



中华人民共和国国家标准

GB/T 34406—2017

珍珠粉鉴别方法 近红外光谱法

Identification of pearl powder—Near infrared spectroscopy method

2017-10-14 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国质量监管重点产品检验方法标准化技术委员会(SAC/TC 374)提出并归口。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院、中检华纳(北京)质量技术中心有限公司、中检联盟(北京)质检技术研究院有限公司、欧诗漫生物股份有限公司、浙江长生鸟珍珠生物科技有限公司、海南京润珍珠生物技术股份有限公司。

本标准主要起草人：席广成、白桦、李亚辉、张轩、王菁、杨海峰、马强、张庆、尹建军、周树立、孟杰、廖杰。



引 言

本文件的发布机构提请注意,声明符合本文件时,可能涉及到第7章与珍珠粉和贝壳粉的近红外光谱定性鉴别方法、珍珠粉掺伪的近红外光谱鉴别方法等相关的专利的使用。

本文件的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

该专利持有人已向本文件的发布机构保证,他愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下,就专利授权许可进行谈判。该专利持有人的声明已在本文件的发布机构备案。相关信息可以通过以下联系方式获得:

专利权人:中国检验检疫科学研究院

地址:北京市朝阳区高碑店北路甲3号

联系人:席广成

电子邮件:xiguangcheng@caiq.gov.cn

电话:010-53897461

请注意除上述专利外,本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

珍珠粉鉴别方法 近红外光谱法

1 范围

本标准规定了近红外光谱法鉴别珍珠粉的术语和定义、原理、仪器与设备、样品选择、测试分析、模型评价及测试报告。

本标准适用于淡水珍珠粉的定性鉴别和半定量分析,海水珍珠粉可参考本标准。

本标准不适用于经过高温加工的珍珠粉和仲裁检验。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 14666 分析化学术语

GB/T 24895 粮油检验 近红外分析定标模型验证和网络管理与维护通用规则

3 术语和定义

GB/T 14666 和 GB/T 24895 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

珍珠粉 **pearl powder**

由珍珠经过机械加工而成的粉末状物质。

3.2

贝壳粉 **shell powder**

由孕育珍珠的珍珠母贝贝壳去除角质层后经机械加工而成的粉状物质。

3.3

相似度匹配值 **similarity match value**

通过比较待测样品光谱和珍珠粉光谱在多个特征波段的光谱信息,得到待测样品与珍珠粉的匹配程度的比较结果。

3.4

判别分析 **discriminant analysis**

使用马氏距离(Mahalanobis Distance)计算待测样品到每个珍珠粉和贝壳粉类别中心的距离并通过该距离判别待测样品的类别。

3.5

校正集 **calibration set**

具有代表性的、基本覆盖相关组成成分含量范围的样品近红外光谱集合。

3.6

验证集 **validation set**

用于验证模型测定结果准确性和重复性的集合。

3.7

相关系数 correlation coefficient

R

表示近红外光谱法测定值与标准化学方法测定值的相关性：

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum (\hat{C}_i - C_i)^2}{\sum (C_i - \bar{C}_i)^2}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\hat{C}_i$ ——样品 i 近红外光谱法预测值；

C_i ——样品 i 标准值；

$\bar{C}_i$ ——样品 i 的平均值。

3.8

预测均方差 room mean square error of prediction; RMSEP

表示验证集各样品近红外光谱测定值与标准化学方法测定值偏差平方的算术平均数的平方根：

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum (\hat{C}_i - C_i)^2}{m}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m ——验证集样品数。

4 原理

利用珍珠粉有机质中 $-\text{CH}$ 、 $-\text{NH}$ 、 $-\text{OH}$ 等化学基团的倍频与合频吸收，采集珍珠粉在近红外区的特征吸收光谱，用化学计量学方法建立近红外光谱定性和半定量分析模型以鉴别珍珠粉。

5 仪器与设备

5.1 近红外光谱仪：傅里叶变换近红外光谱仪，配置积分球固体采样模块(Integrating Sphere Module)或光纤分析模块(Fiber Optic Module)，扫描范围包括 $4\,000\text{ cm}^{-1} \sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$ ，分辨率优于 8 cm^{-1} 。配置具有近红外光谱采集、存储、建模分析等功能的近红外光谱软件。

5.2 分析天平：精确到 0.001 g 。

5.3 玛瑙研钵。

6 样品选择

选取目标产地具有代表性的珍珠粉和贝壳粉，收集珍珠粉和贝壳粉至少各 50 个样品(以 70 个～100 个样品为宜)，样品粒径宜小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

7 测试分析

7.1 近红外光谱测定

将珍珠粉、贝壳粉和待测样品置于样品池中，使用积分球固体采样模块或光纤分析漫反射模块，扫描范围 $4\,000\text{ cm}^{-1} \sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$ ，扫描次数不少于 64 次，采集珍珠粉、贝壳粉、待测样品近红外光谱。

7.2 定性分析模型

7.2.1 相似度匹配分析模型

选择相似度匹配(Similarity Match)方法建立相似度匹配分析模型,光程类型选择标准正态变量变换(Standard Normal Variate Transformation, SNV)或多元散射校正(Multiplicative Scatter Correction, MSC),导入珍珠粉近红外光谱(7.1),光谱处理范围选择 $4\,100\text{ cm}^{-1}\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$,平滑滤波选择二阶导数(Second Derivate)、Norris Derivative Filter(5, 5),设定相似度匹配度阈值(Match Value Threshold)为 90.00,相似度匹配值 ≥ 90.00 ,则为通过(Pass),相似度匹配值 < 90.00 ,则为不通过(Fail)。

7.2.2 判别分析模型

7.2.2.1 校正集和验证集

运用 Kennard-Stone 算法按 7 : 3 的比例分别将珍珠粉近红外光谱(7.1)分为珍珠粉校正集和珍珠粉验证集,将贝壳粉近红外光谱(7.1)分为贝壳粉校正集和贝壳粉验证集。

7.2.2.2 判别分析模型

选择判别分析(Discriminant Analysis)方法建立判别分析模型,“珍珠粉”和“贝壳粉”作为类别名,光程类型选择 SNV 或 MSC,导入珍珠粉和贝壳粉近红外光谱(7.1),光谱处理范围选择 $4\,100\text{ cm}^{-1}\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$,平滑滤波选择二阶导数(Second Derivate)、Norris Derivative Filter(5, 5),分析待测样品与珍珠粉校正集和贝壳粉校正集之间的马氏距离,若待测样品与珍珠粉校正集之间距离值较小,则判定待测样品为珍珠粉;若待测样品与贝壳粉校正集之间距离值较小,则判定待测样品为贝壳粉。以珍珠粉验证集和贝壳粉验证集验证判别分析模型准确性,实例参见 A.3.2。

7.2.3 定性分析

根据相似度匹配分析模型与判别分析模型相结合进行定性分析,具体程序如图 1 所示。

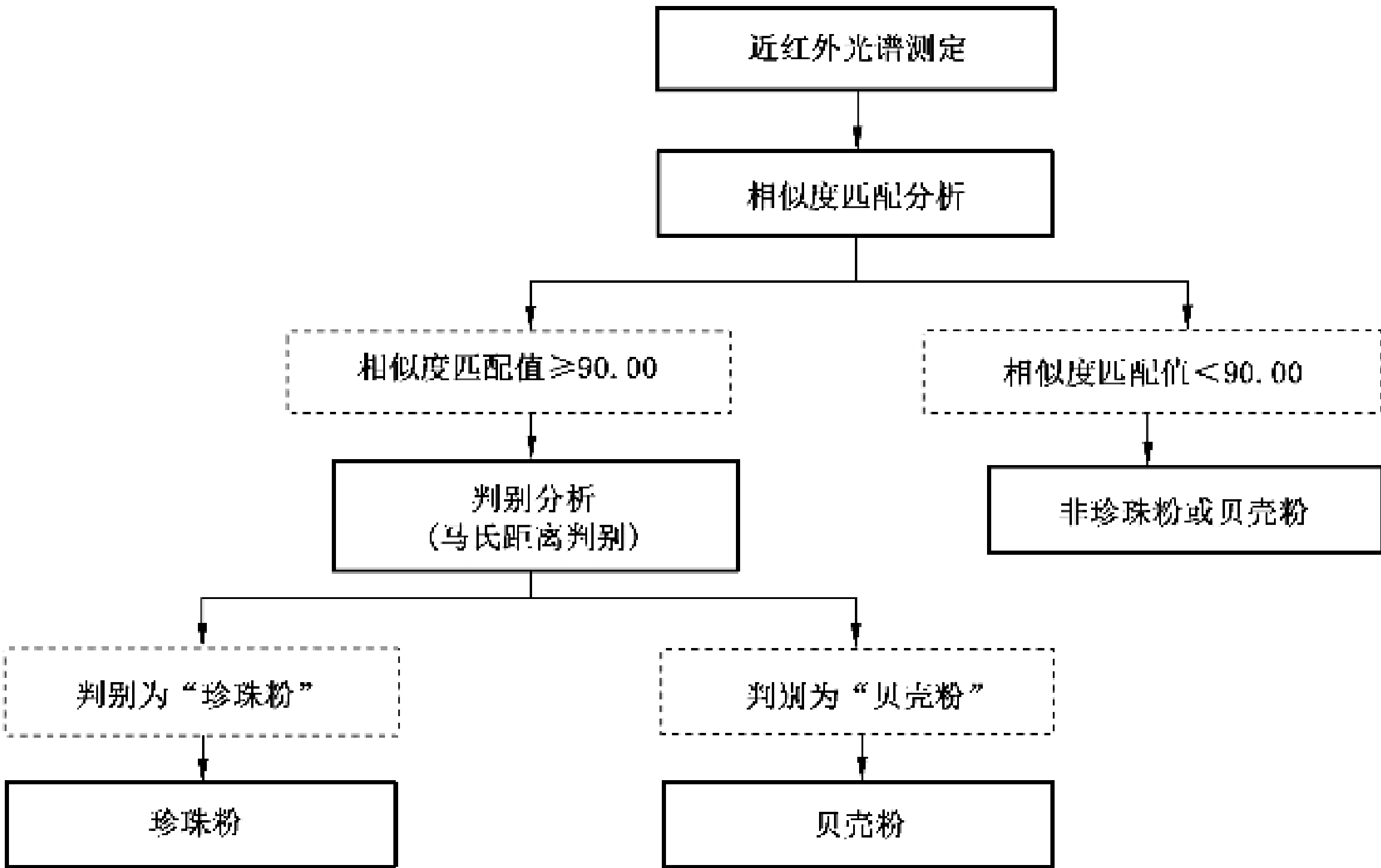


图 1 定性分析判定程序图

7.3 半定量分析模型

7.3.1 校正集和验证集

运用 Kennard-Stone 算法选取至少 10 组珍珠粉和贝壳粉作为半定量分析校正样品,选取至少 2 组珍珠粉和贝壳粉作为半定量分析验证样品。

采用珍珠粉和贝壳粉相互掺杂的方式模拟掺杂贝壳粉的掺杂珍珠粉,将珍珠粉在掺杂样品中的质量分数定义为珍珠粉纯度,无掺杂贝壳粉的珍珠粉纯度定义为 100%,贝壳粉纯度定义为 0%,掺杂珍珠粉的纯度由掺杂比例计算得到(精确到 0.01%)。

将半定量分析校正样品、验证样品中每组珍珠粉和贝壳粉样品按一定比例相互掺杂并研磨均匀,使掺杂样品总质量约为 5 g~10 g,纯度在 0%~100%范围内均匀分布(如 0%,10%,20%~100%或 0%,5%,15%~100%等),采用 7.1 相同方法采集近红外光谱,组成校正集合验证集。

7.3.2 半定量分析模型

选择偏最小二乘法(Partial Least Squares),以珍珠粉纯度作为特征定量参数,单位为“%”,光程类型选择 SNV 或 MSC,导入珍珠粉近红外光谱(7.3.1),光谱处理范围选择 $4\,100\text{ cm}^{-1}\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$,平滑降噪选择二阶导数(Second Derivate)、Norris Derivative Filter(5, 5),建立半定量分析模型。

使用验证集预测值与真实值之间的相关系数 R 和预测均方差 RMSEP 来对建立的半定量分析模型进行评价,实例参见 A.4。

8 模型评价

通过验证集和实际样品评价分析模型,定性分析模型正确判别率应大于或等于 85%,半定量分析模型测定误差应小于或等于 10%。

9 测试报告

测试报告应包括但不限于以下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 测试样品的标识,如样品名称与批号;
- c) 测量结果;
- d) 测量者、审核者、测试日期;
- e) 所使用仪器信息;
- f) 送样单位;
- g) 测量单位;
- h) 附加信息,如对于本报告中给出方法的调整。

如有特殊需要,双方协商解决。

附 录 A
(资料性附录)
珍珠粉定性与半定量分析实例

A.1 样品的选择与制备

选取具有代表性的珍珠粉样品、贝壳粉样品各 50 个。

A.2 光谱图的收集

将珍珠粉、贝壳粉和待测样品置于样品池中,使用积分球漫反射固体采样模块,扫描范围 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 8 cm^{-1} ,描次数 64 次,用仪器自动优化的增益参数,采集珍珠粉、贝壳粉和待测样品近红外光谱。

A.3 定性分析模型

A.3.1 相似度匹配模型

选择相似度匹配(Similarity Match)方法建立相似度匹配分析模型,光程类型选择标准正态变量变换 SNVMSC,导入珍珠粉近红外光谱(A.2),光谱处理范围选择 $4\,100\text{ cm}^{-1}\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$,平滑滤噪选择二阶导数(Second Derivate)、Norris Derivative Filter(5, 5),设定相似度匹配度阈值(Match Value Threshold)为 90.00,相似度匹配值 ≥ 90.00 ,则为通过(Pass),相似度匹配值 < 90.00 ,则为不通过(Fail)。

A.3.2 判别分析模型

运用 Kennard-Stone 算法按 7 : 3 的比例分别将珍珠粉近红外光谱分为珍珠粉校正集和珍珠粉验证集,将贝壳粉近红外光谱分为贝壳粉校正集和贝壳粉验证集。

选择判别分析(Discriminant Analysis)方法建立定性判别分析模型,定义以“珍珠粉”和“贝壳粉”作为类别名的两个类别,光程选择 SNV,导入珍珠粉和贝壳粉近红外光谱(A.2),光谱处理范围选择 $4\,100\text{ cm}^{-1}\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$,平滑滤噪选择二阶导数(Second Derivate)、Norris Derivative Filter(5, 5),由软件自动完成建模并生成结果,参见图 A.1。

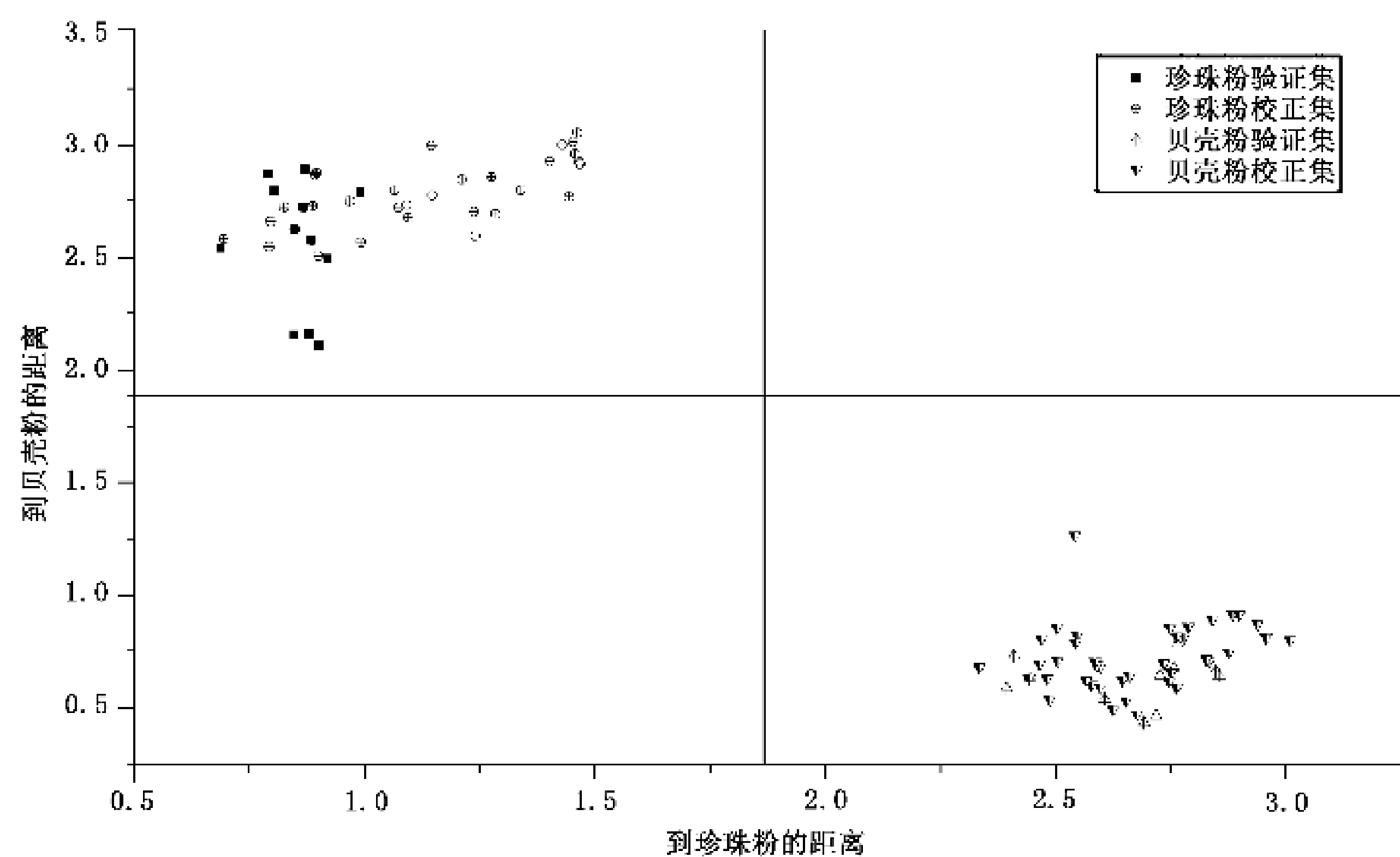


图 A.1 判别分析相关图

A.4 半定量分析模型

运用 Kennard-Stone 算法选取 10 组珍珠粉和贝壳粉作为校正集样品,选取 2 组作为验证集样品。每组珍珠粉和贝壳粉样品按一定比例相互掺杂并研磨均匀,使掺杂样品总质量约为 5 g,纯度在 0%~100%范围内均匀分布,共得到样品 120 个,采用和 A.2 相同的方法采集近红外光谱,作为半定量分析校正集和验证集。

以偏最小二乘法(Partial Least Squares)建立半定量分析模型,以珍珠粉纯度作为特征定量参数,以“%”表示,光程选择 SNV,导入上述珍珠粉和贝壳粉近红外光谱,光谱处理范围选择 $4\,100\text{ cm}^{-1}\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$,平滑滤噪选择二阶导数(Second Derivate)、Norris Derivative Filter(5, 5),由软件自动完成建模并生成结果,参见图 A.2。

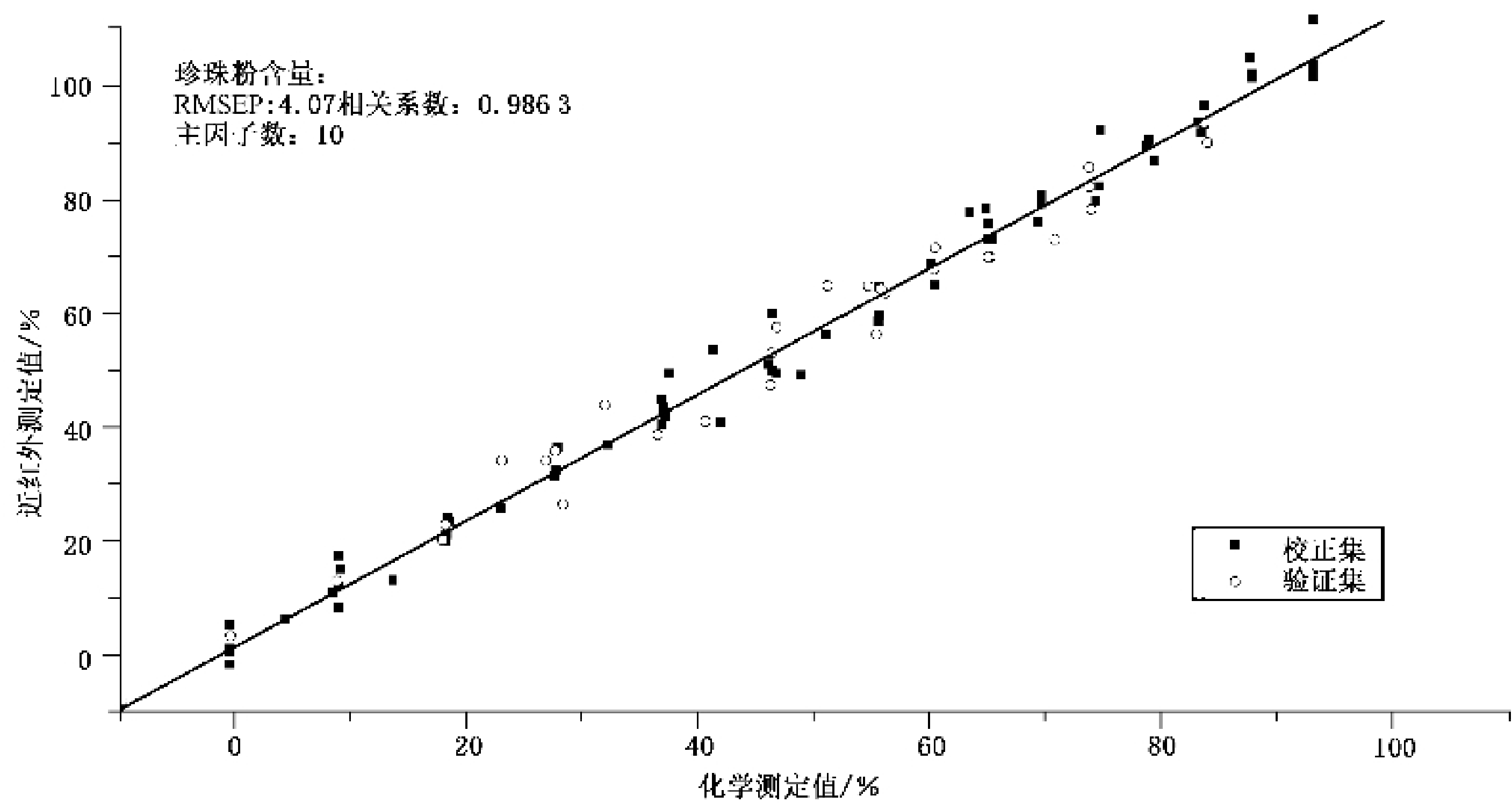


图 A.2 半定量分析相关图

A.5 未知样品定性与半定量分析

选取不同品牌珍珠粉、贝壳粉各 2 个,以及碳酸钙与淀粉各 1 个,采集近红外光谱图,将测得的近红外光谱图带入模型中验证。测试结果如表 A.1 所示。

表 A.1 实际样品测试结果

样品名称	相似度匹配 %	判别分析	半定量分析 %
珍珠粉	99.53	珍珠粉	96
珍珠粉	96.17	珍珠粉	99
贝壳粉	97.83	贝壳粉	—
贝壳粉	95.85	贝壳粉	—
碳酸钙	36.92	—	—
淀粉	36.86	—	—
