

Application of Metal Oxide Arrayed Sensor in Honey Quality Control

Lijie Hu¹, Yipeng Zhang², Li Tang², Qing Guo², Yuandong Li², Meng Wang², Mingfeng Wang², Dawen Zeng^{1*}

¹State Key Laboratory of Materials and Processing Die & Mould Technology, Nanomaterials and Smart Sensors Research Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei

²Yunnan Tobacco Technology Center, Kunming Yunnan
Email: dwzeng@mail.hust.edu.cn

Received: Mar. 9th, 2020; accepted: Mar. 24th, 2020; published: Mar. 31st, 2020

Abstract

As a commonly used food additive, the quality control of honey has an important impact on the final quality of the food. However, the traditional quality control and detection methods such as chromatography and spectroscopy are restricted by the defects of expensive equipment and complicated operation. In this paper, arrayed sensor based on nano-semiconductor gas sensing technology was used to detect the volatile components of six honey samples, and the comprehensive characteristic odor fingerprints of the volatile components of honey samples were obtained. The SPSS tool was used to perform principal component dimension reduction analysis (PCA) on the obtained characteristic odor fingerprints, and successfully distinguished honey samples of different production factors such as bee species, flower types, collection date or place of production. The method has the advantages of low cost, convenient operation and simple analysis, and it can be used for the quality control of honey and other food additives or flavors and fragrances with volatile components.

Keywords

Array Sensor, Honey, Quality Control, Metal Oxide

金属氧化物阵列传感器在蜂蜜品质控制中的应用

胡莉杰¹, 张翼鹏², 唐丽², 郭青², 李源栋², 王猛², 王明锋², 曾大文^{1*}

¹华中科技大学材料科学与工程学院, 材料与加工模具技术国家重点实验室, 纳米材料与智能传感器研究中心
*通讯作者。

文章引用: 胡莉杰, 张翼鹏, 唐丽, 郭青, 李源栋, 王猛, 王明锋, 曾大文. 金属氧化物阵列传感器在蜂蜜品质控制中的应用[J]. 传感器技术与应用, 2020, 8(2): 23-33. DOI: [10.12677/jsta.2020.82003](https://doi.org/10.12677/jsta.2020.82003)

实验室, 湖北 武汉

²云南中烟技术中心, 云南 昆明

Email: dwzeng@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2020年3月9日; 录用日期: 2020年3月24日; 发布日期: 2020年3月31日

摘要

蜂蜜作为常用的食品添加剂, 其品质控制对食品的最终质量有着重要的影响, 而传统的色谱法、光谱法等品质控制检测方法因昂贵的设备、复杂的操作等缺陷制约着其在实际生产中的应用。本文采用基于纳米半导体气敏传感技术制作的4阵列传感器, 对6个蜂蜜样品的挥发性成分进行了检测, 获得了蜂蜜样品挥发性物质的综合特征气味指纹, 利用SPSS工具对获得的特征气味指纹进行主成分降维分析(PCA), 成功实现了蜂种、采花种类、采集日期、生产地任一生产要素不同蜂蜜样品的区分。该方法具有成本低、操作便捷、分析简单的优势, 可用于蜂蜜以及其他具有挥发性物质的食品添加剂或香精香料的品质控制。

关键词

阵列传感器, 蜂蜜, 品质控制, 金属氧化物

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

蜂蜜是一种具有较高营养价值的天然产品, 除直接使用以外, 还常被用作食品添加剂。蜂蜜主要是由糖和水组成的[1], 它们占蜂蜜成分的90%。此外, 有机酸、蛋白质、酚酸和类黄酮等也是蜂蜜的重要组成成分。这些成分共同决定了蜂蜜所具有的风味。蜂蜜的成分和质量会受到许多因素的影响, 例如蜜蜂的类型、花朵的类型、开花期、采集月份、产地[2]、蜂蜜的形成过程和环境温度等。例如, 以往的研究表明蜂蜜中的类黄酮含量很容易受到花卉种类和蜂蜜加工过程的影响[3]。不同的蜂蜜所具有的口味差异很大, 因此为了选择合适的蜂蜜添加剂, 非常有必要使用一些方法来对蜂蜜进行有效地区分。

