

Денисович Елена Юрьевна, с.н.с.

ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности» (Россия, г.Москва)

ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ГРАДУИРОВКИ АНАЛИЗАТОРОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МОЛОКА

Аннотация. В статье представлены результаты по созданию контрольных образцов молока сырого с заданными свойствами для градуировки и проверки градуировки анализаторов молока.

Ключевые слова: молоко сырое, стандартные образцы, градуировочные модели, уравнение жиромассобаланса, анализаторы молока.

Denisovitch Elena Yurjevna, senior researcher
All-Russian Dairy Research Institute (Russia, Moscow)

THE PRACTICE OF THE CONTROL SAMPLES USAGE FOR CALIBRATION TESTING OF ANALYZERS OF PHYSICAL-CHEMICAL MILK INDICES

Abstract. The results related to the creation of raw milk control samples with the specified properties for calibration and calibration testing of milk analyzers are presented in the article.

Key words: raw milk, standard samples, graduated models, equalization of fat-mass balance, milk analyzers.

В настоящее время как испытательные, так и производственные лаборатории обладают довольно широким парком испытательного и измерительного оборудования. И ассортимент этой лабораторной базы постоянно модернизируется и расширяется. При этом применяемое испытательное и измерительное оборудование должно обеспечивать достоверность получаемых результатов испытаний и измерений.

В лабораторной практике общепризнанным средством обеспечения точности и достоверности результатов измерений (испытаний) являются стандартные образцы состава и свойств веществ [1]. Поэтому внедрение стандартных образцов в практику лабораторий, проводящих измерения, очень важно.

Согласно ГОСТ Р 8.753-2011 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения» стандартный образец представляет собой вещество или материал, характеризующий состав или свойства этого вещества (материала),

значения которых установлены в результате метрологической аттестации и используются для передачи размера единицы при поверке, калибровке, градуировке средств измерений, аттестации методик выполнения измерений и др.

Поэтому в зависимости от устанавливаемых при испытаниях стандартных образцов величин стандартные образцы подразделяют на:

- стандартные образцы свойств (химических, физико-химических, физических, технических, эксплуатационных и др.);
- стандартные образцы состава (химического, фракционного, структурного и др.);
- стандартные образцы состава и свойств [1].

Согласно рекомендациям РМГ 76-2014 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа» одним из направлений обязательного применения стандартных образцов является контроль точности выполняемых измерений, а также контроль стабильности полученных результатов, что говорит о необходимости использования стандартных образцов при проведении калибровки, градуировки средств измерения. Измерительное оборудование необходимо калибровать и для обеспечения прослеживаемости результатов измерений в лаборатории [2,3].

Основными контролируемыми параметрами молока сырого, особенно при приемке молока, являются массовая доля жира, белка, лактозы, сухих веществ. Поэтому понятна заинтересованность молокоперерабатывающих предприятий в применении экспресс-анализаторов, способных одновременно определять данные параметры молока-сырья, при этом обеспечивая необходимую точность и достоверность получаемых результатов измерений. В этом случае метод инфракрасной спектроскопии наиболее интересен для современной лабораторной практики. В настоящее время многие предприятия молочной отрасли оснащены различными модификациями ИК-анализаторов как отечественного, так и зарубежного производства, позволяющих проводить комплексный анализ показателей качества пищевых продуктов [4]. Так как ИК-анализаторы при обработке результатов измерений используют предварительно рассчитанные градуировочные модели, данная группа анализаторов требует периодической проверки своей градуировки. Контроль градуировки также обязателен и при внутрилабораторном контроле качества результатов измерений [5,6].

Для метрологического обеспечения ИК-анализаторов используются стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Особенностью градуировки ИК-анализаторов является необходимость ее построения с использованием стандартных образцов того вида продуктов, которые затем будут анализироваться. Это означает, что если мы построим градуировку с использованием стандартных образцов сухого молока, в дальнейшем не сможем достоверно определить показатели качества сырого молока, т.к. спектры сырого и обработанного молока разительно отличаются. Следовательно, необходимо использовать стандартные образцы сырого молока.

Реестр утвержденных типов СО РФ включает ряд матричных стандартных образцов молочных продуктов, которые могут быть использованы для градуировки средств измерений. Как правило, это матричные стандартные образцы сухого молока или сухих сливок, имеющих аттестованные характеристики [7].

Отсутствие на сегодняшний день стандартных образцов молока сырого объясняется сложностью их изготовления, т.к. продукт скоропортящийся и быстро меняет свою однородность. Поэтому в качестве стандартных образцов лаборатории могут использовать контрольные образцы (пробы) с показателями качества, определенными контрольными (т.е. референтными) методами.

Необходимо отметить, что согласно РМГ 29-2013 результаты измерений, полученные при применении референтных методик измерения, могут быть использованы для определения характеристик контрольных образцов, а, следовательно, и для калибровки/градуировки лабораторного оборудования, т.к. только референтная методика может обеспечить приемлемость результатов измерений в этом случае [8,9].

Поэтому в данной ситуации оправдано применение контрольных образцов сырого молока, представляющих собой образцы продукта с показателями, определенными контрольными (т.е. референтными) методами.

Контрольными (референтными) методами для определения показателей качества молока сырого являются следующие:

- для определения массовой доли жира – гравиметрический метод Розе-Готлиба по ГОСТ 22760;

- для определения массовой доли белка – метод Кьельдаля по ГОСТ 23327;

- для определения массовой доли лактозы – поляриметрический метод по ГОСТ Р 54667;

- для определения массовой доли сухих веществ – термогравиметрический метод по ГОСТ 3626.

Градуировка ИК-анализаторов заключается в:

- подготовке набора образцов для градуировки;

- подготовке дополнительного набора образцов для проверки градуировки;

- анализе образцов обоих наборов стандартизованными контрольными (референтными) методами;

- регистрации спектров образцов;

- расчете калибровки, описывающей связь значений показателей со спектральными данными;

- проверке полученной градуировочной модели.

При изготовлении градуировочного набора необходимо учитывать, что значения анализируемых показателей в наборе для градуировки должны быть распределены как можно более полно и равномерно, охватывая и перекрывая на 20-30 % весь диапазон значений анализируемого показателя. В зависимости от марки анализатора, анализируемого продукта и диапазона исследуемого

показателя образцов для градуировки в наборе должно быть от 5 до 10, для проверки градуировки от 1 до 3.

При приготовлении контрольных образцов можно применять различные методы. Так при приготовлении контрольных образцов массовой доли жира для расчета набора градуировочных образцов применяют уравнение жиромассобаланса, позволяющее определить пропорции смешиваемых компонентов для получения контрольного образца с заданным значением массовой доли жира. Данная методика была разработана и активно применяется в лаборатории Технохимического контроля ФГАНУ «ВНИМИ».

Основное уравнение жиромассобаланса:

$$M_{см}Ж_{см} = M_1Ж_1 + M_2Ж_2, \quad (1)$$

где $M_{см}$ – масса смеси, г;

$Ж_{см}$ – массовая доля жира смеси, %;

M_1 – масса первого компонента, г;

$Ж_1$ – массовая доля жира первого компонента, %.

M_2 – масса второго компонента, г;

$Ж_2$ – массовая доля жира второго компонента, %.

При этом:

$$M_{см} = M_1 + M_2. \quad (2)$$

В таблице 1 представлены метрологические характеристики трех методик определения массовой доли жира в молоке сыром:

- гравиметрический метод Розе-Готлиба согласно ГОСТ 22760;
- кислотный метод с применением бутирометров согласно ГОСТ 5867;
- методика с применением ИК-анализатора.

Таблица 1 – Метрологические характеристики методик определения массовой доли жира в молоке сыром

Границы абсолютной погрешности $\pm\Delta$, % при $P=0,95$		
ГОСТ 22760	ГОСТ 5867	Методика с применением ИК-анализатора
0,03	0,08	0,10

Приведенная в таблице 1 погрешность методики определения массовой доли жира с применением ИК-анализатора установлена в результате метрологической аттестации данной методики, проведенной в лаборатории технохимического контроля ВНИМИ, с использованием наборов градуировочных образцов, значение массовой доли жира в которых было определено согласно ГОСТ 22760. Из таблицы 1 видно, что в этом случае точность методик определения массовой доли жира согласно ГОСТ 5867 и с применением ИК-анализатора сопоставимы и могут взаимозаменяться. При этом методика с применением ИК-анализаторов обладает рядом преимуществ – позволяет проводить измерения в течение нескольких минут, не требует специальной пробоподготовки и использования химических реактивов.

Для расчета набора градуировочных образцов по массовой доле белка применяют уравнение белокмассобаланса, позволяющее получить контрольные образцы с заданным значением массовой доли белка.

Основное уравнение белокмассобаланса:

$$M_{см}B_{см} = M_1B_1 + M_2B_2, \quad (3)$$

где $M_{см}$ – масса смеси, г;
 $B_{см}$ – массовая доля белка смеси, %;
 M_1 – масса первого компонента, г;
 B_1 – массовая доля белка первого компонента, %.
 M_2 – масса второго компонента, г;
 B_2 – массовая доля белка второго компонента, %.

В таблице 2 представлены метрологические характеристики трех методик определения массовой доли белка в молоке сыром:

- метод Къельдаля согласно ГОСТ 23327;
- метод формольного титрования согласно ГОСТ 25179;
- методика с применением ИК-анализатора.

Таблица 2 – Метрологические характеристики методик определения массовой доли белка в молоке сыром

Границы абсолютной погрешности $\pm\Delta$, % при $P=0,95$		
ГОСТ 23327	ГОСТ 25179	Методика с применением ИК-анализатора
0,06	0,20	0,10

В таблице 2 приведена погрешность методики определения массовой доли белка с применением ИК-анализатора, полученная в результате метрологической аттестации данной методики, проведенной в лаборатории технохимического контроля ВНИМИ, с использованием наборов градуировочных образцов, значение массовой доли белка в которых было определено согласно ГОСТ 23327. Метод формольного титрования по ГОСТ 25179 является рутинным и в настоящее время широко применяется в производственных лабораториях. Из таблицы 2 видно, что методика определения массовой доли белка с применением ИК-анализатора значительно точнее методики формольного титрования по ГОСТ 25179 и обладает рядом преимуществ – позволяет проводить измерения в течение нескольких минут, не требует специальной пробоподготовки и использования химических реактивов.

В настоящее время в лаборатории технохимического контроля продолжают исследования по разработке методов приготовления градуировочных образцов молока и молочных продуктов для последующей градуировки различных анализаторов молока и молочных продуктов. В качестве основных направлений при разработке методов приготовления градуировочных образцов молока и молочных продуктов используются следующие:

- метод добавок;
- метод разбавления;
- метод разбавления в определенном отношении с известной добавкой определяемого компонента;
- метод разных навесок (или аликвот).

Выводы.

Отсутствие на сегодняшний день стандартных образцов молока сырого и сложность их изготовления приводит к необходимости создания их имитаторов – контрольных образцов.

Преимуществом метода применения контрольных проб для построения и контроля градуировочных характеристик анализаторов молока является ее доступность для использования в любой лаборатории, как испытательной, так и производственной, где установлены контрольные методы анализа.

Система применения контрольных образцов направлена не только на проведение градуировки анализаторов молока, но и на осуществление всех калибровочных мероприятий, проводимых с набором массива данных по различным показателям. Это позволит значительно увеличить эффективность контроля погрешности при проведении измерений, обеспечивая получение достоверных и воспроизводимых результатов измерений.

Список литературы

1. ГОСТ Р 8.753-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения. М.: Стандартинформ. 2013.
2. Быкова М.Б., Гореева Ж.А., Диденко И.С., Козлова Н.С., Сидорин В.В. Применение стандартных образцов предприятия в аккредитованной испытательной лаборатории // Стандартные образцы. 2013. № 4. С. 46-50.
3. РМГ 76-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М.: Стандартинформ. 2016.
4. Юрова Е.А. Методы контроля показателей качества и безопасности молочного сырья и молочной продукции. Особенность применения методик измерений (МИ) // Переработка молока. 2017. № 4. С.12-15.
5. Запорожец А.С., Мязина М.О., Парфенова Е.Г. Метрологическое обеспечение инфракрасных анализаторов состава сельскохозяйственных материалов // II-я Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» Сборник трудов. 2015. С. 148-149.
6. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ. 2019.
7. Андреева И. Н., Осинцева Е.В., Баратова Н. С. Анализ обеспеченности стандартными образцами методик измерений параметров некоторых видов продукции, регламентированных в технических регламентах российской федерации // Стандартные образцы. 2010. № 3. С. 6-20.
8. РМГ 29-2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения. М.: Стандартинформ. 2014.
9. Юрова Е.А., Денисович Е.Ю. Метрологическое обеспечение измерений: общие требования // Молочная промышленность. 2014. № 1. С. 36-37.