ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 5764— 2011

МОЛОКО

Определение точки замерзания

Метод с применением термисторного криоскопа (контрольный метод)

ISO 5764:2009
Milk — Determination of freezing point — Thermistor cryoscope method (Reference method) (IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2013

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила изменения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (ОАО «ВНИИС») при участии Государственного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия» Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ «ВНИИМС») на основе аутентичного перевода на русский язык международного стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 октября 2011 г. № 455-ст

4 Настоящий стандарт является идентичным по отношению к международному стандарту ИСО 5764:2009 «Молоко. Определение точки замерзания. Метод с применением термисторного криоскопа (контрольный метод)» (ISO 5764:2009 «Milk — Determination of freezing point — Thermistor cryoscope method (Reference method)»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2013

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 1
4 Сущность метода . . . 2
5 Реактивы . . . 2
6 Оборудование . . . 3
7 Отбор проб . . . 4
8 Калибровка термисторного криоскопа . . . 4
9 Приготовление испытуемой пробы . . . 5
9.1 Приготовление . . . 5
9.2 Состояние пробы . . . 5
10 Проведение анализа . . . 5
10.1 Предварительные проверки . . . 5
10.2 Рабочая калибровочная проверка . . . 5
10.3 Определение . . . 5
11 Расчеты и выражение результатов . . . 6
11.1 Расчеты . . . 6
11.2 Выражение результатов . . . 6
12 Прецизионность . . . 6
12.1 Межлабораторное испытание . . . 6
12.2 Сходимость . . . 6
12.3 Воспроизводимость . . . 6
13 Протокол испытаний . . . 6
Приложение А (справочное) Межлабораторное испытание коровьего молока . . . 7
Приложение В (справочное) Межлабораторное испытание сырого овечьего и козьего молока . . . 9
Приложение С (справочное) Руководящие положения по применению обычных методов с использованием термисторного криоскопа . . . 11
Приложение D (справочное) Корректирование значения точки замерзания, используемого как арбитражное значение для натурального молока . . . 14
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации . . . 15
Библиография . . . 16

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОЛОКО

Определение точки замерзания. Метод с применением термисторного криоскопа (контрольный метод)

Milk. Determination of freezing point.
Thermistor cryoscope method (reference method)

Дата введения — 2013—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает контрольный метод определения точки замерзания сырого коровьего молока, термообработанного цельного, частично или полностью обезжиренного коровьего молока, а также сырого овечьего и козьего молока с использованием термисторного криоскопа.

Точка замерзания может быть использована для оценки относительного содержания в молоке добавленной воды. Расчет содержания посторонней воды зависит от дневных и сезонных колебаний и не рассматривается в области применения настоящего стандарта.

Результаты, полученные на основе проб с титруемой кислотностью, превышающей 20 $см^3$ раствора гидроксида натрия концентрации 0,1 моль/$дм^3$ на 10 г обезжиренного остатка, не являются представительными для исходного молока.

Примечания

1 Стерилизация и вакуумная пастеризация могут повлиять на точку замерзания молока (см. [5]).

2 Данный метод использует рекомендуемое оборудование с учетом времени удержания. При других измерениях возможно использование иных методов с применением термисторного криоскопа, например, процедуры фиксированного времени. Руководящие положения по применению других процедур приводятся в приложении С.

3 Предельное значение, приведенное для титруемой кислотности в разделе 1 и 9.2, применимо к коровьему молоку. Предельные значения для овечьего и козьего молока, возможно, будут более высокими.

2 Нормативные ссылки

Следующие ссылочные стандарты необходимы для применения данного стандарта. Для датированных ссылок применяется только цитированное издание. Для недатированных ссылок применяется самое последнее издание ссылочного стандарта (включая любые поправки).

ИСО 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний (ISO 3969:1987 Water for analytical laboratory use — Specification and test methods)

ИСО 6091:1980* Молоко сухое. Определение титруемой кислотности (контрольный метод) (ISO 6091:1980 Dried milk — Determination of titratable acidity (Reference method)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяют следующий термин с соответствующим определением.

3.1 **точка замерзания молока** (freezing point of milk): Значение температуры, полученное при использовании метода, установленного в настоящем стандарте.

Примечание — Точку замерзания выражают в миллиградусах Цельсия (м °С).

* Заменен ИСО 6091:2010.

Издание официальное

4 Сущность метода

Пробу молока переохлаждают до заданной температуры. Кристаллизацию вызывают способом, достаточным для немедленного высвобождения тепла с нагревом пробы до постоянной температуры, которая достигается, когда рост температуры не превышает 0,5 м °С в течение предыдущих 20 с. Полученная таким образом температура соответствует точке замерзания испытуемой пробы.

Прибор калибруют путем регулировки для получения правильных показаний для двух стандартных растворов хлорида натрия, используя процедуру, аналогичную процедуре для порций пробы молока.

5 Реактивы

Если не указано иначе, при проведении анализа используют реактивы только признанной аналитической степени чистоты.

5.1 Вода по ИСО 3696, градация 2 или вода эквивалентного качества, дистиллированная в аппарате из боросиликатного стекла.

Воду кипятят и охлаждают до (20 ± 2) °С непосредственно перед использованием.