近年来, 许多研究人员对不同种类蜂蜜的质量进行了大量的研究[4] [5] [6], 所用方法主要有液相色谱(HPLC)、固相微萃取的GC-MS分析、顶空进样的气相色谱法(GC)和红外光谱法(IF-IR)等[7] [8]。这些方法虽然能够对蜂蜜进行可靠地分析, 但是也存在精度低、操作复杂、实时性较差等缺陷。这些方法通常需要大量的样本, 以致测试过程耗费过多时间。其中, HPLC法的灵敏度较低, 测试结果很容易受到温度的影响; 同位素质谱法[9]和IF-IR[10]只能由专业测试人员在具有特殊设备的实验室环境中进行[11]; 此外, GC-MS和IF-IR对于成分复杂的香料的区分效果并不理想。

电子鼻技术作为对生物鼻子的仿真, 能够和挥发性气体分子相作用, 对物质综合气味进行检测, 获取其特征气味指纹, 随后通过对特征气味指纹数据的进一步分析, 可实现对物质的鉴别与区分。以法国的Alpha MOS电子鼻为例, 可以对牛奶调味品的风味差异进行区分[12]; 还可用于对芒果匀浆和整个水果进行分类, 从而实现了芒果品种的鉴别以及水果不同大小与成熟度的区分[13]; 在饮料行业中, 带有18个传感器的Alpha MOS电子鼻将加工过的橙汁与来自健康树木的鲜榨橙汁分开, 并可识别来自黄龙

病(HLB)感染树木的同类商业加工果汁, 并且将电子鼻和 PCA 结合可以分离出所有这些类型的果汁[14][15]; 对于樱桃、苹果、黑莓和蔓越莓等水果的不同气味特征, 法国的 Alpha MOS 电子鼻可以对这些水果相应的果酒进行分类[16]。可以看出, 电子鼻技术可以实现对食品等物质的品质控制及鉴别, 但同时也存在集成度差、传感器选择无针对性等缺陷。

本文针对蜂蜜中主要的醇类、酮类、醛类等挥发性物质, 制备了纳米 WO_3 、 In_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 材料, 采用丝网印刷方法集成了体积紧凑的共面阵列传感器, 通过对蜂蜜饱和挥发蒸气检测获得了蜂蜜特征气味指纹, 最后利用 SPSS 软件对特征气味指纹数据进行主成分降维因子分析, 实现了蜂蜜因蜂种、采花种类、采集日期、生产地任一生产要素所导致品质差异的有效鉴别与区分。

2. 实验部分

2.1. 材料制备

实验中使用的所有试剂均为分析纯, 具体的制备步骤如下。

2.1.1. 棉花模板法制备 WO_3

在剧烈搅拌的条件下, 将六氯化钨(12.0 g)溶解在 100 ml 乙醇中, 得到深蓝色溶液。将用作模板的棉花(5.0 g)依次用无水乙醇和蒸馏水洗涤数次, 然后在 85°C 的烤箱中干燥 20 小时。然后将其浸入制备的深蓝色溶液中, 用聚乙烯薄膜密封, 渗透 24 小时。将充分渗透的棉花在 80°C 的烘箱中干燥 2 天。然后, 将无定形棉混合物于 500°C 条件下煅烧 3 小时, 以除去原棉, 得到所需的 WO_3 。

2.1.2. In_2O_3 纳米颗粒的合成

量取 50 ml 的二甲基甲酰胺(DMF)于烧杯中, 在磁力搅拌的条件下将 $\text{InN}_3\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.5 g), 尿素(0.3 g), 十二烷基磺酸钠(1.5 g)溶解在 DMF 中。搅拌 0.5 h 后, 形成澄清溶液, 然后转移至反应釜中, 在 100°C 的条件下加热 24 小时。取出后冷却至室温, 离心得到白色沉淀。将沉淀物用无水乙醇和蒸馏水洗涤数次, 在 60°C 的空气中干燥 6 小时。然后将其在 500°C 条件下煅烧 2 小时, 获得 In_2O_3 纳米微球。

2.1.3. TiO_2 纳米颗粒的制备

将 50 ml 1 M 的葡萄糖溶液转移到反应釜中, 密封并在 180°C 下保持 10 小时。通过离心获得深棕色沉淀物, 并用无水乙醇和蒸馏水洗涤数次, 然后在 80°C 下进行真空干燥, 获得碳微球。将制得的碳微球(0.1 g)加入到 20 ml 乙醇中进行超声处理, 持续 30 分钟, 形成深棕色悬浮液。然后将 1.5 ml 的 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 加入到碳微球的悬浮液中, 并将该混合物在密封的烧杯中剧烈搅拌 12 小时。离心得到沉淀, 将沉淀物用无水乙醇和蒸馏水洗涤数次, 将沉淀在 450°C 条件下煅烧 2 小时, 获得中空的 TiO_2 微球。

