



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105158189 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510539817. 0

(22) 申请日 2015. 08. 28

(71) 申请人 广西科技大学

地址 545006 广西壮族自治区柳州市东环大道 268 号

(72) 发明人 粟晖 李登红 刘柳 姚志湘
梁小妹

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务
所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51) Int. Cl.

G01N 21/33(2006. 01)

G01N 1/28(2006. 01)

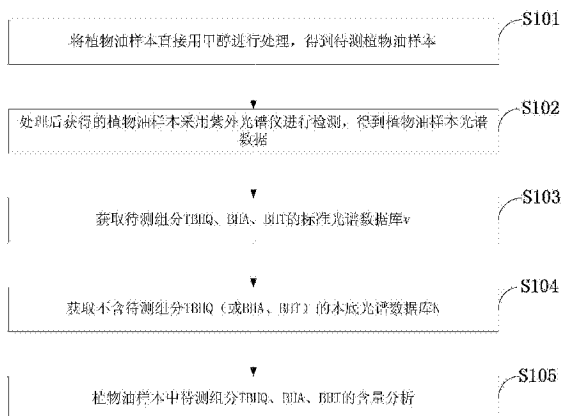
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,包括:将获得的植物油样本采用紫外光谱仪进行检测,得到植物油样本光谱数据 a;获取待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的标准光谱数据库 v;获取不含待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的本底光谱数据库 N。本发明只需一次性建模,即可同时分析植物油样本中 3 种抗氧化剂含量的方法,解决了现有技术中存在的操作复杂、分析成本高以及分析效率低的问题。本发明分析成本低,操作简单、分析效率高,非常适合于同类大批量样本的快速分析,易于推广和应用。



1. 一种基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,其特征在于,所述基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,包括以下步骤:

步骤一,采用紫外光谱仪检测植物油样本,得到植物油样本光谱数据 a ;

步骤二,获取待测组分叔丁基对苯二酚 (TBHQ)、叔丁基羟基茴香醚 (BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚 (BHT) 的标准光谱数据库 v ;

步骤三,获取不含待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的本底光谱数据库 N ,将植物油样本以及待测组分 TBHQ、BHA、BHT 分别经高效液相色谱仪分析,采集不同植物油样本以及待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的多波长紫外光谱数据,该光谱数据由波长、时间和光强度构成的数据矩阵;采集的植物油样本以及待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的多波长光谱数据,由光强数据格式转化为不同时间和多波长下的吸光度值;确定植物油样本中待测组分和背景分离的液相色谱条件,通过比较植物油样本的液相色谱图和待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的液相色谱图,从植物油样本的色谱数据中扣除与待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 标准物质具有相同保留时间的光谱数据后,将剩余数据存为本底光谱数据,然后合并其他样本的本底光谱数据构成数据库 Q ;将所得的数据库 Q 应用主成分数和奇异值分解的方式进行降维,得到数据库量较小的本底光谱数据库 N 。

2. 如权利要求 1 所述的基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,其特征在于,所述步骤一中的植物油样本用甲醇进行处理,得到待测植物油样本。

3. 如权利要求 1 所述的基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,其特征在于,进一步包括称取 3.00g 不同植物油样本于 10mL 具塞离心管中,加入 8mL 甲醇分 3 次进行萃取样品,并用涡旋振荡器振荡 1min,静置分层后,吸取上层溶液合并到具塞离心管,在转速 5000r/min 下冷冻离心 5min,最后转移到 10mL 容量瓶中,用甲醇定容、摇匀,得到待测植物油样本。依据吸光度的线性范围,用多波长紫外可见光纤光谱仪进行检测,得到植物油样本光谱数据 a 。

4. 如权利要求 1 所述的基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,其特征在于,所述获取待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的标准光谱数据库 v 具体方法包括:依据吸光度的范围,分别配制浓度为 $5 \mu\text{g/mL} \sim 50 \mu\text{g/mL}$ 的 TBHQ、BHA 标准溶液,以及 $20 \mu\text{g/mL} \sim 100 \mu\text{g/mL}$ 的 BHT 标准溶液,然后采集各个浓度的多波长紫外光谱,分别记录系列溶液的浓度和 190 ~ 400nm 波长范围光谱,将不同浓度的待测组分的多波长光谱数据记入标准数据库,选择 220 ~ 360nm 波长范围光谱数据,经多变量最小二乘回归分别得到待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的标准光谱数据库 v 。

5. 如权利要求 1 所述的基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,其特征在于,所述确定数据库 Q 的主成分数,通过在数据库 Q 中添加一定强度的非线性因素的干扰,以二阶差分序列的折点判断独立变量数,得到数据库 Q 的主成分数 q 。

6. 如权利要求 1 所述的基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,其特征在于,所述数据库 Q 的降维应用奇异值分解函数 $[U, S, V] = \text{svd}(Q)$ 对 $Q(m \times n)$ 进行降维,得到 m 阶正交矩阵 U 、 n 阶正交矩阵 V 和奇异值矩阵 S ,取正交矩阵 U 的前 q 列,作为降维后的本底光谱数据库 N 。

7. 如权利要求 1 所述的基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,其特征在于,所述获取不含待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的本底光谱数据库 N 之后需要对植物油样

本中待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的含量分析；

将获得的植物油样本光谱数据 a、标准光谱数据库 v、本底光谱数据库 N 导入 Matlab 软件计算平台,应用向量-子空间夹角判据计算植物油样本中待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的含量。

8. 如权利要求 7 所述的基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,其特征在于,进一步包括:

步骤一,打开 Matlab 软件计算平台,将向量-子空间算法方法文件进行设置,即根据计算精度设定扣减步长 Δ ;

步骤二,在回归曲线方程 $y_i = a_i x + b_i$ 中带入较大的 x_1 值,得到 v_1 ;其中 i 为某一吸收波长, y_i 为对应 i 波长下待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的吸光度值, x 是待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的含量, v_1 表示所有 y_i 值组成的矩阵;

步骤三,从植物油样本光谱数据 a 中不断扣除 v_1/Δ ,扣除后的变量记为 da;

步骤四,将本底光谱数据库 N 和扣除待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的植物油样本 da 合并后记为 M 并与待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的标准数据库 v_1 比较夹角,当植物油样本中待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 被完全扣除时会出现最大夹角值,通过算式 $y_1 = x_1 \times \text{扣减步数} / \Delta$,估算植物油样本中的含量 y_1 ;若 x_1 和 y_1 相差较大,带入一个与植物油样本实际含量相接近的 x_2 重新计算;当夹角值随着扣减步数的增大而一直减小,则植物油样本中不含待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT);

步骤五,记录最大值 θ_{\max} 出现时对应的扣减步数,通过计算式 $y = x \times \text{扣减步数} / \Delta$,得到植物油样本中待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的含量。

9. 如权利要求 1 所述的基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,其特征在于,所述待测组分至少为 TBHQ、BHA、BHT 中的一种。

基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法

技术领域

[0001] 本发明属于抗氧化剂含量分析技术领域,尤其涉及一种基于空间夹角判据分析植物油中叔丁基对苯二酚(TBHQ)、叔丁基羟基茴香醚(BHA)和2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)含量的方法。

背景技术

[0002] 食用植物油因富含不饱和脂肪酸,自身很容易发生氧化而变质,影响油脂的颜色和口感,这种现象尤其在调和油中更为明显,所以本发明选取植物油中的调和油作为研究对象。为了防止植物油过早被氧化,常向其中加入叔丁基对苯二酚(TBHQ)、叔丁基羟基茴香醚(BHA)和2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)三种常用抗氧化剂,如果植物油中的添加量超过国家规定的0.2g/kg就会对人体的健康造成一定的影响。目前油脂中抗氧化剂的检测采用高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱法(GC)、电化学分析法以及其他联用技术等方法进行定量测定。高效液相色谱法是目前抗氧化剂测定中使用最多、最广泛的方法,因其分离效率高,选择性好,灵敏度高,应用广泛;气相色谱法也是抗氧化剂检测的重要方法之一,气相色谱灵敏好,精密度高,检出限低,结果准确。

[0003] 但是采用色谱分析方法存在操作复杂、分析成本高以及分析效率低的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,旨在解决采用色谱分析方法存在操作复杂、分析成本高以及分析效率低的问题。本发明只需对待测样本用甲醇进行处理,即可用常规紫外光谱仪进行检测,所用仪器简单、操作简便、试剂消耗量小、分析时间短且只需一次性建模,便可同时分析样本中3种抗氧化剂的含量,所以分析效率得到提高。

[0005] 本发明是这样实现的,一种基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,所述基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法包括以下步骤:

[0006] 步骤一,获得的植物油样本采用紫外光谱仪进行检测,得到植物油样本光谱数据a;

[0007] 步骤二,获取待测组分叔丁基对苯二酚(TBHQ)、叔丁基羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)的标准光谱数据库v;

