

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4427—2023

饲料近红外光谱测定应用指南

Guidelines for the application of near infrared spectrometry for feed
(ISO 12099:2017, Animal feeding stuffs, cereals and milled cereal products—
Guidelines for the application of near infrared spectrometry, MOD)

2023-12-22 发布

中华人民共和国农业农村部 发布



目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 仪器设备	1
6 采样	2
7 样品	2
8 定标模型的建立与验证	2
9 定标模型性能统计学评价	4
10 试样测定步骤	7
11 仪器稳定性检查	7
12 定标模型性能监控	7
13 精密度和准确度	8
14 检测报告	9
附录 A(资料性) 本文件与 ISO 12099:2017 相比的结构变化情况	10
附录 B(资料性) 本文件与 ISO 12099:2017 的技术差异及其原因	12
附录 C(资料性) 补充性条款及定义	14
附录 D(资料性) 异常值和控制图示例	18
附录 E(资料性) 制定具体成分或技术参数近红外分析标准的指南	21
参考文献	22

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件修改采用 ISO 12099:2017《动物饲料、谷物及谷物精制料 近红外光谱分析应用指南》。

本文件与 ISO 12099:2017 相比做了结构调整,两个文件之间的结构变化对照一览表见附录 A。

本文件与 ISO 12099:2017 的技术差异及其原因见附录 B,在所涉及的条款的外侧页边空白位置用垂直单线(|)进行了标示。

本文件做了下列编辑性改动:

——文件名称改为《饲料近红外光谱测定应用指南》。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部畜牧兽医局提出。

本文件由全国饲料工业标准化技术委员会归口。

本文件起草单位:中国农业大学、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所[国家饲料质量检验检测中心(北京)]。

本文件主要起草人:杨增玲、韩鲁佳、樊霞、刘贤、黄光群、王石。



饲料近红外光谱测定应用指南

1 范围

本文件提供了饲料成分如水分、粗脂肪、粗蛋白质、淀粉、粗纤维含量以及消化率等技术参数的近红外光谱测定应用指南。

本文件适用于饲料的近红外光谱测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 10647 饲料工业术语

GB/T 14699.1 饲料 采样(GB/T 14699.1—2005,ISO 6497:2002,IDT)

GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则

3 术语和定义

GB/T 10647、GB/T 29858 和本文件附录 C 界定的以及下列术语与定义适用于本文件。

3.1

近红外光谱 near infrared spectroscopy(NIRS)

近红外光谱,是在 770 nm~2 500 nm(12 900/cm~4 000/cm)近红外谱区范围内测量的样品对光的吸收强度。NIRS 仪器测量样品在近红外谱区、或部分近红外谱区、或包含近红外谱区在内的更宽谱区(如 400 nm~2 500 nm)的吸光度值,然后采用多元校正分析技术将吸光度值与样品成分含量或属性进行关联。

3.2

成分含量 constituent content

用仲裁方法或公认方法检测的饲料成分的含量。

示例:水分、粗脂肪、粗蛋白质、淀粉、粗纤维、中性洗涤纤维及酸性洗涤纤维。

3.3

技术参数 technological parameter

用仲裁方法或公认方法检测的饲料属性或功能参数。

示例:消化率。

4 原理

采集近红外光谱(NIRS),并利用已开发的定标模型,给出所分析饲料样品的成分含量/技术参数值。

5 仪器设备

5.1 近红外光谱分析仪

仪器具有漫反射或透射检测模式,其谱区范围为近红外全谱区 770 nm~2 500 nm(12 900/cm~4 000/cm)或全谱区内的部分谱区或是选择的波长或波数。光学原理可为色散型(如光栅单色仪)、干涉型或非热型(如发光二极管、激光二极管以及激光)等。仪器宜具备自我诊断系统,用于检测仪器的噪声、重现性、波长/波数准确度和波长/波数精密度(对扫描型光谱仪)。

近红外仪器,宜具有采集足够样品量(包括样品体积和样品表面积)光谱信息的相应附件,以消除待检

样品化学组成和物理性质不均一的影响。采用透射扫描方式的近红外仪器,光程(样品厚度)宜依据仪器制造商关于信号强度的推荐值进行优化,以获得最佳的线性和最大的信噪比。

5.2 样品研磨、粉碎设备

选择适当的研磨或粉碎设备(仅在需要对样品进行研磨或粉碎时使用)。

注:研磨或粉碎条件的改变会影响近红外光谱的测量,例如,发热会导致像水分这类挥发性成分发生变化。

6 采样

采样不是本指南提供的内容。

注:推荐的样品采集方法按照 GB/T 14699.1 的规定执行。

采集对所分析成分具有代表性的样品,且保证样品在运输和储存过程中不会损坏或发生变化。

7 样品

7.1 总则

本文件中的样品包括:用于近红外仪器定标的定标样品、用于定标模型验证的验证样品、用于仪器稳定性检查的仪器质控样品及用于定标模型性能监控的监控样品。

7.2 定标样品和验证样品

定标样品和验证样品需具有代表性,涵盖各种影响因素,如需考虑:

- a) 样品的主要成分与次要成分及其含量范围;
- b) 对饲草和饲料原料样品,需考虑季节、地域和品种等因素的影响;
- c) 加工技术和工艺的不同;
- d) 储存条件的不同;
- e) 样品和仪器的温度变化;
- f) 仪器变化(如仪器间差异)。

定标样品和验证样品可从同一样品池中,按所分析成分含量排序后轮流或取第 n 个样品的方法选择。

7.3 仪器质控样品

仪器质控样品要能够长时间稳定的保存,并尽可能与所分析样品类似。质控样品的成分含量/技术参数也要保持稳定,并等同于或至少从生物化学性质的角度尽可能接近所分析样品。

7.4 定标模型性能监控样品

定标模型性能监控样品宜从待测试样中随机选取。需采用一定的采样策略确保样品在定标范围内分布均匀,例如,将样品按含量高低进行分段后在每段中随机选择样品,或选择能够涵盖常规范围的样品。

8 定标模型的建立与验证

8.1 总则

在进行待测试样测定前,采用定标方法将样品的近红外光谱数据与样品的成分含量/技术参数的参考值进行关联,建立定标模型。定标方法有很多,在此不推荐具体的定标方法。

关于定标方法的选择可参考文献[1]、GB/T 29858 或所使用仪器的使用手册。

8.2 参考值

样品水分、粗脂肪、粗蛋白质、淀粉、粗纤维、中性洗涤纤维及酸性洗涤纤维等成分含量以及消化率等技术参数的参考值,宜使用仲裁方法或公认方法进行赋值,参考值的精度需在仲裁方法或公认方法要求的精度范围内,并要记录参考值的具体精度值。

8.3 异常值

定标和验证过程中可能会出现统计值异常,称为异常值。异常值包括:光谱数据异常值(即: x -异常值)或参考值存在误差或样品的参考值与近红外光谱数据相关性异常(即: y -异常值)。异常值示例见附录

D中的图 D.1 至图 D.5。

如果符合下列情况,验证过程中出现的统计值异常不能作为异常值:

- a) 样品成分含量/技术参数在定标样品含量范围内;
- b) 样品光谱在定标样品光谱的变异范围内,如可通过马氏距离来判断是否在变异范围内;
- c) 样品光谱残差在定标样品确定的范围内;
- d) 样品预测残差在定标样品确定的范围内。

如果出现了异常值样品,首先看是否是 x -异常值,如果超出了定标确定的 x -异常值的限值,则该样品需要被剔除。如果不是 x -异常值,则需要检查是否是 y -异常值,如通过重复分析检查 y -异常值:如果参考值和近红外测定值确证无误,则该样品需保留并参与定标模型验证结果统计分析;如果重复测量值证明原始参考值或近红外测定值有误,那么该样品使用新测定值进行赋值。