2.1.4. SnO_2 纳米颗粒的制备

采用共沉淀法制备纳米 SnO_2 , 在连续搅拌的条件下, 将氢氧化铵加入到 0.2 M 的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中直至溶液的 pH 为 9, 离心获得沉淀, 将沉淀物用无水乙醇和蒸馏水洗涤数次, 并在 500°C 条件下煅烧。

2.1.5. 器件制备

用一定量的松油醇、丁基卡必醇、乙基纤维素、Span # 85 和邻苯二甲酸二正丁酯制备所需的有机溶液, 分别将 1 g 的 WO_3 、 In_2O_3 、 TiO_2 和 SnO_2 与该有机溶液混合, 然后在玛瑙研钵中研磨 2 小时。经过充分研磨后获得相应的浆料, 然后在印有加热电阻和 Au 测试电极的共面传感器基板(96 系氧化铝陶瓷)表面进行丝网印刷(300 目钢网网板), 敏感材料尺寸为 $2 \times 2 \text{ mm}$, 厚度 $5 \mu\text{m}$, 传感器尺寸为 $10 \times 10 \text{ mm}$, 得到所需的阵列传感器器件。

2.2. 材料表征

对于合成的纳米 WO_3 、 In_2O_3 、 TiO_2 和 SnO_2 材料,在 2θ 为 5° 到 90° 的范围进行 X 射线衍射(XRD-7000s)表征。所用的是 $\text{Cu K}\alpha 1$ 辐射($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)。通过场发射扫描电子显微镜(FEI Sirion 200)对合成的 WO_3 、 In_2O_3 、 TiO_2 和 SnO_2 材料的微观形貌进行表征,加速电压为 10 kV。

2.3. 蜂蜜样品信息

表 1 为蜂蜜样品信息表,本实验测试所用的 6 个蜂蜜样品的蜂种、产地、采花期均有所不同,其中 1~4 号样品均为野坝子蜂蜜,1 号为意蜂于 2017 年 11 月在云南楚雄大姚采出的,2 号为意蜂于 2016 年 12 月在云南楚雄大姚采出的,3 号为中蜂于 2017 年 1 月在云南楚雄大姚采出的,4 号为中蜂于 2017 年 1 月在云南楚雄姚安采出的;5 号为荔枝蜂蜜,中蜂于 2017 年 4 月在广东潮州采出的;6 号为桂花蜂蜜,中蜂于 2016 年 10 月在广东揭阳采出的。

Table 1. Information sheet for honey samples

表 1. 蜂蜜样品信息表

蜂蜜样品编号	采花品种	蜂种	产地	采集时间
1	野坝子	意蜂	云南楚雄大姚	2017 年 11 月
2	野坝子	意蜂	云南楚雄大姚	2016 年 12 月
3	野坝子	中蜂	云南楚雄大姚	2017 年 1 月
4	野坝子	中蜂	云南楚雄姚安	2017 年 1 月
5	荔枝	中蜂	广东潮州	2017 年 4 月
6	桂花	中蜂	广东揭阳	2016 年 10 月

2.4. 气敏测试

使用实验室自主开发的气敏测试设备搭载所制作的阵列传感器,对不同的蜂蜜样品进行测试。蜂蜜测试所用的方法为饱和顶空法,图 1 为测试气路示意图。

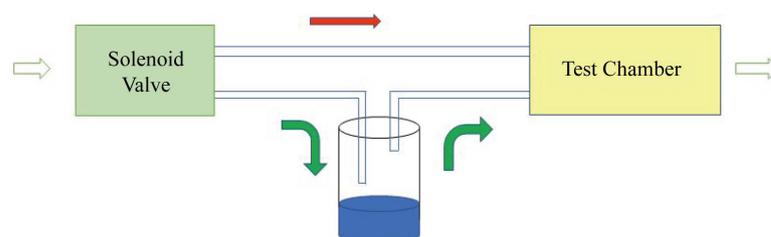


Figure 1. Schematic diagram of test method for saturated headspace method

图 1. 饱和顶空法的测试气路示意图

在图 1 中,下方洗气瓶中的蓝色液体代表蜂蜜样品。所有样品的用量相同,均为 2 g。在测试开始前,空气由左侧进入,经过绿色电磁阀之后按照红色箭头气路进入黄色测试腔,待测试腔中的传感器信号稳定后,绿色电磁阀切换气路,空气切换至绿色箭头气路,将洗气瓶中蜂蜜样品的饱和蒸气带出,进入到测试腔中进行检测,对测试数据进行保存。

2.5. 指纹图绘制

根据 In_2O_3 、 WO_3 、 SnO_2 和 TiO_2 这四种气敏单元所在电路的电压和电流计算各自的电阻。将气体传感器在洁净空气中的稳定基础电阻设为 R_0 ，通入蜂蜜挥发成分后的最低电阻值为 R_g ，各气敏单元对蜂蜜样品的响应值 S 的计算公式为 $S = (R_0/R_g - 1)$ ，把计算获得的四个响应值按照气敏单元材料依次为氧化锡、氧化钛、氧化锌、氧化钨的顺序分别列为轴 1、2、3、4 来绘制指纹图，各个轴的数值分别为四种气敏材料对蜂蜜挥发成分的响应值 S 。每进行一次测试，图中会连接形成一个四边形，每个图中各四边形的变化趋势基本一致。

2.6. PCA 主成分分析法

通过基于 SPSS 软件的 PCA 主成分分析法，对气味指纹数据进行进一步的分析。所用的软件版本为 IBM SPSS Statistics 25.0。对标准化后的数据进行降维分析，抽取主成分因子，将特征值设定为 1，并对因子进行旋转。

3. 结果与讨论

3.1. 材料表征结果

对于合成的纳米 In_2O_3 、 WO_3 、 SnO_2 和 TiO_2 材料，其 XRD 图谱如图 2 所示，根据 In_2O_3 的 PDF 标准卡(JCPDS 卡:22-0336)、 WO_3 的 PDF 标准卡(JCPDS 卡:43-1035)、 SnO_2 的 PDF 标准卡(JCPDS 卡:41-1445)、 TiO_2 的 PDF 标准卡(JCPDS 卡:21-1272)，这些材料的特征峰分别与对应的 XRD 卡片相符。

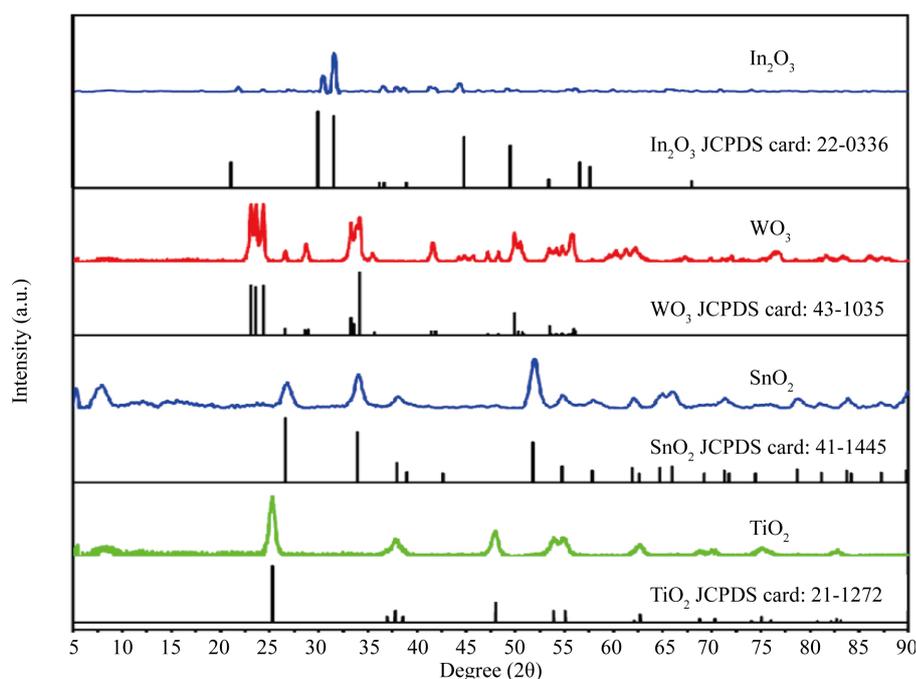


Figure 2. XRD patterns of the prepared In_2O_3 , WO_3 , SnO_2 and TiO_2 materials

图 2. 制备获得的 In_2O_3 、 WO_3 、 SnO_2 和 TiO_2 材料的 XRD 图谱

对于合成的纳米 SnO_2 、 In_2O_3 、 TiO_2 和 WO_3 材料，其微观形貌如图 3 所示，其中(a) 纳米 SnO_2 的微观形貌为均匀的颗粒，尺寸约为 60 nm；(b) 纳米 In_2O_3 的微观形貌为均匀的颗粒，尺寸约为 50 nm；(c) 纳

