МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 34903— 2022

АЛКОГОЛЬНАЯ ПРОДУКЦИЯ

Руководство по применению ультразвуковых методов анализа

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-производственное предприятие «БИОМЕР» (ООО НПП «БИОМЕР»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 31 октября 2022 г. № 155-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17ноября 2022 г. № 1314-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 34903—2022 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2023 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2022

В Российской Федерации 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

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

АЛКОГОЛЬНАЯ ПРОДУКЦИЯ

Руководство по применению ультразвуковых методов анализа

Alcohol products. Guidelines for the application of methods of ultrasonic analysis

Дата введения — 2023—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на алкогольную, спиртосодержащую пищевую и непищевую продукцию (далее — продукт, продукция) и содержит руководящие указания по использованию ультразвуковых инструментальных методов анализа для определения состава спиртсодержащих образцов.

Измерительные устройства (анализаторы), реализующие ультразвуковой метод анализа в соответствующем диапазоне акустического спектра, могут применяться в составе производственных, закупочных и контрольных лабораторий для проведения технохимического контроля готовой продукции, ее составных компонентов, а также спиртосодержащего сырья на стадии брожения и переработки.

Измерительные устройства, являющиеся средствами измерения утвержденного типа[1)], отвечающие требованиям настоящего стандарта и при наличии методики измерения, прошедшей государственную метрологическую аттестацию, могут применяться также для измерений в целях оценки соответствия обязательным требованиям, установленным законодательством.

На основе настоящего стандарта могут быть разработаны стандарты, учитывающие особенности выполнения и применения ультразвукового метода (в целях установления количественного состава других типов продукции, не указанных в настоящем стандарте и не содержащих этиловый спирт[2)]) и специфику оборудования, реализующего конкретную ультразвуковую методику анализа.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ ИСО 5725-1[3)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ ИСО 5725-6[4)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 31730 Продукция винодельческая. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 32095 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения объемной доли этилового спирта

---

1) Прошедшие государственные испытания по утверждению типа средства измерений и выпущенные из производства в период действия типа.

2) Несброженное виноградное, плодовое или пивное сусло, а также пищевая продукция, содержащая этиловый спирт в следовых количествах.

3) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002.

4) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

Издание официальное

ГОСТ 32000 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации приведенного экстракта

ГОСТ 12787 Пиво. Методы определения объемной доли этилового спирта, массовой доли действительного экстракта и расчет экстрактивности начального сусла

ГОСТ 33815 Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации общего и приведенного экстракта

ГОСТ ИСО 8258[1)] Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по [1]—[4], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **(градуировочная) 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.

3.2 **градуировка прибора:** Градуировочная модель, выраженная в оцифрованных градуировочных характеристиках и коэффициентах, которые записаны и используются в индивидуальном измерительном устройстве для расчета показателей состава[2)] и физико-химических характеристик конкретного продукта или типа продукции.

3.3 **градуировка пользователя:** Градуировка, созданная без соблюдения положений и рекомендаций настоящего стандарта, которая может быть создана пользователем прибора либо самостоятельно (любым способом), либо способом коррекции имеющейся градуировки.

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

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

3.6 **подтверждение [валидация, аттестация] градуировки:** Совокупность регламентированных процедур, связанных с предполагаемым использованием измерительного оборудования.[3)]

3.7 **калибровка прибора:** Совокупность операций и приемов, произведенных с измерительным устройством при создании его градуировки и записи в память индивидуальных градуировочных данных, с последующим их подтверждением, имеющим целью установление действительных метрологических характеристик (МХ) градуировки прибора.

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

3.9 **вид продукции (матрица образца):** Установленные и регламентированные физико-химические свойства, источник происхождения, диапазоны показателей состава образцов[4)], позволяющие отнести их к конкретному типу или группе продукции, для которой применимы соответствующие градуировочная модель и градуировка.

3.10 **опорное значение (градуировки):** Аттестованное значение показателя пробы, используемое при создании и подтверждении градуировок, выраженное в установленных единицах величин и полученное (в большинстве случаев) по данным количественного химического анализа (КХА).

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 50779.42—99 «Статистические методы. Контрольные карты Шухарта».

[2)] Определяемыми показателями для данного стандарта, в частности, являются массовая и объемная доли этилового спирта, общий экстракт, сахар, а также связанные параметры физико-химических характеристик образца и технологического процесса — плотность, экстрактивность начального сусла, степень сбраживания и т. д. Единицы измерения определяемых показателей и характеристик должны соответствовать единицам, используемым в стандартных (контрольных) методиках анализа и технологических процессах.

[3)] В контексте настоящего стандарта — это подтверждение установленных метрологических характеристик градуировки прибора при выпуске его из производства или в условиях эксплуатации.

[4)] В настоящем стандарте матрицы образцов представляют собой спиртосодержащую продукцию, характеризующуюся определенным регламентированным составом и свойствами (пиво, вино, спиртовые дистилляты и т. д.).

3.11 **измеряемый показатель:** Показатель состава или физико-химических свойств образца, который рассчитывается с использованием градуировочной модели и конкретной градуировки, созданной и записанной в прибор с соблюдением положений настоящего стандарта[1)].

3.12 **методика измерений; МИ:** Детальное описание регламентированных операций (включая вычисления), выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности[2)]).