5.2 Натрия хлорид (NaCl), тонкоизмельченный, высушенный в электрической печи (6.7) при температуре (300 ± 25) °С в течение 5 ч или, в качестве альтернативы, высушенный в сушильном шкафу (6.8) при температуре (130 ± 2) °С в течение 24 ч, затем охлажденный до комнатной температуры в эксикаторе (6.9).

5.3 Стандартные растворы хлорида натрия

Стандартные растворы готовят предпочтительно массовой концентрации «грамм на килограмм» (см. таблицу 1) путем взвешивания требуемого количества приготовленного сухого хлорида натрия (5.2) с точностью 0,1 мг и растворения его в (1000,0 ± 0,1) г воды (5.1). Стандартные растворы хранят при температуре около 5 °С в хорошо закупоренных полиэтиленовых бутылках (6.10) вместимостью не более 250 см^3.

Взвешивают в бюксе (6.5) с точностью 0,1 мг требуемое количество (см. таблицу 1, средняя колонка) приготовленного сухого хлорида натрия (5.2). Растворяют в воде (5.1) и количественно переносят в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 см^3 (6.6). Доводят водой (5.1) до метки 1000 см^3 при (20 ± 2) °С и перемешивают.

Таблица 1 — Точка замерзания стандартных растворов хлорида натрия

Стандартный раствор NaCl, г/кг	Стандартный раствор NaCl при 20 °С, г/дм^3	Температура точки замерзания, м °С	Стандартный раствор NaCl, г/кг	Стандартный раствор NaCl при 20 °С, г/дм^3	Температура точки замерзания, м °С
6,763	6,731	Минус 400,0	8,835	8,787	Минус 520,0
6,901	6,868	Минус 408,0	9,008	8,959	Минус 530,0
7,625	7,587	Минус 450,0	9,181	9,130	Минус 540,0
8,489	8,444	Минус 500,0	9,354	9,302	Минус 550,0
8,662	8,615	Минус 510,0	9,475	9,422	Минус 557,0
8,697	8,650	Минус 512,0	10,220	10,161	Минус 600,0

Перед использованием стандартный раствор осторожно переворачивают и несколько раз вращают бутылку с целью тщательного перемешивания содержимого.

Осторожно перемешивают стандартный раствор, не допуская попадания воздуха. Пробы стандартных растворов следует вливать из бутылок; нецелесообразно использовать пипетки для этих целей.

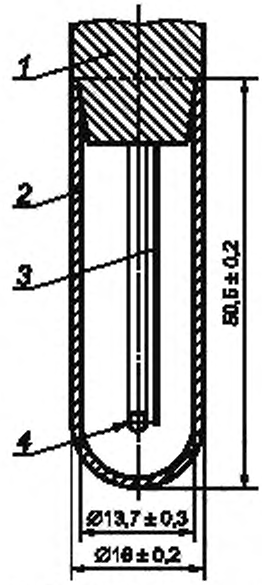
Не допускается использовать стандартные растворы из бутылок, которые заполнены менее чем на одну четверть, или стандартные растворы, которым более 2 мес или которые содержат видимые следы плесени.

Для данного арбитражного метода необходимо использовать только бесконсервантные стандартные растворы хлорида натрия. В случае обычных методов можно использовать стандартные растворы хлорида натрия с фунгицидными или фунгистатическими агентами. Руководящие положения приведены в приложении С.

6 Оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и, в частности, нижеприведенное.

6.1 Криоскоп, состоящий из термически контролируемого охлаждающего устройства, термисторного зонда с заданным контуром, устройства считывания, мешалки для пробы и устройства вызова кристаллизации (см. рисунок 1).



1 — пробка; *2* — пробирка для пробы; *3* — проволока для перемешивания; *4* — шарик термистора

Рисунок 1 — Изображение пробирки с пробой, термисторного зонда и проволоки для перемешивания

6.1.1 Охлаждающее устройство

Можно использовать несколько типов термически контролируемых охлаждающих устройств, например:

a) иммерсионного типа: охлаждающая ванна с требуемой буферной емкостью;

b) циркулярного типа: непрерывный поток охлаждающей жидкости вокруг пробирки с пробой;

c) с охлаждающим блоком: охлаждающий блок с малым количеством охлаждающей жидкости.

После начала замораживания следует поддерживать температуру охлаждающей жидкости вокруг пробирки с пробой постоянной на уровне минус (7,0 ± 0,5) °С.

Примечание — Подходящей охлаждающей жидкостью является 33 %-ный (по объему) водный раствор пропиленгликоля.

6.1.2 Измерительное устройство, оборудование и устройство считывания

Термистор должен представлять собой стеклянный зонд с диаметром (1,6 ± 0,4) мм и электрическим сопротивлением в диапазоне от 3 Ом до 30 кОм при 0 °С.

Тип и размеры стержневого материала (включая возможный заполнитель) в процессе работы не должны допускать передачу тепла в пробу более чем $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Дж/с.

Когда зонд находится в позиции измерения, шарик термистора должен лежать на оси пробирки с пробой и на равных расстояниях от внутренних стенок и внутреннего дна пробирки (см. рисунок 1).

Термистор с чувствительностью 1 м °С или выше в диапазоне от минус 400 м °С до минус 600 м °С.