米 TiO_2 的微观形貌为均匀的颗粒, 尺寸约为 45 nm; (d) 纳米 WO_3 的微观形貌为片状, 尺寸约为 500 nm, 厚度约为 50 nm。

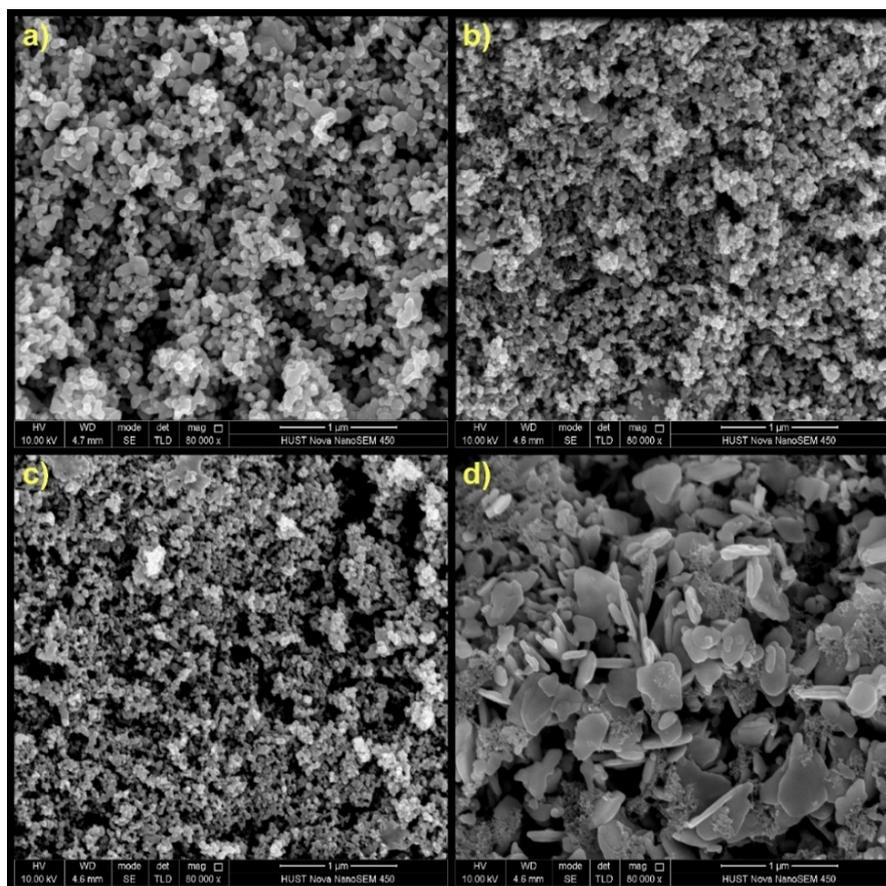


Figure 3. SEM morphology of the prepared nano- SnO_2 , In_2O_3 , TiO_2 and WO_3 materials
图 3. 制备获得的纳米 SnO_2 、 In_2O_3 、 TiO_2 和 WO_3 材料的 SEM 形貌图

3.2. 气敏测试结果与分析

3.2.1. 蜂蜜样品指纹图

根据测试数据(详见附件), 作出各个蜂蜜样品的指纹图(如图 4 所示, 其中 a 为 1 号蜂蜜样品, b 为 2 号蜂蜜样品, c 为 3 号蜂蜜样品, d 为 4 号蜂蜜样品, e 为 5 号蜂蜜样品, f 为 6 号蜂蜜样品)。从图中可以看出, 不同蜂蜜样品的指纹图形状各不相同, 除 3 号和 4 号样品的指纹形状略为相似外, 其他各样品之间均存在明显的差异。

3.2.2. 聚类分析结果

用基于 SPSS 软件对数据进行主成分降维因子分析的结果如图 5 所示。

从图中的区分情况可以获得如下结果:

(1) 1~4 号野坝子蜂蜜样品均散落在图中的右下半区, 5 号和 6 号样品则散落在图中的左上半区, 差异非常明显, 这说明本实验能够有效地区分不同采花品种的蜂蜜样品。

(2) 1~3 号野坝子蜂蜜样品相互之间也存在这明显的区分, 其中 1 号和 2 号样品的差别仅为采花期不同, 2 号和 3 号样品的蜂种分别为意蜂和中蜂, 这说明本实验能够对同种蜂蜜因采花期、蜂种所导致的

品质差异进行区分。

(3) 3号与4号样品的散落区域有所重合,这两种样品的采花品种、蜂种以及采集时间均相同,唯一的差别仅在于产地不同,由于云南楚雄大姚与楚雄姚安相邻,地域跨度太小,所以这两种样品的差异难以测出。

(4) 5号与6号样品虽然均散落在图中的左上半区,但二者存在明显的差异。

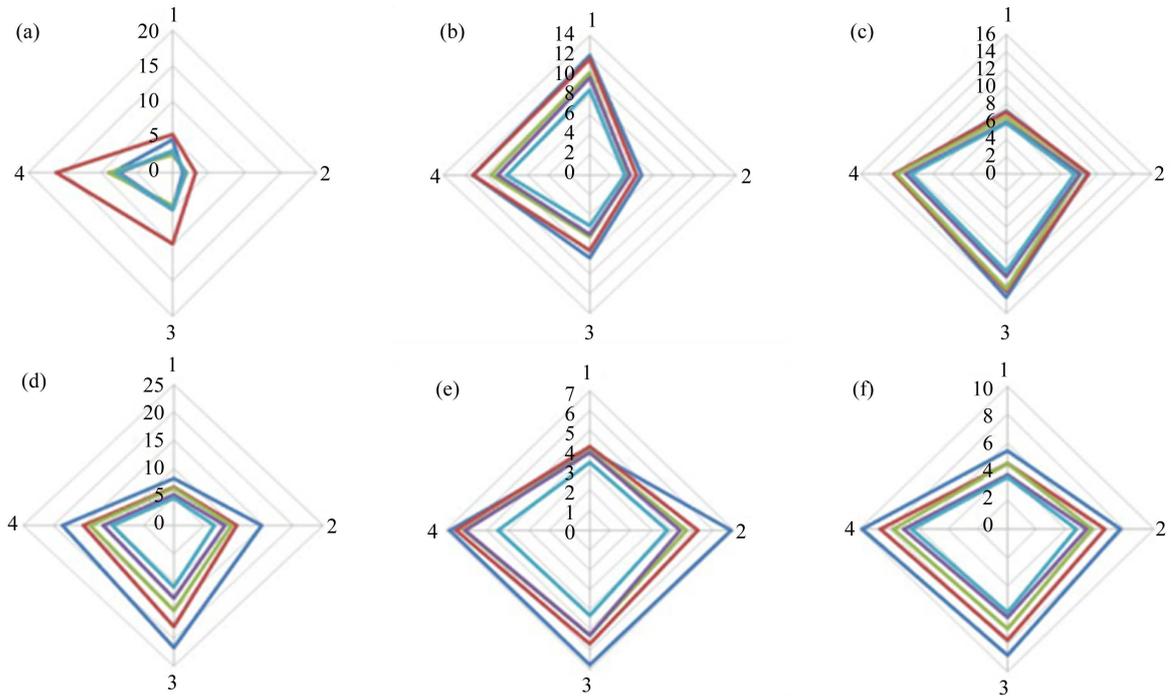


Figure 4. Fingerprint of honey samples
图4. 蜂蜜样品的指纹图

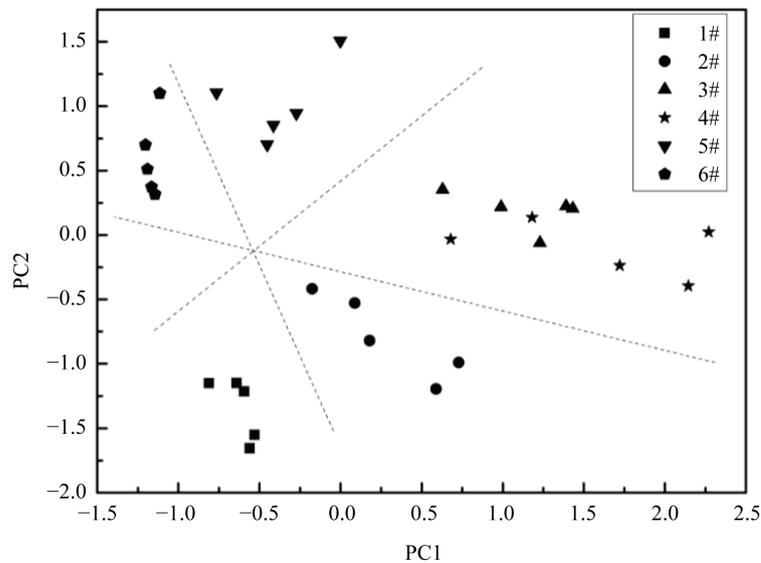


Figure 5. Overall discrimination results for honey samples
图5. 蜂蜜样品总体区分结果

3.2.3. 气敏机制

当通入干燥的空气, 氧分子将被吸附在传感器表面, 产生化学吸附氧, 从而使得载流子浓度降低, 导致传感器的宏观电阻升高并最终达到稳定电阻 R_0 ; 当通入蜂蜜挥发性成分之后, 其包含的还原性基团会被传感器表面吸附的电离氧(例如 O^{2-} 和 O^-)所氧化, 这个过程释放了捕获的电子, 使得载流子浓度增加, 导致传感器的宏观电阻减小并最终降至最低值 R_g 。通过公式 $S = R_0/R_g - 1$ 来计算各气敏单元对蜂蜜样品的响应值 S 。

但是单一传感器具有广谱响应性, 对于不同气体均会产生响应, 仅从响应值的大小无法对各个样品进行区分。鉴于不同材料的气敏特性有所不同, 具体而言, 是对蜂蜜挥发物中不同组分的选择性倾向不同, 因此选择四种材料集成为阵列传感器对蜂蜜挥发物进行气敏检测, 可获得蜂蜜的特征指纹图。而直观地利用指纹图形状难以实现相似度较高的蜂蜜样品的区分, 借助 PCA 主成分降维分析法能够实现对蜂蜜特征气味指纹图谱的聚类分析, 从而达到蜂蜜品质控制的目的。

3.3. 结论

经过测试和分析后, 对于所有蜂蜜样品的品质控制, 可以采用基于纳米氧化物半导体材料的高集成度阵列传感器对蜂蜜的挥发性物质进行检测, 利用主成分降维分析处理所获得蜂蜜特征气味指纹, 实现对蜂蜜因蜂种、采花种类、生产日期、生产地任一生产要素所导致品质差异的有效鉴别与区分。

致 谢

本文的研究得到了 CNTC 项目的支持(编号为 2016TX04)。在此还要感谢华中科技大学分析测试中心提供 XRD 表征与 SEM 形貌表征, 感谢材料成型与模具技术国家重点实验室的支持。

参考文献

- [1] 贾洪峰, 李维, 段丽丽, 等. 电子舌对掺入果葡糖浆掺假蜂蜜的识别[J]. 食品与机械, 2015(4): 73-76.
- [2] Bertonecelj, J., Doberšek, U., Jamnik, M., *et al.* (2007) Evaluation of the Phenolic Content, Antioxidant Activity and Colour of Slovenian Honey. *Food Chemistry*, **105**, 822-828. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.01.060>
- [3] Lachman, J., Koliňová, D., Miholová, D., *et al.* (2006) Analysis of Minority Honey Components: Possible Use for the Evaluation of Honey Quality. *Food Chemistry*, **101**, 973-979. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.02.049>