8.4 定标模型的验证

8.4.1 总则

在分析待测试样之前定标模型需使用具有代表性的独立检验集进行验证。为进行偏差、斜率和预测标准误差的统计学评价,至少需要 20 个样品。验证样品需充分考虑样品种类、成分含量/技术参数的范围、温度和其他已知有影响或可能有影响的因素,只有验证样品包含这些影响因素时才能证明定标的有效性。

注 1:定标模型只能在已被验证的范围内使用。

独立验证样品的参考值和近红外测定值的散点图及独立验证样品和残差的散点图可对定标模型的效果进行直观显示。使用偏差(bias)矫正后的残差散点图和计算出的 s_{SEP} (见 9.5)可检验 y -异常值,例如,残差大于 $\pm 3 s_{SEP}$ 的即可判断为异常值。

如果验证过程显示定标模型不能获得可接受的统计值,那么该定标模型就无法使用。

注 2:什么是可接受的统计值由用户根据参考值的精度、所测指标的 含量范围和分析目的等决定。

采用线性回归($y_{ref} = a + b \times y_{NIRS}$)拟合近红外测定值(y_{NIRS})和参考值(y_{ref})形成描述验证结果的统计指标。

8.4.2 偏差校正

需检查近红外测定值和参考值之间的偏差。近红外测定值和参考值的平均值的差值与 0 有显著性差异表明定标存在偏差,可通过调整定标模型的常数项(截距)来消除偏差(见 9.3)的影响。

8.4.3 斜率调整

斜率 b 与 1 存在显著性差异说明定标模型回归曲线出现了倾斜。

通常不推荐对斜率/截距进行调整,除非定标模型应用于新样品类型或新仪器。如果对定标模型的验证没有发现异常值,尤其是没有发现高杠杆值的异常样品,推荐通过扩充现有定标样品使之包含更多有代表性的样品。但是,一旦斜率被调整,定标模型就需使用新的一组独立检验集进行验证。

8.4.4 定标样品的扩充

定标模型的准确度未达到预期效果时,宜扩充定标样品,或建立新的定标模型。定标样品扩充后建立的新定标模型采用新的一组验证样品进行重新验证,直至验证结果满足预期为止。

8.5 检测条件和仪器状况的变化

除非进行重新定标,否则如果检测条件改变,那么基于条件未改变前验证过的定标模型将不再有效。例如,尽管成分含量的范围相同,为某个样品集开发的定标模型对该样品集之外的样品仍可能是无效的。再如,因为遗传因素、生长条件和加工工艺参数等的不同,针对某个地区的青贮饲草建立的定标模型不能对其他地区的样品给出相同准确度的测定。

未在定标样品中包含的样品制备技术或测量条件的改变同样会影响分析结果,如样品粒度、温度等。

在某一仪器上开发的定标模型并非总是可以直接转移到另一台相同原理、相同型号的仪器上。定标模型转移之前,必须对定标模型的斜率/截距进行相应调整。在多数情况下,定标模型转移之前必须进行两台仪器之间的标准化(参考文献[1])。经过标准化后不同类型仪器之间可以进行定标模型转移,但要求

样品检测采用相同方式(反射、透射),且波长范围拥有重叠波段。

检测条件和仪器状况改变时,需对定标模型进行重新验证。

仪器任何主要部件(光学系统、检测器)更换或维修时,也需对定标模型进行重新验证。

9 定标模型性能统计学评价

9.1 总则

定标模型的性能需使用验证样品来检验。验证样品要独立于定标样品。

验证样品需严格采用参考方法进行参考值赋值,控制验证样品参考值的精度非常重要,甚至比控制定标样品参考值的精度还重要。

为计算有说服力的统计数据,验证样品数量至少 20 个。

对定标模型性能的评价所用的 NIRS 检测方案需与待测试样测定时所用的方案相同(一次分析或两次分析)。

9.2 结果散点图

可视化绘图是定标性能统计学评价的重要方法之一。如参考值-近红外测定值或残差-近红外测定值的散点图。

残差按公式(1)计算。

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \dots\dots\dots (1)$$

式中:

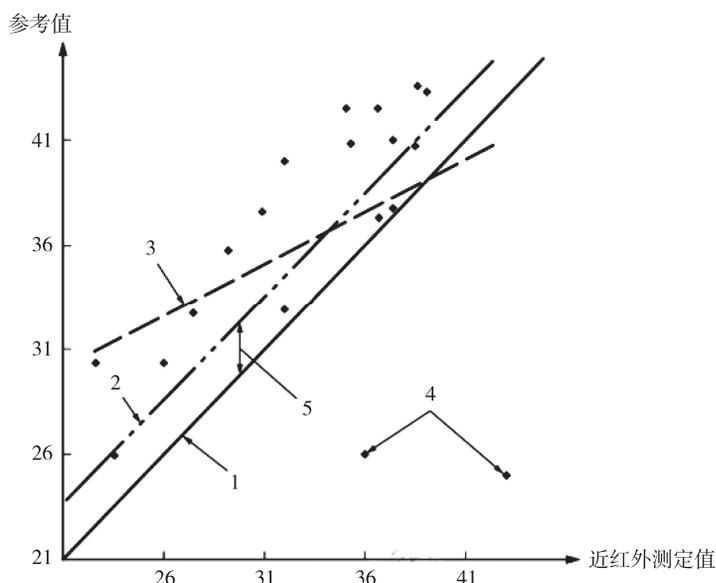
e_i ——第 i 个残差;

y_i ——第 i 个参考值;

\hat{y}_i ——第 i 个近红外测定值。

与参考值相比,近红外测定值偏大时偏差为负,近红外测定值偏小时偏差为正。

数据散点图可以清晰地表现相关关系、偏差、斜率和异常值的情况(见图 1)。



说明:

- 1——45°线(偏差为 0、斜率为 1 的理想线);
- 2——带偏差的 45°线(45°线减去偏差得到的线);
- 3——线性回归拟合线;
- 4——异常值;
- 5——偏差。

注:异常值(图中 4)对斜率有很大的影响,如果该结果是用于斜率调整的,则异常值需要剔除。

图 1 定标样品的散点图($y_{\text{ref}} = a + b y_{\text{NIRS}}$)

9.3 偏差

大多数时候需要考察近红外模型的偏差或系统误差。偏差产生的原因主要包括:未被包含在定标模

型中的新样品类型、仪器的漂移、参考值的漂移、过程的变化、样品制备的变化等。

偏差是残差的平均值, n 个独立样品的偏差按公式(2)计算。

$$\bar{e} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i \dots\dots\dots (2)$$

式中:

\bar{e} —— 偏差;

n —— 独立样品数;

式(1)中 e_i 定义代入公式(2), 由此可以得到公式(3)。

$$\bar{e} = \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n \hat{y}_i \right] = \bar{y} - \bar{\hat{y}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

\bar{y} —— 参考值的平均值;

$\bar{\hat{y}}$ —— 近红外测定值的平均值。

偏差的显著性用 t -test 进行检验。其接受或拒绝的阈值由偏差置信区间(BCL) T_b 确定, T_b 的计算见公式(4)。

$$T_b = \pm \frac{t_{(1-\frac{\alpha}{2})} s_{SEP}}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

T_b —— 偏差置信区间;

α —— 发生 I 类错误的概率, 即检验的显著性水平;

t —— 双尾检验学生氏 t 值, 其值大小取决于与 SEP 有关的自由度和 I 类错误的概率 α , 可使用 Excel 中的 TINV 函数计算得到;

s_{SEP} —— 预测标准误差(见 9.5)。

示例: 当 $n = 20$, 且 $s_{SEP} = 1$, BCL 按公式(5)计算。

$$T_b = \pm \frac{2.09 \times 1}{\sqrt{20}} = \pm 0.48 \dots\dots\dots (5)$$

这意味着, 当偏差高于预测标准误差的 48% 时, 该 20 个样品检测的偏差与 0 有显著性差异。

9.4 预测误差均方根

预测误差均方根(s_{RMSEP})按公式(6)计算。

$$s_{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{n}} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

s_{RMSEP} —— 预测误差均方根。

该值可以与 s_{SEC} 和 s_{SECV} 进行比较(见附录 C)。

s_{RMSEP} 包含随机误差(即预测标准误差 s_{SEP})和系统误差(即偏差), 同时也包含参考方法的误差(s_{SEC} 和 s_{SECV} 也包含参考方法的误差)。 s_{RMSEP} 按公式(7)计算。

$$s_{RMSEP} = \sqrt{\frac{(n-1) s_{SEP}^2}{n} + \bar{e}^2} \dots\dots\dots (7)$$

对 s_{RMSEP} 不进行统计检验, 而是分别对系统误差(即: 偏差 \bar{e})和随机误差(即 s_{SEP})进行相应的统计检验。

9.5 预测标准误差

预测标准误差(s_{SEP}), 即残差的标准差, 反映了经近红外测定值与参考值的偏差校正后的近红外测定结果的准确度, 按公式(8)计算。

$$s_{SEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (e_i - \bar{e})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (8)$$

s_{SEP} 与 s_{SEC} 或 s_{SECV} 的比较(见附录 C),可用于检查定标模型的有效性。

误差置信区间(UECL), T_{UE} , 用 F 检验计算(参考文献[2]),见公式(9)。

$$T_{UE} = s_{SEC} \sqrt{F_{(\alpha, v, M)}} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

T_{UE} —— 误差置信区间;

s_{SEC} —— 定标标准误差(见附录 C);

$F_{(\alpha, v, M)}$ —— F 累积分布的概率值,大小取决于 I 类错误概率 α 、自由度 v 和 M , $F_{(\alpha, v, M)}$ 可使用 Excel 中的 FINV 函数计算;

v —— 验证样品 s_{SEP} 相对应的自由度,即 $n - 1$,其中 n 是验证集独立样品数;

M —— 定标标准误差 s_{SEC} 相对应的自由度,即 $n_c - p - 1$ 。其中, n_c 是定标样品数; p 是模型的因子数或 PLS 主成分数,或神经网络模型中的神经元连接的权重(见附录 C)。

注:由于 s_{SEC} 过于理想化,故 s_{SECV} 是比 s_{SEC} 更好的统计量,经常用于替代 s_{SEC} 。

示例: $n = 20$, $\alpha = 0.05$, $M = 100$, $s_{SEC} = 1$,按式(9)计算 $T_{UE} = 1.30$ 。

对这 20 个验证样品, s_{SEP} 比 s_{SEC} 大 30% 之内是可接受的。

F 检验需要两个独立的样品集,所以不能用于比较基于同一样品集的两种定标方法的检验。

9.6 斜率

在近红外测定结果报告中,回归方程 $y = a + b \hat{y}$ 中的斜率 b 经常被给出。

当计算的斜率用于校正近红外测定结果时,斜率的计算必须以参考值作为因变量,以近红外测定值作为自变量。

回归方程 $y = a + b \hat{y}$ 中的斜率 b 和截距 a 根据最小二乘拟合法计算,分别按公式(10)和公式(11)计算。

$$b = \frac{s_{\hat{y}y}}{s_{\hat{y}}^2} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

b —— 斜率;

$s_{\hat{y}y}$ —— 参考值和近红外测定值的协方差;

$s_{\hat{y}}^2$ —— n 个近红外测定值的方差。

$$a = \bar{y} - b \bar{\hat{y}} \dots\dots\dots (11)$$

式中:

a —— 截距。

同偏差的显著性检验,可用 t 检验对 $b = 1$ 进行假设检验,如公式(12)所示。

$$t_{obs} = |b - 1| \sqrt{\frac{s_{\hat{y}}^2(n-1)}{s_{res}^2}} \dots\dots\dots (12)$$

式中:

t_{obs} —— 计算的 t 值;

s_{res} —— 残差标准偏差。

残差标准偏差 s_{res} ,按公式(13)计算。

$$s_{res} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + b \hat{y}_i)]^2}{n - 2}} \dots\dots\dots (13)$$

注:如果近红外测定值为斜率和截距法校正值, s_{res} 与 s_{SEP} 相似。不要把偏差和截距混淆(也可参见图 1)。

只有斜率 $b = 1$ 时,偏差才等于截距。

当满足公式(14)时,斜率 b 与 1 有显著性差异。

$$t_{obs} \geq t_{(1-\frac{\alpha}{2})} \dots\dots\dots (14)$$

式中：

$t_{(1-\frac{\alpha}{2})}$ ——双尾检验学生氏 t 值,其值大小取决于自由度和 I 类错误的概率;可使用 Excel 中的 TINV 函数计算得到。

含量范围太窄或分布不均匀都会导致斜率校正无用。仅当验证样品覆盖了定标样品大部分含量范围时,方可对斜率进行调整。

示例:样品数量 $n = 20$,残差标准偏差[见公式(13)]为 1,近红外测定值的标准偏差 $S_{\hat{y}} = 2$,并且计算的斜率 $b = 1.2$,则得到的 t_{obs} 值为 1.7,由于对应 20 个样品的 $t_{(1-\frac{\alpha}{2})}$ 为 2.09 ($\alpha = 0.05$),故斜率 b 与 1 之间的差异不显著。若斜率为 1.3,则 t_{obs} 值为 2.6,那么斜率 b 与 1 之间就存在显著性差异。

10 试样测定步骤

10.1 待测试样的制备

所有待测试样要在特定条件下保存,以确保样品从采样到分析的整个过程中成分含量保持不变。

采用标准化的制备流程确保待测试样的制备与验证样品的制备保持一致。

待测试样要选取对所分析成分具有代表性的样品。

具体分析流程见具体成分或技术参数的近红外分析标准。

制定具体成分或技术参数近红外分析标准的指南见附录 E。

10.2 试样测定

参照近红外光谱仪器制造商或供应商的仪器使用说明进行。

试样温度要在验证样品温度范围之内。

10.3 测定结果的评估

试样测定结果需在所使用的定标模型范围内方为有效。

若试样存在光谱异常,则近红外光谱测定结果不可采纳。

若对同一样品有多次测量,且满足重复性要求的(见 13.1),计算其算术平均值。

对结果的表述参照具体成分或技术参数近红外分析标准。

11 仪器稳定性检查

11.1 用仪器质控样品检查仪器稳定性

为确保仪器硬件的稳定性及预防仪器故障,在待测试样测定时要对仪器质控样品进行检测,且每天至少进行一次仪器质控样品的检测。质控样品的制备需与待测试样的制备保持一致,并且以能够使其存储效期最大化的方式进行存储。仪器质控样品需要能够保持长时间的稳定,其稳定性要根据实际情况进行检测。仪器质控样品需与待测试样同时进行近红外分析,以保障不间断的质量控制。

对质控结果的波动进行记录并绘制质控图,同时,对有显著性变化趋势的质控图进行研究。

11.2 仪器诊断

对扫描型光谱仪,需至少每周检查一次其波长/波数(见 5.1)的准确度和精密度,如果仪器商推荐,检查频度还需要更高。并且,检查结果要与相应技术规格及要求进行对比(见 5.1)。

需至少每周或按照厂商推荐的时间间隔对仪器的噪音进行检查。

11.3 联网仪器

如果几台仪器联网使用,需根据厂商的推荐对仪器之间的标准化(见附录 C.1.6)给予特别关注。

12 定标模型性能监控

12.1 总则

分析样品前需对定标模型的适用性进行检查。可采用在定标和验证过程中所使用的异常值剔除方法,如马氏距离和光谱残差等。这在大多数仪器中可被自动执行。

如果样品没有通过适用性检验,则不能用现有的定标模型进行检测,需对定标模型进行修正或升级。

异常样品的检测可用于选择哪些样品需要用参考方法赋值,然后用于升级定标模型。

如果定标模型能够适用于被分析样品,则该样品光谱可采用该定标模型进行测定。

定标模型性能需持续选用有参考方法赋值的监控样品进行验证,以确保定标处于稳定的最优状态并满足分析准确性要求。对近红外定标模型性能的验证频度,需足以确保该方法运行的稳定性受控于参考方法的系统偏差和随机误差。该频度尤其依赖于每天分析的样品数量和样品集的波动。

定标模型性能监控样品数量满足统计分析要求,需要至少 20 个样品(以满足变量的正态分布)。验证样品的分析结果可用于定标模型运行性能的首次监控,接下来每周 5 个~10 个样品即可满足对定标模型性能的监控。如果使用较少的监控样品,一旦有结果超出了控制限,则很难做出正确判断。

12.2 参考值和近红外测定值差异的控制图

结果宜采用控制图进行评估,控制图以分析样品数作为横坐标,参考值和近红外测定值间的差值作为纵坐标; $\pm 2s_{\text{SEP}}$ (95%的置信概率)和 $\pm 3s_{\text{SEP}}$ (99.8%的置信概率)可用作警戒限和行动限,其中 s_{SEP} 采用独立于定标样品的验证样品获得。

当定标和参考值的测定均按照规定标准执行时,20 个数据点中只有 1 个在警戒限之外,1 000 个数据点中只有 2 个在行动限之外。

根据控制图检查系统偏差、偏差的正负和极端异常值。可使用休哈特(Shewart)控制图的一般规则对结果进行评估。注意过多规则同时使用时可能会导致虚假报警。

可组合采用以下规则进行检查:

- a) 1 个点超过了行动限;
- b) 连续 3 个点中有 2 个在警戒限之外;
- c) 连续 9 个点在 0 线的同一侧。

展现其他特征(如参考值和近红外测定值间差值的平均值)的控制图和其评判规则也可以使用,以强化对结果的评估。

对结果评估时,要注意 s_{SEP} 和所测得的近红外测定值与参考值的差异也包含参考值的不精密度。如果参考值的不精密度小于 s_{SEP} 的 $1/3$,则该影响可忽略不计^[3]。

为减少虚假报警的风险,宜以不同的顺序分别进行监控样品的近红外光谱分析和参考值分析,以避免日间系统偏差的影响。

如果样品经常超出警戒限,并且控制图显示都是随机误差(无趋势性或系统偏差),可能是由于在确定行动限和警戒限时使用了太过理想的 s_{SEP} 。此时,通过频繁调整定标以勉强将结果限于控制限范围内的做法不可取,需对 s_{SEP} 进行重新评估。

稳定运行一段时间后的定标模型可能会开始出现失控的情况,此时需对定标模型进行升级。升级之前,首先要评估该失控发生的原因是否是参考值含量范围的变化、测定条件的变化(如更换新的操作者)、仪器出现漂移或发生故障等。有些情况下,只通过调整定标模型的常数项(即截距)就能满足分析要求(示例见图 D. 6)。其他情况下,可能需要重新运行定标程序。重新定标时,定标样品要包含对定标模型性能进行监控的监控样品,也可专门选择样品来进行重新定标(示例见图 D. 7)。

在参考值的分析方法满足精密度要求,且近红外分析的检测条件与仪器性能保持稳定的条件下,偏差出现了显著性差异或 s_{SEP} 值升高的情况,则可能是由于样品的化学、生物学或物理性质与定标样品相比发生了变化。

其他控制图(如 \bar{x} 分数图)也可使用。

13 精密度和准确度

13.1 重复性

重复性是对完全相同的试样,采用相同的检测方法,在同一实验室,相同的操作人员,用相同的操作仪器,在短时间内获得的 2 次独立测量结果的差异,该差异不大于 5%。重复性的大小依赖于样品、分析成分、样品和分析成分的变化范围、样品制备方法、仪器类型及相应的定标策略。所有情况下都要进行重复性的检测。

13.2 再现性

再现性是对完全相同的试样,不同的实验室、不同的操作者、在不同的时间获得的 2 次独立测定结果的差异,该差异不大于 5%。再现性的大小依赖于样品、分析成分、样品和分析成分的变化范围、样品制备方法、仪器类型及相应的定标策略。所有情况下都要进行再现性的检测。

13.3 精确度

精确度包含了偏离样品参考值的系统偏差的不确定度(准确度)和随机误差的不确定度(精密度),尤其依赖于样品、分析成分、样品和分析成分的变化范围、样品制备方法、仪器类型及相应的定标策略。所有情况下都要进行精确度的检测。 s_{SEP} 和 s_{RMSEP} 值也包括了参考值的不确定度。

13.4 不确定度

不确定度(U_e)是用来描述合理地分布于结果附近的测量值的离散度的参数。对于近红外测定的结果,不确定度通常用公式(15)表示:

$$U_e = \pm 2s_{\text{RMSEP}} \dots\dots\dots (15)$$

式中:

U_e ——不确定度。

如果乘数为 2,可理解为真值有 95%的可能性落在 $\pm U_e$ 之间。

s_{RMSEP} 按公式(7)计算得到。

14 检测报告

检测报告需包括以下信息:

- a) 完整识别样品所需的全部信息;
- b) 参考值赋值采用的方法;
- c) 所有本文件未明确或被视为可选的所有操作条件;
- d) 任何可能影响结果的环境因素;
- e) 获得的试样的测定结果;
- f) 目前的 s_{SEP} 和偏差(仅有显著性统计差异时提供),用最少 20 个监控样品进行定标模型性能测试得到(见第 12 章)。

附 录 A

(资料性)

本文件与 ISO 12099:2017 相比的结构变化情况

表 A.1 给出了本文件与 ISO 12099:2017 结构编号对照一览表。

表 A.1 本文件与 ISO 12099:2017 结构编号对照情况

本文件结构编号	ISO 12099:2017 结构编号
1	1
2	2
3	3
3.1	3.1、C.1.3
3.2	3.3
3.3	3.4
4	4
5	5
5.1	5.1
5.2	5.2
6	8
7	—
7.1	—
7.2	6.1
7.3	10.1
7.4	11.1
8	6
8.1	6.1
8.2	6.2
8.3	6.3
8.4	6.4
8.5	6.5
9	7
9.1	7.1
9.2	7.2
9.3	7.3
9.4	7.4
9.5	7.5
9.6	7.6
10	9
10.1	9.1
10.2	9.2
10.3	9.3
11	10
11.1	10.1
11.2	10.2
11.3	10.3
12	11
12.1	11.1
12.2	11.2
13	12

表 A.1 (续)

本文件结构编号	ISO 12099:2017 结构编号
13.1	12.1
13.2	12.2
13.3	12.3
13.4	12.4
14	13
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	附录 C
附录 D	附录 B
附录 E	附录 A
—	3.2

附录 B
(资料性)

本文件与 ISO 12099:2017 的技术差异及其原因

表 B.1 给出了本文件与 ISO 12099:2017 技术差异及其原因的一览表。

表 B.1 本文件与 ISO 12099:2017 技术差异及其原因

本文件结构编号	技术差异	原因
1	删除适用对象中的谷物及谷物精制料 对使用范围进行了明确“本文件适用于饲料的 近红外光谱测定”	本文件为饲料行业标准,对适应对象进行了 限定 根据我国标准撰写规范,增加了使用范围
2	增加了规范性引用文件	以适应我国的技术条件并方便使用
3	删除:ISO 和 IEC 的术语数据库资源,替换为: GB/T 10647、GB/T 29858 和本文件附录 C 界定 的以及下列术语与定义适用于本文件 删除:ISO 标准中对近红外光谱仪和动物饲料 两个术语定义	删除 ISO 和 IEC 的术语数据库资源,以适应我 国的技术条件并方便使用 附录 C 中对近红外光谱分析进行了定义;动物 饲料术语见 GB/T 10647
3.1	将 C.1.3 近红外光谱技术(NIRS)中“近红外光 谱,是指在 700 nm~2 500 nm(14 300/cm~ 4 000/cm)的近红外光范围内,测量样品对光的 吸收强度。”改为“近红外光谱,是指在 770 nm~ 2 500 nm(12 900/cm~4 000/cm)的近红外光范 围内,测量样品对光的吸收强度”	光谱范围与标准正文 5.1 保持一致,统一为 770 nm~2500 nm
3.2	删除:ISO 标准中术语“成分含量”的注 1 和 2	仲裁法或公认方法对这两个注的内容有明确要 求,不需要进一步说明
3.3	删除:ISO 标准中术语“技术参数”的注	本文件为指南类标准,成分含量/技术参数仅为 举例,不再用注过多说明
5.2	增加 5.2 标题	为了与 5.1 行文对应
7	增加:第 7 章样品	本文件所用的样品比较复杂,包括对近红外仪 器进行定标的定标样品、对定标模型进行验证的 验证样品、对仪器进行稳定性检查的仪器质控样 品和对定标模型性能进行监控的监控样品。ISO 标准是在用到相关样品时进行解释,不利于读者 理解,且与国内标准的常用表述不一致,因此,将 样品先进行了统一的交代,提高文件的可读性
8.1	将样品代表性需考虑因素内容移到 7.2 中 删除了关于验证样品数量规定的注	将样品进行统一交代,便于读者理解 验证集样品数量在 8.4.1 中有明确规定,此处 不再用注赘述
8.2	删除了饲料成分检测参考方法文献	明确了仲裁方法或公认方法,不需要再列出相 应文献
8.5	举例增加了样品粒度	技术实际应用中发现样品粒度的影响非常大, 因此在影响因素举例中把样品粒度也列出,可引 起读者的注意,便于更好地利用该技术,同时也与 条款中“样品制备技术或测量条件”对应
9.1	删除了独立验证样品的举例	举例与饲料无关
9.3	公式(4)中在参数 t 的解释后增加了利用 Excel 计算 t 值的函数 删除了表 1	增加利用 Excel 计算 t 值的函数,便于读者 使用 表 1 仅给出了 $\alpha = 0.05$ 时,部分自由度对应的 t 值,仅是个示例,使用时意义不大

表 B.1 (续)

本文件结构编号	技术差异	原因
9.5	<p>公式(9)中增加了参数 $F_{(\alpha, v, M)}$ 的解释: $F_{(\alpha, v, M)}$ 大小取决于 I 类错误概率 α 和自由度 v 和 M, $F_{(\alpha, v, M)}$ 可使用 Excel 中的 FINV 函数计算</p> <p>删除了表 2</p> <p>删除了注 2</p>	<p>界定符号的意义,使计算公式更便于使用</p> <p>表 2 仅给出了 $\alpha = 0.05$ 时,部分自由度对应的 $F_{(\alpha, v, M)}$ 值,使用时意义不大</p> <p>注 2 是计算 F 值的 Excel 函数,已经在公式(9)中 $F_{(\alpha, v, M)}$ 的解释中给出了</p>
9.6	<p>对公式(14)中 $t_{(1-\frac{\alpha}{2})}$ 的解释做了调整</p> <p>对示例中的下述表述做了调整,具体调整如下: 由于对应 20 个样品的 $t_{(1-\frac{\alpha}{2})}$ 为 2.09 ($\alpha = 0.05$)</p>	<p>与公式(4)的表述保持一致</p> <p>增加了 $\alpha = 0.05$,更易于读者理解和使用</p>
11.1	<p>将仪器质控样品的描述:“仪器质控样品宜能够保持长时间的稳定,并尽可能与所分析样品类似。质控样品的分析成分也同样宜保持稳定,并等同于或至少从生物化学性质的角度尽可能接近所分析样品。”移到第 7 章样品 7.3 中</p>	<p>为便于读者理解和使用</p>
12.1	<p>将定标模型性能监控样品的描述“定标模型性能监控样品宜从待测试样中随机选取。需采用一定的采样策略确保样品在定标范围内分布均匀,例如按含量高低进行分段然后在每段中随机选择样品,或选择能够涵盖常规范围的样品。”移到第 7 章样品 7.4 中</p>	<p>为便于读者理解和使用</p>
附录 C	<p>C.1.1 参考方法将“获得 ISO 或其他国际认可和经过验证的检测方法”改为“仲裁方法或经过验证的公认方法”</p>	<p>适应中国标准情况</p>
附录 E	<p>删除谷物及谷物精制料的描述</p>	<p>本文件为饲料行业标准,对适应对象进行了限定</p>
附录 E	<p>“给出含量、准确度与精密度的具体要求”改为“给出含量、准确度(可采用偏差值)与精密度(可采用 s_{SEP} 值)的具体要求”</p>	<p>增加括号内的补充内容,一是为了让读者明白示例表 E.1 中精密度为何给出 s_{SEP};二是给读者举例说明如何获得准确度与精密度,更有利于读者使用该标准</p>

附 录 C
(资料性)
补充性条款及定义

C.1 总则**C.1.1 参考方法**

仲裁方法或经过验证的公认方法,该方法给出待测参数的“真值”及实验室分析误差。

C.1.2 间接方法

通过检测与待测指标具备函数关系的某些特性来测定待测指标的方法,该方法的测定值与用参考方法测定的“真值”相关。

C.1.3 近红外反射(NIR)

利用样品前侧传感器对所吸收到的样品表面漫反射回来的近红外光进行检测。

C.1.4 近红外透射(NIT)

利用样品背侧传感器对所吸收到的透射过样品的近红外光进行检测。

C.1.5 NIR 网络

共同使用同一定标模型的一定数量的近红外仪器称为 NIRS 网络。NIRS 网络内仪器通常需要标准化,从而使样品测定值的差异最小。

C.1.6 仪器的标准化

对一组近红外仪器进行校正的过程。通过校正,这组设备用同一定标模型对同一样品进行测定时,获取相近的测定值。有许多技术可实现仪器的标准化,若从广义的范畴进行定义,这些技术可以分为两种:前预测法:即通过调整样品光谱使“主”仪器与该组内的每台仪器之间的差异最小;后预测法:即使用线性回归分析校正每台仪器的测定值,使之尽可能接近“主”仪器的测定值。

C.1.7 r -分数

利用近红外测定值与参考值的差值除以标准偏差(如 RMSEP)得到的一项性能指标。

C.2 定标方法**C.2.1 主成分分析(PCA)**

主成分分析是一种数据压缩方式。只对 X (光谱)数据进行计算,每个主成分都表达了光谱数据投影的最大方差,并且这些主成分互不相关。第一主成分表达了最多原始数据的变化。然后将第一主成分从 X 数据中扣除,再寻找表达最多剩余数据变化的特征作为第二主成分,以此类推,可以得到和光谱数据点或数据集中样品个数相同的主成分数,但光谱中主要影响只集中在前几个主成分,因此,数据量就明显降低了。

在每一步计算中,主成分分析(PCA)产生主成分得分和主成分载荷两个新的变量集:主成分得分代表了每个样品在每个主成分上的响应;主成分载荷代表了原始光谱中每个数据点对主成分的相对重要性。

主成分分析有很多用途,如光谱解析,但是最广泛的用途是用于光谱异常值的判别。

C.2.2 主成分回归(PCR)

主成分回归是在多元线性回归中,以每个主成分作为回归量、样品的成分含量作为 y 值的一种回归分析技术。因为主成分是相互正交的,因此,主成分得分可形成性能优于原始光谱数据的互不相关的数据集。尽管能够以每个主成分与目标成分含量相关性的高低为依据选择回归的主成分组合,但大多数商业软件还是强制采用为模型选择的最大主成分数进行回归。

分析近红外数据时,通常将主成分空间的回归系数转换回在波长空间用所有数据点建立的定标模型。

C.2.3 偏最小二乘回归(PLS)

偏最小二乘回归是一种分析技术,像 PCA 一样,也是一种数据压缩形式。其提取因子的规则是每个因子依次实现 Y 值和 X 数据所有线性组合之间最大的协方差。PLS 计算主成分,除了考虑所计算的主成分方差尽可能最大外,还要使主成分与浓度相关性最大。因此与主成分相比,PLS 因子与 Y 值更相关。PLS 生成 3 个新变量:载荷权重(相互之间不是正交关系)、载荷和得分(相互正交的)。

PLS 模型通过回归 Y 值和 PLS 得分获得。与主成分回归一样,当分析近红外数据时,通常将 PLS 空间的回归系数转换回在波长空间用所有数据点建立的定标模型。

C.2.4 多元线性回归(MLR)

多元线性回归是联合几个 X 变量预测一个 Y 变量的回归技术。对近红外光谱技术,X 变量既可以是选择波长处的吸光度值,又可以是与主成分得分和偏最小二乘得分等类似的派生变量。

C.2.5 人工神经网络(ANN)

人工神经网络是基于生物神经系统结构的非线性模型技术。通过几个具有 X 值(光谱数据或如主成分得分等派生变量)和 Y 参考值的数据集对网络进行最初的“训练”。在训练过程中,可能需要修改网络结构以及对输入变量和输出变量重新分配神经元加权系数,从而获得最好的测定值。

训练神经网络需要大量数据。对 ANN 的一些优化方案,需要设定一个停止点以终止模型的优化(例如权重)。

C.2.6 多变量模型

多变量模型是用一组 X 变量预测一个或多个 Y 变量的模型。

C.2.7 异常值

从统计的角度讲,异常值是数据集中在预期分布之外的那些点。对 NIRS 数据来说,异常值通常分为 x -异常值(光谱数据异常值)或 y -异常值(参考数据异常值)。

C.2.8 x -异常值

近红外光谱数据异常值,为 x -异常值,是与近红外光谱相关的异常值。 x -异常值可能由以下原因引起:仪器故障、完全不同于其他样品的样品类型或测定的样品类型不包含在原始定标样品中。

C.2.9 y -异常值

参考值存在误差或参考值与近红外光谱回归关系异常,为 y -异常值,与参考数据中的错误相关,例如,参考数据誊写错误或由于实验室获得的参考值有误。

C.2.10 杠杆值

杠杆值是样品点与模型所定义群体空间中心点距离的测量值。具有高杠杆值的样品对模型有非常大的影响。通过计算一个投影点和模型中心的距离得到杠杆值。

C.2.11 马氏距离

马氏距离是主成分空间上数据点和主成分中心点的距离(参见 C.2.12 的 h 值),是一个线性测量值。在主成分空间上,一组样品通常形成一个曲线形状的分布。代表数据集概率分布的椭圆体可通过构建样本的协方差矩阵进行估计。简单来说,测试点与中心点的距离除以测试点方向椭圆体宽度可计算马氏距离。

C.2.12 h 值

在一些软件中,马氏距离被称为“全局 h 值”,并可通过计算样品点与数据集中心点 h 值的标准偏差来检测异常值。另一个 h 值是“邻近 h 值”,是在主成分空间上一个数据点和离它最近 n 个数据点的距离,表明了该样品是孤立的、还是隶属于某一集中分布的。

C.2.13 残差

残差是参考值和回归模型测定值之间的差异,用于回归统计计算。

C.2.14 光谱残差

化学计量学(如 PCA、PLS 等)处理光谱后的残差,是模型未描述的光谱变异。

C.2.15 检验集

当进行一个回归模型检验时,除定标过程中用到的样本集之外的任意样品集。

C.2.16 独立检验集

与定标和验证回归模型的样品集相比,来自不同地理区域、新厂房或不同收集时间(如不同的收获期)样品组成的检验集。独立检验集样品是对定标模型的“真正”检验。

C.2.17 验证集

用于验证或“证明”定标的样品集,通常是和定标样品有相同属性的样品,可从同一样品池中,按照轮流或取第 n 个样品(按所分析成分含量排序)的方法选择定标集和验证集。

C.2.18 监控集

对定标模型性能进行监控的样品集。

C.2.19 交互验证

计算预测统计值的方法,重复从定标样品中移出不同的子集,用剩余的定标样品建立定标模型,并用移出的样品作为验证样品计算残差;当这个过程运行多次后,用所有的残差计算预测统计值。全交互验证每次移出一个样品,共运行 n 次(n 是定标样品数)。如选择移出更大的子集,则需保证在计算预测统计值之前运行的交互验证次数在 8 次以上。最后使用所有的定标样品计算出一个定标模型。

需谨慎使用交互验证。首先,交互验证统计值与独立验证统计值相比,更趋于给出偏乐观的结果。其次,如果在定标样品中有重复样品(如相同的样品在几台仪器上扫描或扫描不同的次数),要确保每次把该样品的所有数据一起移出作为验证样品,否则将会给出过于理想的统计结果。

C.2.20 过拟合

在一个多元线性回归中使用了太多的回归变量。当对定标样品之外的样品进行测定时,过拟合模型的测定结果会比期望值差得多,像 s_{RMSEP} 或 s_{SEP} 统计值。

C.2.21 PLS 因子

参见 C.2.3 PLS。

C.2.22 得分/得分图

得分图是一个主成分或偏最小二乘因子的得分与另一主成分或偏最小二乘因子得分的散点图。标注了样品编号或成分含量值的得分图更加实用,有助于识别原始数据的规律。

C.3 统计表述

也可参见本文件第 9 章。

C.3.1 偏差(\bar{e})

参考值平均值 \bar{y} 和近红外测定值平均值 $\widehat{\bar{y}}$ 的差异。

C.3.2 偏差置信区间(BCL, T_b)

如果偏差位于偏差置信区间之外,表明偏差与 0 存在给定置信水平上的显著差异(参见 9.3)。

C.3.3 定标标准误差($\text{SEC}, s_{\text{SEC}}$)

对给定的定标模型,定标标准误差(SEC)是定标样品测定值和参考值的平均差异。在此及后续统计中,该平均差异是指残差值平方和除以自由度的平方根,68%的误差小于该值。

C.3.4 交互验证标准误差($\text{SECV}, s_{\text{SECV}}$)

对给定的定标模型,交互验证标准误差(SECV)是指,交互验证(参见 C.2.19)过程中,选择定标样品的子集作为预测样品,其模型测定值和参考值经过偏差校正后的平均差异。

C.3.5 预测标准误差($\text{SEP}, s_{\text{SEP}}$)

以不参与定标过程的样品为预测样品,其定标模型测定值和参考值经过偏差校正后的平均差异即为预测标准误差(SEP)。SEP 对应 68%的置信区间(SEP 乘以 1.96 对应 95%的置信区间)。

C.3.6 预测误差均方根(RMSEP, s_{RMSEP})

以不参与定标过程的样品为预测样品,其定标模型测定值和参考值间的平均差异即为预测误差均方根(RMSEP)。

注:RMSEP 包含了预测过程中所有偏差。

C.3.7 交互验证误差均方根(RMSECV, s_{RMSECV})

交互验证(参见 C.2.19)过程中,选择定标样品的子集作为预测样品,其定标模型测定值和参考值间的平均差异即为交互验证误差均方根(RMSECV)。

注:RMSECV 包含了预测过程中所有偏差。

C.3.8 随机误差置信区间(UECL, T_{UE})

随机误差置信区间是指,在给定置信水平上, s_{SEP} 与 s_{SEC} 存在显著性差异的阈值。

C.3.9 相关系数的平方(RSQ, R^2)

定标模型测定值和参考值多重相关系数的平方。当用百分比表示时,代表回归模型可以解释的变量的比例。

C.3.10 斜率(b)

对任一回归线,斜率代表 X 每增加 1 个单位对应的 Y 的增量。

C.3.11 截距

对任一回归线,截距代表 X 等于 0 时 Y 的值。

C.3.12 残差标准偏差(s_{res})

残差标准偏差是指,参考值和经斜率和截距校正后测定值间的离散程度。

C.3.13 协方差($s_{\hat{y}y}$)

协方差是测量两个随机变量一起变化的相关程度。对于样本总体,如果 y 随 x 增大而增大,那么这两个变量的协方差是正值。如果 y 随 x 增大而减小,那么这两个变量的协方差是负值。当两个变量不相关时,其协方差为 0。

C.3.14 不确定度(U_c)

不确定度是用来描述合理地分布于结果附近的测量值的离散度的参数。

附录 D
(资料性)
异常值和控制图示例

图 D.1 显示的是饲草中粗蛋白质含量的测定,这是一个没有异常值的例子。使用已建立的定标模型分析 95 个独立检验集样品的结果: $s_{SEP}=4.02$ 、 $s_{RMSEP}=6.05$ 、斜率 $b=1.04$ 。

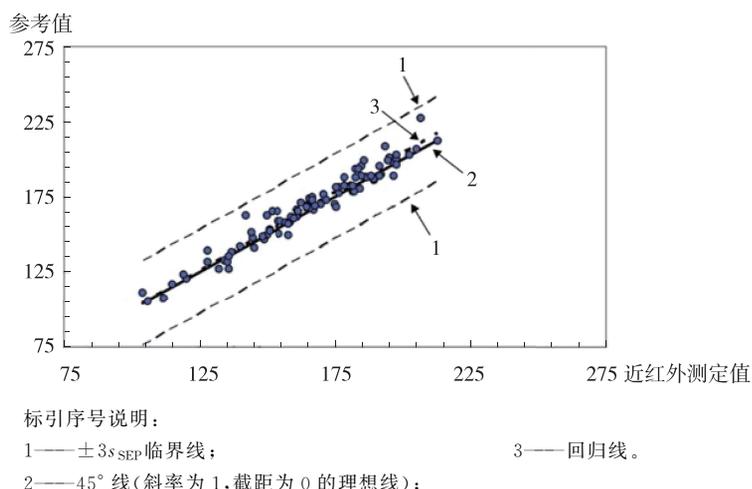


图 D.1 无异常值

图 D.2 显示的是存在 x -异常值的吸收光谱。光谱 1(图 D.2 中最上方的光谱)是异常光谱。

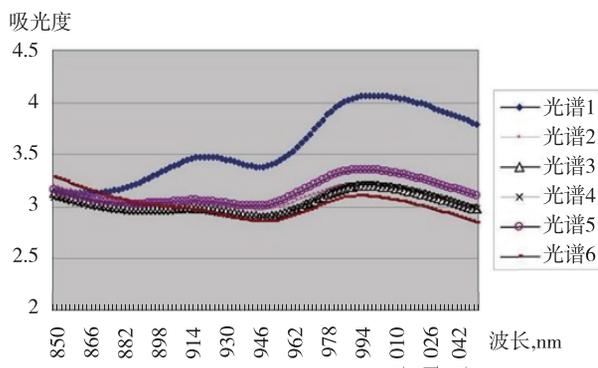


图 D.2 存在 x -异常值的吸收光谱

图 D.3 显示的是存在 x -异常值的主成分得分图(图 D.3 中 1 为 x -异常值)。

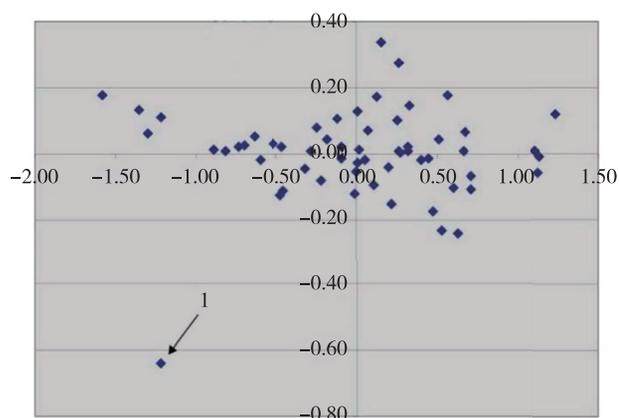
图 D.4 显示的是存在 y -异常值的散点图(图 D.4 中 1 为 y -异常值)。参考值与近红外测定值的散点图显示出一个与其他样品严重偏离的样品(图 D.4 中 1 所示)。若其偏离的原因与 NIRS 数据(x -异常值)无关,则该样品是一个由于错误的参考值或参考值与光谱值之间存在不同相关关系所导致的 y -异常值。

图 D.5 显示的是存在 y -异常值(图 D.5 中 4 所示)的饲草中酸性洗涤纤维 ADF 含量的测定。

图 D.6 显示的是谷物饲料原料中粗脂肪含量的测定。在行动上限(UAL)和行动上限(LAL)之外没有异常值点。但有连续的 9 个点(如图中第 14~22 个点)在零线同一侧,意味着偏差问题的存在。另有连续 3 点中的 2 点(第 27 和 28 个点)超出了警戒下限(LWL),但没有出现超出警戒上限(UWL)的点,这也表明偏差问题的存在。未观察到随机变化增加的情况,分布依然小于 $3s_{SEP}$ 。

因此,该定标模型需要进行偏差校正。

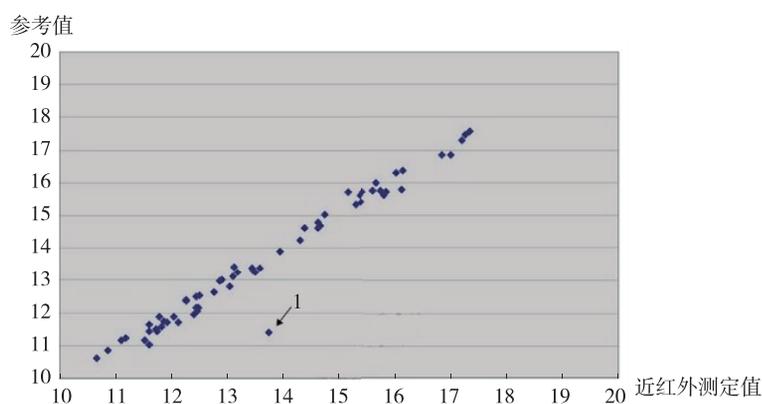
图 D.7 为某模型测定某项参数(含量范围为 44%~57%)的控制图,在第 35 点处进行了重新定标。



标引序号说明：

1——异常值。

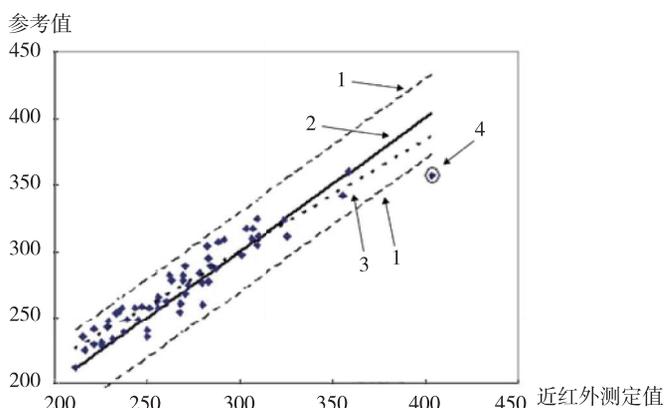
图 D.3 存在 x -异常值的主成分得分图



标引序号说明：

1——异常值。

图 D.4 存在 y -异常值的散点图



标引序号说明：

1—— $\pm 3s_{SEP}$ 临界线；

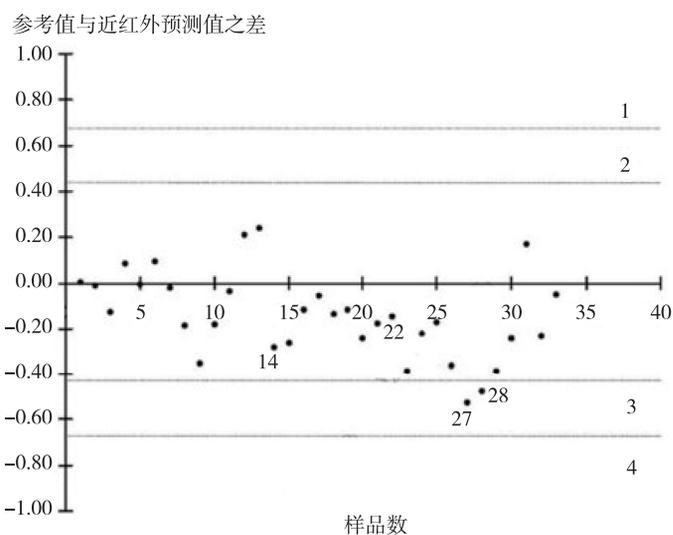
3——回归线；

2—— 45° 线；

4——异常值。

图 D.5 存在 y -异常值的饲草 ADF 的测定

观察前 34 个检测点,其中有 1 点(第 33 个点)超出了行动上限(UAL),这意味着严重问题的出现。连续 3 点中的 2 点(第 22 和 23 个点)超出了警戒上限(UWL),2 个不连续点(第 8 和 18 个点)同样超出了警戒下限(LWL)。样品点均衡分布于零线附近(遵守 9 点规则),但 34 个点中有 5 个在 95% 置信区间 $[UWL, LWL]$ 之外,并且有 1 个点超出了 99.9% 的置信区间 $[UAL, LAL]$ 。这远远超出了期望。

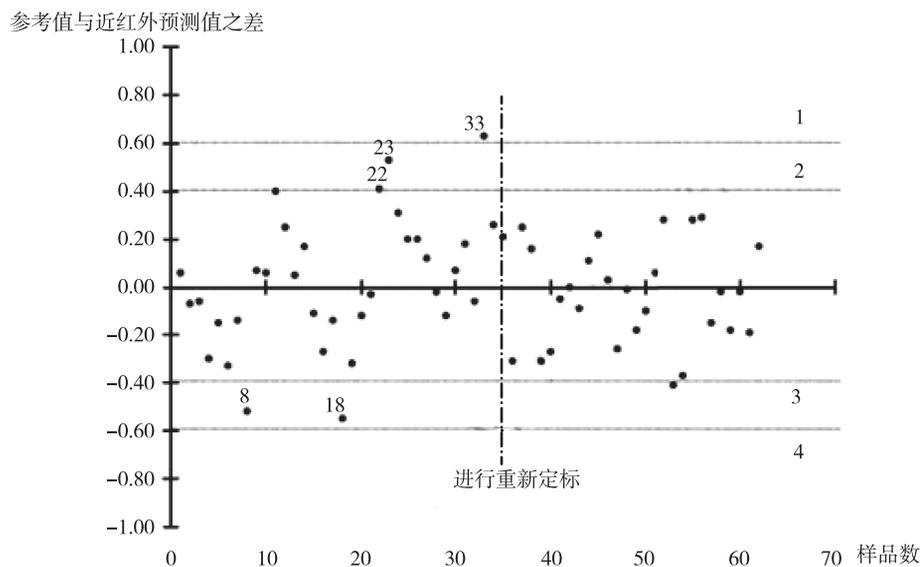


标引序号说明：

- 1——行动上限(UAL, +3s_{SEP})；
- 2——警戒上限(UWL, +2s_{SEP})；
- 3——警戒下限(LWL, -2s_{SEP})；
- 4——行动下限(LAL, -3s_{SEP})。

图 D.6 谷物饲料原料中粗脂肪含量测定的控制图

出现这种结果的原因之一是计算临界值的 s_{SEP} 值过于理想,这意味着临界值需要适当放宽。另一种原因可能是实测样品与定标样品有不同。为检测这种可能,对定标样品进行扩展,使之包含监控样品,并生成新的定标模型。通过第 35 个~62 个点的结果可以看到,新定标模型的性能得到了明显改善。



标引序号说明：

- 1——行动上限(UAL, +3s_{SEP})；
- 2——警戒上限(UWL, +2s_{SEP})；
- 3——警戒下限(LWL, -2s_{SEP})；
- 4——行动下限(LAL, -3s_{SEP})。

图 D.7 某模型测定某项参数的控制图(含量范围为 44%~57%)

附 录 E

(资料性)

制定具体成分或技术参数近红外分析标准的指南

具体成分或技术参数的近红外分析标准,可依据利用近红外光谱法测定饲料中具体成分或技术参数的专用定标模型进行制定。

具体成分或技术参数的近红外分析标准需:

- 在验证过程遵循本文件所规范的内容;
- 给出含量、准确度(可采用偏差值)与精密度(可采用 s_{SEP} 值)的具体要求;
- 说明开发定标模型时要考虑的影响因素;
- 明确分析流程、计算方法和结果的表述。

具体标准不针对某一特定的仪器设备和定标方法制定。

具体成分或技术参数的近红外分析标准要遵循标准化文件的结构和起草规则,并给出以下相关信息:

- 在标准名称或范围中给出:样品类型、通过近红外光谱测定法检测的成分/技术参数和定标模型;
- 在“规范性引用文件”中列出成分/技术参数的参考方法;
- 光谱学的原理(如:近红外反射、近红外透射)和定标方法(如偏最小二乘方法、人工神经网络);
- 试样测定步骤,包括试样的制备、测定和质量控制;
- 依据准确度、精密度及范围确定需满足的要求;表 E.1 是一个验证集统计值的示例。

表 E.1 验证集统计值的示例

成分	模型	样品数 n	精密度 s_{SEP}	最小含量(质量比) %	最大含量(质量比) %	R^2
粗脂肪	ANN	183	0.50	2.8	12.9	0.94
水分	ANN	183	0.47	9.2	12.3	0.83
粗蛋白质	ANN	179	0.72	11.0	29.1	0.96
粗纤维	ANN	123	1.11	0.5	18.0	0.90
淀粉	PLS	113	1.80	7.8	50.2	0.92

参考文献

- [1] NAES T, ISAKSSON T, FEARN T, et al. A user-friendly guide to multivariate calibration and classification. NIR Publications, Chichester, 2002.
 - [2] SØRENSEN, L K. Use of routine analytical methods for controlling compliance of milk and milk products with compositional requirements[J]. IDF Bull. 2004(390):42-49.
 - [3] SHENK, J S, WESTERHAUS, M O, ABRAMS, S M. Protocol for NIRS calibration: Monitoring analysis results and recalibration. [M]//Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS): Analysis of forage quality. USDA ARS Handbook 643, (Marten, G. C. , Shenk, J. S. , Barton, F. E. , eds.). US Government Printing Office, Washington, DC, 1989:104-110.
-