3.13 **ультразвуковой анализатор;** УЗ-анализатор: автоматический прибор, измеряющий ультразвуковые характеристики (см. 4.1) 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 вида продукции в соответствии с используемой градуировочной моделью и записанной градуировкой.

Трактовка терминов в тексте настоящего стандарта ограничена исключительно их определениями, приведенными выше.

Для целей настоящего стандарта допускается применять определения, термины и понятия, установленные в [1]—[4], в международных стандартах ГОСТ ИСО 5725-1[3)], ГОСТ ИСО 5725-6[4)], при отсутствии противоречий с определениями, приведенными выше.

4 Оборудование

4.1 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 используемой градуировочной модели. Общепринято предлагать конечному пользователю уже готовое к применению специализированное устройство в виде автоматического 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 УЗ (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. 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 установленных (см. 7.1.1).

Анализатор при измерении УЗ может одновременно проводить измерения дополнительных характеристик пробы (плотности, температуры, теплоемкости), если последние используются в ультразвуковой градуировочной модели, записанной в анализатор в виде градуировки.

4.2 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. 7.1.2).

4.3 УЗ-анализатор должен анализировать пробу достаточно большого объема, чтобы устранить влияние неоднородности химического состава или физических свойств анализируемого образца. Обеспечивающая это требование длина акустического пути в пробе (толщина слоя) устанавливается производителем в зависимости от интенсивности источника УЗ, градуировочной модели и рабочего диапазона градуировки.

---

1) Также измеряемым в терминах настоящего стандарта будет являться показатель, определяемый на основании значений, других измеренных показателей (в частности, плотность, экстрактивность начального сусла, степень сбраживания) при условии, что принципиальная возможность и правильность такого расчета установлена при метрологической аттестации методики измерения.

2) Конкретное оборудование, процедуры и характеристики точности методики устанавливаются при ее метрологической аттестации.

3) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002.

4) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

5 Подготовка пробы

5.1 Пробоподготовка должна быть регламентирована при разработке градуировочной модели для конкретного вида продукции. Подробное описание пробоподготовки должно быть приведено в соответствующем разделе МИ (при наличии методики) или в отдельном разделе руководства по эксплуатации прибора. Нерегламентированные изменения условий пробоподготовки могут влиять на УЗ-измерения и выходить за рамки градуировочной модели. Ошибки, возникающие в ходе любых процедур пробоподготовки (разбавление, дегазация, декантация, фильтрация), должны быть описаны и учтены при разработке и аттестации МИ.

При анализе образцов, для которых МИ не разработана, пробоподготовка может быть регламентирована в других нормативных документах на методы контроля соответствующей продукции или в специализированных стандартах, устанавливающих правила приемки и методы отбора, например ГОСТ 31730.

5.2 Важно, чтобы при проведении всех процедур образец оставался репрезентативным, не был поврежден и изменен, в том числе во время транспортировки или хранения. Подготовленные пробы желательно использовать для анализа или калибровки прибора в день их приготовления, в случае длительного хранения и логистики проб емкости для проб должны быть подготовлены и укупорены так, чтобы сохранить величины показателей состава неизменными. Все работы с продуктом, содержащим высокие концентрации спирта, следует производить таким образом, чтобы минимизировать его испарение. Для этого желательно не подвергать пробы значительному нагреву, хранить их в герметичной емкости, объем емкости должен соответствовать объему образца. При необходимости добавления консерванта для транспортировки следует учитывать его возможное влияние (см. 6.2.2).

6 Создание и подтверждение градуировки

6.1 Разработка и проверка градуировочной модели

6.1.1 Градуировочная модель предназначена для оценки состава и свойств конкретного типа образцов или вида продукции. Точность и надежность соответствующей градуировочной модели зависят от стратегий и технических приемов, используемых при отборе и анализе проб целевых образцов. Первым шагом в разработке модели является определение области применения, вида продукции (матрицы образцов) и диапазона содержания анализируемых компонентов. При выборе проб следует позаботиться о том, чтобы все основные детерминанты, влияющие на точность градуировочной модели, были охвачены в пределах установленной области ее применения.

В градуировочную модель могут быть также внесены данные полученные при измерении проб другим (не ультразвуковым) методом или дополнительные ультразвуковые характеристики образца, полученные после его физической или химической обработки (перегонка, осаждение и т. д.).

6.1.2 Важным вопросом (особенно для нелинейных и многомерных регрессионных моделей) является определение 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.

6.1.3 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 оценки опорных значений отсутствуют или неосуществимы, могут использоваться альтернативные методы при условии их надлежащей валидации.

6.1.4 Для многомерных моделей (при одновременном измерении нескольких компонентов) в рамках определяемого рабочего диапазона градуировки любое изменение содержания одного компонента (в том числе 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 продукции либо принципиальную невозможность измерить данный компонент предлагаемым методом.

6.1.5 Исходные и конечные результаты модели должны учитывать положения нормативных документов [5], [6], а также руководящие и устанавливающие документы на продукцию, для которой раз-

рабатывается модель. Как правило, оптимальным является решение с наименьшей среднеквадратической ошибкой перекрестной проверки и с наименьшим количеством переменных или факторов.

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

6.1.7 Градуировочную модель градуировок специализированных УЗ-анализаторов, предназначенных для анализа определенного вида продукции, 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.

6.1.8 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.

6.2 Особенности разработки модели для спиртсодержащей продукции

6.2.1 Аналитический сигнал, получаемый в каждой точке ультразвукового акустического спектра, является результатом суперпозиции УЗ-свойств всех компонентов образца, 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 образца.

В градуировочных моделях, основанных на прямом изменении УЗ-сигнала от конкретного или преобладающего компонента, например при анализе простой однокомпонентной продукции (дистилляты, водноспиртовые смеси), интеркоррекция не применяется. Интеркоррекция не является обязательной также в случае отсутствия влияния остальных компонентов (кроме определяемого) на измеряемые УЗ-характеристики образца. Интеркоррекция не может быть применена к расчетным и индикативным показателям или дополнительным показателям, полученным без использования УЗ градуировочной модели. Для УЗ-анализаторов идентификация статуса показателя как расчетного (индикативного) указывается в нормативной и эксплуатационной документации к прибору или в МИ (см. приложение В).

6.2.2 Минорные вариации в спиртовой фракции продукта (метанол, 1-пропанол, высшие спирты) не являются существенными и могут не учитываться при разработке градуировочной модели для УЗ-метода анализа. Допускается также пренебречь влиянием добавления консервантов, подсластителей и т. д. Если содержание минорных компонентов для конкретного продукта значительно (более 1 %), то их влияние должно быть учтено при разработке модели, либо должны быть получены объективные данные, что влияние несущественно.

6.2.3 УЗ-метод анализа, как правило, дает информацию о составе пробы в виде истинного раствора или устойчивой эмульсии (эмульсионные ликеры) и не чувствителен к компонентам, находящимся в образце в виде взвеси или отдельных макрочастиц. С учетом этого, при создании градуировочной модели пробы продукта, содержащие примеси в виде неопределяемых взвешенных частиц (нефильтрованное пиво), могут быть использованы без ограничений. Пробы, насыщенные воздухом или углекислотой, рекомендуется дегазировать, поскольку растворенные газы резко увеличивают затухание УЗ-волны, что критично в случае, когда измеренное значение затухания используется в градуировочной модели. Пригодность для градуировочной выборки образцов с неопределенной реологией не регламентируется, но и не рекомендуется. Критерием однозначной непригодности образца является невозможность провести измерение с использованием имеющейся измерительной ячейки.

6.2.4 Эффекты, возникающие в сложных матрицах образцов при добавлении нехарактерного для данного вида продукции компонента (консервантов, подсластителей, сахарозы), могут являться причиной специфического взаимовлияния матрицы, которое не вписывается в предложенную градуировочную модель и градуировку. Например, добавки фруктовых или ягодных соков при производстве пива могут не соответствовать градуировке, предназначенной для образцов пива, изготовленного по классической технологии. В итоге при использовании такой градуировки для анализа продукта с добавленным соком или сахаром можно получить результаты за рамками МХ, которые регламентированы методикой измерения.

6.2.5 В целом для оценки влияния на результаты измерений вариаций состава продукции или добавления в нее несвойственных компонентов следует проводить подтверждение градуировки согласно разделу 7 настоящего стандарта.

6.3 Калибровка УЗ-анализатора

6.3.1 По умолчанию для специализированных УЗ-анализаторов перед использованием (выпуском из производства) в готовое изделие записывается градуировка для соответствующего вида продукции. 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 создать 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. При их отсутствии пользователь измерительного УЗ-оборудования разрабатывает методику самостоятельно.

6.3.2 Общая последовательность операций калибровки следующая:

- подготовка прибора(ов) к измерениям по схеме, используемой в 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 градуировке;
- измерение и регистрация УЗ-характеристик опытных проб;
- стандартизация, расчет и проверка градуировочных характеристик и коэффициентов градуировки в целом и каждого прибора в отдельности;
- запись градуировочных коэффициентов в процессор или флеш-память прибора;
- подтверждение градуировки в целом и для каждого прибора в отдельности.

6.3.3 Методы и конкретные методики, по которым устанавливаются опорные значения, не регламентируются, будет ли это методика КХА, показания «образцовых» («эталонных») приборов, 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 спиртосодержащей продукции приведены в ГОСТ 32095, ГОСТ 32000, ГОСТ 12787.

Для увеличения точности и достоверности при определении доли этилового спирта рекомендуется использовать пикнометрический метод измерения. Допускается также использовать прецизионные инструментальные методики при определении плотности продукта, дистиллята и экстракта после отгонки. Инструментальные методики, предназначенные для измерения однокомпонентных смесей (спирта в водноспиртовой смеси), могут быть использованы для анализа сложных композиций и матриц образцов только при соответствующем обосновании.

При использовании для проведения анализа процедур перегонки и расчета массовых долей спирта и экстракта на основании измеренных значений относительной плотности следует учитывать селективность такого расчета и влияние остальных компонентов продукта на полученное значение плотности. Если присутствующие в конкретном типе продукции минорные компоненты (эфиры, многоосновные спирты и т. п.) могут привнести в метрологические характеристики используемых методик КХА ошибки выше регламентируемых, следует выбрать методики, использующие более прямые и селективные принципы измерения, например ГОСТ 33815.[1)]

В любом случае метод (методика), используемый для определения опорных значений градуировки, должен находиться в статистически управляемом режиме, т. е. для любой пробы наблюдаемая изменчивость должна включать как случайные, так и систематические ошибки анализа.

6.3.4 Во многих случаях в процессе создания градуировки и ее подтверждения наблюдаются статистические выбросы (см. 6.4, рисунок 1). Выбросы могут быть связаны непосредственно с измерениями и работой прибора или ошибками в используемых опорных значениях, а также отсутствием подтвержденной зависимости между опорными значениями и УЗ-характеристиками пробы. Оценка наличия/отсутствия выбросов и их исключение/ включение в расчет градуировочных коэффициентов про-

[1)] В Российской Федерации действует также ГОСТ Р 51822—2001 «Вина и виноматериалы. Газохроматографический метод определения объемной доли этилового спирта, массовой концентрации уксусной и пропионовой кислот».

изводятся по соответствующим методам математической статистики, описанным в ГОСТ ИСО 5725-6[1)], [5], [6].

6.3.5 Подтверждение градуировки должно выполняться для каждого вида продукции и измеряемого показателя. Дополнительно для каждой градуировки прибора, если последние используют различные градуировочные модели или предназначены для различных видов продукции.

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

При подтверждении вновь созданной градуировки следует учитывать вариацию получаемых результатов и работы прибора в зависимости от ряда факторов. Для спиртосодержащей продукции таковыми являются:

- общее количество и репрезентативность проб. Для надежного подтверждения одного показателя требуется не менее трех проб;
- комбинация и диапазоны параметров, соответствующие максимальному и минимальному значению показателя;
- источник происхождения образцов (для сбраживаемых продуктов — это факторы, вызванные вариациями в составе используемого исходного сырья);
- различная техника отбора и подготовки пробы;
- различные условия хранения пробы;
- различная температура пробы, окружающей среды и оборудования;
- вариативность оборудования (различия между приборами в зависимости от производителя, модификации и года выпуска).

Если процесс подтверждения показывает, что градуировка не соответствует приемлемой статистике и точности (см. 7.1), ее использование не допускается. Варианты расчетов и критерии подтверждения описаны ниже в разделе 7 (см. также приложения А, Б).

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

6.3.6 В случае заведомого или очевидного изменения условий измерения или вида продукции для испытаний вне рамок, регламентированных производителем и/или указанных в МИ для конкретной 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. Оценку влияния указанных факторов и возможности использования градуировки конкретного УЗ-анализатора следует проводить согласно разделу 7 настоящего стандарта.

6.3.7 Процедуры коррекции градуировки и создании на ее основе градуировки пользователя отличаются от описанных выше тем, что нередко вместо создания новой градуировки рассчитывается и записывается в прибор набор специфических коэффициентов коррекции для конкретного показателя, значение которого пользователь решил изменить. При этом расчет показателей может осуществляться по первоначальным градуировочным данным, которые остаются без изменений, но перед индикацией результата используется введенная пользователем поправка. Поправка может быть как аддитивной, так и мультипликативной. Поскольку ее значение устанавливается пользователем произвольно и, как правило, на основании одного или нескольких опорных значений проб, заведомо не охватывающих весь градуировочный диапазон данных, то и скорректированная таким образом градуировка пользователя и ее подтверждение не будут соответствовать настоящему стандарту. Тем не менее оценку приемлемости градуировки пользователя можно осуществлять с использованием приемов и расчетов, приведенных в разделе 7 и приложениях А, Б настоящего стандарта.

6.3.8 При необходимости в дальнейшем установить реальные МХ (погрешность измерения, см. 7.1.3) градуировки пользователя в рамках определенного им вида продукции разработку МИ и ее метрологическую аттестацию пользователь осуществляет либо самостоятельно, либо в соответствующих метрологических службах, аккредитованных на такой род деятельности.

6.3.9 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 нередко требует специальных

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

процедур стандартизации, которые возможно провести только на заводе-производителе. Как правило производитель осуществляет стандартизацию за счет проведения «централизованной» калибровки, т. е. одновременного выполнения калибровочных процедур для большого количества УЗ-анализаторов.

6.4 Визуализация

6.4.1 Визуализация является удобным способом оценки результатов подтверждения, полученных на анализируемой выборке. Для этого строят график зависимости измеренных средних значений и соответствующих им опорных данных, пример которого показан на рисунке 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. 7.3).

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

6.4.2 При визуализации следует помнить, что большинство компонентов спиртосодержащей продукции дают линейный отклик УЗ-сигнала в ограниченном диапазоне измерения, а зависимость ультразвуковых свойств этанола от его концентрации является нелинейной во всем диапазоне и не может быть описана линейной регрессией с достаточной точностью. Таким образом, градуировочная модель должна учитывать нелинейность аналитического сигнала компонента либо градуировка должна быть разбита на диапазоны, в которых данный компонент сохраняет приемлемую линейность. Градуировка производителя УЗ-анализатора может учитывать характеристики 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 имеющуюся, ему следует учитывать любые возможные полиноминальные корреляции и зависимости.

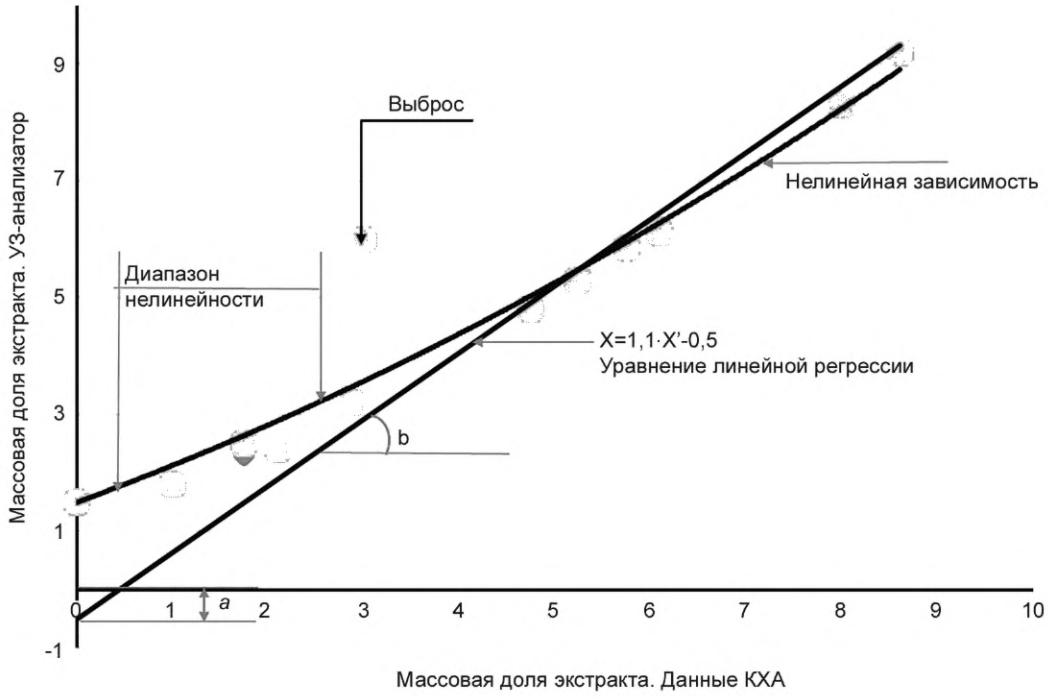

Рисунок 1 — Условный график линейной и нелинейной экстраполяции результатов измерения показателя «массовая доля экстракта в вине» для рабочего диапазона градуировки на основании опорных значений, полученных по данным КХА

6.4.3 При необходимости коррекции градуировки или создания новой на следующем этапе, чтобы получить статистику подтверждения, можно выразить результаты в виде линейной регрессии [формула (1)]. Допускается также использовать для этого программу Excel.

$$x = b \cdot \acute{x} + a, \quad (1)$$

где x, $\acute{x}$ — опорное и измеренное значения соответственно;

b, a — коэффициенты уравнения линейной регрессии.

6.4.4 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 «a» [см. формулу (1), рисунок 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 образцов.

6.4.5 Если коэффициент «b» [см. формулу (1), рисунок 1] значительно отличается от единицы, то градуировка некорректна. Регулировка наклона не рекомендуется, если прибор стандартизирован и его градуировка применяется для анализа регламентируемых матриц образца. Для некоторых типов образцов такая регулировка наклона не предусмотрена градуировочной моделью. В этом случае коррекция градуировочных характеристик прибора будет невозможна.

6.4.6 В любом случае, 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.

7 Работа в условиях эксплуатации

7.1 Точность (прецизионность) в условиях эксплуатации

7.1.1 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 0,5 % 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 гарантированно удалить из измерительной ячейки остатки предыдущей пробы. Рассчитанная повторяемость должна соответствовать указанному пределу повторяемости для измеряемого показателя. Типичное значение при измерениях крепости (объемной доли спирта) вин составит 0,05 %.

7.1.2 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 1,0 % отн. (при доверительной вероятности 0,95). Воспроизводимость зависит в первую очередь от типа, модели, модификации и исполнения прибора, параметров пробоподготовки и условий анализа. Типичное значение предела воспроизводимости при измерениях крепости вин составит 0,1 % об.

В зависимости от конкретного вида продукции и используемого оборудования (УЗ-анализатор) могут быть даны другие оценки повторяемости и воспроизводимости. Такие оценки повторяемости должны быть получены в соответствии с установленными процедурами, изложенными в ГОСТ ИСО 5725-6[1)].

Указанные характеристики точности не применимы к показателям с ненормируемыми МХ, в том числе к расчетным и индикативным, а также при наличии технических неисправностей прибора(ов), включая необходимость технического обслуживания и рекалибровки (см. 7.2.2.).

[1)] В Российской Федерации — в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

7.1.3 Точность. Точность (погрешность), включает неопределенность систематического отклонения от истинного значения на отдельной пробе (правильность, неопределенность типа В) и неопределенность случайного изменения (случайная погрешность, неопределенность 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. Точность устанавливается при метрологической аттестации МИ, при необходимости отдельно для каждого вида продукции и каждого конкретного оборудования (для УЗ-анализатора — тип, модель и исполнение).

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

7.2 Проверка работоспособности оборудования

7.2.1 Проверка работоспособности используемого для анализа оборудования (УЗ-анализатора) осуществляется с периодичностью, установленной производителем и указанной в эксплуатационной документации прибора. Периодичность контроля стабильности и правильности градуировочных характеристик оборудования устанавливается в МИ, а также в документах предприятия, регламентирующих деятельность лаборатории КХА. В условиях эксплуатации рекомендуется проводить измерение не менее одной контрольной пробы в день. Универсальной пробой является дистиллированная вода, она дает возможность проверить работоспособность прибора, но при этом нередко 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. Материал пробы должен быть устойчивым и, по мере возможности, аналогичным анализируемым образцам. 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, если качество контрольного образца заведомо плохое или вызывает сомнения, следует его заменить.

Примером контрольной пробы для анализа спиртосодержащей продукции является водно-спиртовая смесь, соответствующая диапазону содержания спирта в исследуемом продукте. Можно использовать также товарный образец продукции с длительным сроком хранения. При отсутствии контрольной пробы продукта допускается использование дистиллированной воды для отслеживания дрейфа нуля и стабильности работы оборудования. Техническая возможность и критерии такого контроля указываются в руководстве к прибору.

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

7.2.2 Со временем или при неправильной эксплуатации прибора геометрия и материал измерительной ячейки могут меняться, что изменяет абсолютные значения УЗ-характеристик. Необходимость коррекции таких изменений (рекалибровки) можно констатировать на основании данных измерений контрольной пробы (см. 7.2.1), полученных на протяжении недели или чаще, если это регламентировано производителем оборудования. Рекомендуется также уменьшить временной интервал контроля в условиях жесткой эксплуатации (непрерывное измерение проб различного состава без перерывов на полное техническое обслуживание).

Способы проведении рекалибровки для разных моделей приборов различных производителей могут отличаться программно и технически. Критерии констатации необходимости выполнения рекалибровки тоже различны. Но в целом единый подход заключается в том, что после диагностирования необходимости коррекции параметров измерительной ячейки следует сначала провести техническое обслуживание прибора, затем еще раз оценить критерии и только после этого выполнить коррекцию. После рекалибровки результаты не должны превышать требования критериев. В противном случае оборудование (УЗ-анализатор) признается неработоспособным.

7.2.3 Если при эксплуатации прибора 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 перепады напряжения могут вызвать дрейф показаний прибора.

7.3 Обработка данных подтверждения градуировки

7.3.1 Подтверждение градуировки, оценку приемлемости результатов измерений (см. приложение А), а также (при необходимости) проверку соблюдения метрологической прослеживаемости рекомендуется проводить при вводе прибора в эксплуатацию и далее с периодичностью, указанной в нормативной и управленческой (Руководство по качеству) документации лаборатории или предприятия. Дополнительно подтверждение градуировки рекомендуется осуществлять каждый 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 прибора 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 образцов.

7.3.2 Подтверждение градуировки проводят, только если оборудование (УЗ-анализатор) является работоспособным (см. 7.2). Прибор считается заведомо неработоспособным при невыполнении требования сходимости измерений (см. 7.1.1).

7.3.3 Расчеты по подтверждению МХ используемой градуировки проводят на основе анализа и оценки выборки проб для подтверждения. Она может состоять из произвольных проб в рамках рабочего диапазона градуировки. Если пользователем была создана новая градуировка, то выборка должна дополнительно включать пробы, независимые от градуировочной выборки. На предприятии это могут быть новые партия 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. раздел 2). 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 трех. При наличии допускается использовать для указанных целей аттестованные (стандартные) образцы состава и другие средства измерения с установленными МХ.

7.3.4 Для предварительной оценки точности градуировки в условиях эксплуатации желательно визуализировать результаты (см. 6.4), например, как указано выше (см. рисунок 1) в графике зависимости опорных значений от результатов измерения (или их разностей, см. приложение Б, рисунок 1.Б). График также дает промежуточное представление о корреляции значений и показывает наличие явных выбросов. Для исключения грубых ошибок используют процедуры и критерии в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6[1)].

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 с градуировкой, предназначенной для анализа продукции, дано в приложении А. Данное приложение может быть также использовано для подтверждения любой 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.

[1)] В Российской Федерации — в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

7.4 Ведение статистики и построение контрольных карт

7.4.1 Результаты, полученные при подтверждении (см. приложение А), следует оценивать с помощью контрольных карт Шухарта в соответствии с ГОСТ ИСО 8258[1)] или любых других с аналогичным функционалом. Краткое описание использования контрольных карт и примеры оценки полученных данных приведены в приложении Б.

7.4.2 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 создания 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 положений настоящего стандарта, которые устанавливают требования к подтверждению градуировки.

В целом, если после периода стабильности текущие результаты начинают выходить из зоны контроля, градуировку следует актуализировать. Прежде чем выполнять актуализацию, 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 проведение техобслуживания и рекалибровки. В других случаях может потребоваться заново провести градуировку или ее коррекцию, расширив при этом градуировочную выборку, включив в нее кроме проб текущего подтверждения дополнительные пробы, выбранные специально для целей коррекции.

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 50779.42—99 «Статистические методы. Контрольные карты Шухарта».

Приложение А
(рекомендуемое)

Обработка результатов

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.

А.1 Разность между опорными значениями и результатами измерений вычисляют по формуле

$$e_i = x_i - \acute{x}_i, \tag{А.1}$$

где x_i — i-е опорное значение;

$\acute{x}_i$ — i-е значение, полученное при измерении.

А.2 Систематическую ошибку измерения (НСП или смещение) можно вычислить по формуле

$$\overline{e} = \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n} e_i\right), \tag{А.2}$$

где n — количество независимых проб;

e_i — разность, определенная по формуле (А.1), для i-й пробы.

А.3 Случайную ошибку измерения (СКО) можно вычислить по формуле

$$S_{\text{ско}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(e_i - \overline{e}\right)^2}{n-1}}, \tag{А.3}$$

где n — количество независимых проб;

e_i — разность, определенная по формуле А.1, i-й пробы;

$\overline{e}$ — систематическая ошибка или смещение [формула (А.2)].

А.4 Общая ошибка (погрешность измерения) включает случайную и систематическую ошибку измерения и может быть рассчитана по формуле

$$S_{\Delta} = \sqrt{\frac{\left(n-1\right)}{n}\cdot S_{\text{ско}}^2 + \overline{e}^2}, \tag{А.4}$$

где n — количество независимых проб;

$S_{\text{ско}}$ — случайная ошибка [формула (А.3)];

$\overline{e}$ — смещение или систематическая ошибка [формула (А.2)].

А.5 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 А.4 приобретает вид

$$S_{\Delta+\Delta_{\text{кха}}} = \sqrt{\frac{\left(n-1\right)}{n}\cdot S_{\text{ско}}^2 + \overline{e}^2 + \Delta_{\text{кха}}^2}, \tag{А.5}$$

где n — количество независимых проб;

$S_{\text{ско}}$ — случайная ошибка [формула (А.3)];

$\overline{e}$ — смещение или систематическая ошибка [формула (А.2)];

$\Delta_{\text{кха}}$ — погрешность методики определения опорного значения.

Пример — При проведении серии измерений показателя общего экстракта в товарных образцах вина на УЗ-анализаторе для пяти проб независимой выборки были получены следующие величины общего экстракта 5,73; 5,31; 4,98; 5,14; 6,05 (x_i, % масс.). Использованы усредненные результаты измерений, случайная ошибка прибора считалась незначимой. Соответствующие пробы были проанализированы по гравиметрической и пикнометрической методикам КХА (ГОСТ 33815 и ГОСТ 32000).

А.6 Результаты оценки полученных в примере МХ приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 — Результаты, полученные при подтверждении градуировки в соответствии с формулами (А.1)—(А.5)

Методика определения опорных значений (погрешности методики)						Рассчитанные МХ			
Гравиметрическая методика (0,35 %, 7 % отн.)						$\overline{e}$	$S_{ско}$	S_{Δ}	$S_{\Delta + \Delta_{кха}}$
x_i	5,39	5,32	4,81	5,07	6,08				
e_i	–0,34	0,01	–0,17	–0,07	0,03	–0,11	0,15	0,17	0,41
Пикнометрическая методика (0,06 %)									
x_i	5,42	5,43	4,91	5,28	6,17				
e_i	–0,31	0,12	–0,07	0,14	0,12	0,00	0,19	0,17	0,18

Примечание — Приведены внутрилабораторные (лаборатория ХАИР ООО НПП «БИОМЕР») погрешности методик КХА (для доверительной вероятности 0,95).

Полученные значения погрешности следует сравнить с таковыми, указанными в МИ УЗ-анализатора или в другом нормативном документе к прибору, где установлены МХ соответствующей градуировки. Например, если погрешность измерения показателя «массовый экстракт» для виноматериалов в соответствии с МИ составляет 0,25 % (5 % отн.), то можно констатировать приемлемость всех полученных результатов подтверждения в приведенном примере. Использование гравиметрической методики (высушивание) допускается, но, как видно из данных таблицы А.1, при расчете значений общей погрешности следует учитывать погрешность собственно методики, поскольку не выполняется условие, указанное выше (кратность точности). С другой стороны погрешность пикнометрической методики, основанная на точности определения относительной плотности (с дальнейшим пересчетом плотности по идеальной зависимости плотности от концентрации углеводов), никак не учитывает вариации относительного состава и действительную плотность остальных компонентов экстракта (глицерин, пептиды, титруемые кислоты и т. п.).

Анализируя данные таблицы А.1, следует также отметить, что максимальный вклад в конечную ошибку измерения может вносить любая ее составляющая в зависимости от применяемой методики и способа расчета конечных значений погрешности. Таким образом, выбор методики для подтверждения определяется в каждом конкретном случае, исходя из требуемой точности анализа и технических возможностей лаборатории поддерживать и контролировать выбранную методику.

А.7 По умолчанию считается, что в лаборатории методики КХА выполняются под статистическим контролем, при неизменных условиях измерения и характеристик оборудования (УЗ-анализатора), 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)

Контрольные карты Шухарта

Ведение и использование контрольных карт Шухарта рекомендуется осуществлять следующим образом.

Б.1 Перед проведением анализа данных контрольную карту желательно визуализировать, для этого строят следующий график (см. рисунок Б.1): по оси абсцисс откладывают номера анализируемых проб или дату проведения их анализа, а по оси ординат — разность между результатами опорного значения, установленными с максимальной точностью, и результатами, полученными на приборе [см. формулу (А.1)]. Пределы ± 2СКО (доверительная вероятность 95 %) и ± 3СКО (вероятность 99,8 %) [см. формулу (А.3)] 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 образцов.

Б.2 При оценке можно использовать общие правила, применяемые для контрольных карт Шухарта. Визуализация — наиболее удобный способ такой оценки (рисунок Б.1).

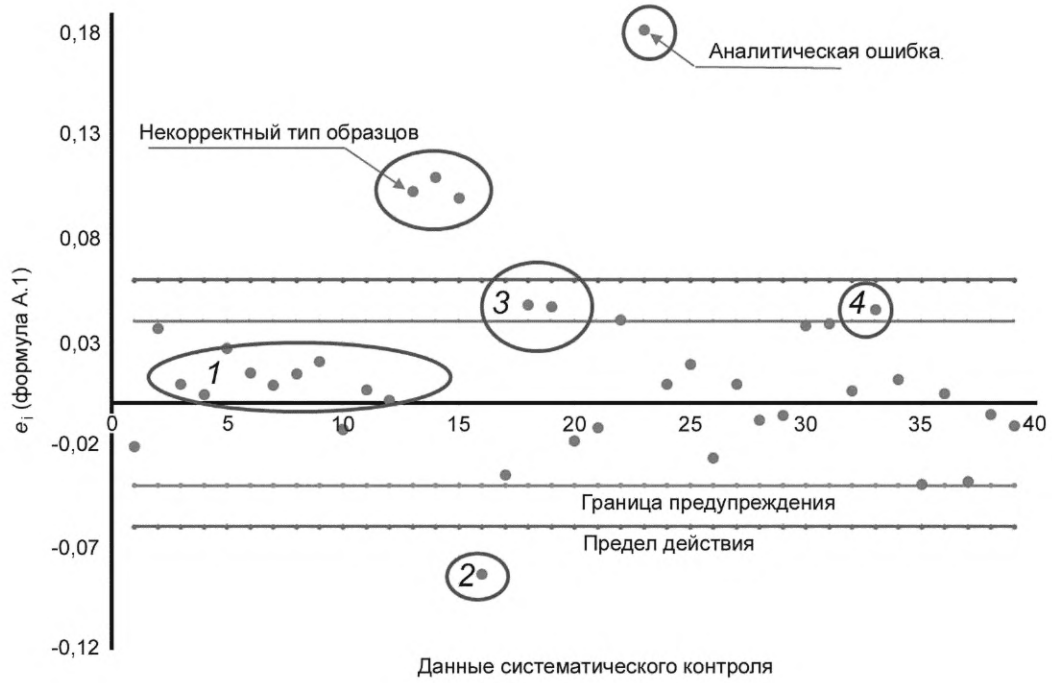

Рисунок Б.1 — Пример карты Шухарта для контроля УЗ-анализатора.

На рисунке Б.1 визуализирована разница результатов измерения [e_i, см. формулу (А.1)] спирта, полученных на УЗ-анализаторе, и соответствующих опорных значений, определенных пикнометрическим методом по ГОСТ 32000. Как вариант, при принятии решения можно рассматривать следующие критерии правил и их сочетания [на рисунке Б.1 — выделенные и пронумерованные (*1*—*4*) множества точек]:

- девять точек подряд находятся по одну сторону от нулевой линии (*1*);
- одна точка выпала за верхний или нижний предел действия (*2*);
- две из трех точек подряд выпали за границу предупреждения (*3*);
- одна точка из 10 на графике вышла за границу предупреждения (*4*).

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

Приложение В
(обязательное)

Условия соответствия настоящему стандарту при его применении

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

- описание наличия, состава и назначения всех имеющихся градуировок и их режимов;
- точное описание видов продукции, для анализа которых градуировки предназначены;
- для всех показателей, индицируемых УЗ-анализатором, четкое и раздельное указание на нормируемые показатели, измеряемые с использованием ультразвуковой градуировочной модели и расчетные (индикативные), не имеющие метрологических характеристик;
- подробная пробоподготовка образцов либо ссылка на документ, по которому она осуществляется;
- методика измерений для каждого вида продукции. МИ может входить в комплектацию к прибору в виде отдельного документа либо являться частью (разделом) Руководства по эксплуатации. При наличии метрологической аттестации методики должны быть указаны ее реквизиты и данные о внесении в государственный реестр МИ;
- сведения о возможности использования анализатора для анализа образцов вне регламентированного рабочего диапазона показателей и вида продукции;
- сведения о возможности наличия/отсутствия ошибок измерений, указанных в настоящем стандарте (дополнительные и не исключенные погрешности, ошибки опорных значений, ошибки пробоподготовки, влияние консерванта и т. д.), 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 ссылка на документ («Методика градуировки»), по которому может осуществляться 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 для определения опорных значений при проведении градуировки и подтверждении результатов измерений.

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

Библиография

[1] РМГ 61—2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

[2] РМГ 29—2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения

[3] Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и соответствующие термины. 2-е изд., испр. — СПб.: НПО «Профессионал», 2010. — 84 с.

[4] Родионова О.Е. Хемометрика: достижения и перспективы / О.Е Родионова, А.Л. Померанцев — Текст: электронный // Успехи химии. 2006. — №75(4). — С. 302-321. — URL: gost.e-ecolog.ru nid=rc&paperid=3599&year_id=2006 (дата обращения 10.08.2022).

[5] РМГ 54—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Характеристики градуировочные средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов

[6] Р 50.2.090—2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Общие требования к разработке, аттестации и применению

УДК 53.088.4 МКС 67.160.10

Ключевые слова: алкогольная продукция, спиртные напитки, спиртосодержащая продукция, содержание спирта, подготовка пробы, ультразвуковой метод, анализатор, градуировка, калибровка, интерпретация данных

Редактор *З.А. Лиманская*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *С.И. Фирсова*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 18.11.2022. Подписано в печать 08.12.2022. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,12.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru