME International Journal, Series C, 1995, 38(2): 326-333.
[7] 郭大宝,梅涛,骆敏舟,等. 老人服务机器人机械臂的动力学分析与轻量化设计研究[J]. 中国机械工程, 2012, 23(10): 1 146-1 150.
[8] WANG Yong, LI Kun, CUI Bao-ping. Lightweight design of plate shears bed based on topology optimization and test methods [J]. Key Engineering Materials, 2013, 568: 143-149.
[9] DING Xiao-hong, CHEN Ye-lin, LIU Wei. Optimal design approach for eco-efficient machine tool bed [J]. International Journal of Mechanics and Materials in Design, 2010, 6(4): 351-358.
[10] 赛宗胜,何一冉,王冠雄,等. 卧式加工中心立柱有限元分析及轻量化设计[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2013(2): 38-41, 46.
[11] 游玮,孔民秀. 重载工业机器人控制关键技术综述[J]. 机器人技术与应用, 2012(5): 13-19.
[12] 王启义. 中国机械设计大典: 第二卷[M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 2002: 452-844.
[13] 王喆,曾侠,刘松涛,等. 一种 2 自由度高速并联机械手的轨迹规划方法[J]. 天津大学学报: 自然科学与工程技术版, 2016(7): 687-694.
[14] 梅江平,臧家炜,乔正宇,等. 三自由度 Delta 并联机械手轨迹规划方法[J]. 机械工程学报, 2016, 52(19): 9-17.
[15] 李小霞,汪木兰,刘坤,等. 基于 5 次 B 样条的机械手关节空间平滑轨迹规划[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2012, 8(8): 39-42.
[16] DEB K, PRATAP A, AGARWAL S, et al. A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II[J]. IEEE Transactions on Evolutionary Computation, 2002, 6(2): 182-197.

[16] MOHAMMAD A, HADI P, HASSAN S, et al. A systematic study on the effect of noise and shift on multivariate figures of merit of second-order calibration algorithms [J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 952: 18-31.
[17] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 石油化工出版社, 1999: 148.
[18] HAGAN M T, MENHAJ M. Training multilayer networks with the Marquardt algorithm [J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 1994, 5(6): 989-993.
[19] GUTIERREZ-OSUNA R. Pattern analysis for machine olfaction: a review[J]. IEEE Sensors Journal, 2002, 2(3): 189-202.