[0008] 步骤三,获取不含待测组分TBHQ(或BHA、BHT)的本底光谱数据库N,将植物油样本以及待测组分TBHQ、BHA、BHT分别经高效液相色谱仪分析,采集不同植物油样本以及待测组分TBHQ、BHA、BHT的多波长紫外光谱数据,该光谱数据由波长、时间和光强度构成的数据矩阵;采集的植物油样本以及待测组分TBHQ、BHA、BHT的多波长光谱数据,由光强数据格式转化为不同时间和多波长下的吸光度值;确定植物油样本中待测组分和背景分离的液相色谱条件,通过比较植物油样本的液相色谱图和待测组分TBHQ、BHA、BHT的液相色谱图,从植物油样本的色谱数据中扣除与待测组分TBHQ(或BHA、BHT)标准物质具有相同保留时间

的光谱数据后,将剩余数据存为本底光谱数据,然后合并其他样本的本底光谱数据构成数据库 Q;将所得的数据库 Q 应用主成分数和奇异值分解的方式进行降维,得到数据库量较小的本底光谱数据库 N。

[0009] 进一步,所述步骤一中的植物油样本用甲醇进行处理,得到待测植物油样本。

[0010] 进一步,进一步包括称取 3.00g 不同植物油样本于 10mL 具塞离心管中,加入 8mL 甲醇分 3 次进行萃取样品,并用涡旋振荡器振荡 1min,静置分层后,吸取上层溶液合并到具塞离心管,在转速 5000r/min 下冷冻离心 5min,最后转移到 10mL 容量瓶中,用甲醇定容、摇匀,得到待测植物油样本。依据吸光度的线性范围,用多波长紫外可见光纤光谱仪进行检测,得到植物油样本光谱数据 a。

[0011] 进一步,所述获取待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的标准光谱数据库 v 具体方法包括:依据吸光度的范围,分别配制浓度为 $5 \mu\text{g/mL} \sim 50 \mu\text{g/mL}$ 的 TBHQ、BHA 标准溶液,以及 $20 \mu\text{g/mL} \sim 100 \mu\text{g/mL}$ 的 BHT 标准溶液,然后采集各个浓度的多波长紫外光谱,分别记录系列溶液的浓度和 190 ~ 400nm 波长范围光谱,将不同浓度的待测组分的多波长光谱数据记入标准数据库,选择 220 ~ 360nm 波长范围光谱数据,经多变量最小二乘回归分别得到待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的标准光谱数据库 v。

[0012] 进一步,所述确定数据库 Q 的主成分数通过在数据库 Q 中添加一定强度的非线性因素的干扰,以二阶差分序列的折点判断独立变量数,得到数据库 Q 的主成分数 q。

[0013] 进一步,所述数据库 Q 的降维应用奇异值分解函数 $[U, S, V] = \text{svd}(Q)$ 对 $Q(m \times n)$ 进行降维,得到 m 阶正交矩阵 U、n 阶正交矩阵 V 和奇异值矩阵 S,取正交矩阵 U 的前 q 列,作为降维后的本底光谱数据库 N。

[0014] 进一步,所述获取不含待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT)的本底光谱数据库 N 之后需要对植物油样本中待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的含量分析;

[0015] 将获得的植物油样本光谱数据 a、标准光谱数据库 v、本底光谱数据库 N 导入 Matlab 软件计算平台,应用向量-子空间夹角判据计算植物油样本中待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的含量。

[0016] 进一步,进一步包括:

[0017] 步骤一,打开 Matlab 软件计算平台,将向量-子空间算法方法文件进行设置,即根据计算精度设定扣减步长 Δ ;

[0018] 步骤二,在回归曲线方程 $y_i = a_1 x + b_1$ 中带入较大的 x_1 值,得到 v_1 ;其中 i 为某一吸收波长, y_i 为对应 i 波长下待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的吸光度值,x 是待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的含量, v_1 表示所有 y_i 值组成的矩阵;

[0019] 步骤三,从植物油样本光谱数据 a 中不断扣除 v_1/Δ ,扣除后的变量记为 da;

[0020] 步骤四,将本底光谱数据库 N 和扣除待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的植物油样本 da 合并后记为 M 并与待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的标准数据库 v_1 比较夹角,当植物油样本中待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 被完全扣除时会出现最大夹角值,通过算式 $y_1 = x_1 \times \text{扣减步数} / \Delta$,估算植物油样本中的含量 y_1 ;若 x_1 和 y_1 相差较大,带入一个与植物油样本实际含量相接近的 x_2 重新计算;当夹角值随着扣减步数的增大而一直减小,则植物油样本中不含待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT);

[0021] 步骤五,记录最大值 θ_{\max} 出现时对应的扣减步数,通过计算式 $y = x \times \text{扣减步数} /$

Δ , 得到植物油样本中待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT) 的含量。

[0022] 所述待测组分至少为 TBHQ、BHA、BHT 中的一种。

[0023] 本发明提供了一种基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,与现有技术相比具有以下优势:

[0024] (1) 本发明提供的基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,分析成本低。本发明是基于本底光谱数据库、待测组分光谱数据库和待测样本光谱数据间矩阵向量角标准,通过逐步扣减方式实现待测样本的定量分析,检测时可以采用最常见的一阶紫外光谱仪输出数据,因此,本发明所用仪器简单,而且试剂消耗量小,从而降低了分析成本。

[0025] (2) 操作简单、分析效率高。本发明对植物油样本只需用少量的甲醇进行前处理即可采用多波长紫外可见光纤光谱仪直接进行检测,不需要分离样本中的各个组分,仪器操作简单,且定量计算时间短,每个样本只需 5min,便可得出待测组分含量,从而提高分析效率,非常适合于同类大批量样本的快速分析,易于推广和应用。

附图说明

[0026] 图 1 是本发明实施例提供的基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法流程图;

[0027] 图 2 是本发明实施例提供的经过数据转换后的植物油样本三维图;

[0028] 图 3 是本发明实施例提供的混合标准溶液在 280nm 处的高效液相色谱图;

[0029] 图 4 是本发明实施例提供的植物油样本在 280nm 处的高效液相色谱图;

[0030] 图 5 是本发明实施例提供的子空间夹角值与扣减步数的关系图。

具体实施方式

[0031] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0032] 下面结合附图对本发明的应用原理作进一步描述。

[0033] 如图 1 所示,本发明实施例的基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法包括以下步骤:

[0034] S101:将植物油样本直接用甲醇进行处理,得到待测植物油样本;

[0035] S102:处理后获得的植物油样本采用紫外光谱仪进行检测,得到植物油样本光谱数据 a;

[0036] S103:获取待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的标准光谱数据库 v;

[0037] S104:获取不含待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT)的本底光谱数据库 N;

[0038] S105:植物油样本中待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的含量分析。

[0039] 本发明所采用的技术方案是,一种基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法,包括以下具体步骤:

[0040] A. 植物油样本的处理:

[0041] 称取 3.00g 不同植物油样本于 10mL 具塞离心管中,加入 8mL 甲醇分 3 次 (3, 3, 2) 萃取样品,每次萃取于涡旋振荡器振荡 1min,静置分层后,吸取上层溶液合并到 10mL 具塞

离心管,在转速 5000r/min 下冷冻离心 5min,最后转移到 10mL 容量瓶中,用甲醇定容、摇匀,得到植物油样本。

[0042] B. 获取植物油样本光谱数据 a:

[0043] 将步骤 A 处理后获得的植物油样本依据吸光度的线性范围,用甲醇进行稀释,然后用多波长紫外可见光纤光谱仪进行检测,得到植物油样本光谱数据 a。

[0044] C. 获取待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的标准光谱数据库 v:

[0045] 依据吸光度的范围,分别配制一系列浓度为 $5 \mu\text{g/mL} \sim 50 \mu\text{g/mL}$ 的 TBHQ、BHA 标准溶液,以及 $20 \mu\text{g/mL} \sim 100 \mu\text{g/mL}$ 的 BHT 标准溶液,然后采集各个浓度的多波长紫外光谱,分别记录系列溶液的浓度和 190 ~ 400nm 波长范围光谱,将不同浓度的待测组分的多波长光谱数据记入标准数据库,选择 220 ~ 360nm 波长范围光谱数据,经多变量最小二乘回归得到待测组分的标准光谱数据库 v。

[0046] D. 获取不含待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT)的本底光谱数据库 N:

[0047] D1. 获取植物油样本光谱数据:

[0048] 将步骤 A 获得的植物油样本经高效液相色谱分析,采集多个植物油样本的多波长光谱数据;

[0049] D2. 获取待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的光谱数据:

[0050] 配制 $200 \mu\text{g/mL}$ 的 TBHQ、BHA、BHT 混合甲醇溶液,用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后用于高效液相色谱分析,获取待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的光谱数据。

[0051] 步骤 D1、D2 中高效液相色谱条件为:

[0052] 色谱柱: C_{18} 色谱柱 ($4.6\text{mm} \times 250\text{mm}, 5 \mu\text{m}$); 流速: 1mL/min ; 进样量 $20 \mu\text{L}$; 紫外检测波长: $280\text{nm}, 290\text{nm}$; 柱温 30°C ; 等度洗脱: $(0 \sim 20)\text{min}$; 流动相甲醇: 1% 乙酸溶液 = $83 : 17(\text{V/V})$

[0053] D3. 数据格式转化:

[0054] 将步骤 D1 和 D2 所采集的植物油样本的多波长光谱数据和待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的多波长光谱数据由光强数据格式转化成不同时间和多波长下的吸光度值,转化后的数据的每一行代表一个波长下的色谱数据,每一列代表一个时刻下洗脱出来物质的光谱数据(如图 2); D1 步骤中的植物油样本的光谱数据经数据转化后得到植物油样本的光谱数据; D2 步骤中的待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的光谱数据经数据转化后得到待测组分 TBHQ、BHA、BHT 标准物质的光谱数据;

