

国家计量技术规范规程制修订

《近红外原理谷物分析仪校准规范》
(征求意见稿)
编制说明

2023年6月

《近红外原理谷物分析仪校准规范》（征求意见稿）

编制说明

一、任务来源

根据国家市场监督管理总局2017年国家计量技术法规计划(质检量函(2017)25号)立项,由中国计量科学研究院、中国测试技术研究院、河南省计量科学研究院和湖南省计量检测研究院共同承担《近红外原理谷物分析仪校准规范》的制定工作。

二、规范制定的必要性

作为生活的必需品,粮油谷物产品可以为我们提供蛋白质,脂肪,碳水化合物等。然而,随着经济的发展,环境污染逐渐增加,假冒伪劣产品不断涌现,食品安全事件越来越多越来越频繁。为了了解谷物的质量,需要进行成分测试。目前,传统的谷物品质检测的方法包括凯氏定氮法、烘干法、分光光度法、蛋白质电泳鉴定法等,存在着工作量大、时效性差等缺点。近红外光谱分析技术(NIRS)是20世纪80年代以来发展最快的高效、快速的现代分析技术,目前已用于分析小麦等各种谷物中的水分、蛋白质、灰分等,它具有成本低、分析速度快、稳定性好、非破坏性等优点。

与传统光谱技术不同,近红外定量分析只需要一系列已知待测成分含量的样品,运用现代统计学的算法,建立近红外光谱参数与样品待测成分之间的对应关系。这种对应关系一般称之为校准或校准曲线。用这一校准曲线对未知样品的近红外图谱进行预测,从而得到未知样品待测成分的预测值。近年来,近红外定量分析技术和相关仪器在农业、食品、医药等领域已经得到广泛的应用。在食品检测方面,近红外定量分析技术因其快速准确,已经列入世界谷物科技协会标准(ICC No.159和ICC No.202)和美国谷物化学协会标准(AACC No.39-00),成为世界公认的标准。

近红外原理谷物分析仪包括透射和反射两种原理,常见的仪器型号包括FOSS的KMAT Infratec Nova Grain Analyzer、NIRS DS2500, Bruker的TANGO、MPA等。为了保证此类仪器的量值准确可比,为谷物质量的监测提供准确可靠

的数据，必须制定近红外原理谷物分析仪的校准规范，以保证我国食品安全检测结果的准确可比。

三、《近红外谷物蛋白分析仪校准规范》的制定过程

1、2017年由中国计量科学研究院牵头，联合中国测试技术研究院、河南省计量科学研究院和湖南省计量检测研究院通过全国生物计量技术委员会向国家质量监督检验检疫总局申请了《近红外谷物蛋白分析仪校准规范》的制定任务。

2、2017年规范制定任务下达后，由中国计量科学研究院牵头，联合中国测试技术研究院、河南省计量科学研究院和湖南省计量检测研究院成立了规范起草小组。随即，起草小组对国内外主要近红外谷物蛋白分析仪厂家调研近红外谷物蛋白分析仪的原理和主要技术指标。

3、2017~2020年间，起草小组加工了多个可见-近红外光谱范围的透射比、反射比计量标准器和波长标准器，对现有的谷物蛋白标准物质的适用性进行了验证。

4、2020~2023年间，起草小组选择了主要的近红外原理谷物分析仪进行了验证，先后对福斯公司和布鲁克公司多个型号的近红外原理谷物分析仪进行了校准验证，确定了近红外原理谷物分析仪的计量特性和校准方法。

3、2023年6月，起草小组完成《近红外原理谷物分析仪校准规范（征求意见稿）》。

四、规范制定的主要技术依据及原则

（一）依据

《近红外原理谷物分析仪校准规范》主要依据 JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》和 JJF1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。校准方法及计量特性等主要参考了 JJG 178-2007《紫外、可见、近红外分光光度计检定规程》。本规范为首次发布。

（二）原则

1、架构

根据 JJF 1071-2010 《国家计量校准规范编写规则》的要求，本规范架构上包括封面、扉页、目录、引言、范围、引用文件、术语和计量单位、概述、计量特性、校准条件、校准项目和校准方法、校准结果表达、复校时间间隔、附录几个部分。

2、术语的选择

为了保证术语使用的合规性，本规范使用 GB/T 24899-2010 中界定的术语和定义，并且定义了近红外光谱法、透射、漫反射、透射比、吸光度、反射比和主成分分析的术语。

3、计量特性确定原则

根据近红外谷物分析仪的结构及特点，确定近红外谷物分析仪的计量特性；计量特性确定过程中也参照了现行有效的 JJG 178-2007《紫外、可见、近红外分光光度计检定规程》、JJF（吉）53-2011《近红外光谱仪校准规范》中的有关指标。在计量特性指标确定时，既考虑了该仪器物理指标的可靠，即波长准确度与示值误差、透射比或反射比准确度与示值误差，也考虑了整机综合性能指标的可靠，即采用谷物蛋白测量示值误差与重复性为代表，进行整机综合性能指标的验证。

4、计量标准器和标准物质选则的原则

考虑到近红外谷物分析仪的检测目的和量值溯源传递的需求，对物理指标选择计量标准器进行校准，即选用了锗钽玻璃滤光片、近红外波长滤光片、不同透射比光谱中性滤光片、不同漫反射比标准板。对于整机综合性能的验证，选择了谷物蛋白质标准物质进行。

五、规范制定说明

《近红外原理谷物分析仪校准规范》包括封面、扉页、目录、引言、范围、引用文件、术语、概述、计量特性、校准条件、校准项目和校准方法、校准结果表达、复校时间间隔以及附录几个部分，根据 JJF 1071-2010 《国家计量校准规范编写规则》撰写。

1、引言

JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》和JJF1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。校准方法及计量特性等主要参考了JJG 178-2007《紫外、可见、近红外分光光度计检定规程》。

本规范为首次发布。

2、范围

本规范适用于基于可见-近红外光谱透射或漫反射原理的谷物分析仪的校准。

2、引用文件

《近红外原理谷物分析仪校准规范》中引用了下列文件：

JJG 178-2007《紫外，可见，近红外分光光度计》

GB/T 24899-2010《粮油检验小麦粗蛋白质含量测定近红外法》

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3、术语

GB/T 24899-2010 中界定的以及以下术语和定义适用于本规范。

3.1 近红外光谱法 Near Infrared, NIR

用可见光和红外光之间波长范围的光谱，即波长在（780~2526）nm 范围内的电磁波进行分析的方法。

注：

1、习惯上近红外区划分为近红外短波（780~1100）nm 和近红外长波（1100~2526）nm 两个区域；

2、近红外反射光或透射光光谱可用于快速测定样品中的蛋白质、脂肪以及DNA 测序样品中的染料等物质的含量。

3.2 透射 transmission

光波入射到物体表面、经过折射并穿过物体后出射的现象。

3.3 漫反射 diffuse reflection

光照射在物体粗糙表面时随机地向四周反射的现象。

注：

在该现象中，反射光以入射点为中心各向同性地向整个半球空间反射，即从任何方向观察反射的统计平均辐射亮度都相同。

3.4 透射比 transmittance

光线通过溶液或某一物质后的入射光强度与该光线通过溶液或物质前光强度的比值。

3.5 吸光度 transmittance

光线通过溶液或某一物质前的入射光强度与该光线通过溶液或物质后的透射光强度比值的以 10 为底的对数值。

注：

吸光度是以 10 为底的透射比倒数的对数值，其关系可用式 (1) 表示，其中 A 为吸光度， T 为透射比。

$$A = \lg \frac{1}{T} \quad (1)$$

3.6 反射比 reflectance

表征物体表面对光波反射能力的物理量，数值上等于被物体表面反射的光强与投射到物体表面的光强之比，无量纲。

3.7 主成分分析 principal component analysis

主分量分析

从一批变量中通过矩阵分解降维，寻找数目较少的一组由原变量线性组合而

成的新的正交变量（主成分），但仍能最大限度地保留原变量集所包含的信息的多元统计分析方法。

4、概述

近红外原理谷物分析仪（以下简称“分析仪”）是利用谷物中有机物含有的 C-H、N-H、O-H、C-C 等化学键的泛频振动或转动，以透射或漫反射方式获得在近红外区（700~2500） nm 的光谱信息，通过主成份分析等现代化学和计量学的手段，根据预先建立的物质光谱与待测成份含量间的线形或非线形模型，实现谷物蛋白等待测成份含量快速检测的仪器。分析仪一般由光源、单色器、样品池、检测器、控制分析及配套软件组成，仪器结构示意图如图 1 所示。

5、计量特性

本部分规定了近红外原理谷物分析仪校准规范的计量特性，经过参考地方规范以及对厂家的调研，选择了基线平直度、波长示值误差、波长重复性、透射比或反射比示值误差、透射比或反射比重复性、谷物蛋白质测量示值误差、谷物蛋白质测量重复性 7 个指标作为近红外谷物分析仪的计量特性指标，同时参考地方规范的要求，给出了这些计量特性的限定范围。但是在规范中也指出“以上技术指标不是用于合格性判别，仅供参考”、“示值误差的计量特性也可参照仪器制造厂商给出的技术要求”。

6、校准条件

本部分主要规定了近红外谷物分析仪校准时需要满足的环境条件，以及使用的标准物质。

在环境条件中，仪器应满足校准时的环境温度在（15~30）℃、相对湿度≤85%。

在标准物质部分，规定了锗钕玻璃滤光片波长范围覆盖（400~1000）nm，峰值波长不确定度 $U \leq 0.5 \text{ nm}$ ， $k=2$ ；近红外波长滤光片波长范围覆盖（700~2000）

nm，至少包括 3 条均匀分布的峰值波长，峰值波长不确定度 $U \leq 0.7 \text{ nm}$ ， $k=2$ ；光谱中性滤光片在（400~1000）nm 波长范围内透射比分别为 10%、40%和 80%的光谱中性滤光片，透射比的不确定度 $\leq 1\%$ ；漫反射比标准板在（700~2000）nm 波长范围内漫反射比标称值分别为 20%和 50%的漫反射比标准板，漫反射比的相对不确定度 $\leq 1\%$ ， $k=2$ ；谷物蛋白质标准物质，谷物中蛋白质含量认定值的不确定度 $\leq 3\%$ ， $k=2$ 。