- [4] Gilber, J.P., Luciana, P.R., David, D.J., *et al.* (2008) Brazilian Honey Samples Evaluated by Physical-Chemical and Carbon Isotope Ratio Analysis. *Journal of Agricultural Research and Bee World*, **47**, 87-88. <https://doi.org/10.1080/00218839.2008.11101430>
- [5] Bíliková, K. and Simůth, J. (2010) New Criterion for Evaluation of Honey: Quantification of Royal Jelly Protein Apalbumin 1 in Honey by ELISA. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, **58**, 8776-8781. <https://doi.org/10.1021/jf101583s>
- [6] Tewari, J.C. and Irudayaraj, J.M.K. (2005) Floral Classification of Honey Using Mid-Infrared Spectroscopy and Surface Acoustic Wave Based z-Nose Sensor. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, **53**, 6955-6966. <https://doi.org/10.1021/jf050139z>
- [7] Mannaş, D. and Altuğ, T. (2010) SPME/GC/MS and Sensory Flavour Profile Analysis for Estimation of Authenticity of Thyme Honey. *International Journal of Food Science & Technology*, **42**, 133-138. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01157.x>
- [8] 贾丹妮, 柴春祥, 计宏伟. 快速检测技术在蜂蜜品质检测中的应用[J]. 食品工业, 2016(3): 253-258.
- [9] Morales, V., Corzo, N. and Sanz, M.L. (2008) HPAEC-PAD Oligosaccharide Analysis to Detect Adulterations of Honey with Sugar Syrups. *Food Chemistry*, **107**, 922-928. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.08.050>
- [10] Tu, Z., *et al.* (2011) Adulteration Detection of Honey Based on Near-Infrared Spectroscopy. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, **27**, 382-387.
- [11] Lammertyn, J., Veraverbeke, E.A. and Irudayaraj, J. (2004) zNose™ Technology for the Classification of Honey Based on Rapid Aroma Profiling. *Sensors & Actuators B Chemical*, **98**, 54-62.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.09.012>

- [12] Wang, B., Xu, S. and Sun, D.W. (2010) Application of the Electronic Nose to the Identification of Different Milk Flavorings. *Food Research International*, **43**, 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.018>
- [13] Lebrun, M., Plotto, A., Goodner, K., *et al.* (2008) Discrimination of Mango Fruit Maturity by Volatiles Using the Electronic Nose and Gas Chromatography. *Postharvest Biology and Technology*, **48**, 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2007.09.010>
- [14] Plotto, A., Baldwin, E., McCollum, G., *et al.* (2010) Effect of Liberibacter Infection (Huanglongbing or “Greening” Disease) of Citrus on Orange Juice Flavor Quality by Sensory Evaluation. *Journal of Food Science*, **75**, S220-S230. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01580.x>
- [15] Baldwin, E., Plotto, A., Manthey, J., *et al.* (2009) Effect of Liberibacter Infection (Huanglongbing Disease) of Citrus on Orange Fruit Physiology and Fruit/Fruit Juice Quality: Chemical and Physical Analyses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**, 1247-1262. <https://doi.org/10.1021/jf9031958>
- [16] McKellar, R.C., Vasantha Rupasinghe, H.P., Lu, X., *et al.* (2005) The Electronic Nose as a Tool for the Classification of Fruit and Grape Wines from Different Ontario Wineries. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **85**, 2391-2396. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2240>

附录

使用阵列传感器对 6 个蜂蜜样品进行测试, 各样品的响应值数据分别如下表所示:

Table A1. Response data for honey sample # 1 (100%)

表 A1. 1 号蜂蜜样品的响应值数据(100%)

SnO ₂	TiO ₂	In ₂ O ₃	WO ₃
4.6366	1.3704	5.0813	8.2754
5.4520	3.1439	9.8803	16.2445
2.6425	1.8806	4.5664	8.9290
3.0277	1.7019	5.1269	7.5404
3.1407	1.8301	5.1257	7.8455

Table A2. Response data for honey sample # 2 (100%)

表 A2. 2 号蜂蜜样品的响应值数据(100%)

SnO ₂	TiO ₂	In ₂ O ₃	WO ₃
12.0060	4.9103	8.3466	11.2604
11.6534	4.3735	7.6051	11.1665
10.2663	3.6344	6.3097	9.4132
9.6753	3.7771	6.0273	8.8335
8.5354	3.2612	5.1140	7.9519

Table A3. Response data for honey sample # 3 (100%)

表 A3. 3 号蜂蜜样品的响应值数据(100%)

SnO ₂	TiO ₂	In ₂ O ₃	WO ₃
7.2320	8.8913	14.0480	12.0973
7.0027	9.0376	13.3656	12.2194
6.4715	8.1774	13.0909	11.9358
5.9608	7.9844	11.6575	11.0777
5.8457	7.5435	11.1982	10.4008

Table A4. Response data for honey sample # 4 (100%)

表 A4. 4 号蜂蜜样品的响应值数据(100%)

SnO ₂	TiO ₂	In ₂ O ₃	WO ₃
8.2476	14.6626	21.6422	18.5565
6.8561	10.4308	17.8638	15.0058
6.5820	9.6441	15.0924	13.8650
5.5069	8.5077	12.8854	11.7461
4.8233	6.7398	10.9928	10.2555

Table A5. Response data for honey sample # 5 (100%)
表 A5. 5 号蜂蜜样品的响应值数据(100%)

SnO ₂	TiO ₂	In ₂ O ₃	WO ₃
4.0279	6.8816	6.7859	6.8509
4.2042	5.2623	5.7428	6.4906
3.9315	4.7204	5.2588	6.1216
3.8766	4.3730	5.2664	6.0962
3.3553	3.7699	4.3041	4.4843

Table A6. Response data for honey sample # 6 (100%)
表 A6. 6 号蜂蜜样品的响应值数据(100%)

SnO ₂	TiO ₂	In ₂ O ₃	WO ₃
5.4857	7.7214	8.8110	9.8178
4.6216	6.6354	7.7990	8.6310
4.6230	5.7807	6.9656	7.7566
3.8365	5.3898	6.2130	6.9879
3.6269	4.7394	5.7907	6.4626