[0055] D4. 获取不含待测组分 TBHQ(或 BHA、BHT)的数据库 Q:

[0056] 确定植物油样本中待测组分和背景分离的液相色谱条件。图 3 是混合标准溶液的液相色谱图,经分析可知 A、B、C 分别为 TBHQ、BHA 和 BHT 对应的色谱峰。图 4 是植物油样本的液相色谱图,由图 3 对比可知,图 4 中 A 为 TBHQ 色谱峰,其他的色谱峰作为背景,即本底。从植物油样本的色谱数据中扣除与 TBHQ(或 BHA、BHT)标准物质出峰时间相同的光谱数据后存为本底光谱数据,然后合并其他植物油样本的本底光谱数据,记为数据库 Q。

[0057] D4.1 数据库 Q 的降维:

[0058] 因步骤 D4 获得的数据库 Q 数据量较大,会导致计算量较大且时间较长。

[0059] 将步骤 D4 获得的数据库 Q 应用主成分数和奇异值分解的方式进行降维,得到数据量较小的本底数据库 N。

[0060] D4. 1. 1 确定数据库 Q 的主成分数 q 方法：

[0061] 通过在数据库 Q 中添加一定强度的非线性因素的干扰，以二阶差分序列的折点判断独立变量数，得到数据库 Q 的主成分数 q。

[0062] D4. 1. 2 数据库 Q 降维的方法如下：

[0063] 应用奇异值分解函数 $[U, S, V] = \text{svd}(Q)$ 对 $Q(m \times n)$ 分解降维，分解后得到 m 阶正交矩阵 U、n 阶正交矩阵 V 和奇异值矩阵 S，取正交矩阵 U 的前 q 列，作为降维后的本底光谱数据库 N。

[0064] E. 植物油样本中待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的含量分析：

[0065] 将植物油样本光谱数据 a、标准光谱数据库 v、本底光谱数据库 N 导入 Matlab 软件计算平台，应用向量-子空间夹角判据计算植物油样本中待测组分 TBHQ、BHA、BHT 的含量，包括以下具体步骤：

[0066] (1) 打开 Matlab 软件计算平台，将向量-子空间算法方法文件进行设置，即根据计算精度设定扣减步长 Δ （本实施例设为 1000）；

[0067] (2) 在回归曲线方程 $y_i = a_i x + b_i$ 中带入较大的 x_1 值，得到 v_1 ；其中 i 为某一吸收波长， y_i 为对应 i 波长下 TBHQ（或 BHA、BHT）的吸光度值，x 是待测组分 TBHQ（或 BHA、BHT）的含量。 v_1 表示所有 y_i 值组成的矩阵；

[0068] (3) 从植物油样本光谱数据 a 中不断扣除 $v_1/1000$ ，扣除后的变量记为 da；

[0069] (4) 将本底光谱数据库 N 和扣除待测组分 TBHQ（或 BHA、BHT）的植物油样本 da 合并后记为 M 并与待测组分 TBHQ（或 BHA、BHT）的标准数据库 v_1 比较夹角，当植物油样本中待测组分 TBHQ（或 BHA、BHT）被完全扣除时会出现最大夹角值，这时通过算式 $y_1 = x_1 \times$ 扣减步数 / 1000，估算植物油样本中的含量 y_1 。若 x_1 和 y_1 相差较大，这时带入一个与植物油样本实际含量相接近的 x_2 重新计算。当夹角值随着扣减步数的增大而一直减小，则植物油样本中不含待测组分 TBHQ（或 BHA、BHT）；

[0070] (5) 记录最大值 θ_{\max} 出现时对应的扣减步数（如图 5，图 5 是子空间夹角值与扣减步数的曲线图，从图中可以看出出现最大夹角值时的扣减步数是 990 步），通过计算式 $y = x \times$ 扣减步数 / 1000，得到植物油样本中待测组分 TBHQ（或 BHA、BHT）的含量。

[0071] 为了验证本发明测定结果的准确性和可靠性，选择了五种市售的调和油样本，通过高效液相色谱仪-紫外光纤光谱仪联用建立本底数据库后，用本发明之基于空间夹角判据分析植物油中抗氧化剂含量的方法分析调和油样本中抗氧化剂的含量，并和高效液相色谱仪的检测结果比较（如表 1）。

[0072] 表 1. 不同植物油样本中 TBHQ 的含量及误差分析

[0073]

样本	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
高效液相色谱法测定 ($\mu\text{g/mL}$)	26.34	23.28	26.91	24.21	25.41
向量-子空间夹角判据算法分析 ($\mu\text{g/mL}$)	25.98	23.04	26.55	24.0	25.65
相对误差 (%)	1.37	1.03	1.34	0.87	0.94

[0074] 由表 1 可知，1[#]~5[#]均检出含 TBHQ；且经过计算可知 1[#]~5[#]均不含 BHA 和 BHT，

分析结果与植物油样本配料表的说明一致,且采用向量-子空间夹角判据计算与高效液相法测定结果相近,相对误差小于2%。说明采用向量-子空间夹角判据计算的结果准确、可靠。

[0075] 本发明还做了加标回收实验,如表2:

[0076] 表2. 回收率实验

[0077]

样品	本底值 ($\mu\text{g/mL}$)	添加待测 组分	添加量 ($\mu\text{g/mL}$)	测得值 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)
1 [#]	26.34	TBHQ	10	37.20	102.30
			30	55.20	98.00
	0	BHA	40	70.20	105.81
			10	10.86	108.60
			20	20.13	100.65
			40	39.84	99.60
3 [#]	26.91	TBHQ	30	54.90	97.40
			40	69.90	104.46
			10	9.72	97.20
	0	BHA	20	19.53	97.65
			40	97.65	99.75
			30	28.56	95.00
0	BHT	50	51.30	102.60	
		80	83.10	103.87	

[0079] 从表2可以看出,采用向量-子空间夹角判据计算出的TBHQ、BHA和BHT的含量与添加量接近,回收率为95%~108.60%,适用于市售调和油中三种抗氧化剂的同时快速检测。

[0080] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

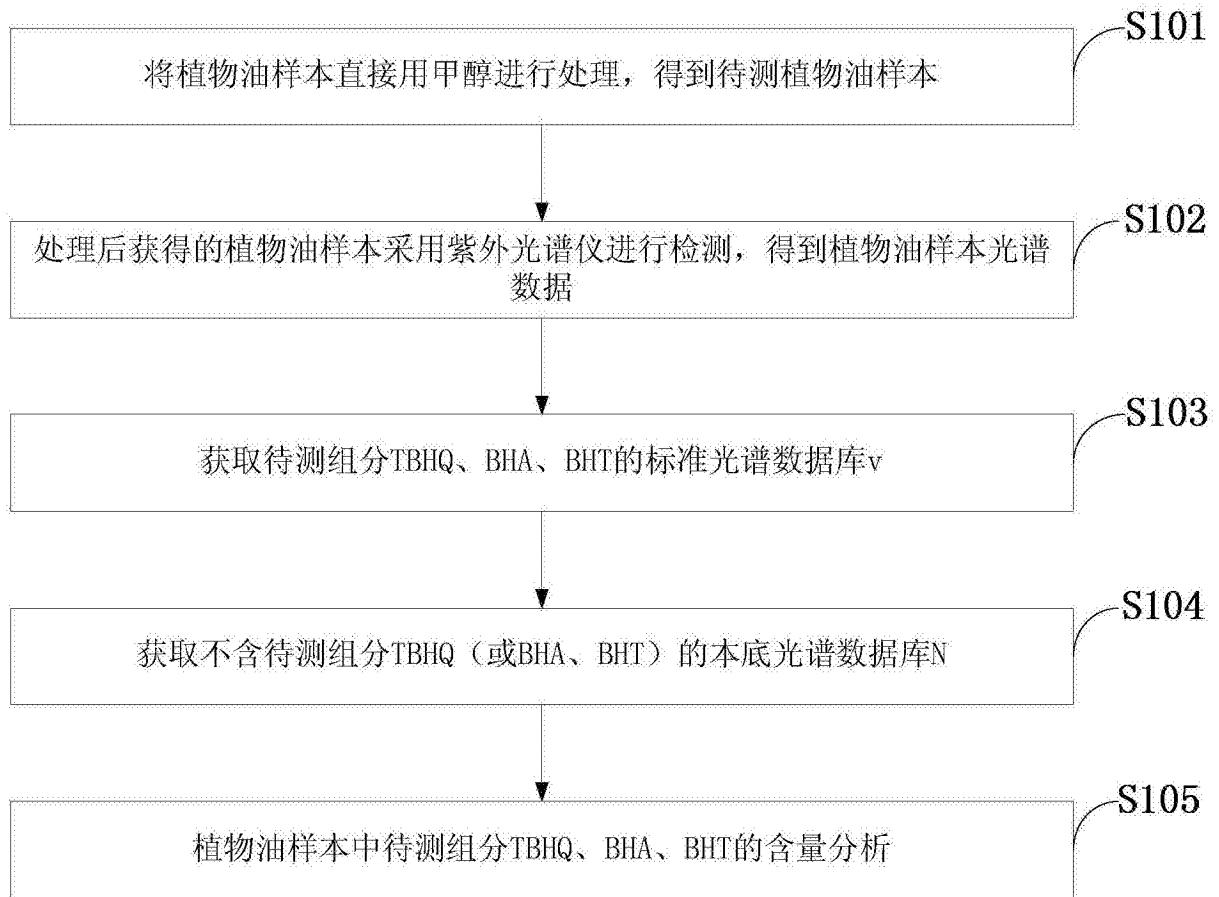


图 1

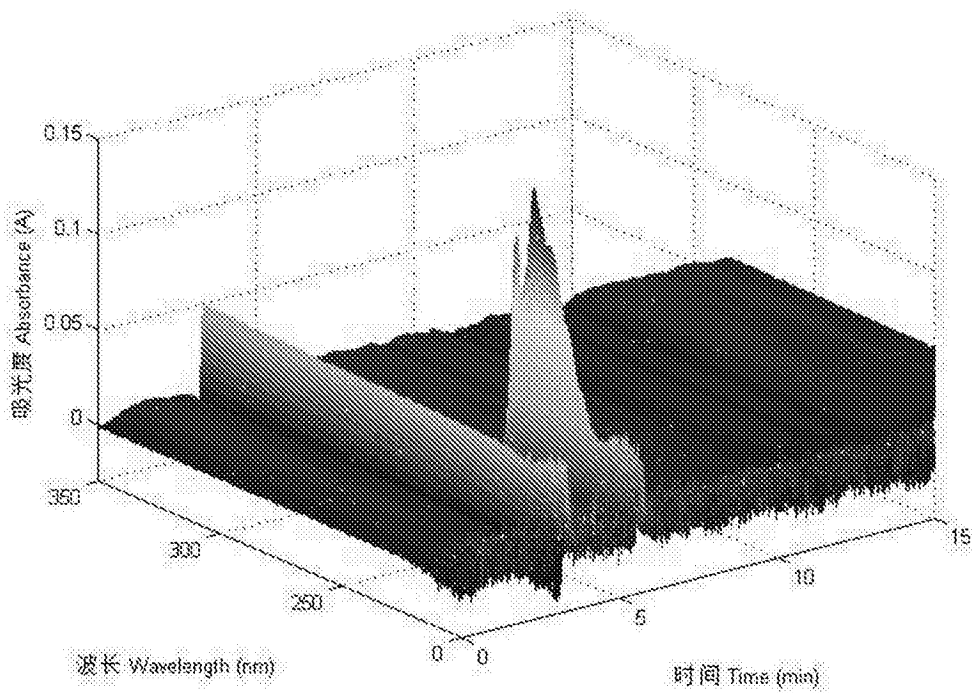


图 2

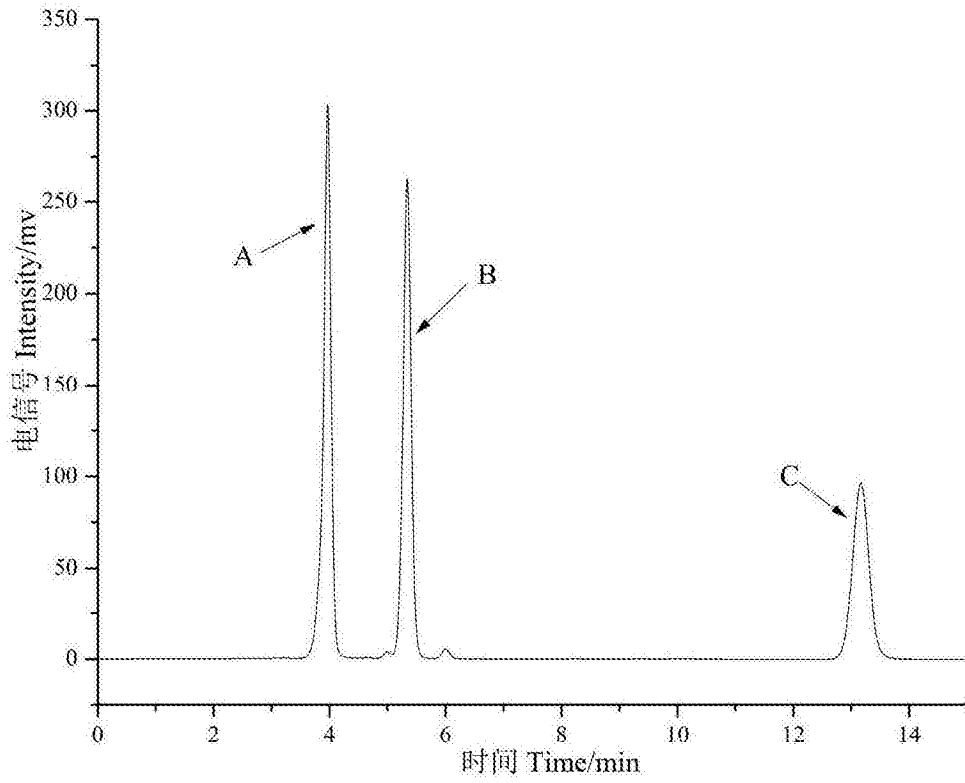


图 3

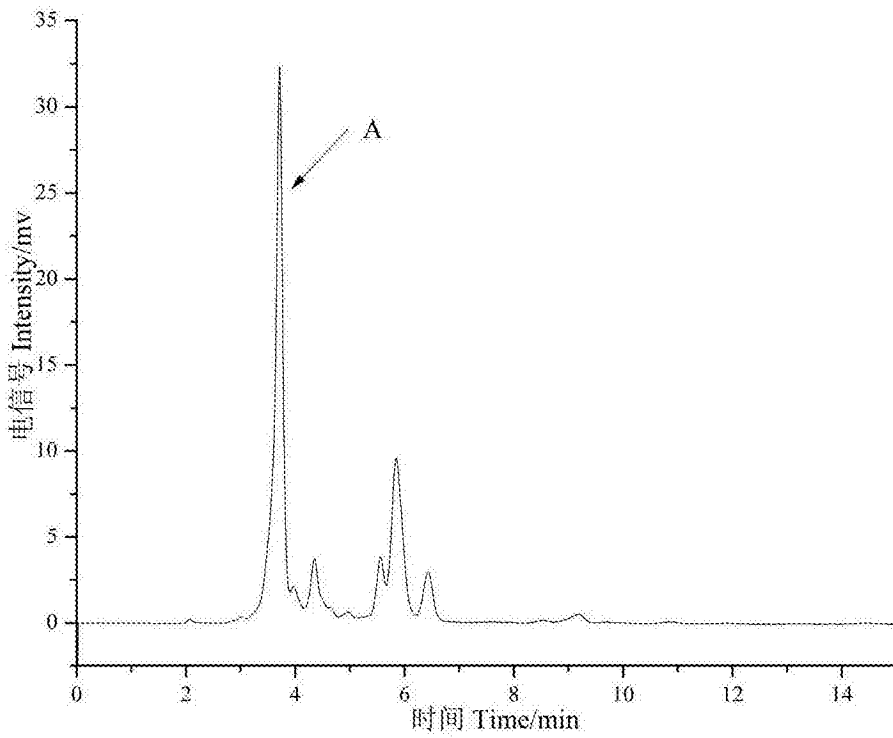


图 4

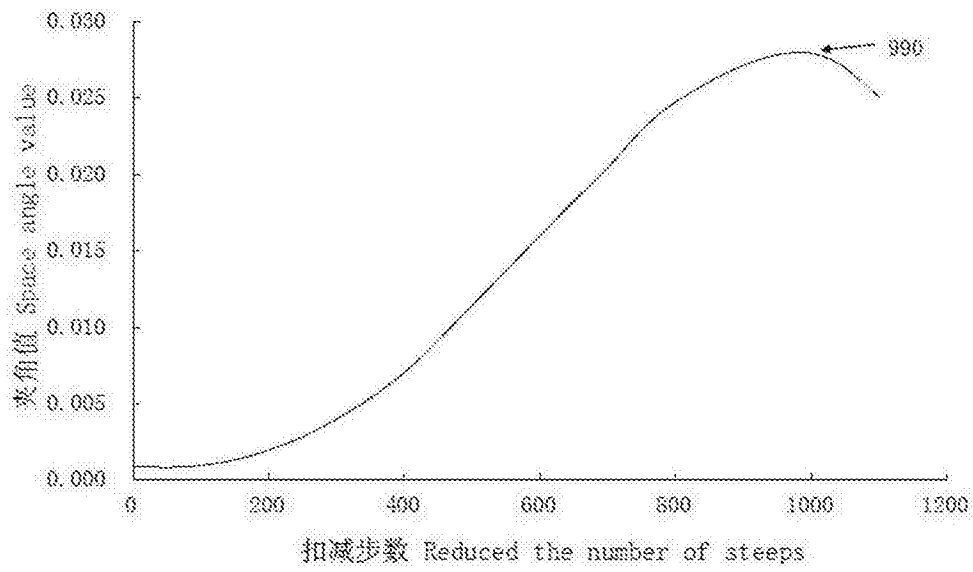


图 5