7、校准项目和校准方法

本部分主要针对近红外谷物分析仪的基线平直度、波长示值误差、波长重复性、透射比或反射比示值误差、透射比或反射比重复性、谷物蛋白质测量示值误差、谷物蛋白质测量重复性的具体测定方法做出了要求。

进行基线平直度项目校准时，样品仓中不装入任何样品，按照仪器默认设置进行扫描后，调出光谱图，在波长下限加 10 nm，波长上限减 50 nm 范围内计算图谱中起始点与最大偏离点之差即为基线平直度。

进行波长示值误差和重复性项目校准时，采用镨钕滤光片对透射检测方式的仪器进行校准；采用近红外波长滤光片对漫反射检测方式的仪器进行校准。将镨钕玻璃滤光片或近红外波长滤光片放入分析仪的样品仓，按照仪器默认设置进行扫描，重复 6 次。导出光谱图进行计算。在扫描范围内任选至少 3 条均匀分布的镨钕滤光片或近红外波长滤光片的峰值波长，根据式（2）分别计算这三个波长下的示值误差并分别报告；根据式（3）分别计算这三个波长下 6 次重复测量结果的相对标准偏差，取其中最大者作为波长重复性的结果。

$$\Delta\lambda = \bar{\lambda} - \lambda_s \quad (2)$$

式中： $\Delta\lambda$ ——波长示值误差，nm；

$\bar{\lambda}$ ——6 次峰值波长重复测量结果的平均值，nm；

λ_s ——镨钕滤光片或近红外波长滤光片峰值波长标准值，nm。

$$\text{RSD} = \frac{1}{x} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：RSD——波长或透射比或反射比或谷物蛋白质相对标准偏差，%

x_i ——波长或透射比或反射比或谷物蛋白质第*i*次测量值，nm；

\bar{x} ——波长或透射比或反射比或谷物蛋白质测量平均值，nm；

n——测量次数，*n* = 6。

进行透射比或反射比示值误差和重复性校准时，采用光谱中性滤光片对透射检测方式的仪器进行校准；采用漫反射比标准板对漫反射检测方式的仪器进行校准。在进行透射检测方式的仪器校准时，样品仓中先不装入任何样品，按照仪器默认设置进行扫描后，得到透射比的空白值，如果仪器报告结果为吸光度，按式（1）转化为透射比。。再依次将标称值为10%、40%和80%透射比的光谱中性滤光片放入分析仪的样品仓，按照仪器默认设置进行扫描，重复6次。在仪器扫描波长范围内均匀选择至少3~5个代表波长，依次读出代表波长下的透射比并减掉对应波长下吸光度的空白值，根据式（4）计算各个波长下透射比的示值误差并分别报告；根据式（3）计算各个波长下透射比测量结果的相对标准偏差，取其中最大者报告；在进行反射检测方式的仪器校准时，依次将标称值为20%和50%的漫反射比标准板放入分析仪的样品仓，按照仪器默认设置进行扫描，重复6次，导出光谱图，在仪器扫描波长范围内均匀选择至少3个代表波长，依次读出代表波长下的反射比，根据式（4）计算各个波长下反射比的示值误差并分别报告；根据式（3）计算各个波长下反射比测量结果的相对标准偏差，取其中最大者报告。

$$\Delta T = \bar{T} - T_s \quad (4)$$

式中： ΔT ——透射比或反射比示值误差；

\bar{T} ——6次透射比或反射比测量平均值；

T_s ——透射比或反射比吸光度标准值。

进行谷物蛋白质测量示值误差和重复性校准时，在样品仓中装入谷物蛋白质标准物质，按照仪器默认谷物蛋白质测量方法进行扫描和进行数据处理，记录测量结果，重复6次，根据公式（5）计算谷物蛋白质测量示值误差，根据公式（3），计算谷物蛋白质测量重复性。

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (5)$$

式中： Δc ——谷物蛋白质测量示值误差，%；

\bar{c} ——6次谷物蛋白质测量结果的平均值，%；

c_s ——谷物蛋白质标准物质的标准值，%。

8、校准结果的表达和复校时间间隔

经校准后的近红外原理谷物分析仪应填发校准证书，校准证书应符合 JJF1071-2010 中 5.12 的要求，并给出各校准项目名称和测量结果以及扩展不确定度。

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸多因素所决定的，因此，送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔，建议不超过 1 年。

9、附录

征求意见稿中附录 A 给出了校准记录，附录 B 给出了校准证书的内容，附录 C 给出了谷物蛋白质示值误差扩展不确定度评定示例，附录 D 给出了参考文献。

《近红外原理谷物分析仪校准规范》起草小组

2023 年 6 月