Линейность контура должна быть такова, чтобы не было внесено ни одной ошибки более 1 м °С в любой точке в диапазоне от минус 400 м °С до минус 600 м °С при правильной работе прибора.

Устройство считывания должно обеспечивать чувствительность 1 м °С или выше в диапазоне по меньшей мере от 0 м °С до минус 1000 м °С.

6.1.3 Проволока для перемешивания, инертная по отношению к молоку, используемая для перемешивания порции пробы в процессе охлаждения

Амплитуда проволоки для перемешивания должна быть отрегулирована. Проволоку устанавливают вертикально в соответствии с инструкциями производителя. Проволока должна вибрировать вбок с амплитудой 2—3 мм с тем, чтобы обеспечить единообразие температуры порции пробы в процессе охлаждения. В процессе перемешивания не следует допускать соударение проволоки со стеклянным зондом или стенками пробирки.

6.1.4 Устройство вызова кристаллизации, которое мгновенно вызывает кристаллизацию порции пробы при достижении минус 3,0 °С

Для данной цели можно использовать проволоку для перемешивания (6.1.3). Один из методов состоит в увеличении амплитуды вибрации на 1-2 с, чтобы проволока для перемешивания соударялась со стенками пробирки с пробой (6.2).

6.2 Пробирки для пробы, симметричные, изготовленные из боросиликатного стекла, длиной (50,5 ± 0,2) мм, с внешним диаметром (16,0 ± 0,2) мм и внутренним диаметром (13,7 ± 0,3) мм (см. рисунок 1)

Толщина стенок пробирки не должна варьировать более чем на 0,1 мм.

Пробирки должны иметь одинаковую форму, чтобы для равных объемов одного и того же раствора были получены одинаковые точки замерзания. Перед использованием пробирки следует проверить на идентичность.

6.3 Главный источник электропитания, способный функционировать в соответствии с техническими требованиями производителя.

6.4 Аналитические весы, имеющие погрешность взвешивания ± 0,1 мг.

6.5 Бюкс.

6.6 Мерные колбы с одной меткой вместимостью 1000 см^3 по ИСО 1042 [2], класс А.

6.7 Электрическая печь, способная функционировать при температуре (300 ± 25) °С; или

6.8 Сушильный шкаф, способный функционировать при температуре (130 ± 2) °С.

6.9 Эксикатор, содержащий силикагель, с индикатором гигрометра.

6.10 Полиэтиленовые бутылки максимальной вместимостью 250 см^3 с соответствующими пробками.

7 Отбор проб

Отбор проб не является частью метода, установленного в настоящем стандарте. Рекомендуемый метод отбора проб приведен в [1].

Важно, чтобы в лабораторию была поставлена проба, которая в полной мере представительна и не была повреждена или изменена в процессе транспортирования или хранения.

Пробы следует испытывать предпочтительно сразу после их доставки в лабораторию. При условии, что проба сохраняется в представительном виде, испытуемую пробу сырого молока можно хранить при температуре от 0 °С до 6 °С до 48 ч после отбора проб. В случае испытуемых проб переработанного молока соблюдают их срок годности.

8 Калибровка термисторного криоскопа

Следует обеспечивать рабочее состояние криоскопа (6.1) в соответствии с инструкциями производителя. Проверяют положение зонда, амплитуду вибраций проволоки для перемешивания и температуру охлаждающего устройства (6.1.1).

Выбирают два стандартных раствора хлорида натрия (см. таблицу 1), точки замерзания которых близки к ожидаемой точке замерзания исследуемого молока. Разница температур в точках замерзания двух растворов должна быть не менее 100 м °С. Необходимо гарантировать, чтобы температура выбранных стандартных растворов и испытуемой пробы была одинаковой.

Наливают (2,5 ± 0,1) см^3 стандартных растворов в чистые, сухие пробирки для проб (6.2) и калибруют прибор, как это указано производителем. Используют пробирки для проб (6.2) того же типа, что и пробирки, используемые во время испытания пробы. После этого термисторный криоскоп готов к работе.

9 Приготовление испытуемой пробы

9.1 Приготовление

При необходимости из испытуемой пробы извлекают все посторонние видимые тела или плотный молочный жир посредством фильтрования в чистый сухой сосуд. Аккуратно перемешивают пробу. Используют фильтр, инертный к молоку и эффективный в случае использования при лабораторной температуре.

Пробы испытывают при температуре хранения или после достижения лабораторной температуры до начала определения. В начале определения (см. раздел 8) испытуемые пробы и стандартные растворы хлорида натрия должны иметь одинаковую температуру.

9.2 Состояние пробы

Если имеются сомнения относительно состояния пробы, определяют титруемую кислотность испытуемой пробы посредством использования метода, установленного в ИСО 6091, по возможности одновременно с определением точки замерзания.

Результаты, полученные на основе проб с титруемой кислотностью, превышающей 20 $см^3$ раствора гидроксида натрия концентрации 0,1 моль/$дм^3$ на 10 г нежирного остатка, не являются представительными для исходного молока (см. раздел 1, примечание 3).

10 Проведение анализа

10.1 Предварительные проверки

Проводят предварительную проверку аппаратуры в соответствии с инструкциями изготовителя.

10.2 Рабочая калибровочная проверка

Перед каждой серией опытов определяют точку замерзания стандартного раствора хлорида натрия (5.3) (например, раствора с точкой замерзания минус 512 м °С), пока разница двух последовательных измерений не будет превышать 1 м °С.

Если среднее значение двух результатов отличается от точки замерзания стандартного раствора более чем на 2 м °С, криоскоп калибруют повторно согласно разделу 8.

Если криоскоп работает непрерывно, калибровку проводят не реже одного раза в час.

10.3 Определение

Контейнер с пробой осторожно переворачивают и вращают несколько раз, перемешивая содержимое, при этом не допускают проникновения воздуха.

Используя пипетку, переносят (2,5 ± 0,1) $см^3$ пробы подготовленной испытуемой пробы (9.1) в чистую сухую пробирку для проб (6.2).

Необходимо убедиться, что зонд и проволока для перемешивания (6.1.3) чистые и сухие. При необходимости их вытирают мягкой чистой неволокнистой тканью.

Помещают пробирку в откалиброванный криоскоп (6.1) согласно инструкциям изготовителя. Начинают охлаждение пробы и вызывают кристаллизацию при температуре минус (3,0 ± 0,1) °С.

Постоянное значение достигают, когда изменение температуры за 20 с не превышает 0,5 м °С. При использовании аппаратуры с разрешающей способностью, не превышающей 1 м °С, плато достигается в тот период, когда температура стабилизируется за 20 с. Регистрируют данную температуру.

Если в силу каких-либо причин кристаллизация начинается до достижения температуры минус (3,0 ± 0,1) °С, испытание прекращают. Опыт повторяют с другой порцией пробы объемом 2,5 $см^3$.

Если и вторая проба преждевременно кристаллизуется, оставшееся количество испытуемой пробы (или ее часть) нагревают в закрытом контейнере при температуре (40 ± 2) °С в течение 5 мин до расплавления кристаллического жира. Затем снова охлаждают повторно приготовленную испытуемую пробу (или ее часть) до лабораторной температуры (см. 9.1) и сразу повторяют испытание порции пробы объемом 2,5 $см^3$.

Примечание — Интервал времени между началом кристаллизации и достижением плато, а также времени, в течение которого температура остается постоянной, могут различаться для разных проб и являются значительно более короткими для воды и стандартных растворов хлористого натрия по сравнению с молоком.

После завершения измерения пробирку вынимают, термисторный зонд и проволоку для перемешивания ополаскивают водой. Затем термисторный зонд и проволоку протирают досуха мягким чистым неволокнистым материалом.

При необходимости проведения повторного измерения используют другую порцию пробы. Если разница в двух точках замерзания превышает значение сходимости (см. 12.2), результаты аннулируют и выполняют еще два последовательных измерения с использованием двух свежих порций проб.

11 Расчеты и выражение результатов

11.1 Расчеты

Калибровка подтверждается результатами рабочей калибровочной проверки (10.2), в качестве результата используют полученное значение, при проведении множественных определений, используют среднеарифметическое полученных значений. Если калибровка не подтверждается, процедуру повторяют (раздел 10).

11.2 Выражение результатов

Результаты испытаний, касающиеся точки замерзания, выражают тремя значащими цифрами.

12 Прецизионность

12.1 Межлабораторное испытание

Значения сходимости и воспроизводимости получены на основе результатов межлабораторных испытаний данного метода, которые приведены в приложениях А и В.

Значения, полученные на основе данных межлабораторных испытаний, могут быть неприменимы к диапазонам концентраций и матрицам, отличным от приведенных.

12.2 Сходимость

Абсолютная разница между двумя отдельными результатами испытаний, полученными с использованием одного и того же метода применительно к идентичному испытуемому материалу в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором, используя то же оборудование в течение короткого интервала времени, должна не более чем в 5 % случаев превышать:

a) для коровьего молока: 4 м °С;
b) для козьего молока: 4 м °С;
c) овечьего молока: 6 м °С.

12.3 Воспроизводимость

Абсолютная разница между двумя отдельными результатами испытаний, полученными с использованием одного и того же метода применительно к идентичному испытуемому материалу в различных лабораториях, различными операторами при использовании различного оборудования, должна не более чем в 5 % случаев превышать:

a) для коровьего молока: 6 м °С;
b) для козьего молока: 9 м °С;
c) для овечьего молока: 10 м °С.

13 Протокол испытаний

Протокол испытаний содержит следующую информацию:

a) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
b) используемый метод отбора проб, если он известен;
c) используемый метод испытаний со ссылкой на настоящий стандарт;
d) подробные данные проведения работ, не установленные в настоящем стандарте или рассматриваемые как необязательные, а также все факторы, влияющие на результат(ы) испытаний;
e) титруемую кислотность, если она определена;
f) полученные результаты испытаний и, если была проведена проверка сходимости, полученный окончательный цитируемый результат.

Приложение А
(справочное)

Межлабораторное испытание коровьего молока

А.1 Общие положения

После предварительных исследований в октябре 1998 г., в сентябре 1999 г. было проведено международное совместное испытание с участием 19 лабораторий и 13 стран. В данном испытании использовались 18 испытуемых проб, разделенных на 36 анонимных дубликатов:

a) шесть пар проб обезжиренного молока после высокотемпературной пастеризации на трех различных уровнях;

b) шесть пар проб цельного молока после высокотемпературной пастеризации на трех различных уровнях;

c) шесть пар проб сырого молока на трех различных уровнях.

Испытание было организовано Нидерландской Станцией контроля молока, г. Зютфен (Нидерланды), и Инспекцией по охране здоровья, г. Лееварден (Нидерланды). Испытуемые пробы были приготовлены и разосланы центром Кекале (Cecalait), г. Полиньи (Франция), который также выполнил статистический анализ в соответствии с [3] и [4], в результате были получены данные по прецизионности, которые приведены в таблицах А.1—А.3.

А.2 Результаты испытания

Таблица А.1 — Результаты, полученные для обезжиренного молока после высокотемпературной пастеризации

Наименование показателя	Проба						Среднее значение по совокупности[a]
	1	2	3	4	5	6	
Количество участвующих лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися значениями	17	16	17	18	18	17	—
Среднее значение, м °С	Минус 497,4	Минус 498,8	Минус 512,0	Минус 518,1	Минус 536,1	Минус 539,4	Минус 517,0
Стандартное отклонение сходимости s_r, м °С	1,2	1,0	1,2	1,1	1,2	1,0	1,1
Предел сходимости r (= 2,8 s_r), м °С	3,3	2,9	3,2	3,0	3,3	2,9	3,1
Коэффициент вариации сходимости $CV(r)$, %	0,23	0,21	0,22	0,21	0,22	0,19	0,21
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R, м °С	1,2	1,3	1,2	1,6	1,4	2,0	1,5
Предел воспроизводимости R (= 2,8 s_R), м °С	3,5	3,6	3,3	4,5	4,0	5,6	4,2
Коэффициент вариации воспроизводимости $CV(R)$, %	0,25	0,26	0,23	0,31	0,26	0,37	0,29

[a] Среднее значение по совокупности рассчитывают как средневзвешенное каждого из значений для проб. Все другие статистические средние рассчитывают на основе квадратного корня среднеквадратических отклонений.

Таблица А.2 — Результаты, полученные для цельного молока после высокотемпературной пастеризации

Наименование показателя	Проба						Среднее значение по совокупности[a]
	1	2	3	4	5	6	
Количество участвующих лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися значениями	17	17	17	17	18	18	—

Окончание таблицы А.2

Наименование показателя	Проба						Среднее значение по совокупности[a]
	1	2	3	4	5	6	
Среднее значение, м °С	Минус 491,6	Минус 494,7	Минус 512,6	Минус 512,9	Минус 534,8	Минус 534,9	Минус 513,6
Стандартное отклонение сходимости s_r, м °С	1,2	1,7	2,0	1,1	1,4	1,2	1,5
Предел сходимости r (= 2,8 s_r), м °С	3,5	4,7	5,5	3,1	3,9	3,4	4,1
Коэффициент вариации сходимости $CV(r)$, %	0,25	0,34	0,38	0,22	0,26	0,22	0,28
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R, м °С	2,0	2,3	2,7	1,5	2,0	2,3	2,2
Предел воспроизводимости R (= 2,8 s_R), м °С	5,6	6,4	7,7	4,2	5,6	6,4	6,1
Коэффициент вариации воспроизводимости $CV(R)$, %	0,41	0,46	0,53	0,29	0,38	0,43	0,42
[a] Среднее значение по совокупности рассчитывают как средневзвешенное каждого из значений для проб. Все другие статистические средние значения рассчитывают на основе квадратного корня среднеквадратических отклонений.							

Таблица А.3 — Результаты, полученные для сырого молока

Наименование показателя	Проба						Среднее значение по совокупности[a]
	1	2	3	4	5	6	
Количество участвующих лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися значениями	18	18	18	17	18	17	—
Среднее значение, м °С	Минус 496,2	Минус 504,9	Минус 518,3	Минус 525,5	Минус 540,0	Минус 548,8	Минус 522,3
Стандартное отклонение сходимости s_r, м °С	1,4	1,3	1,3	1,4	1,3	1,1	1,3
Предел сходимости r (= 2,8 s_r), м °С	3,8	3,6	3,7	3,8	3,6	3,2	3,6
Коэффициент вариации сходимости $CV(r)$, %	0,28	0,25	0,26	0,26	0,24	0,21	0,25
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R, м °С	2,1	2,5	2,6	2,1	2,2	2,3	2,3
Предел воспроизводимости R (= 2,8 s_R), м °С	5,9	7,0	7,4	6,0	6,2	6,5	6,5
Коэффициент вариации воспроизводимости $CV(R)$, %	0,42	0,50	0,51	0,41	0,41	0,42	0,45
[a] Среднее значение по совокупности рассчитывают как средневзвешенное каждого из значений для проб. Все другие статистические средние значения рассчитывают на основе квадратного корня среднеквадратических отклонений.							

Приложение В
(справочное)

Межлабораторное испытание сырого овечьего и козьего молока

В.1 Общие положения

После предварительных исследований в 2003 г. в феврале и марте 2004 г. были проведены два отдельных международных совместных испытания, касающихся сырого овечьего и козьего молока, с участием 12 лабораторий из 11 стран ([7]).

В испытании использовались шесть испытуемых проб каждого вида, разделенных на 12 анонимных дубликатов. Испытание было организовано фирмами A.I.A. Laboratorio Standard Latte, г. Маккарезе-Ром (Италия), и C.M.I.O. C.T. Laboratory, г. Никозия (Кипр). Испытуемые пробы были приготовлены и разосланы A.I.A. Laboratorio Standard Latte, которая также провела статистический анализ в соответствии с [3] и [4], в результате были получены данные по прецизионности, которые приведены в таблицах В.1 и В.2.

В.2 Результаты испытания

Таблица В.1 — Результаты, полученные для сырого овечьего молока

Наименование показателя	Проба						Среднее значение по совокупности[a]
	A	B	C	D	E	F	
Количество участвующих лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися значениями	7	8	8	8	8	8	—
Среднее значение, м °С	Минус 533,2	Минус 572,4	Минус 516,5	Минус 490,9	Минус 584,1	Минус 571,9	Минус 544,8
Стандартное отклонение сходимости s_r, м °С	1,6	2,5	0,8	1,7	1,9	3,3	2,1
Предел сходимости r (= 2,8 s_r), м °С	4,4	6,9	2,2	4,7	5,3	9,2	5,9
Коэффициент вариации сходимости $CV(r)$, %	0,83	1,20	0,43	0,96	0,90	1,61	1,08
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R, м °С	3,0	4,4	2,2	3,5	3,6	5,0	3,7
Предел воспроизводимости R (= 2,8 s_R), м °С	8,3	12,3	6,2	9,7	10,1	13,9	10,4
Коэффициент вариации воспроизводимости $CV(R)$, %	1,55	2,15	1,21	1,98	1,72	2,43	1,91

[a] Среднее значение по совокупности рассчитывают как средневзвешенное каждого из значений для проб. Все другие статистические средние значения рассчитывают на основе квадратного корня среднеквадратических отклонений.

Таблица В.2 — Результаты, полученные для сырого козьего молока

Наименование показателя	Проба						Среднее значение по совокупности[a]
	A	B	C	D	E	F	
Количество участвующих лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися значениями	8	8	8	8	8	8	—
Среднее значение, м °С	Минус 541,9	Минус 572,5	Минус 550,0	Минус 553,6	Минус 561,5	Минус 596,5	Минус 562,7
Стандартное отклонение сходимости s_r, м °С	0,8	1,0	1,7	1,0	1,8	1,5	1,4

Окончание таблицы В.2

Наименование показателя	Проба						Среднее значение по совокупности[a]
	A	B	C	D	E	F	
Предел сходимости r (= 2,8 s_r), м °С	2,3	2,9	4,8	2,7	5,1	4,3	3,8
Коэффициент вариации сходимости CV(r), %	0,43	0,50	0,88	0,49	0,91	0,72	0,68
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R, м °С	3,5	2,4	3,0	3,4	3,0	3,0	3,1
Предел воспроизводимости R (= 2,8 s_R), м °С	9,7	6,7	8,5	9,6	8,5	8,3	8,6
Коэффициент вариации воспроизводимости $CV(R)$, %	1,78	1,16	1,54	1,73	1,51	1,39	1,52

[a] Среднее значение по совокупности рассчитывают как средневзвешенное каждого из значений для проб. Все другие статистические средние значения рассчитывают на основе квадратного корня среднеквадратических отклонений.

Приложение С
(справочное)

Руководящие положения по применению обычных методов с использованием термисторного криоскопа

С.1 Введение

Настоящий стандарт описывает арбитражный криоскопический метод определения точки замерзания молока. На практике может быть удобным применение иных методов с использованием термисторного криоскопа по следующим причинам:

a) достижение меньшей продолжительности испытания путем применения более раннего момента прекращения измерений;

b) сохранение оборудования в действии, когда полная адаптация к требованиям контрольного метода невозможна.

Примеры методов и/или отклонений в использовании:

1) прекращение измерения при 30, 50, 60 или 90 с после начала кристаллизации;

2) прекращение измерения, когда показания считывающего устройства прибора постоянны в пределах ± 1 м °С в течение 20 с (или иного интервала времени);

3) работа с деталями приборов, имеющими отклоняющиеся характеристики;

4) использование иных объемов пробы;

5) применение иной температуры кристаллизации.

При применении обычных методов следует проводить коррекцию результатов обычного метода испытания, чтобы достичь средней согласованности с результатами арбитражных измерений с применением термисторного криоскопа. Величину коррекции следует определять, принимая во внимание соответствующие обстоятельства. Настоящее приложение содержит руководящие положения по установлению величин коррекции.

С.2 Требования к обычному методу

Применяемый обычный метод должен удовлетворять следующим требованиям:

a) использование того же самого принципа испытаний, т. е. метода с применением термисторного криоскопа;

b) достижение разрешающей способности 1 м °С или более высокой в диапазоне температур от минус 400 м °С до минус 600 м °С;

c) наличие линейности с отклонением не более 1 м °С в диапазоне температур от минус 400 м °С до минус 600 м °С;

d) наличие возможности прекращения измерений не ранее чем через 30 с после начала кристаллизации;

e) наличие сходимости, не превышающей значения, указанного в 12.2.

С.3 Определение величины коррекции

С.3.1 Общие положения

Любую необходимую коррекцию следует определять путем сравнительных измерений арбитражного метода и обычного метода, используя достаточное количество представительных проб исследуемого молока.

С.3.2 Отбор и обработка проб

Для данной цели отбирают испытуемые пробы, представительные для изучаемой совокупности, т. е. те, которые относятся к нормальному диапазону вариаций состава и диапазону значений точек замерзания, установленных для данного типа рассматриваемой пробы. Испытуемые пробы отбирают и обрабатывают в соответствии с разделами 7 и 9.

С.3.3 Количество испытуемых проб

Минимальное количество проб в испытании n должно быть таким, чтобы критическая разница 0,4 м °С не была превышена. Значение n рассчитывают по формуле

$$n \geq \left(\frac{\sigma_d t_{0,95}}{CD} \right)^2, \qquad (C.1)$$

где σ_d — стандартное отклонение различий между методами для индивидуальных проб,

$t_{0,95}$ — числовое значение нормального приведенного распределения при одностороннем доверительном интервале 95 %;

CD — определенное значение для критической разности.

Пример — Для σ_d = 3,0 м °С, $t_{0,95}$ = 1,645 и CD = 0,4 м °С, $n \geq 152$ пробам.

С.3.4 Калибровка и проверка калибровки

Анализируют стандартные растворы хлорида натрия (5.3) с известными значениями точек замерзания в тех же условиях, что и испытуемые пробы. Принимают меры, чтобы условия были одинаковыми как в случае арбитражного, так и обычного метода. В обоих методах используют одни и те же стандартные растворы хлорида натрия.

С.3.5 Измерения испытуемых проб

В случае обычных методов допустимо использование стандартных растворов хлорида натрия (5.3) с фунгицидными или фунгистатическими агентами. Тем не менее добавление не должно приводить к эффекту повышения более чем на плюс 1 м °С по сравнению с бесконсервантным раствором с той же концентрацией хлорида натрия. Агент должен иметь аналитическую степень чистоты, и его использование не должно быть сопряжено с ограничениями, накладываемыми экологическими нормами. При использовании консерванта слегка понижают концентрацию хлорида натрия, чтобы сохранить то же значение точки замерзания, что и у бесконсервантного стандартного раствора хлорида натрия (см. таблицу 1).

Определяют точку замерзания испытуемых проб дважды с использованием арбитражного метода, установленного в настоящем стандарте.

Определяют точку замерзания той же серии проб дважды с использованием обычного метода. Следует избегать различий в условиях окружающей среды для измерений, проводимых при контрольном и обычном методах.

С.3.6 Расчет величины коррекции

Каждый индивидуальный результат корректируют на величину, соответствующую разнице между точкой замерзания арбитражной пробы (см. 5.3) и значением, определенным при ближайшей калибровочной проверке. Далее рассчитывают средние значения точек замерзания для измерений дубликатов, полученные при использовании арбитражного метода. Аналогичным образом получают средние значения при измерениях в рамках обычного метода.

Рассчитывают стандартное отклонение s индивидуальных разностей между средними результатами, полученными обоими методами. Исключают резко отклоняющиеся значения, т. е. пробы с разницей, превышающей $3s$. Затем рассчитывают среднюю разницу между результатами, полученными двумя методами. Данное значение, округленное до второй значащей цифры, используют в качестве величины коррекции.

Если после исключения резко отклоняющихся значений s все еще превышает 3,0 м °С, получение величины коррекции рассматривают как слишком неточное, и, таким образом, оно неприемлемо.

Пример в случае сокращенной серии проб (n = 10) приведен в таблице С.1.

Средняя разница между результатами, когда измерения проводятся с помощью обычного и контрольного методов, в данном примере равна минус 2,2 м °С. Это также величина коррекции, необходимая при измерении в случае обычного метода. В данном случае это означает коррекцию к более высокой температуре.

С.4 Достоверность

Рассчитанная величина коррекции является достоверной для конкретного сочетания типа испытуемой пробы и характеристик обычного метода, т. е. характеристик прибора, момента прекращения измерений, объема порции пробы и температуры кристаллизации.

Таблица С.1 — Пример

В миллиградусах Цельсия

Проба	Результаты в случае контрольного метода (1)					Результаты в случае обычного метода (2)					Разница между средними значениями
	Необработанные данные		После коррекции			Необработанные данные		После коррекции			(2) минус (1)
	1	2	1	2	Среднее	1	2	1	2	Среднее	
512 — контрольная проба	–512,4	–513,0	—	—	—	–511,5	–512,7	—	—	—	—
1	–517,5	–518,2	–516,8	–517,5	–517,15	–518,1	–519,2	–518,0	–519,1	–518,55	–1,40
2	–538,1	–536,9	–537,4	–536,2	–536,80	–537,3	–539,0	–537,2	–538,9	–538,05	–1,25
3	–521,8	–521,3	–521,1	–520,6	–520,85	–522,9	–521,8	–522,8	–521,7	–522,25	–1,40
4	–528,6	–529,9	–527,9	–529,2	–528,55	–530,3	–531,4	–530,2	–531,3	–530,75	– 2,20
5	–522,3	–520,9	–521,6	–520,2	–520,90	–527,3	–529,2	–527,2	–529,1	–528,15	–7,25[a]
6	–515,7	–518,1	–514,9	–517,3	–516,10	–517,7	–518,9	–518,1	–519,3	–518,70	–2,60
7	–523,4	–522,1	–522,6	–521,3	–521,95	–525,2	–524,7	–525,6	–525,1	–525,35	–3,40

Окончание таблицы С.1

Проба	Результаты в случае контрольного метода (1)					Результаты в случае обычного метода (2)					Разница между средними значениями
	Необработанные данные		После коррекции			Необработанные данные		После коррекции			(2) минус (1)
	1	2	1	2	Среднее	1	2	1	2	Среднее	
8	–512,2	–513,8	–511,4	–513,0	–512,20	–514,1	–513,4	–514,5	– 513,8	–514,15	–1,95
9	–516,1	–514,2	–515,3	–513,4	–514,35	–517,5	–518,2	–517,9	–518,6	–518,25	–3,90
10	–521,6	–522,3	–520,8	–521,5	–521,15	–521,4	–523,4	–521,8	–523,8	–522,80	–1,65
512 — контрольная проба	–513,1	–512,5	—	—	—	–511,7	–511,5	—	—	—	—
Средняя разница											–2,7
Стандартное отклонение *s*											1,73
Средняя разница после исключения данных по пробе с резко отклоняющимися значениями											–2,2
Значение *s* после исключения данных по пробе с резко отклоняющимися значениями											0,88
[a] Резко отклоняющееся значение.											

Приложение D
(справочное)

Корректирование значения точки замерзания, используемого как арбитражное значение для натурального молока

Для оценки того, содержит ли проба молока постороннюю воду, необходимо провести сравнение точки замерзания данной испытуемой пробы с точкой замерзания «натурального молока», т.е. молока, в отношении которого известно, что оно не содержит посторонней воды.

Для многих проб (например, сборного молока, полученного от многочисленных различных фермерских поставок) не всегда возможно получить контрольное значение для натурального молока. В таких случаях необходимо установить среднее значение для натурального молока. Некоторые страны приходят к значению точки замерзания для натурального молока после проведения обширных обследований. Другие принимают значение, основанное на многолетних практических наблюдениях.

Сдвиг на шкале температур замерзания появляется в случае перехода от использования в течение продолжительного времени от обычного метода к контрольному методу, описанному в настоящем стандарте. Такой переход на температурной шкале, с одной стороны, обусловлен более строгим нормированием компонентов и характеристик приборов, с другой стороны, другим определением понятия точки «прекращения» на кривой точек замерзания молока (см. С.1).

Совершенно ясно, что это изменение на шкале вызывает изменение при считывании значения точки замерзания относительно считывания, произведенного ранее. Это вызывает необходимость применения незначительного изменения в отношении ранее использовавшихся значений, характеризующих натуральное молоко. Если бы поправки не были произведены, то систематическая погрешность могла бы проявляться в отношении оценки посторонней воды в молоке.

Вместе с тем рекомендуется корректировать только один раз значение, применяемое к натуральному молоку с целью приведения в соответствие с новой шкалой настоящего стандарта.

Корректирование может выполняться согласно процедуре, приведенной в приложении С, с соблюдением следующих дополнительных мер предосторожности:

a) использование методических указаний по статистике с целью установления оптимального числа проб, необходимых для сличения, чтобы удержать любые остаточные систематические погрешности на приемлемо низком уровне;

b) использование при проведении анализов испытуемых проб, представляющих как можно более адекватно тип молока, подвергаемого обычным испытаниям;

c) испытание одной серии проб при проведении анализов согласно данному стандартному методу с использованием эталонного криоскопа;

d) испытание серии дубликатов проб с использованием метода испытаний и характеристик приборов, используемых при разработке ранее использованного эталонного значения для натурального молока;

e) хранение записей данного исследования для последующих ссылок.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 3696:1987	—	*
ИСО 6091:1980	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Библиография

[1] ИСО 707:2008 Молоко и молочные продукты. Руководство по отбору проб

[2] ИСО 1042:1998 Посуда лабораторная стеклянная. Мерные колбы с одной меткой

[3] ИСО 5725-1:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения

[4] ИСО 5725-2:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения

[5] Международная федерация предприятий молочной промышленности. Измерение содержания посторонней воды путем определения точки замерзания молока. Bull. IDF, 1983, (154), с. 1—43

[6] Международная федерация предприятий молочной промышленности. Образцовые материалы и межлабораторные совместные исследования. Bull.IDF, 1986, (207), с. 1—207

[7] Международная федерация предприятий молочной промышленности. Совместные исследования, организованные с целью включения овечьего и козьего молока в совместный стандарт ИСО 5764/МФМП 108:2002 Молоко. Определение точки замерзания — Метод с применением термисторного криоскопа (арбитражный метод). Bull. IDF, 2007, (419), с. 1—15

УДК 637.11.001:006.354 ОКС 67.100.10 Н19 ОКСТУ 9209

Ключевые слова: молоко, молочные продукты, козье молоко, отбор проб, криоскоп, точка замерзания

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 01.04.2013. Подписано в печать 15.05.2013. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,80. Тираж 183 экз. Зак. 479.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru