

---

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

---



НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
СТАНДАРТ  
РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р (вторая  
редакция)

---

## **МОЛОКО И ЖИДКИЕ МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ**

### **РУКОВОДСТВО ПО ПРИМЕНЕНИЮ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

**Milk and liquid milk products. Guidelines for the application  
of methods of ultrasonic analysis**

Издание официальное

Москва  
Стандартинформ  
2020

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Научно-Производственным Предприятием «БИОМЕР» (ООО НПП «БИОМЕР»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 470 «Молоко и продукты переработки молока»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от №

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Положения, соблюдение которых требуется для соответствия стандарту при его применении, указаны в Приложении В.*

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет ([www.gost.ru](http://www.gost.ru)).*

© Стандартиформ, оформление 2019

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

## Раздел 1. Общие положения

### 1.1 Область применения

Настоящий стандарт содержит руководящие указания по использованию инструментальных методов анализа молока и жидких молочных продуктов в ультразвуковом (далее УЗ) диапазоне акустического спектра.

Стандарт распространяется на молоко индивидуальных животных и человека, сборное молоко-сырье, продукцию, полученную из сырья путем его тепловой, механической, химической и биологической переработки, а также на любую жидкую молочную продукцию реологические и физико-химические свойства которой позволяют провести измерения описываемым методом.

Стандарт не распространяется на расчетные и индикативные показатели состава и свойств молока, которые могут индцироваться измерительным устройством, а также на любые другие показатели пробы, для измерения которых не используется ультразвуковая градуировочная модель.

Измерительные устройства (анализаторы) реализующие ультразвуковой метод измерений могут применяться в составе производственных и научных лабораторий для проведения теххимического контроля молока и молочных продуктов при их заготовке, приемке и переработке.

Измерительные устройства, являющиеся Средствами Измерения (СИ), отвечающие требованиям настоящего стандарта и прошедшие метрологическую аттестацию (имеющие утверждённый в РФ тип СИ) могут применяться также для измерений в целях оценки соответствия установленным законодательством РФ обязательным требованиям.

На основе настоящего стандарта могут быть разработаны стандарты, учитывающие особенности выполнения и применения ультразвукового метода для целей установления количественного состава различных типов молочной продукции и специфику оборудования, реализующего конкретную ультразвуковую методику анализа.

### 1.2 Термины и определения

В настоящем стандарте установлены и применены следующие термины с соответствующими определениями.

**градуировочная модель (модель):** математическая связь между всеми величинами, о которых известно, что они участвуют в измерении, а также совокупность приемов, методов и алгоритмов расчета, сделанных на основе оптимизированного и статистически обоснованного массива данных, состоящего из ультразвуковых характеристик репрезентативного набора проб.

**глобальная (заводская) градуировка:** градуировочная модель, в которой с использованием одного из хемометрических методов обработки данных (множественной линейной регрессии, регрессии на главные компоненты, проекции на латентные структуры) или любого другого подходящего математического аппарата, получены конкретные зависимости и формулы для оптимальной и максимально точной оценки требуемых показателей.

**градуировка (градуировка прибора):** глобальная градуировка, выраженная в оцифрованных градуировочных характеристиках и коэффициентах, которые записаны и используются в индивидуальном приборе для расчета показателей состава<sup>1</sup> и физико-химических характеристик конкретного объекта или группы

---

<sup>1</sup> Определяемыми показателями для данного стандарта в частности являются жир, общий белок, лактоза, а также связанные параметры физико-химических характеристик - плотность, точка замерзания. Единицы

объектов.

**градуировка пользователя:** градуировка (прибора), созданная без соблюдения положений и рекомендаций настоящего стандарта. Может быть создана пользователем прибора либо самостоятельно (любым способом), либо способом коррекции глобальной градуировки, с расчётом новых или поправочных коэффициентов для конкретного показателя.

**рабочий диапазон (градуировки):** диапазон в котором концентрация измеряемого компонента адекватна пробоподготовке, способу измерения и градуировочной модели.

**проверка (верификация) градуировочной модели:** исследования (теоретические и экспериментальные) направленные на получение объективных свидетельств того, что модель полностью удовлетворяет установленным для нее требованиям.

**подтверждение (валидация, аттестация) градуировки:** совокупность регламентированных процедур, цель которых - проверка установленных требований, связанных с предполагаемым использованием УЗ-оборудования. В контексте настоящего стандарта – это подтверждение установленных метрологических характеристик (МХ) градуировки прибора при выпуске его из производства или в условиях эксплуатации.

**калибровка прибора:** совокупность операций и приемов, произведённых с измерительным устройством при создании его градуировки и записи в память индивидуальных градуировочных данных, с последующим их подтверждением имеющим целью установление действительных метрологических характеристик градуировки прибора.

**рекалибровка (коррекция нулей):** совокупность операций по юстировке, настройке и стандартизации индивидуального прибора, которые приводят его градуировку к первоначальным характеристикам точности и стабильности.

**вид объекта (матрица образца):** установленные и регламентированные физико-химические свойства, источник происхождения, диапазоны показателей состава объекта<sup>2</sup>, позволяющие отнести его к конкретному типу или группе образцов, для которых применима соответствующая градуировочная модель и глобальная заводская градуировка.

**опорное значение (градуировки):** аттестованное значение показателя пробы, используемое при создании и подтверждении градуировок, выраженное в установленных единицах величин и полученное как правило по данным Количественного Химического Анализа (КХА).

**измеряемый показатель** - показатель состава или физико-химических свойств образца, который рассчитывается с использованием градуировочной модели и конкретной градуировки созданной и записанной в анализатор с соблюдением положений настоящего стандарта<sup>3</sup>

**методика измерений (МИ):** детальное описание регламентированных операций (включая вычисления), выполнение которых обеспечивает получение

---

измерения определяемых показателей и характеристик должны соответствовать единицам, используемым в стандартных (контрольных) методах количественного химического анализа (КХА).

<sup>2</sup> В настоящем стандарте матрицы образцов представляют собой молоко и жидкие молочные продукты, включая молокосодержащую продукцию, полученную путем рекомбинации молочных и не молочных ингредиентов.

<sup>3</sup> Также измеряемым в терминах настоящего стандарта будет являться показатель, рассчитанный на основании значений, других измеряемых показателей (в частности, для молока изменение точки замерзания, степень гомогенизации итп) при условии, что принципиальная возможность и правильность такого расчёта установлена при метрологической аттестации МИ.

результатов измерений с установленными показателями точности. Конкретное оборудование, процедуры и характеристики точности методики устанавливаются при её метрологической аттестации.

**ультразвуковой анализатор (УЗ-анализатор):** автоматический прибор, измеряющий ультразвуковые характеристики (см. 1.3.1) образца по регламентированному производителем алгоритму пробоподготовки, нагрева и термостабилизации пробы, после чего, на основании полученных характеристик, рассчитывающий значения показателей состава и физико-химических свойств конкретного молочного продукта, в соответствии с используемой градуировочной моделью и записанной градуировкой.

Термины, используемые далее и имеющие однозначное определение, выделены **жирным шрифтом**. Трактовка выделенных в тексте терминов ограничена исключительно определениями, приведенными выше.

Для целей настоящего стандарта можно также применять определения, термины и понятия международных стандартов [1,2] и любых других устанавливающих терминологию документах [3]-[5] при отсутствии противоречий с определениями, приведёнными выше.

Доступ к документам, упомянутым в тексте стандарта, можно получить, перейдя по ссылке <http://shop.cntd.ru> или на сайте НПП «БИОМЕР» [www.biomer.ru](http://www.biomer.ru)

### 1.3 Оборудование

1.3.1 Для осуществления измерений описываемым методом анализа может быть использовано любое универсальное устройство реализующее измерение УЗ-характеристик с требуемой точностью и имеющее программное обеспечение для расчета показателей по хеммометрической градуировочной модели. Общепринято предлагать конечному пользователю уже готовое к использованию специализированное устройство в виде автоматического «молочного» **УЗ-анализатора**. Такой анализатор предназначен проводить автоматические измерения конкретных ультразвуковых характеристик пробы с дальнейшим расчетом соответствующих показателей. Наиболее часто измеряемыми УЗ характеристиками будут являться скорость (время распространения) и затухание, как интегрированный параметр рассеивания и поглощения при прохождении ультразвуковой волны через образец. **УЗ-анализаторы** и применяемые в них **градуированные модели** могут различаться по количеству и виду ультразвуковых характеристик, используемых для оценки интересующих показателей и характеристик пробы.

**Анализатор** при измерении УЗ может одновременно проводить измерения дополнительных характеристик пробы (температуры, теплоемкости, удельной проводимости итп), если последние используются в ультразвуковой **градуировочной модели**, записанной в анализатор в виде **градировки**. Частота ультразвука, способы его генерации и фиксации получаемого аналитического сигнала, алгоритмы нагрева и термостабилизации измерительной ячейки могут быть произвольными, если они обеспечивают точность измерения показателей состава пробы не хуже указанных (см. 3.1).

1.3.2 **УЗ-анализаторы** конкретных модификаций и исполнений, работающие по одинаковым **градуировочным моделям**, должны быть стандартизированы (унифицированы) таким образом, чтобы при работе по одной и той же **градуировке** на одной и той же пробе они прогнозировали бы одинаковые значения в рамках регламентируемой точности (см. 3.1).

1.3.3 **УЗ-анализатор** должен анализировать пробу достаточного объема, чтобы устранить влияние неоднородности химического состава или физических

свойств анализируемого объекта. Длина акустического пути в пробе (толщина слоя образца) устанавливается производителем в зависимости от интенсивности источника УЗ, **градуировочной модели** и **рабочего диапазона градуировки**.

#### 1.4 Подготовка пробы

1.4.1 Пробоподготовка должна быть регламентирована производителем при разработке **градуировочной модели** для конкретного **вида объекта** (типа или группы молочной продукции). Подробное описание пробоподготовки должно быть приведено в соответствующем разделе **МИ** или отдельном разделе руководства по эксплуатации (РЭ) прибора. Нерегламентированные изменения условий пробоподготовки могут влиять на УЗ-измерения и выходить за рамки **градуировочной модели**.

1.4.2 Рекомендуемые методы отбора проб приведены также в [6].

Важно, чтобы при проведении всех процедур, был получен объект, который являлся бы действительно репрезентативным и не был бы поврежден или изменен во время транспортировки или хранения. В случае длительной логистики проб, емкости для их перевозки должны быть подготовлены и укупорены таким образом, чтобы сохранить аттестованные величины показателей. При необходимости добавления консерванта для перевозки, следует учитывать его возможное влияние (см. 2.2.6).

При анализе объектов, для которых **МИ** не разработана, пробоподготовка может также быть регламентирована в государственных стандартах (ГОСТ) для соответствующей молочной продукции.

## Раздел 2. Создание и подтверждение глобальной градуировки.

### 2.1 Разработка и проверка градуировочной модели.

2.1.1 **Градуировочная модель** предназначена для оценки состава и свойств конкретного вида или группы объектов. Соответствующая **градуировочная модель**, ее точность и надежность, зависят от стратегий и технических приемов, используемых при отборе и анализе проб целевых образцов. Первым шагом в разработке **модели** является определение области применения, **вида объекта** и диапазона концентраций показателей его состава. При выборе проб следует позаботиться о том, чтобы все основные детерминанты, влияющие на точность **градуировочной модели**, были охвачены в пределах установленной области её применения.

В **градуировочную модель** могут быть также внесены данные полученные при измерении проб другим (не ультразвуковым) методом или дополнительные ультразвуковые характеристики объекта, полученные после его физической или химической обработки.

Допускаются разработка и проверка градуировочных моделей в отношении других (не указанных в тексте) показателей и **видов (матриц) объектов**, при условии соблюдения процедур и требований настоящего стандарта.

2.1.2 Важным вопросом для многомерных градуировок является определение оптимального числа переменных и факторов. Если их используется слишком мало, то **градуировочная модель** будет недостаточной, чтобы отразить всю изменчивость данных. Если использовано слишком много переменных или факторов, то **модель** будет избыточной, что приведет к дублированию необходимых данных и вырожденности переменных. Оба случая в итоге могут привести к плохому прогнозированию результата для будущих выборок.

**Примечание:** следует учитывать, что хемометрические способы расчёта с одной стороны повышают чувствительность определения минорных концентраций и выявления «скрытых»

зависимостей, но с другой, при расчетах таких показателей, делают **градуировочную модель** крайне неустойчивой к изменениям **матрицы образца**, если такая измененная матрица не входила в первоначальный градуировочной массив данных.

2.1.3 В целом при построении **модели** необходимо отрегулировать аналитический сигнал таким образом, чтобы для каждого уровня концентрации измеряемого компонента рассчитанные значения показателей были близки к заданному **опорному значению**. Если «эталонные» (референс) методы отсутствуют или неосуществимы, могут использоваться альтернативные методы при условии их надлежащей валидации [13].

2.1.4.В рамках определяемого **рабочего диапазона глобальной градуировки** любое изменение содержания одного компонента (в том числе при добавление чистого компонента), не должно приводить к значительному изменению рассчитанных значений других компонентов (за исключением ожидаемого разбавления добавкой). В противном случае можно констатировать неприемлемость **градуировочной модели** для выбранного **вида объекта**, либо принципиальную невозможность измерить данный компонент предлагаемым УЗ методом.

2.1.5 Исходные результаты **модели** должны строиться на основе прогнозируемых значений, полученных в результате перекрестной проверки. Как правило, лучшим вариантом при этом является решение с наименьшей среднеквадратической ошибкой перекрестной проверки и с наименьшим количеством переменных или факторов [7,8]. Рекомендуется привлекать специалистов по хемометрии для разработки и **проверки градуировочных моделей**.

2.1.6 Если точность созданной **глобальной градуировки** в целом не оправдывает ожидания, то следует расширить градуировочную выборку, увеличивая количество проб, или разработать новую **глобальную градуировку** используя другую **градуировочную модель**. Градуировочную выборку увеличивают, пока не будут получены приемлемые результаты на выборке для **подтверждения**.

2.1.7 **Градуировочную модель глобальных градуировок, специализированных «молочных» УЗ-анализаторов** разрабатывает либо их производитель, либо последний предоставляет изготовителям или пользователям программные и технические средства для разработки градуировки и приведения создаваемой **модели** (или работающего на ее основе **УЗ-анализатора**) в соответствие с требованиями настоящего стандарта. В этом случае, лица (испытательные и калибровочные лаборатории), ответственные за разработку и выполняющие дальнейшую **калибровку** прибора(ов), должны быть знакомы со статистическими принципами и способами обработки данных, которые ложатся в основу используемого алгоритма **градуировочной модели**.

2.1.8 При использовании в ультразвуковой **градуировочной модели** данных других, дополнительных измерений (полученных не УЗ методом), **проверку модели** осуществляют также с соблюдением всех процедур и условий, указанных в настоящем стандарте.

## 2.2 Особенности разработки модели для молочной продукции.

2.2.1 Аналитический сигнал молока (молочного продукта), получаемый в каждой точке ультразвукового акустического спектра, является результатом суперпозиции УЗ свойств всех компонентов молока, включая воду. Как указано выше, в **градуировочной модели**, рассчитанной для данных индивидуального компонента, должна быть применена **взаимокоррекция (интеркоррекция)**, учитывающая возможные изменения при вариации остальных компонентов объекта.

В традиционных градуировочных моделях (без применения хемометрии), основанных на прямом изменении УЗ сигнала для конкретного компонента, интеркоррекция не применяется.

Обнаруженное в **глобальной заводской градуировке** остаточное влияние взаимодействия компонентов может быть вызвано недостаточным изменением концентраций компонентов в наборе градуировочных проб. Для основных компонентов молока наличие такого остаточного влияния и как следствие необходимость внесения изменений в **градуировочную модель** можно установить в соответствии с процедурами, регламентированными производителем прибора или, как пример, следующим образом.

**Пример:** Добавить к пробе молока взвешенное количество высушенной лактозы, чтобы поднять содержание лактозы приблизительно на 0,5 массовых процента (0,5г/100г), при изначально измеренном содержании, например, 4,5%. Провести анализ по крайней мере четырех исходных проб и проб с добавками; рассчитать фактор разбавления для добавленного компонента (лактозы) на три основных компонента (жир, белок, соли). Ошибка (погрешность) вызванная остаточным взаимодействием не должно превышать предела воспроизводимости УЗ-анализатора (2%), то есть для лактозы  $5,0 \pm 0,1\%$  (см. 3.1.2).

Описанная в примере процедура не может быть применена к расчетным и индикативным показателям или дополнительным показателям, полученным без использования УЗ **градуировочной модели**. Идентификация статуса показателя как расчетного (индикативного) указывается в нормативной и эксплуатационной документации к **УЗ-анализатору** или в **МИ** (см. Приложение В).

2.2.2 Вариации жирнокислотного состава молока (средняя молекулярная масса и степень ненасыщенности) не являются существенными и могут не учитываться при разработке **градуировочной модели** для УЗ метода анализа. Влиянием гидролиза жиров и концентрацией свободных жирных кислот также можно пренебречь. Если такое влияние существует для конкретного молочного продукта, то оно должен быть учтено при разработке **модели**.

2.2.3 Изменение содержания небелкового азота в молочной продукции может оказать существенное влияние только в случае, если градуировочные данные имеют систематическое смещение (см. 2.4) на небелковый азот за счет того, что **опорные значения** определялись по методике Кьельдаля [9] (или Дюма). Показатель общего белка в этом случае будет завышен.

При **подтверждении градуировки** прибора (см. Раздел 3) с использованием **опорного значения** содержания белка, рассчитанного на основе содержания общего азота, также следует учитывать ошибку, связанную с небелковым азотом.

2.2.4 Вариация состава солей плазмы (в виде истинного раствора) молочной эмульсии в рамках их естественного содержания существенно не влияет на УЗ свойства объектов и точность **глобальной градуировки**.

2.2.5 Градуировочные пробы молока-сырья, содержащие до 500тыс. соматических клеток на миллилитр, бактериальной обсеменённостью менее 300тыс. КОЕ/мл<sup>4</sup> и кислотностью не более 21Т<sup>5</sup> используются без ограничений. Пригодность для градуировочной выборки молока (и полученной из него продукции) с показателями выше указанных значений не регламентируется, но и не рекомендуется.

2.2.6 Добавление консервантов (антибиотиков) в пробы может резко изменить УЗ свойства объекта в зависимости от концентрации консерванта и его ультразвуковых характеристик. Дополнительно консервант также может оказывать влияние на результаты КХА «молока с добавкой», полученные при определении **опорных значений градуировки**.

---

<sup>4</sup> КОЕ (колониеобразующие единицы) - параметр для оценки микробиологической загрязнённости.

<sup>5</sup> Т (градусы Тернера) - параметр для оценки титруемой кислотности молочной продукции.



2.2.7 Эффекты, возникающие в сложных **матрицах образцов**, как то, рекомбинированных и восстановленных молочных продуктах, могут являться причиной специфического взаимовлияния компонентов объекта, которое не вписывается в предложенную **градуировочную модель** и конкретную **заводскую градуировку**. Например, добавленный жир или белок из других источников (в крайнем случае растительные жиры и белки) могут не соответствовать **глобальной градуировке**, предназначенной для матрицы нативной пробы молока. В итоге при использовании **градуировки** на «сырое молоко» для анализа молока с добавленным казеином или молочным жиром можно получить результаты вне регламентированных **методикой измерения**.

2.2.8 В целом для оценки влияния изменений в относительном составе основных компонентов молока (например, в следствии сезонных изменений, различий в рационах кормления или породах молочного стада) следует проводить **подтверждение заводской градуировки** согласно Разделу 3 настоящего стандарта.

### 2.3. Калибровка УЗ-анализатора.

2.3.1 По умолчанию для специализированных **УЗ-анализаторов** молока и молочной продукции перед использованием (выпуском из производства) в готовое изделие записывается соответствующая **градуировка**. Ввиду разнообразия градуировочных схем и подходов, которые можно применять к УЗ методу анализа, невозможно привести конкретную и общую для всех УЗ измерительных устройств методику градуировки. Производитель или изготовитель может проводить градуировку исключительно по своим внутренним инструкциям и нормативным документам. Методики градуировки конкретной модели **УЗ-анализатора** (методики для пользователя в том числе) приводятся в соответствующих инструкциях производителя, также некоторые методы и подходы описаны в литературе [7,8].

2.3.2 Общая последовательность операций **калибровки** следующая:

- подготовка прибора к измерениям по схеме, используемой **градуировочной модели**;
- подготовка набора опытных проб с показателями, соответствующими **рабочему диапазону** проб;
- определение в опытных пробах количественных величин (**опорных значений**) тех показателей, которые предназначены для оценки в данной **глобальной градуировке**;
- измерение и регистрация УЗ характеристик опытных проб;
- стандартизация, расчет и проверка градуировочных характеристик и коэффициентов **градуировки** в целом и каждого прибора в отдельности (при централизованной калибровке, см. ниже п.2.3.9);
- запись градуировочных коэффициентов в процессор или флеш-память прибора;
- **подтверждение градуировки** в целом и для каждого прибора в отдельности.

2.3.3 Методы и конкретные методики, по которым устанавливаются **опорные значения** не регламентируются, будь ли это стандартизованная методика химического анализа, показания «образцовых» (эталонных) анализаторов либо любой другой вариант включая расчетный. Однако для наиболее точного (качественного) **подтверждения измеренных показателей** рекомендуется использовать **опорные значения** полученные наиболее обоснованными, максимально точными и прямыми методами. Примеры таких методов определения основных показателей молока приведены в [9]-[12]. В любом случае метод (методика), используемый для определения **опорных значений глобальной градуировки**, должен находиться в статистически управляемом режиме, то есть для любой пробы наблюдаемая изменчивость должна включать как случайные, так

и систематические изменения.

2.3.4 Во многих случаях в процессе создания **глобальной градуировки** и ее **подтверждения** наблюдаются статистические выбросы (см. Рисунок 1). Выбросы могут быть связаны непосредственно с измерениями и работой прибора или ошибками в используемых **опорных значениях**, а также при отсутствии взаимосвязи между **опорными значениями** и УЗ-характеристиками пробы. Оценка наличия\отсутствия выбросов и их исключение\включение в расчет градуировочных коэффициентов производится по соответствующим методам математической статистики, описанными в литературе [2].

2.3.5 **Подтверждение** должно выполняться для каждого **вида объекта** и **измеряемого показателя**. Дополнительно для каждой **глобальной градуировки** прибора, если последние используют различные **градировочные модели** или предназначены для различного **вида объектов** молочной продукции.

**Градуировка** однозначно должна сохранять свои метрологические и технические характеристики для тех же условий градировочного набора проб (реологии, диапазонов показателей, пробоподготовки, алгоритма нагрева), которые использовались при создании и записи **градуировки**.

При **подтверждении** вновь созданной **глобальной градуировки**, следует учитывать вариацию получаемых результатов и работы прибора в зависимости от ряда факторов. Для молока сырья таковыми являются:

- общее количество и репрезентативность проб. Для надежного **подтверждения** одного показателя требуется не менее 5 проб;
- комбинация и диапазоны параметров, соответствующие максимальному и минимальному значению показателя;
- источник происхождения объекта, для молока сырья - это факторы, вызванные вариациями в местных, сезонных, географических, генетических (породы стада) и кормовых (рационы кормления) условий;
- различная техника отбора и подготовки пробы;
- различные условия хранения пробы;
- различная температура пробы, окружающей среды и прибора;
- вариативность моделей прибора (различия между приборами в зависимости от производителя, модификации и года выпуска).

Если процесс **подтверждения** показывает, что **градуировка** не соответствует приемлемой статистике и точности (см. 3.1), ее использование не допускается. Варианты расчетов и критерии **подтверждения** описаны ниже в Разделе 3 (см. также Приложения А,Б).

Пользователь анализатора осуществляет выбор способа **подтверждения** самостоятельно, если производителем **УЗ-анализатора** не указан конкретный вариант в качестве обязательного.

2.3.6 В случае заведомого или очевидного изменения условий измерения или **вида объектов** для испытаний, вне рамок, регламентированных производителем и/или указанных в **МИ** для конкретной **заводской градуировки**, ее **подтверждение** и оценку точности измерений не проводят, такое **подтверждение** не считают достоверным без создания новой или внесения дополнительных градуировочных данных в имеющуюся **градуировку**. Изменения в отборе и подготовке пробы или в регламентированных условиях измерений (например, температуры), также могут повлиять на достоверность результата **подтверждения**. Более того, может возникнуть ситуация, когда результаты **калибровки**, проведенной на определенном множестве проб, окажутся недействительными за пределами этого множества, хотя диапазон показателя не изменяется. Например, **калибровка**, выполненная на молоке-сырье Российского региона, может не сохранить свои метрологические характеристики при анализе молока другого региона или страны,

при кардинальных отличиях в параметрах генетики стада, его кормления и содержания. Оценку влияние указанных факторов и возможности использования **градуировки** конкретного **УЗ-анализатора** следует проводить согласно Разделу 3 настоящего стандарта

2.3.7 Процедуры коррекции **градуировки** и создании на ее основе **градуировки пользователя** отличаются от описанных выше тем, что зачастую, вместо создания новой градуировки, рассчитывается и записывается в прибор набор специфических коэффициентов коррекции для конкретного показателя, значение которого пользователь решил изменить. При этом первоначальный расчет показателей может осуществляться по заводским градуировочным данным, которые остаются без изменений, но перед индикацией результата используется введенная пользователем поправка. Поправка может быть, как аддитивная, так и мультипликативная. Поскольку её значение устанавливается пользователем произвольно и как правило на основании одного или нескольких **опорных значений** проб (менее 5 проб для одного показателя), заведомо не охватывающих весь градуировочной массив данных, то и скорректированная таким образом **градуировка пользователя** и ее **подтверждение** не могут соответствовать настоящему стандарту.

Тем ни менее оценку приемлемости **градуировки пользователя** или результатов коррекции **заводской градуировки** можно осуществлять с использованием приемов и расчетов, приведенных в Разделе 3 и Приложениях (А,Б) настоящего стандарта.

2.3.8. При необходимости в дальнейшем установить МХ (погрешность измерения, см. 3.1.3) **градуировки пользователя** в рамках определённого им **вида объекта**, разработку **МИ** и ее метрологическую аттестацию пользователь осуществляет либо самостоятельно, либо в соответствующих метрологических службах, аккредитованных на такой род деятельности.

2.3.9 **Градуировки**, имеющиеся на определенном типе прибора или конкретном **УЗ-анализаторе**, не всегда можно непосредственно перенести на аналогичный прибор, работающий по тому же принципу, и даже на одну и ту же модель одного производителя. Такой перенос требует зачастую специальных процедур стандартизации, которые возможно провести только на заводе-производителе. Как правило производитель осуществляет стандартизацию за счет проведения «централизованной» **калибровки**, то есть одновременного выполнения калибровочных процедур для большого количества **УЗ-анализаторов**.

## 2.4. Визуализация

2.4.1 Визуализация является удобным способом оценки результатов **подтверждения**, полученных на анализируемой выборке. Для этого строят график зависимости измеренных средних значений и соответствующих им опорных данных (см. рисунок 1). Для многомерных **градуировочных моделей** используются проекции на главные компоненты. Рисунки и аналогичные им расчеты (без визуализации) могут быть выполнены средствами программы Excel.

**Примечание:** Excel - торговое наименование продукта, поставляемого Компанией Microsoft. Эта информация дается для удобства пользователей данного стандарта и не указывает на предпочтение в отношении этого продукта. Можно использовать равноценные продукты при условии получения аналогичных результатов расчетов (см. 3.3).

На графике можно отметить и оценить случайную ошибку среднеквадратичного отклонения (СКО) наличие систематической ошибки (смещения), определить выбросы.

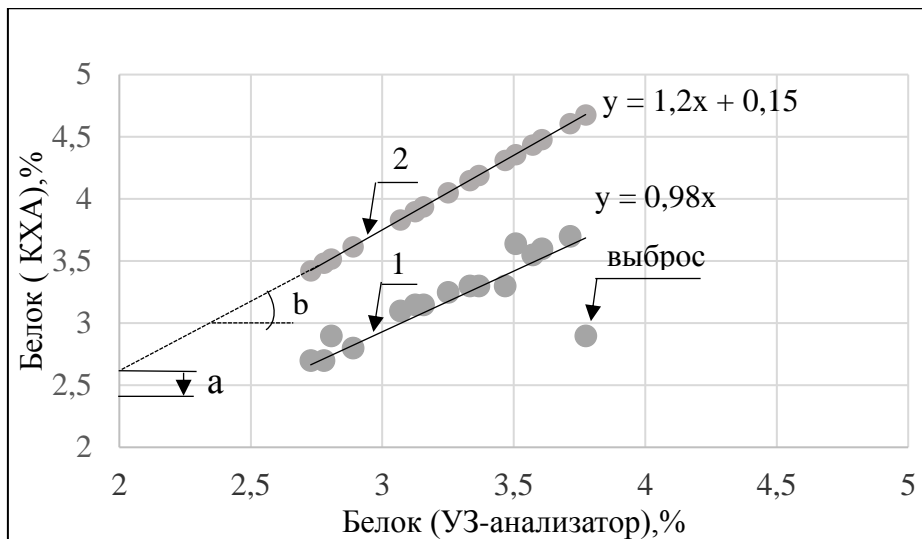


Рисунок 1.

1. Условный график визуализации результатов измерения показателя «белок молока» в рабочем диапазоне градуировки УЗ-анализатора на основании опорных значений полученных по данным КХА.

2. Аналогичный график на основании опорных значений «образцового» прибора.

При визуализации следует помнить, что для большинства объектов ультразвуковой аналитический сигнал дает линейный отклик только в относительно узком (рабочем) диапазоне измерения. **Глобальная градуировка** производителя может учитывать нелинейность аналитического сигнала показателя таким образом, что в проекции на главные оси показатель ведет себя линейно, но в случае если, например, пользователь прибора создает свою **градуировку** или корректирует заводскую, ему следует учитывать любые возможные нелинейности. Если измерительное устройство имеет хемометрический блок расчета, возможность создания многомерных градуировок и математической обработки получаемых данных, то пользователь самостоятельно учитывает в расчетах характер аналитического сигнала.

2.4.2. При необходимости коррекции **глобальной градуировки** или создания новой, на следующем этапе, чтобы получить статистику **подтверждения**, можно выразить результаты зависимости измерений от опорных данных, в виде линейной регрессии (формула 1). Допускается также использовать для этого программу Excel.

$$x = b \times x' + a \quad (1)$$

2.4.3 Расхождение между средними данными измерений показателя и его **опорными значениями**, более случайной ошибки, показывает на наличие неисключенной систематической погрешности (НСП) градуировки. Такую погрешность (смещение) можно устранить путем корректировки аналога константы «а» (см. формула 1) в градуировочном уравнении расчета показателей. Систематическая погрешность может возникать, например, если анализируемые пробы являются новым типом проб и не были предусмотрены **градуировочной моделью**, за счет дрейфа прибора, отклонений в методах определения **опорных значений**, а также изменений в отборе и пробоподготовки объекта.

2.4.4 Если коэффициент «b» (см. Формула 1) значительно отличается от единицы, то градуировка некорректна. Регулировка наклона не рекомендуется, если прибор стандартизован и его градуировка применяется для анализа регламентируемых **матриц образца**. Для некоторых **видов объектов** такая

регулировка наклона не предусмотрена **градуировочной моделью**. В этом случае коррекция градуировочных характеристик прибора будет невозможна.

2.4.5 В итоге, если принимается решение провести коррекцию смещения или наклона, желательно предварительно расширить градуировочную выборку, увеличивая количество проб и в частности провести **подтверждение градуировки** на новой независимой анализируемой выборке, подтвердив необходимость и величину коррекции.

## Раздел 3. Работа в условиях эксплуатации.

### 3.1 Точность (прецизионность) в условиях эксплуатации.

3.1.1 Повторяемость (сходимость). Расхождение между двумя отдельными результатами измерений показателя, полученными на одной и той же градуировке на идентичном материале в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором, использовавшим одно и то же оборудование (**УЗ-анализатор**), в течение короткого промежутка времени, не должно превышать 1%отн. (при доверительной вероятности 0,95). В спорных случаях для оценки повторяемости прибора, требуется проанализировать однородную репрезентативную пробу не менее 12 раз подряд. Первые два результата измерения отбрасываются, чтобы гарантировано удалить из измерительной ячейки остатки предыдущей пробы. Рассчитанная повторяемость должна соответствовать указанному пределу повторяемости для измеряемого показателя.

Для отдельных **матриц образцов**, их показателей и оборудования могут быть даны другие оценки повторяемости. Такие оценки повторяемости должны быть получены в соответствии с процедурами, изложенными в [2].

Типичные оценки повторяемости (1%отн.) для основных компонентов жира, белка, лактозы в сыром коровьем молоке составляют 0,04 % абсолютной массовой доли.

3.1.2 Воспроизводимость. Расхождение между двумя отдельными результатами измерений показателя, полученными на идентичном материале разными операторами в разное время на аналогичном оборудовании (на **УЗ-анализаторах** одного производителя и одной **заводской градуировки**), не должно превышать 2%отн. (при доверительной вероятности 0,95). Воспроизводимость зависит в первую очередь от типа, модели, модификации и исполнения прибора, параметров пробоподготовки и условий анализа.

Для отдельных **матриц образцов**, их показателей и оборудования могут быть даны другие оценки воспроизводимости. Оценки воспроизводимости могут быть получены в соответствии с процедурами, изложенными в [2] с учетом рекомендаций [13,14] и при условии, что **градуировки** оборудования (**УЗ-анализатора**) стандартизованы его производителем в соответствии с указаниями настоящего стандарта.

Типичные оценки воспроизводимости (2%) основных компонентов жира, белка, лактозы в сыром коровьем молоке составляют 0,09 % абсолютной массовой доли.

В случае отсутствия экспериментально оцененного значения для **УЗ – анализаторов** разных производителей, предназначенных для анализа одного **вида объекта** предельное значение воспроизводимости не должно превышать 4%отн. для основных показателей молока и молочной продукции. (0,18 % абсолютной массовой доли.)

Указанные характеристики точности не применимы к показателям с ненормируемыми МХ, в том числе к расчетным и индикативным, к показателям,

измеренным с использованием не УЗ метода анализа, а также при наличии технических неисправностей прибора(ов) включая необходимость технического обслуживания и **рекалибровки**.

3.1.3 **Точность**. Точность (погрешность), включает в себя неопределенность систематического отклонения от истинного значения на отдельной пробе (правильность, неопределённость типа В) и неопределенность случайного изменения (случайная погрешность, неопределённость типа А). Точность зависит от многих факторов, в том числе от материала пробы, анализируемого показателя, диапазонов изменчивости состава пробы и абсолютных значений показателей, методик пробоподготовки, типа прибора, а также использованной стратегии при создании **градуировочной модели** [13,14]. Точность устанавливается при метрологической аттестации **МИ** отдельно для каждого **вида объекта** и каждого конкретного оборудования (типа, модели и исполнения **УЗ-анализатора**).

Пользователю измерительного устройства (**УЗ-анализатора**) непосредственно в рабочих условиях лаборатории или приемки молочного предприятия, чтобы обеспечить соответствие указанным значениям повторяемости и воспроизводимости рекомендуется учитывать также другие требования для проведения анализа молочной продукции, установленные в нормативной документации предприятия.

### **3.2 Проверка работоспособности УЗ-анализатора.**

3.2.1 Проверка работы измерительного устройства (**УЗ-анализатора**) осуществляется с периодичностью установленной производителем и указанной в эксплуатационной документации прибора. Для проверки работоспособности и стабильности показаний анализатора в условиях эксплуатации, а также выявления возможных неисправностей рекомендуется проводить измерение не менее одной контрольной пробы в день. Универсальной пробой является дистиллированная вода, она дает возможности проверить работоспособность прибора, но при этом зачастую не позволяет оценить корректность измеренных значений и их взаимосвязь. Вследствие чего рекомендуется использовать пробу, соответствующую **рабочему диапазону градуировки**, и с регламентированными условиями и сроками хранения аттестованных величин. Аттестация всех величин показателей в контрольной пробе для указанных целей не является обязательной. Материал пробы должен быть устойчивым и, по мере возможности, аналогичным анализируемым объектам. Если такие пробы не доступны пользователь может приготовить их самостоятельно. Рекомендуется готовить и хранить пробу таким образом, чтобы обеспечить максимальный срок ее хранения. Периодически необходимо проверять стабильность пробы, при этом для обеспечения непрерывного контроля при замене контрольных проб они должны частично совпадать по времени хранения. Контроль всегда следует начинать с проверки качества собственно контрольной пробы молока, если качество контрольного образца заведомо плохое или вызывает сомнения, следует его заменить.

Примером контрольной пробы для анализа молочной продукции является асептически разлитая и упакованная одномоментно проба стерилизованного молока или молока высокотемпературной пастеризации. Можно использовать также товарное молоко указанных способов термообработки и розлива. Такое молоко гарантированно сохраняет свои свойства в течении месяца.

Как правило товарное молоко является гомогенизированным, в противном случае требуется его пробоподготовка для нивелирования ошибок измерения, связанных с отстаиванием молочного жира. Аналогичная проблема с неоднородностью объекта может иметь место, если в контрольную пробу добавлен консервант или рекомбинирующая состав добавка, со временем такое молоко не

скасаєт, но может образовувать тонкіе дисперсії нерастворимих частиц, выпадаючих на стенках упаковки в виде «хлопьев». Для оценки приемлемости результатов (см. 3.3.1) гомогенизованное молоко может использоваться только в том случае, если такое молоко было включено в **градуировочную модель** соответствующей **глобальной градуировки**. То есть **вид объекта** для которого предназначена **градуировка** включает и гомогенизованное молоко.

Зарегистрированные ежедневные изменения рекомендуется наносить на график аналогичный указанному ниже (см. Приложение Б, рисунок 1Б) или оформлять в виде контрольных таблиц и исследовать на значимые причины вариаций и отклонений.

При отсутствии контрольной пробы молочной продукции допускается использование дистиллированной воды для отслеживания дрейфа нуля и стабильности работы **УЗ-анализатора**. Критерии такого контроля указываются в РЭ к прибору.

**УЗ-анализатор** считается заведомо непригодным для дальнейшего **подтверждения градуировки** (см. п.3.3.1), если не выполняются требования сходимости измерений, указанные в 3.1.1.

3.2.2 Со временем или при неправильной эксплуатации **УЗ-анализаторов** геометрия и материал измерительной ячейки может меняться, что изменяет абсолютные значения **УЗ** характеристик. Необходимость коррекции таких изменений (**рекалибровки**) можно констатировать на основании данных измерений контрольной пробы (см. 3.2.1), полученных на протяжении недели, или чаще, если это регламентировано производителем прибора. Рекомендуется также уменьшить временной интервал контроля в условиях жесткой эксплуатации (непрерывное измерение проб различного состава без перерывов на полное техническое обслуживание).

Алгоритм проведения и необходимость периодической **коррекции нулей** устанавливается при разработке **градуировочной модели**. В зависимости от производителя и модели **УЗ-анализатора** критерии констатации необходимости выполнения **рекалибровки** и способы реализации такой коррекции отличаются программно и технически, общими могут являться процедуры, предусматривающие использование дистиллированной воды в качестве реперной точки. Единый подход заключается в том, что после диагностирования необходимости **рекалибровки** анализатора, следует сначала провести техническое обслуживание прибора, затем еще раз «оценить критерии» и только после этого, выполнить коррекцию параметров измерительной ячейки. После **рекалибровки** результаты не должны превышать требования критериев. В противном случае **УЗ-анализатор** признается не пригодным для проведения измерений в рамках регламентируемой точности.

3.2.3 Если при эксплуатации **УЗ-анализатора** используются нестандартные источники питания или сети, а также если прибор работает от аккумуляторов, следует уделить внимание нормированию напряжения, подаваемого прибору в соответствии с рекомендациями производителя. Нерегламентированные «скачки» напряжения могут вызвать дрейф показаний прибора.

### **3.3 Обработка данных подтверждения градуировки.**

3.3.1 **Подтверждение градуировки**, оценку приемлемости результатов измерения (см. Приложение А), а также (при необходимости) проверку соблюдения метрологической прослеживаемости рекомендуется проводить при вводе **УЗ-анализатора** в эксплуатацию и далее с периодичностью, указанной в нормативной и управленческой (Руководство по Качеству) документации лаборатории или предприятия. Дополнительно **подтверждение градуировки** рекомендуется осуществлять всякий раз, когда меняют или ремонтируют основные части и блоки

прибора.

Если в руководящей документации лаборатории или предприятия не прописано другое, то частота проверок приемлемости результатов измерений должна быть достаточной для обеспечения работы **УЗ-анализатора** в условиях стабильного контроля в отношении систематических и случайных отклонений от **опорных значений** контрольных проб. Частота в этом случае зависит от количества проб, анализируемых в течение дня, и скорости изменения анализируемой совокупности объектов.

3.3.2 **Подтверждение градуировки** проводят только, если анализатор является работоспособным (см. 3.2).

3.3.3 Расчёты по **подтверждению МХ УЗ-анализатора** проводят на основе анализа и оценки выборки проб для **подтверждения**. Она может состоять из произвольных проб в рамках **рабочего диапазона глобальной градуировки**. Если пользователем была создана новая градуировка, то выборка должна включать дополнительно пробы независимые от градуировочной выборки. На предприятии это могут быть новые партия сырья, новый сдатчик сырья, новые условия обработки и изготовления продукции или новое место проведения измерений.

Выборку проб анализируют по стандартизированным (ГОСТ) или аттестованным (с приписанными МХ) методикам (см., например, [9]-[12]). КХА проб (аттестации **опорных значений**) при **подтверждении** необходимо уделить особое внимание, так как точность результатов для **подтверждения** важнее, чем для проб, используемых на этапе создания **градуировки**. Для статистики с приемлемой достоверностью число проб для **подтверждения** в условиях эксплуатации должно быть не менее 5. При наличии, допускается использовать для указанных целей стандартные образцы состава и СИ с установленными МХ.

3.3.4 Для предварительной оценки точности **градуировки** в условиях эксплуатации желательно визуализировать результаты (см. 2.4), например, как указано выше (см. Рисунок 1) в графике зависимости опорных значений от результатов измерения (или их разностей, см. Приложение Б, рисунок 1Б). График также дает промежуточное представление о корреляции значений и показывает наличие явных выбросов. Для исключения грубых ошибок используют, например, критерий Граббса [2].

Следует помнить, что большинство критериев и оценок, используемых в рутинных статистических методах анализа основаны на предположении о том, что результаты измерений принадлежат нормальному закону распределения.

Краткое описание методов и примеры расчета для обработки данных подтверждения метрологических характеристик **УЗ-анализатора** дано в Приложении А. Данное приложение может быть также использовано для подтверждения градуировки и оценке показателей точности любого измерительного устройства, реализующего измерение описываемым методом

**Примечание:** Оценка показателей прецизионности, определенных в межлабораторном эксперименте проводится провайдером межлабораторных сравнительных испытаний и может отличаться от расчетов, приведенных в настоящем стандарте.

### 3.4 Ведение статистики и посторенние контрольных карт

3.4.1 Результаты, полученные при **подтверждении** (см. Приложение А) следует оценивать с помощью контрольных карт Шухарта [15] или любых других с аналогичным функционалом. Краткое описание использования контрольных карт и примеры оценки полученных данных приведены в Приложении Б.

3.4.2 Чтобы подтвердить правильность оценки можно применять как дополнительные контрольные карты с другими графиками текущего контроля (например, z-показатели), так и дополнительные правила, регламентированные в



руководящих документах лаборатории и инструкциях внутрилабораторного контроля результатов измерений.

Если предупредительные границы превышаются часто, а контрольная карта показывает только случайные флуктуации данных (систематическая погрешность отсутствует), то, возможно, контрольные пределы основаны на слишком оптимистичном значении установленных границ. Попытка улучшить результаты путем частого проведения **рекалибровки** или коррекции **заводской градуировки** или, как крайний случай, создания новой **градуировки пользователя** не улучшит ситуацию на практике. Правильнее переоценить значения границ с учетом всех возможных ошибок (включая необъяснимые ошибки и погрешности методик КХА), используя самые последние результаты контрольных карт. Аналогично не следует проводить любые корректирующие действия на основании данных одного или серии **опорных значений** полученных без соблюдения требований по **подтверждению градуировки** описанных в настоящем стандарте.

В целом, если после периода стабильности текущие результаты начинают выходить из зоны контроля, **градуировку** следует актуализировать. Прежде чем выполнять актуализацию (например, выполнить коррекцию **градуировки**), следует осуществить оценку причин изменения, которые могут быть вызваны изменениями в КХА опорных значений, непреднамеренными изменениями в условиях измерений (например, в результате смены оператора), дрейфа или неисправности прибора и т.д. В некоторых случаях может оказаться достаточным приведение техобслуживания прибора. В других случаях может потребоваться заново провести **градуировку**, расширив при этом градуировочную выборку включив в нее кроме проб текущего подтверждения, дополнительные пробы, выбранные специально для целей коррекции.

#### Приложение А (рекомендуемое)

**Для обработки результатов, полученных при подтверждении градуировки и контроле показаний используемого измерительного устройства (УЗ-анализатора), рекомендуется использовать следующие характеристики точности и соответствующие формулы их расчета.**

А1. Разность между опорными значениями и результатами измерений вычисляют по формуле

$$e_i = x_i - x'_i \quad (1A)$$

где,  $x_i$  -  $i$ -тое опорное значение;

$x'_i$  -  $i$ -тое значение, полученное при измерении

А2. Систематическую ошибку измерения (НСП или смещение) можно вычислить по формуле

$$\bar{e} = \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n e_i \right) \quad (2A)$$

где,  $n$  - количество независимых проб;

$e_i$  - разность, определенная по формуле 1А, для  $i$ -той пробы.

А3. Случайную ошибку измерения (СКО) можно вычислить по формуле

$$S_{\text{ско}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (e_i - \bar{e})^2}{n - 1}} \quad (3A)$$

где,  $n$  - количество независимых проб;  
 $e_i$  - разность, определенная по формуле 1А,  $i$ -той пробы;  
 $\bar{e}$  - систематическая ошибка или смещение (формула 2А).

А4. Общая ошибка (погрешность измерения) включает случайную и систематическую ошибку измерения, и может быть рассчитана по формуле.

$$S_{\Delta} = \sqrt{\frac{(n-1)}{n} \times S_{\text{ско}}^2 + \bar{e}^2} \quad (4A)$$

где,  $n$  - количество независимых проб;  
 $S_{\text{ско}}$  – случайная ошибка (формула 3А);  
 $\bar{e}$  - смещение или систематическая ошибка (формула 2А).

А5. При оценке результатов следует помнить, что общая ошибка измерения также включает погрешность методик по определению опорных значений. Этой погрешностью можно пренебречь, если она составляет менее одной трети общей погрешности. В противном случае формула 4А приобретает вид

$$S_{\Delta+\Delta_{\text{кха}}} = \sqrt{\frac{(n-1)}{n} \times S_{\text{ско}}^2 + \bar{e}^2 + \Delta_{\text{кха}}^2} \quad (5A)$$

где,  
 $n$  - количество независимых проб;  
 $S_{\text{ско}}$  – случайная ошибка (формула 3А);  
 $\bar{e}$  - смещение или систематическая ошибка (формула 2А);  
 $\Delta_{\text{кха}}$  - погрешность методики определения **опорного значения**.

**Пример:** При проведении серии измерений показателя белка в сыром молоке на УЗ-анализаторе для пяти проб независимой выборки были получены следующие величины общего белка 3,11; 3,32; 2,83; 3,54; 3,05(%масс). Используются усреднённые результаты измерений, случайная ошибка прибора считалась незначимой. Соответствующие пробы были проанализированы по трем различным методикам КХА.

Результаты оценки МХ (с учетом округления) приведены в Таблице А1

Т а б л и ц а А1

Определение опорных значений ( $\Delta^6$ )						Рассчитанные МХ			
Методика Брэтфорда <sup>7</sup> (0,06%)						$\bar{e}$	$S_{\text{ско}}$	$S_{\Delta}$	$S_{\Delta+\Delta_{\text{кха}}}$
$x_i$	3,15	3,37	2,99	3,57	3,11				
$e_i$	0,04	0,05	0,16	0,03	0,06	0,068	0,05	0,08	0,10
Методика Фармольного титрования (0,18%)									
$x_i$	3,03	3,25	2,92	3,59	3,08				
$e_i$	-0,08	-0,07	0,09	-0,07	0,16	0,006	0,11	0,11	0,21
Методика Кьельдаля (0,06%)									
$x_i$	3,15	3,37	2,99	3,57	3,11				
$e_i$	0,04	0,05	0,13	0,05	0,03	0,060	0,04	0,067	0,09

Полученные значения следует сравнить с таковыми указанными в **МИ УЗ-анализатора** (или в другом документе к прибору, где нормированы МХ соответствующей **градуировки**). Например, если погрешность измерения

<sup>6</sup> Приведены внутрилабораторные (лаборатория ХАИР ООО НПП «БИОМЕР») погрешности методик КХА (для доверительной вероятности 0,95). Для методики Кьельдаля значения  $x_i$  определены с учетом небелкового азота.

<sup>7</sup> Bradford M.M. "A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Dye Binding." Analytical Biochemistry. 1976, 72, 248–254.

показателя «белок» в сыром молоке согласно **МИ** составляет 0,15% абс., то можно констатировать приемлемость всех полученных результатов **подтверждения** в приведенном примере. Использование методики фармольного титрования в целом тоже допускается, но, как видно из данных Таблицы, при расчете значений общей погрешности следует учитывать погрешность методики, поскольку не выполняется условие, указанное выше.

Анализируя данные Таблицы следует также отметить, что максимальный вклад в конечную ошибку измерения может вносить любая ее составляющая в зависимости от применяемой методики и способа расчёта конечных значений погрешности.

Аб. По умолчанию считается, что в лаборатории методики КХА выполняются под статистическим контролем, при неизменных условиях измерения и характеристик прибора, тогда значимые систематические погрешности или увеличенные значения случайной ошибки будут в основном следствием изменений в химических, биологических или физических свойствах проб по сравнению с основной градуировочной выборкой.

#### Приложение Б (рекомендуемое)

**Ведение и использование контрольных карт рекомендуется осуществлять следующим образом.**

Б1. Перед проведения анализа данных контрольную карту желательно визуализировать, для этого строят следующие графики (см. рисунок 1Б):

Б2. по оси абсцисс откладывают номера анализируемых проб или дату проведения их анализа, а по оси ординат - разность между результатами опорного значения установленных с максимальной точностью и результатами, полученными на приборе (см. формула 1А). Пределы  $\pm 2$ СКО (доверительная вероятность 95%) и  $\pm 3$ СКО (вероятность 99,8%) (см. Формула 3А) можно использовать как предупредительные границы и пределы действия. Контрольные карты следует проверять на сдвиги систематической погрешности от нуля, НСП, систематические причины вариаций и избыточную изменчивость результатов от времени и свойств объекта.

Б3. При оценке можно использовать общие правила, применяемые для контрольных карт Шухарта. Как вариант при принятии решения можно рассматривать следующие критерии правил и их сочетания:

- одна точка из 20 на графике вышла за границу предупреждения (1, на рисунке 1Б);
- одна точка выпала за верхний или нижний предел действия (2);
- две из трех точек подряд выпали за границу предупреждения (3);
- девять точек подряд находятся по одну сторону от нулевой линии (4).

Однако одновременное применение слишком большого количества правил может привести к слишком частым ложным тревогам.

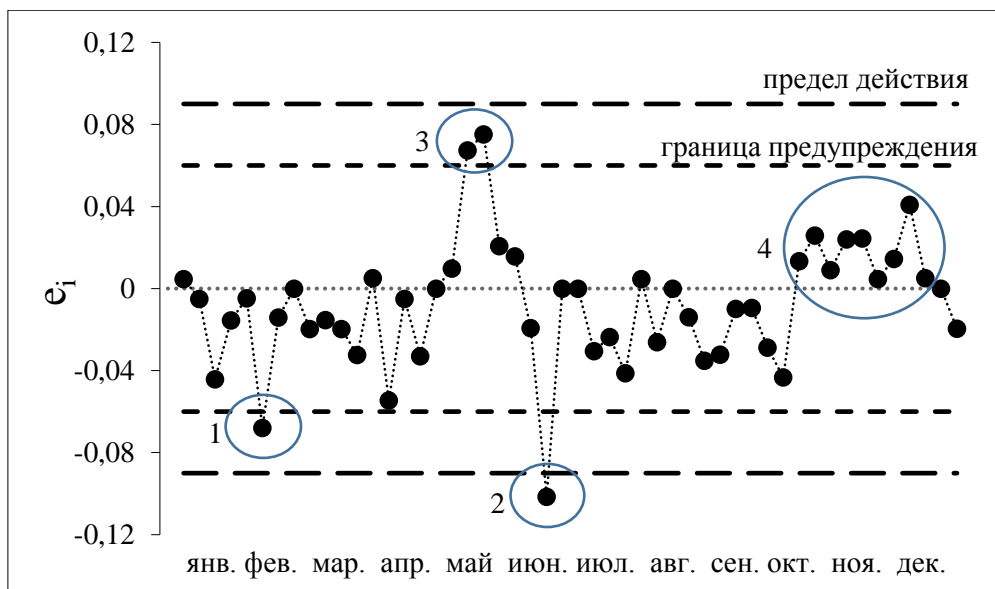


Рисунок 1Б.

1 Контрольная карта Шухарта полученная при ведении внутрिलाбораторного (лаборатория ХАИР ООО НПП БИОМЕР) контроля «образцового» УЗ-анализатора. Разница результатов измерения ( $e_i$ , см. формула 1А) жира в сыром молоке на УЗ-анализаторе и опорных значений, определенных гравиметрическим методом [10]

#### Приложение В.

(справочное)

#### **Правила применения стандарта**

**1. Сведения, которые должны содержаться в нормативной и эксплуатационной документации к УЗ-анализатору при применении настоящего стандарта и официальном декларировании производителем или изготовителем соответствия анализатора ГОСТ Р.**

- описание наличия, состава и назначения всех заводских глобальных градуировок и их режимов.
- точное описание вида объектов, для анализа которых градуировки предназначены.
- для всех показателей индицируемых УЗ-анализатором четкое и отдельное указание на нормируемые показатели, измеряемые с использованием ультразвуковой градуировочной модели и расчетные (индикативные) не имеющие метрологических характеристик.
- подробная пробоподготовка объекта либо ссылка на документ, по которому она осуществляется.
- методика измерений для каждого вида объекта. МИ может входить в комплектацию к прибору в виде отдельного документа, либо являться частью (Разделом) РЭ. При наличии метрологической аттестации методики, должны быть указаны ее реквизиты и данные о внесении в государственной реестр МИ.
- сведения о возможности использования анализатора для анализа объектов вне регламентированного рабочего диапазона показателей и вида объекта.
- сведения о наличии\отсутствии влияния матрицы образца в условиях эксплуатации при которых возможен анализ проб вне градуировочной выборки, используемой для создания глобальной градуировки.
- сведения о возможности наличия\отсутствия ошибок измерений, указанных в настоящем стандарте (дополнительные и не исключённые погрешности, ошибки

опорных значений, ошибки пробоподготовки, влияние консерванта итд), а также не установленные в данном стандарте случаи, которые могли бы повлиять на результаты измерения.

- критерии необходимости и временные интервалы выполнения **рекалибровки** и технического обслуживания.
- полный текст или ссылку на документ («Методику градуировки») по которому может осуществляться градуировка (**калибровка**) **УЗ-анализатора**, если такая процедура разрешена производителем.
- технические и программные возможности и ограничения, связанные с созданием новой **градуировки** или коррекции имеющейся (**градуировки пользователя**).
- рекомендуемые методики КХА для определения **опорных значений** при проведении **градуировки** и **подтверждении** результатов измерений.

## **2. Положения и требования, которые должны соблюдаться производителем или изготовителем УЗ-анализатора для целей соответствия настоящему стандарту при выполнении процедур разработки градуировочной модели и проведения калибровки.**

- выборка **глобальной заводской градуировки УЗ-анализатора** содержит достаточное количество проб для полного описания **вида объекта**, анализ которого подразумевает данная градуировка. Результаты измерений на такой градуировке должны быть либо приемлемы, либо возможные ошибки установлены и учтены при аттестации **методики измерения** (см.2.1.6).
- производитель выполнил **подтверждение градуировки** (см. 2.3.5).
- производитель установил защиту Программного Обеспечения на уровне необходимом для предотвращения нерегламентированных процедур создания или коррекции **градуировки**, а также исключил возможность выполнения внутренних настроек **УЗ-анализатора**, которые могут повлиять на установленные МХ (см. 3.1.1-2).
- производитель (изготовитель) выполнил стандартизацию (п.1.3.2, настоящего стандарта). Как результат конкретная **глобальная градуировка** для всех приборов одного производителя при выпуске из производства должна находиться в рамках своих метрологических и технических характеристик и соответствовать требуемым показателям точности (см.3.1.1-2).

**Примечание:** при применении настоящего стандарта по умолчанию считается, что испытательная лаборатория, осуществляющая техническую и метрологическую поддержку производителя (изготовителя) при аттестации проб и выполнении любых процедур, описанных в настоящем стандарте, имеет достаточную компетенция для их проведения в полном объеме.

## Библиография

- [1] ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.
- [2] ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.
- [3] РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.
- [4] РМГ 29-2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения.
- [5] Международный словарь по метрологии - Основные и общие понятия и соответствующие термины: пер. с англ. и фр./Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева, Белорусский Государственный институт метрологии. Изд. 2-е, испр. - СПб.: НПО "Профессионал", 2010. - 84 с. International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM) JCGM 200:2008.  
Или Международный словарь терминов в метрологии VIM (русско-англо-французско-немецко-испанский словарь основных и общих терминов в метрологии. - ИПК Изд-во стандартов, 1998)
- [6] ГОСТ Р ИСО 707-2010 Молоко и молочные продукты. Руководство по отбору проб.
- [7] О. Е. Родионова, А. Л. Померанцев, “Хемометрика: достижения и перспективы”, *Успехи химии*, 75:4 (2006), 302–321; *Russian Chem. Reviews*, 75:4 (2006), 271–287
- [8] Naes T., Isaksson, T., Fearn, T., Davies, T. A user-friendly guide to multivariate calibration and classification. Chichester: NIR Publications, 2002. 344 p.
- [9] ГОСТ Р 53951-2010 Продукты молочные, молочные составные и молокосодержащие. Определение массовой доли белка методом Кьельдаля.
- [10] ГОСТ 22760-77 Молочные продукты. Гравиметрический метод определения жира.
- [11] ГОСТ 25179-2014 Молоко и молочные продукты. Методы определения массовой доли белка.
- [12] ГОСТ 3626-73 Молоко и молочные продукты. Методы определения влаги и сухого вещества.
- [13] ISO 8196-1-3 2009 Milk-- Definition and evaluation of the overall accuracy of alternative methods of milk analysis -- Part 1-3. Молоко. Определение и оценка общей точности альтернативных методов анализа молока. Часть 1. Аналитические признаки альтернативных методов. Часть 2. Калибровка и контроль качества в лаборатории по анализу молочной продукции Часть 3.

Протокол оценки и валидации альтернативных количественных методов анализа молока.

- [14] ISO 9622-2013 Milk and liquid milk products -- Guidelines for the application of mid-infrared spectrometry. Молоко и жидкие молочные продукты. Руководящие указания по применению инфракрасной спектроскопии в средней области инфракрасного излучения.
- [15] ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта.