

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6835:2015

ISO 9622:2013

Xuất bản lần 2

**SỮA VÀ SẢN PHẨM SỮA DẠNG LỎNG -
HƯỚNG DẪN ĐO PHỔ HỒNG NGOẠI GIỮA**

Milk and liquid milk products – Guidelines for the application of mid-infrared spectrometry

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 6835:2015 thay thế TCVN 6835:2001;

TCVN 6835:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 9622:2013;

TCVN 6835:2015 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F12 Sữa và sản phẩm sữa biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Sữa và sản phẩm sữa dạng lỏng - Hướng dẫn đo phổ hồng ngoại giữa

Milk and liquid milk products - Guidance for the application of mid-infrared spectrometry

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này đưa ra các hướng dẫn phân tích định lượng các thành phần của sữa và các sản phẩm sữa dạng lỏng như sữa tươi nguyên liệu, sữa chế biến, cream và whey bằng cách đo hấp thụ bức xạ vùng hồng ngoại giữa.

Các thông số bổ sung của thiết bị như bộ cảm biến dẫn điện có thể cải tiến hiệu quả trong phép xác định các thông số thành phần và cho phép ước tính các thông số khác.

Các hướng dẫn này có thể áp dụng để phân tích sữa bò và cũng có thể áp dụng để phân tích sữa của các loài động vật khác (sữa dê, sữa cừu, sữa trâu v.v...) và các sản phẩm sữa dạng lỏng, với điều kiện thực hiện đầy đủ các hiệu chuẩn đối với mỗi ứng dụng và có đầy đủ các quy trình kiểm soát.

Các hướng dẫn này bị hạn chế áp dụng cho các sản phẩm có độ nhớt thấp hơn có thể được bơm qua hệ thống dòng chảy của máy phân tích và hạn chế đối với các chất phân tích không gây bão hòa quang học tại các bước sóng cụ thể được áp dụng.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi (nếu có).

TCVN 8099-1 (ISO 8968-1), *Sữa và sản phẩm sữa – Xác định hàm lượng nitơ – Phần 1: Nguyên tắc Kjeldahl và tính protein thô*

TCVN 6835:2015

TCVN 8099-5 (ISO 8968-5), *Sữa – Xác định hàm lượng nitơ – Phần 5: Phương pháp xác định hàm lượng nitơ protein.*

ISO 8196 (tất cả các phần), *Milk – Definition and evaluation of the overall accuracy of alternative methods of milk analysis (Sữa – Định nghĩa và đánh giá sự chính xác của phương pháp phân tích sữa thay thế)*

CHÚ THÍCH: Có thể áp dụng các tài liệu viện dẫn khác tùy thuộc vào việc áp dụng hoặc hiệu chuẩn cụ thể của thiết bị phân tích tự động.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ, định nghĩa nêu trong TCVN 8099 (ISO 8968) (tất cả các phần) và các thuật ngữ, định nghĩa sau đây:

3.1

Hiệu chuẩn phổ (spectral calibration)

Phương thức hiệu chuẩn phổ (spectrum calibration model)

Việc hiệu chuẩn dựa trên sự kết hợp của các tín hiệu hấp thụ ở vài (> 2) bước sóng trong vùng hồng ngoại giữa hoặc các tín hiệu từ các bộ cảm biến khác, được tối ưu hóa để có được đánh giá tốt nhất về thông số cần xem xét.

3.2

Hiệu chuẩn độ dốc và điểm cắt (slope and intercept calibration)

Các hệ số hồi quy tuyến tính đơn giản được thiết lập từ hồi quy bình phương nhỏ nhất của số đọc thiết bị tối ưu hóa dựa theo kết quả thu được bằng các phương pháp chuẩn lý-hóa.

4 Nguyên tắc

Sau khi xử lý sơ bộ và đồng hoá, nếu cần, mẫu được đo bằng thiết bị đo phổ hồng ngoại để ghi lại đại lượng bức xạ được hấp thụ ở các bước sóng cụ thể khi giao thoa trong vùng hồng ngoại giữa. Dữ liệu phổ được chuyển đổi thành các nồng độ thành phần hoặc các thông số lý-hóa khác thông qua phương thức hiệu chuẩn được xây dựng trên các mẫu đại diện từ mẫu được phân tích. Đối với một vài thông số, ví dụ các điểm đóng băng, các tín hiệu từ bộ cảm biến được lắp đặt bổ sung có thể đưa vào phương thức hiệu chuẩn.

5 Các đặc trưng chủ yếu của thiết bị đo hồng ngoại

Các tín hiệu tại các bước sóng tương ứng liên quan có thể được tạo ra bằng cách sử dụng bộ ghi giao thoa biến đổi Fourier hoặc sử dụng bộ lọc quang. Các thiết bị và các phương thức hiệu chuẩn áp dụng có thể khác nhau về số lượng bước sóng cụ thể được sử dụng trong đánh giá các thông số quan tâm.

Thiết bị hồng ngoại là thiết bị độc quyền, khi sử dụng trong các điều kiện quy định trong tiêu chuẩn này sẽ cho phép đánh giá các thông số thành phần và các thông số khác của sữa và sản phẩm sữa dạng lỏng.

6 Các yếu tố ảnh hưởng đến phép đo

6.1 Yếu tố thiết bị

6.1.1 Độ lặp lại

Để kiểm tra độ lặp lại của thiết bị, phân tích thống nhất một mẫu đại diện lặp lại ít nhất 12 lần liên tục. Hai kết quả lặp lại đầu tiên bị loại ra để giảm thiểu ảnh hưởng mang sang. Độ lặp lại tính được cần đáp ứng các giới hạn lặp lại đối với các thông số có liên quan và nền mẫu.

6.1.2 Độ ổn định điểm zero

Để kiểm soát sự ổn định điểm zero, phân tích mẫu trắng (nước hoặc dung dịch zero) định kỳ trong quá trình sử dụng thiết bị thông thường. Độ trôi cần phải nhỏ và ngẫu nhiên với chiều hướng (\pm) sao cho độ trôi tích tụ lại là nhỏ nhất. Về đồ thị độ trôi zero theo thời gian là cách hiệu quả để kiểm tra độ ổn định của thiết bị.

CHÚ THÍCH: Một số thiết bị tự động hiệu chỉnh điểm zero ở các khoảng định kỳ. Người vận hành xem xét các hiệu chỉnh tự động để đảm bảo rằng độ trôi tích tụ không bị vượt quá.

6.1.3 Đồng hoá mẫu

Để kiểm tra hiệu quả của bộ đồng hoá, tiến hành hai phép phân tích liên tục, phép phân tích thứ nhất sử dụng mẫu sữa nguyên chất chưa đồng hoá và phép phân tích thứ hai sử dụng cùng loại mẫu sữa nguyên chất đó sau khi đã được đồng hoá. Khi thu được trung bình của năm số đọc chất béo lặp lại, thì chênh lệch giữa năm số đọc chất béo lặp lại này không được quá 0,04 % đối với mẫu sữa chứa hàm lượng chất béo sữa là 4,0 % khối lượng. Để tính tiêu chí đạt/không đạt thích hợp đối với các nồng độ chất béo sữa khác với 4,0 %, nhân hàm lượng chất béo thực thu được với 0,01 để thu được tiêu chí mới.

CHÚ THÍCH 1: Quy trình này chỉ có thể áp dụng cho các thiết bị trong đó lượng mẫu đồng hóa có thể tách riêng và thu thập riêng.

CHÚ THÍCH 2: Đối với các ứng dụng với các chất nền mẫu có hàm lượng chất béo cao hơn (ví dụ: cream nguyên liệu), thì nên kiểm tra hiệu quả đồng hóa với mẫu chất béo đại diện cao. Các thông số cụ thể về hiệu quả của máy đồng hóa phụ thuộc vào nền mẫu.

CHÚ THÍCH 3: Các số đọc của thiết bị đối với mỗi thành phần chất béo sữa (ví dụ: các axit béo đơn lẻ hoặc nhóm axit béo) phụ thuộc vào hiệu quả của việc đồng hóa. Các bước sóng khác nhau được sử dụng trong các phương thức hiệu chuẩn dẫn đến độ nhạy không đồng đều đối với hiệu quả đồng hóa và có thể ảnh hưởng lớn hơn đối với chất béo. Khi đo các thành phần chất béo như thế, cần thực hiện phép thử hiệu quả đồng hóa đối với các thành phần này và chênh lệch không được vượt quá giới hạn lặp lại đối với mỗi thành phần.

CẢNH BÁO – Các kết quả của phép thử này có thể gây nhầm lẫn, khi bộ đồng hoá mẫu của thiết bị không làm việc sẽ cho chênh lệch rất ít giữa lần phân tích thứ nhất và thứ hai.

Cách khác, thu phần mẫu sữa chưa đồng hoá cũng như phần mẫu sữa đã đồng hoá của cùng một loại sữa, bằng cách thu lấy sữa nguyên liệu và sữa chế biến từ một bồn chứa tại nhà máy sữa hoặc bằng cách đồng hóa các thể tích nhỏ hơn sử dụng bộ đồng hoá bench-top hoặc quy mô thử nghiệm. Sau đó, đo cả hai mẫu sữa chưa đồng hoá và chính mẫu sữa đó đã đồng hoá và so sánh sự chênh lệch kết quả theo tiêu chí đạt/không đạt như đã nêu ở trên.

Giả sử hiệu quả làm việc của bộ đồng hoá của thiết bị đồng hóa ngoài là tốt, thì có thể kiểm tra xác nhận bằng cách phân tích cỡ hạt của sữa đã đồng hoá. Sự phân bố cỡ hạt chất béo hợp lý được đặc trưng bởi $d(0,9)$ từ 1,4 μm đến 1,5 μm [$d(0,9)$ có nghĩa là 90 % hạt chất béo sữa có đường kính nhỏ hơn d]^[17].

Một số thiết bị cho phép người sử dụng theo dõi chỉ số đồng hóa để biết được hiệu năng của bộ đồng hóa. Cần thực hiện theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị.

Việc theo dõi độ lặp lại của thiết bị cũng có thể cung cấp thông tin có giá trị liên quan đến tình trạng của bộ đồng hóa. Nếu độ lặp lại của mẫu sữa đồng hóa đáp ứng yêu cầu, còn độ lặp lại của sữa nguyên liệu là kém (trên hai lần dao động) thì bộ đồng hóa không hoạt động ở mức chấp nhận được.

6.1.4 Độ tuyến tính

CHÚ THÍCH 1: Việc kiểm tra độ tuyến tính mô tả trong điều này chỉ áp dụng cho phép đo các thành phần chính trong sữa. Các việc kiểm tra độ tuyến tính cho các ứng dụng khác, đặc biệt là các sản phẩm có hàm lượng chất béo cao hoặc đối với các thông số khác với các thành phần chính sẽ khác nhau. Trong các trường hợp này cần theo đúng hướng dẫn của nhà sản xuất.

CHÚ THÍCH 2: Có thể đánh giá độ tuyến tính theo khối lượng/khối lượng hoặc theo khối lượng/thể tích. Vì cuvet của thiết bị có chứa một thể tích mẫu nhất định, nên tốt nhất để đánh giá độ tuyến tính theo khối lượng/thể tích. Trong trường hợp đó, chuẩn bị các dung dịch tuyến tính bằng cách cân chính xác các lượng cân. Để đánh giá độ tuyến tính theo thể tích, nên đo chính xác tỷ trọng và tính hệ số chuyển đổi thích hợp.

CHÚ THÍCH 3: Điều cơ bản là trước khi đánh giá độ tuyến tính, cần chắc chắn rằng bộ đồng hóa của thiết bị trong trạng thái hoạt động tốt (xem 6.1.3).

Để kiểm tra độ tuyến tính đối với mỗi thành phần chính, chuẩn bị ít nhất 10 dung dịch với nồng độ đã biết bao trùm dải nồng độ điển hình của các thành phần cụ thể. Nên sử dụng các dung dịch sau:

a) Cream đồng nhất với 8 % khối lượng chất béo, được pha loãng bằng sữa gầy hoặc dung dịch zero để kiểm tra độ tuyến tính của phép xác định hàm lượng chất béo. Nếu không có sẵn cream đồng nhất ở mức chất béo nói trên thì có thể sử dụng cream chưa đồng hóa với điều kiện là bộ đồng hóa của thiết bị hoạt động ở mức chấp nhận được (xem 6.1.3).

b) Retentate sữa gầy UF được pha loãng bằng chất siêu lọc để kiểm tra độ tuyến tính của phép xác định hàm lượng protein. Cách khác, có thể sử dụng whey protein cô đặc, natri caseinat, canxi

propionat, sữa bột gầy hoặc sữa bột gầy cô đặc được pha loãng bằng nước cất. Dung dịch gốc cần chứa khoảng 5,5 % khối lượng protein.

c) Nên dùng dung dịch lactose ngậm một phân tử nước nồng độ 60 g/l đã được pha loãng bằng nước hoặc dung dịch sữa^[14] để kiểm tra độ tuyến tính của phép xác định hàm lượng lactose.

Sử dụng dung dịch gốc có nồng độ ở mức trên của dải điển hình, để chuẩn bị các dãy dung dịch pha loãng như trong Bảng 1.

Bảng 1 – Dãy dung dịch pha loãng

Các phần dung dịch gốc	Các phần chất pha loãng	Nồng độ tương đối
100	0	1,0
90	10	0,9
80	20	0,8
70	30	0,7
60	40	0,6
50	50	0,5
40	60	0,4
30	70	0,3
20	80	0,2
10	90	0,1
0	100	0,0

Nên tăng đều nồng độ của những dung dịch này từ zero đến các giới hạn trên như dự kiến của các số đọc của thiết bị đo.

Phân tích mỗi mẫu lặp lại ba lần, tính trung bình các kết quả và tính phương trình hồi quy tuyến tính $y = bx + a$. Áp dụng hồi quy tuyến tính với các giá trị dự kiến trên mẫu trên trục x và các giá trị đo được trên mẫu trên trục y. Từ hồi quy, tính số dư $e_i = y_i - (bx_i + a)$. Dựng đồ thị e_i trên trục y và các giá trị dự kiến trên trục x. Kiểm tra bằng mắt thường các điểm số liệu về sự đầy đủ thông tin đối với độ tuyến tính của tín hiệu. Cần phát hiện mọi số dư nằm ngoài và lặp lại phép tính trên dữ liệu còn lại trước khi phân tích tiếp.

Khi quan sát, đường cong có thể được biểu thị bằng tỷ số r , theo Công thức (1):

$$r = \frac{(e_{max} - e_{min})}{(M_{Max} - M_{Min})} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

e_{max} là số dư lớn nhất từ hồi quy;

e_{min} là số dư nhỏ nhất từ hồi quy;

M_{max} là giá trị của số đo trên đối với bộ mẫu thử có liên quan;

M_{min} là giá trị của số đo dưới đối với bộ mẫu thử có liên quan.

Tỷ số r phải nhỏ hơn 2 %. Trường hợp cao hơn giá trị này, tốt nhất là thực hiện bằng cách tạo ra các dung dịch hiệu chuẩn riêng rẽ cho các dải nồng độ khác nhau.

Cuối cùng, điều chỉnh độ tuyến tính của độ nhạy thiết bị đối với các thành phần theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Xem thêm Tài liệu tham khảo [18].

CHÚ THÍCH: Cách khác, có thể kết hợp kiểm tra độ tuyến tính với việc hiệu chuẩn độ dốc và tiếp điểm.

6.1.5 Sự mang sang

Sự mang sang được xác định là thể tích còn lại của phần mẫu trước đó tính bằng phần trăm của tổng thể tích của cuvet sau khi bơm liên tiếp mẫu qua cuvet.

Các yếu tố bên trong/các vấn đề ảnh hưởng mang sang bao gồm cài đặt máy bơm, sự thiếu hụt của hệ thống dòng chảy và các yếu tố bù. Các yếu tố bên ngoài ảnh hưởng mang sang bao gồm việc chuyển từ bộ khuấy trộn và pipet.

Để đánh giá ảnh hưởng mang sang đối với hệ thống hoàn chỉnh, bao gồm mang sang từ hệ thống lấy mẫu tự động được áp dụng cuối cùng, chạy các mẫu từ 20 lọ riêng sử dụng hệ thống hoàn chỉnh.

Để đánh giá ảnh hưởng mang sang đối với hệ thống dòng chảy, cho chạy các mẫu thủ công, sau đó lau khô pipet giữa các lần thực hiện.

Để kiểm tra ảnh hưởng mang sang, phân tích 20 mẫu liên tiếp của mẫu nước và mẫu sữa nguyên chất (chú ý đối với mẫu sữa nguyên liệu, cần được đồng hóa), sử dụng theo thứ tự: nước, nước, sữa, sữa, nước, nước v.v... và ghi lại các số đọc các thông số thành phần chính của từng mẫu nước và sữa.

Tính thông số ảnh hưởng mang sang của nước – sữa, E_w , và sữa – nước, E_M , sử dụng Công thức (2) và (3) dưới đây:

$$E_w = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2 - w_2)} \times 100 \quad (2)$$

$$E_M = \frac{(w_1 - w_2)}{(m_2 - w_2)} \times 100 \quad (3)$$

Trong đó:

w_1 là tổng của các số đọc đối với nước lần thứ nhất (1 + 5 + 9 + 13 + 17);

w_2 là tổng của các số đọc đối với nước lần thứ hai (2 + 6 + 10 + 14 + 18);

m_1 là tổng của các số đọc đối với sữa lần thứ nhất (3 + 7 + 11 + 15 + 19);

m_2 là tổng của các số đọc đối với sữa lần thứ hai (4 + 8 + 12 + 16 + 20).

Các giá trị mang sang tính được của E_w và E_M phải nhỏ hơn $\pm 1\%$.

CHÚ THÍCH Đảm bảo rằng mang sang được đánh giá sử dụng kỹ thuật này chỉ trên các thành phần chính của sữa.

6.1.6 Nước bay hơi bên trong thiết bị

Dao động độ ẩm không khí bên trong bộ phận quang học của thiết bị đo dẫn đến biến động trạng thái quang học zero và hiệu chuẩn. Thay chất hấp thụ (silicagel) trước khi nó bị đổi màu, tốt nhất là ở những khoảng thời gian tối thiểu do nhà sản xuất quy định. Các điều kiện môi trường trong các phòng thử nghiệm cụ thể có thể phải thay đổi thường xuyên hơn.

6.2 Các yếu tố lý-hoá và sinh học

6.2.1 Thành phần sữa

Tin hiệu thu được ở mỗi bước sóng là kết quả hấp thụ của tất cả các thành phần, kể cả nước.

Khi áp dụng phương thức hiệu chuẩn phổ đối với thành phần cụ thể, thường các biến động trong các thành phần khác được điều chỉnh cho phù hợp với phương thức hiệu chuẩn. Tương tác dư được phát hiện có thể xuất phát từ biến động chưa đủ của các nồng độ thành phần trong dãy mẫu hiệu chuẩn phổ.

Với các phép hiệu chuẩn truyền thống dựa trên các tin hiệu độ hấp thụ ở các bước sóng cài đặt trước (hiệu chuẩn MLR), thì cần áp dụng hệ số hoán đổi để điều chỉnh các dao động cho phù hợp theo nồng độ của các thành phần khác. Các hệ số tương tác này là đặc trưng cho mỗi bước sóng và mỗi kiểu thiết bị.

TCVN 6835:2015

Kiểm tra về mọi tương tác dư của các thành phần chính và nếu cần, điều chỉnh các hệ số hoán đổi ở các khoảng tương ứng với quy trình do nhà sản xuất thiết bị quy định hoặc do nhà cung cấp chất chuẩn.

Mọi việc bổ sung độc lập thành phần tinh khiết vào sữa không tạo ra độ trôi đáng kể trong kết quả của các thành phần khác, khác với dự kiến từ việc pha loãng bằng cách bổ sung thành phần. Đối với các thành phần chính, có thể thực hiện như sau^[17]:

a) bổ sung vào mẫu sữa:

- cream của cùng loại sữa;
- lượng cân m_{cas} của caseinat khô hoặc protein sữa để tăng hàm lượng protein khoảng 1 g/100 g;
- lượng cân m_{lac} của lactose khô để tăng hàm lượng lactose khoảng 1 g/100 g;

b) phân tích các mẫu gốc và các mẫu có bổ sung lặp lại ít nhất bốn lần;

c) tính trung bình của các mẫu lặp lại và sau đó tính độ lệch tương tác, theo Công thức (4):

$$d_{y/x} = \frac{(Y_{Hx} - Y_{Lx} \cdot f_x)}{(H_x - L_x)} \quad (4)$$

Trong đó:

Y_{Lx} và Y_{Hx} là các nồng độ trung bình đo được đối với thành phần nhiễu Y trước và sau khi thêm thành phần gây nhiễu tương ứng;

L_x và H_x là trung bình của các nồng độ cao và thấp đo được đối với thành phần gây nhiễu X trước và sau khi thêm thành phần gây nhiễu tương ứng;

f_x là hệ số pha loãng đối với thành phần được thêm vào X: đối với chất béo thì $f_F = 1 - 0,011(H_F - L_F)$; đối với protein $f_P = 1 - 0,008 \cdot m_{cas}$ và đối với lactose $f_L = 1 - 0,006 \cdot m_{lac}$

Đối với ba thành phần chính, cần thử nghiệm sáu tổ hợp sau: F/P; F/L; P/F; P/L; L/F, L/P.

Đối với mẫu sữa cho thấy các dải nồng độ rộng (ví dụ: các loại sữa riêng lẻ), độ lệch tương tác dư cần trong khoảng $\pm 0,02$.

Các quy trình và các mẫu sữa bổ sung để kiểm tra và điều chỉnh hệ số tương tác được miêu tả rộng hơn ở nơi khác.^{[15][16][17]}

Hệ số điều chỉnh cần được kiểm tra khi bảo dưỡng hoặc thay thế bất kỳ bộ phận chính của thiết bị như bộ nguồn, detector hoặc bộ phận quang học.

6.2.2 Thành phần axit béo

Với các phép hiệu chuẩn truyền thống dựa trên các tín hiệu độ hấp thụ ở các bước sóng cài đặt trước (hiệu chuẩn MLR), thì các dao động trong thành phần axit béo của sữa (khối lượng phân tử trung bình và độ không bão hòa) có thể ảnh hưởng đáng kể đến mối tương quan giữa các kết quả của phương pháp chuẩn và phương pháp đo hồng ngoại. Khi xuất hiện các biến động thành phần (ví dụ: biến động theo mùa, theo vùng hoặc giữa các loài khác nhau) thì có thể điều chỉnh việc hiệu chuẩn thiết bị.

CHÚ THÍCH: Với việc hiệu chuẩn phổ có thể giảm được tác động của biến động theo mùa và theo vùng bằng cách kết hợp các loại biến động này vào bộ mẫu hiệu chuẩn.

6.2.3 Phân giải lipit

Việc giải phóng axit béo do tác động của lipase làm thay đổi số đo đọc được trên thiết bị đo. Ví dụ: khi sử dụng thiết bị với hiệu chuẩn truyền thống MLR, thì tăng chỉ số phân giải lipit của 1 mili đương lượng trên 100 g chất béo, đo được bằng phương pháp BDI [TCVN 10564 (ISO/TS 22113)], làm thay đổi tín hiệu của thiết bị đo đối với chất béo là $-0,022\%$ ở bước sóng $5,7\ \mu\text{m}$ (bộ lọc A) và $+0,006\%$ ở bước sóng $3,5\ \mu\text{m}$ (bộ lọc B), đối với các mẫu chứa hàm lượng chất béo $3,5\%$ khối lượng.

Việc tăng chỉ số phân giải lipit của 1 mili đương lượng trên 100 g chất béo, đo được bằng phương pháp BDI làm thay đổi tín hiệu của thiết bị đối với protein ở bước sóng $6,5\ \mu\text{m}$ bởi $+0,013\%$ đối với các mẫu chứa hàm lượng protein $3,0\%$ khối lượng.

6.2.4 Điều kiện vật lý của chất béo sữa

Nếu có một phần chất béo sữa nổi trên bề mặt trong điều kiện đã khử dầu thì mẫu thử được bơm bằng thiết bị không đại diện cho hàm lượng chất béo của mẫu. Do đó, phải loại bỏ các mẫu đã khử dầu. Chú ý thu thập hết các lớp kem bám ở thành và nắp bình.

6.2.5 Sự biến đổi trong nitơ phi protein (NPN)

Việc xác định protein bằng phổ hồng ngoại (IR) có bộ lọc dựa vào việc hấp thụ năng lượng hồng ngoại bởi các mối liên kết peptit của phân tử protein, trong khi các thành phần của NPN hầu như không góp phần tích cực vào tín hiệu của thiết bị tại những bước sóng đo protein. Thiết bị đo phải được hiệu chuẩn để đưa ra lượng nitơ protein [theo TCVN 8099-5 (ISO 8968-5)] hoặc nitơ tổng số [theo TCVN 8099-1 (ISO 8968-1)] dựa trên lượng protein xác định được theo phương pháp Kjeldahl.

Với phương thức hiệu chuẩn MLR truyền thống, thì việc lựa chọn cách hiệu chuẩn protein dựa vào nitơ tổng số giả sử lượng NPN của các mẫu sữa dùng để hiệu chuẩn thiết bị đo là không đổi từ mẫu này đến mẫu khác trong cùng dãy hiệu chuẩn từ dãy này đến dãy khác. Nếu NPN biến đổi từ mẫu này đến mẫu khác trong dãy hiệu chuẩn, thì những sai lệch trong việc điều chỉnh độ dốc của tín hiệu hiệu chỉnh trên kết quả protein có thể gây độ lệch chuẩn lớn giữa các kết quả phương pháp chuẩn xác định được

TCVN 6835:2015

nitơ tổng số (TN) theo phương pháp Kjeldahl và kết quả xác định được bằng thiết bị đo này làm cho độ chính xác bị giảm. Do đó, việc hiệu chuẩn protein theo nitơ tổng số, thì biến đổi về mức trung bình nitơ phi protein (NPN) từ dãy hiệu chuẩn này đến dãy hiệu chuẩn khác có thể cần phải điều chỉnh lại việc hiệu chuẩn^[13].

6.2.6 Sự biến đổi axit xitric

Axit xitric hấp thụ năng lượng ở 6,5 μm , nghĩa là cùng với bước sóng xác định protein. Sự dao động của hàm lượng axit xitric, do đó cần được bù lại thông qua hiệu chuẩn protein.

6.2.7 pH

Trong các mẫu sữa nguyên liệu có pH thấp, thì việc ảnh hưởng có thể quan sát được trên số đọc thiết bị về chất béo, protein, lactose, ure và điểm đóng băng. Ở mức pH dưới 6,4, các số đọc hàm lượng protein và điểm đóng băng có xu hướng thấp đi đáng kể, trong khi đối với chất béo và lactose lại cao hơn so với các giá trị thu được khi pH bằng 6,7^[10].

6.2.8 Chất bảo quản

Các chất bảo quản có thể ảnh hưởng đến độ nhạy (IR) của thiết bị đo bằng hồng ngoại cũng như đến kết quả của phương pháp chuẩn. Các ảnh hưởng này có thể khác đối với các thành phần khác nhau và có thể khác nhau giữa các thiết bị đo. Do đó, các ảnh hưởng đặc thù này phải được kiểm tra trong quy trình hiệu chuẩn trước khi áp dụng bất kỳ phương thức bảo quản mẫu nào.

Ảnh hưởng của các chất bảo quản có thể được đánh giá bằng cách so sánh các kết quả IR trên các mẫu như nhau có chất bảo quản và không có chất bảo quản. Việc này có thể thực hiện bằng cách sử dụng các mẫu trắng (nước) cũng như các mẫu sữa. Khi đó cần ghi lại độ lệch ảnh hưởng của các chất bảo quản khác nhau giữa chất bảo quản dạng rắn (viên) và dạng lỏng có cùng thành phần hoạt tính. Cần lưu ý ảnh hưởng pha loãng với chất bảo quản được thêm vào.

Nếu kết quả bị ảnh hưởng bởi chất bảo quản thì có thể giảm thiểu tác động lên các kết quả thiết bị đo hồng ngoại (IR) bằng cách hiệu chuẩn thiết bị sử dụng các mẫu có chất bảo quản theo đúng quy trình dùng cho các mẫu thử. Trong trường hợp này, phải thực hiện phương pháp chuẩn trên các mẫu sữa không có chất bảo quản, trừ khi trước đó đã chứng minh việc thêm chất bảo quản không làm sai lệch kết quả của phương pháp chuẩn thực hiện thông qua các tính chất hóa học hoặc thể tích.

6.2.9 Ảnh hưởng của chất nền sản phẩm

Trong các sản phẩm phức hợp, có thể có các nhóm chất hấp phụ không liên quan đến chất phân tích cụ thể được thử nghiệm. Ví dụ: chất béo hoặc protein được bổ sung từ các nguồn khác có thể không thể thực hiện bởi việc hiệu chuẩn đối với nền mẫu sữa tinh khiết, đường được bổ sung vào hỗn hợp kem lạnh có thể dẫn đến việc tăng không đúng hàm lượng lactose của sản phẩm.

7 Hiệu chuẩn thiết bị đo

7.1 Mục đích

Cần phải chình tin hiệu thiết bị đo sao cho đối với mỗi hàm lượng thành phần cần đo thì số đọc trên thiết bị đo cũng gần bằng với giá trị đo được bằng phương pháp chuẩn.

Nếu không có sẵn các phương pháp chuẩn hoặc không thực hiện được thì có thể sử dụng các phương pháp thay thế, với điều kiện là đã được đánh giá xác nhận.

Vì các thiết bị đo đo hồng ngoại có các hệ thống hiệu chuẩn khác nhau, nên không thể đưa ra một quy trình đặc trưng. Nhà sản xuất phải cung cấp các phương tiện cho các phòng thử nghiệm để chình thiết bị đo cho phù hợp với các yêu cầu nêu trong tiêu chuẩn này. Người thực hiện hiệu chuẩn cần hiểu rõ các nguyên tắc sử dụng các thuật toán thống kê hiệu chuẩn.

7.2 Các phương thức hiệu chuẩn phổ

Độ chính xác và độ chắc chắn của các phương thức hiệu chuẩn phổ phụ thuộc vào các kế hoạch chọn mẫu và hiệu chuẩn. Các phương thức hiệu chuẩn đã xây dựng chỉ có hiệu lực đối với các mẫu nằm trong vùng các mẫu hiệu chuẩn. Bước đầu tiên trong việc xây dựng hiệu chuẩn là xác định việc áp dụng, ví dụ: kiểu mẫu và dải nồng độ. Thiết bị cần được hiệu chuẩn trên một loạt các mẫu tự nhiên. Khi chọn các mẫu hiệu chuẩn, cần chú ý để đảm bảo rằng tất cả các yếu tố chính ảnh hưởng đến độ chính xác hiệu chuẩn đã nằm trong giới hạn áp dụng đã xác định, bao gồm như sau:

- a) tính biến động trong các tổ hợp và các dải thành phần và các thông số khác;
- b) tính biến động về di truyền, địa lý và thời vụ về thành phần và các thông số khác;

Việc hiệu chuẩn có thể thực hiện sử dụng các kỹ thuật khác nhau, ví dụ: hồi quy tuyến tính đa biến (MLR), thuật toán đa biến như hồi quy bình phương tối thiểu từng phần (PLS), hồi quy trọng số cục bộ (LWR) hoặc mạng neuron nhân tạo (ANN). Kỹ thuật tối ưu có thể được đánh giá thông qua đánh giá kiểm chứng chéo khi các phương thức được xây dựng tiếp theo trên các phần dữ liệu và được thử nghiệm trên các phần khác^[19]. Thông tin bổ sung có thể thu được từ phép thử trên bộ thử nghiệm độc lập.

Cần xác định số lượng biến số tối ưu (trong MLR) hoặc các yếu tố (trong hiệu chuẩn đa biến). Nếu có quá ít biến số hoặc yếu tố được sử dụng, thì thu được giải pháp chưa thích hợp, nghĩa là phương thức không đủ rộng để có được tính biến thiên quan trọng trong dữ liệu. Nếu sử dụng quá nhiều biến số hoặc yếu tố, thì có thể thu được giải pháp quá mức, khi đó quá thừa dữ liệu hồng ngoại được dùng làm mẫu. Cả hai trường hợp này đều có thể dẫn đến dự đoán không đúng về các mẫu tiếp theo. Nhìn chung, giải pháp tốt nhất là cho sai số bình phương trung bình nhỏ nhất của đánh giá kiểm chứng chéo (RMSECV) với biến số hoặc yếu tố ít nhất.

TCVN 6835:2015

Các kết quả đối chứng cần được dựng đồ thị dựa theo các giá trị dự đoán thu được qua đánh giá xác nhận chéo. Đồ thị cần được kiểm tra về các ngoại lệ. Đồ thị cũng cần được điều tra nghiên cứu về các vùng có mức khác nhau của độ chính xác dự đoán ngẫu nhiên hoặc hệ thống, có thể chỉ rõ nhu cầu nhiều mẫu hiệu chuẩn hơn hoặc phân đoạn vùng hiệu chuẩn.

Khi các phương thức hiệu chuẩn đã xây dựng xong, cần đánh giá xác nhận trên bộ thử nghiệm độc lập, tốt nhất được lấy mẫu sau giai đoạn hiệu chuẩn. Bộ thử nghiệm cần bao trùm tất cả các biến thiên trong quần thể mẫu và cần chứa ít nhất là 25 mẫu. Các kết quả thu được trên bộ thử độc lập được dựng thành đồ thị, đối chứng với hồng ngoại và số dư dựa theo đối chứng để cho cái nhìn về hiệu năng của hiệu chuẩn. Sau khi xử lý đúng các trường hợp ngoại lệ cuối cùng, độ lệch chuẩn dự đoán (SEP) không được lớn hơn RMSECV. Nếu không, cần mở rộng bộ hiệu chuẩn bao gồm nhiều mẫu hơn. Trong tất cả các trường hợp khi xây dựng đường chuẩn mới trên bộ hiệu chuẩn mở rộng quy trình đánh giá xác nhận phải được lặp lại trên bộ thử độc lập mới. Nếu cần, sự mở rộng của bộ hiệu chuẩn phải lặp lại cho đến khi thu được kết quả chấp nhận được.

Nên bao gồm thực nghiệm về xây dựng và đánh giá các phương thức hiệu chuẩn phổ.

CHÚ THÍCH: Việc hiệu chuẩn phổ có thể được chuyển sang các thiết bị khác cùng loại, với điều kiện áp dụng chuẩn hóa phổ bằng các quy trình toán học phù hợp.

7.3 Cài đặt cơ bản

Việc cài đặt khác nhau tùy thuộc vào thiết bị, hệ thống quang học và ứng dụng. Cài đặt cơ bản có thể đạt được qua việc chuẩn hóa phổ và hiệu chuẩn phổ.

Việc cài đặt cơ bản với hiệu chuẩn truyền thống bao gồm:

- a) cài đặt độ khuếch đại;
- b) cài đặt độ tuyến tính;
- c) các hệ số liên hiệu chỉnh.

7.4 Kiểm tra độ dốc và điểm cắt

7.4.1 Yêu cầu chung

Khi các phương thức hiệu chuẩn phổ hoặc cài đặt cơ bản được thiết lập và kiểm tra xác nhận (xem Điều 6), việc hiệu chuẩn định kỳ, nếu cần, chỉnh độ dốc và điểm giao cắt cần được sử dụng để tinh chỉnh hiệu năng thiết bị và để tính đến các thay đổi trong thiết bị hoặc các yếu tố nền mẫu.

CHÚ THÍCH: Các hiệu chuẩn phổ hoặc cài đặt cơ bản tốt nhất là dẫn đến các giá trị độ dốc và điểm giao cắt gần với 1 và 0 tương ứng.

7.4.2 Mẫu

Chọn một số lượng nhất định mẫu đại diện trong tổng số mẫu cần thử nghiệm bằng thiết bị và các mẫu có thành phần thay đổi đều trên khắp dải các giá trị của mỗi thành phần được đo. Thông thường, đối với các thành phần sữa cơ bản, số lượng mẫu cần lớn hơn 8. Có thể cần đến lượng mẫu lớn hơn đối với các thành phần không truyền thống hoặc thành phần nhỏ.

Các mẫu không được có dấu hiệu hư hỏng và được bảo quản bằng chất bảo quản thường được các phòng thử nghiệm thông thường sử dụng. Loại bỏ các mẫu chứa nhiều hơn 10^6 tế bào xôma/ml.

Phương pháp thay thế: sử dụng các mẫu sữa biến tính không có mối tương quan giữa các thành phần chính đã được quy định ^{[15], [16], [17]}.

7.4.3 Phân tích

Phân tích các mẫu sữa đơn lẻ lặp lại hai lần bằng các phương pháp đối chứng để cho các kết quả y_i và lặp lại ba lần sử dụng thiết bị cần hiệu chuẩn để cho các kết quả x_i .

7.4.4 Tính kết quả

Tính các giá trị trung bình: x và y của các lần phân tích lặp lại đối với mỗi mẫu đơn lẻ và dựng đồ thị các giá trị thu được (x và y) trên đồ thị để chắc chắn không có mặt các ngoại lệ. Nếu cần, lặp lại các phép phân tích.

Đối với mỗi thành phần, xác định phương trình hồi quy: $y = bx + a$, độ lệch trung bình (\bar{d}) và độ lệch chuẩn dư, s_{yx} , từ hồi quy. Đối với sữa bò, giá trị s_{yx} không được vượt quá 0,06 % đối với mỗi thành phần chính. Các giá trị giới hạn đối với các thành phần nhỏ sẽ khác nhau.

Trong trường hợp hệ số hồi quy tính được, b , khác nhiều so với độ dốc thực hiện hoặc hệ số hồi quy tính được, a , khác nhiều so với điểm giao cắt, thì lặp lại việc hiệu chuẩn thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Ngoài ra, việc hiệu chuẩn cần được kiểm tra khi bộ phận chính của thiết bị (cuvet, bộ đồng hóa và đĩa quang học) được bảo dưỡng hoặc thay thế.

8 Lấy mẫu

Việc lấy mẫu không quy định trong tiêu chuẩn này, nên lấy mẫu theo TCVN 6400 (ISO 707).

Mẫu gửi đến phòng thử nghiệm phải đúng là mẫu đại diện. Mẫu không bị hư hỏng hoặc thay đổi trong suốt quá trình vận chuyển hoặc bảo quản.

TCVN 6835:2015

Các chai mẫu cần phù hợp với mục đích sử dụng, nghĩa là để chuyển các mẫu thử từ điểm lấy mẫu đến phòng thử nghiệm mà không bị thất thoát hoặc hư hỏng.

Cần chú ý để các chai đựng mẫu kín và có khoảng trống đủ. Việc để khoảng trống quá lớn có thể làm cho mẫu dễ bị đánh kem, nếu khoảng trống quá ít thì sẽ khó trộn đều mẫu.

9 Xác định

Thực hiện theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị để đo các mẫu sữa. Trước khi phân tích, cần làm ấm các mẫu sữa nguyên liệu đến $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ và đảo chiều nhẹ nhàng chai đựng để trộn kỹ mẫu.

10 Kiểm tra hàng ngày độ ổn định trong thời gian ngắn của thiết bị đo

10.1 Yêu cầu chung

Kiểm tra bằng cách phân tích định kỳ một hoặc nhiều mẫu kiểm soát thử nghiệm, để chắc chắn rằng các kết quả vẫn nằm trong các dung sai chấp nhận được, giả sử là các đặc tính hoá lý chính của sữa kiểm soát (chuẩn chứng) không thay đổi trong quá trình bảo quản. Phép thử này có tác dụng không chỉ đối với việc kiểm tra độ ổn định của thiết bị đo trong một ngày làm việc mà còn kiểm tra độ ổn định từ ngày này đến ngày khác giữa hai lần kiểm tra độ dốc và điểm giao cắt tiếp theo, xem 7.4.

10.2 Chuẩn bị và bảo quản các mẫu kiểm soát

Chọn một mẻ nền mẫu sữa có giá trị trung bình đối với thông số liên quan và chuẩn bị cẩn thận trong khi vẫn khuấy liên tục, số lượng các mẫu con cần thiết cho một hoặc nhiều ngày làm việc. Giữ các mẫu con đã bổ sung chất bảo quản thích hợp ở $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lưu ý rằng các chất bảo quản cần cho vào mẫu chung trước khi chia nhỏ. Sữa thanh trùng được bảo quản có chất lượng tốt hoặc sữa xử lý UHT có thể bảo quản an toàn được trong 2 tuần. Chỉ sử dụng sữa đã được đồng hoá khi hiệu quả của việc đồng hoá đã được kiểm tra.

CHÚ THÍCH: Để kiểm tra độ đồng nhất của các phần mẫu thử, từ một mẻ chọn ngẫu nhiên ít nhất 10 mẫu con. Đo các mẫu con theo đây các phép xác định niêng lè trên thiết bị hồng ngoại IR. Tính độ lệch chuẩn trên các kết quả chất béo. Nếu giá trị này nhỏ hơn 0,015 % khối lượng, thì độ đồng nhất là chấp nhận được. Cách khác, giới hạn dựa trên độ lệch chuẩn của mẫu s_s , được ước tính từ n mẫu lặp lại trên mẫu ($n \geq 2$), có thể được áp dụng:

$$s_s = \left[s_s^2 - (s_r^2 / n) \right]^{1/2} \quad (5)$$

10.3 Phân tích các mẫu kiểm soát

Phân tích các mẫu kiểm soát theo cách thông thường. Mẫu kiểm soát riêng rẽ cần được phân tích trước và sau khi phân tích các mẫu thử thông thường và ít nhất ba lần trên giờ trong khi phân tích liên tục.

Khi kết quả của mẫu kiểm soát vượt quá dung sai cho phép, thì độ tin cậy của các kết quả thử nghiệm trên tất cả các mẫu từ mẫu kiểm soát có hiệu lực trước đó cần được xem xét lại.

10.4 Theo dõi quy trình phân tích

Để theo dõi chất lượng của toàn bộ quy trình phân tích, kể cả độ ổn định của thiết bị, dựng biểu đồ kiểm soát phù hợp với ISO 8196-2.

10.5 Chỉnh lại việc cài đặt thiết bị

10.5.1 Cách tiến hành

Cần hiệu chỉnh lại khi:

- a) trung bình lũy tích, m , đối với hai lần đo liên tiếp mẫu kiểm soát, đều nằm ngoài cùng một dải tin cậy (dưới hoặc trên), cho thấy thiết bị đo đã có sai lệch; độ lệch này, thường theo một hướng giống như sai lệch của các kết quả riêng rẽ nằm ngoài đường đặc trưng; hoặc
- b) nếu trong ba hoặc bốn trường hợp có các kết quả kiểm tra nằm gần hoặc nằm ngoài đường đặc trưng, điều đó cho thấy độ lặp lại thấp do chất lượng mẫu sữa kém.

10.5.2 Kiểm tra chất lượng

Trong mỗi trường hợp, trước hết kiểm tra chất lượng của mẫu sữa kiểm soát bằng cách phân tích ít nhất ba lần, giả sử mẫu mới của mẫu sữa kiểm soát trong tình trạng tốt. Nếu chất lượng của mẫu sữa kiểm soát kém thì thay bằng mẫu khác.

Nếu chất lượng của mẫu sữa kiểm soát đảm bảo, thì thổi khô và làm sạch cuvet đo, đặt vị trí zero cho thiết bị đo và vận hành lại với sữa kiểm soát ít nhất ba lần. Nếu các kết quả tương ứng nằm trong giới hạn chấp nhận, thì có thể cho rằng độ trôi đã được bù lại bằng cách chỉnh về zero. Khi đó, có thể tiếp tục phép phân tích.

Nếu các kết quả nằm ngoài các giới hạn, thì đánh giá xem có sai số ngẫu nhiên không (nghĩa là, độ lặp lại của thiết bị đo thấp) hay là sai số hệ thống (nghĩa là, hiệu chuẩn thiết bị chưa đúng). Trong mỗi trường hợp, dừng và kiểm tra các chức năng thích hợp của thiết bị đo (xem Điều 6) và, nếu cần, chỉnh lại việc hiệu chuẩn (xem 7.4). Sau khi hiệu chỉnh lại thiết bị đo, tiếp tục phân tích và xây dựng biểu đồ kiểm soát mới.

Nên tham gia vào phép thử thành thạo.

11 Độ chụm

11.1 Độ lặp lại

Độ lặp lại r được xác định là chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm riêng rẽ thu được khi sử dụng cùng phương pháp, tiến hành trên vật liệu thử giống hệt nhau trong một phòng thí nghiệm, do một người thực hiện sử dụng cùng thiết bị, trong một khoảng thời gian ngắn, ở mức xác suất 95 %.

Độ lặp lại phụ thuộc vào kiểu thiết bị, hệ thống quang học, nguyên tắc hiệu chuẩn, nền mẫu và các thông số thử nghiệm. Đối với các nền mẫu và thông số thử nghiệm thông thường, nhà sản xuất có thể cung cấp các ước tính về độ lặp lại. Các ước tính độ lặp lại có thể thu được theo quy trình nêu trong TCVN 6910-1 (ISO 5725-1) và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2).

Trong mọi trường hợp, người sử dụng cần xem xét các tình huống cụ thể và các yêu cầu để đảm bảo rằng độ lặp lại đạt được thích hợp cho việc áp dụng.

Độ lặp lại điển hình ước tính đối với các thành phần chính là chất béo, protein, lactose trong sữa bò nguyên liệu là 0,040 % khối lượng.

11.2 Độ tái lập nội phòng thí nghiệm

Thuật ngữ độ tái lập nội phòng thử nghiệm, R_{intra} được xác định là chênh lệch tuyệt đối giữa các kết quả của hai phép phân tích độc lập thu được sử dụng các thiết bị khác nhau, cùng phương pháp trên vật liệu thử giống nhau trong cùng một phòng thử nghiệm. Khi chỉ sử dụng một máy phân tích, máy cần thực hiện các phép đo lặp lại định kỳ trên các khoảng thời gian thực hiện liên tục.

Độ tái lập nội phòng thử nghiệm phụ thuộc vào kiểu thiết bị, hệ thống quang học, nguyên tắc hiệu chuẩn, nền mẫu và các thông số thử nghiệm. Độ tái lập nội phòng thử nghiệm được điều chỉnh bởi các giới hạn đối với các kết quả đo mẫu sữa kiểm soát được áp dụng trong khi theo dõi độ ổn định hằng ngày, để xác định giới hạn trên qua nguyên tắc chấp nhận hiệu chuẩn độ trôi.

CHÚ THÍCH: Độ tái lập nội phòng thử nghiệm, R_{intra} có liên quan đến các giới hạn tác dụng $\pm L_{1-\alpha}$ được sử dụng trong khi theo dõi độ ổn định hằng ngày thông qua $R_{intra} = 2,8 \times L_{1-\alpha} / u_{1-\alpha/2}$

VÍ DỤ: Giới hạn tác dụng 0,04 % chất béo được chọn để điều chỉnh 95 % các kết quả ($1 - \alpha = 0,95$) cần thu được từ độ tái lập nội phòng thử nghiệm $R_{intra} = 2,8 \times 0,04 / 1,96 = 0,06$ % chất béo.

11.3 Độ tái lập

Độ tái lập, R được xác định là chênh lệch tuyệt đối giữa các kết quả của hai phép phân tích độc lập thu được sử dụng các thiết bị khác nhau, cùng phương pháp trên vật liệu thử giống nhau trong các phòng thử nghiệm khác nhau ở mức xác suất 95 %.

Độ lặp lại phụ thuộc vào kiểu thiết bị, hệ thống quang học, nguyên tắc hiệu chuẩn, nền mẫu và các thông số thử nghiệm. Đối với các nền mẫu và thông số thử nghiệm thông thường, nhà sản xuất có thể cung cấp các ước tính về độ lặp lại. Các ước tính độ lặp lại có thể thu được theo quy trình nêu trong TCVN 6910-1 (ISO 5725-1) và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), với điều kiện các máy phân tích đã được hiệu chuẩn giống hệt nhau (ví dụ: hiệu chuẩn trung tâm) theo ISO 8196.

Trong trường hợp giá trị độ tái lập chưa được đánh giá bằng thực nghiệm và đối với các thiết bị áp dụng các đặc tính đo giống nhau (ví dụ: chọn bộ lọc), thì giá trị giới hạn độ tái lập lớn gấp hai lần giá trị độ lặp lại được coi là thích hợp.

Trong mọi trường hợp, người sử dụng cần xem xét các tình huống cụ thể và các yêu cầu để đảm bảo rằng độ tái lập đạt được thích hợp cho việc áp dụng.

Độ tái lập điển hình ước tính đối với các thành phần chính là chất béo, protein, lactose trong sữa bò nguyên liệu là 0,11 % khối lượng.

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải nêu rõ:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu;
- phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
- phương pháp thử được sử dụng, có liên quan đến tiêu chuẩn này;
- mọi chi tiết thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc được xem là tùy chọn, cùng với các chi tiết bất thường nào khác có thể ảnh hưởng tới kết quả thử nghiệm;
- kết quả thu được; hoặc
- nếu có kiểm tra độ lặp lại, nêu kết quả thu được cuối cùng.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 6400 (ISO 707), *Sữa và sản phẩm sữa – Hướng dẫn lấy mẫu*
- [2] TCVN 6508 (ISO 1211), *Sữa – Xác định hàm lượng chất béo – Phương pháp khối lượng (Phương pháp chuẩn)*
- [3] TCVN 6910 (ISO 5725) (tất cả các phần), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo*
- [4] TCVN 7085 (ISO 5764), *Sữa – Xác định điểm đóng băng – Phương pháp đo nhiệt độ đông lạnh bằng điện trở nhiệt (Phương pháp chuẩn)*
- [5] TCVN 8099-4 (ISO 8968-4), *Sữa – Xác định hàm lượng nitơ – Phần 4: Phương pháp xác định hàm lượng nitơ phi protein*
- [6] TCVN 8474 (ISO 14637), *Sữa – Xác định hàm lượng ure – Phương pháp enzym sử dụng chênh lệch pH (Phương pháp chuẩn)*
- [7] TCVN 10564 (ISO/TS 22113), *Sữa và sản phẩm sữa – Xác định độ axit chuẩn độ của chất béo sữa*
- [8] TCVN 8107 (ISO 22662), *Sữa và sản phẩm sữa – Xác định hàm lượng lactoza bằng sắc kí lỏng hiệu năng cao (Phương pháp chuẩn)*
- [9] *Bulletin of the International Dairy Federation*, No. 208, 1987, *Rapid indirect methods for the measurement of the major components of milk*
- [10] *Bulletin of the International Dairy Federation*, No. 383, 2003, *New Applications of Mid Infra-Red Spectrometry for the Analysis of Milk and Milk Products*
- [11] *Bulletin of the International Dairy Federation*, No. 406, 2006, *New Applications of Mid Infra-Red Spectrometry for the Analysis of Milk and Milk Products*
- [12] *Bulletin of the International Dairy Federation*, No. 447, 2010, *New Applications of Mid Infra-Red Spectrometry for the Analysis of Milk and Milk Products*
- [13] R. Grappin, D. Lefier *Protein definition for milk payment to farmers*. IDF Special Issue, No. 9502, 1995, pp.16–23
- [14] R. Jenness, J. Koops *Preparation and properties of a salt solution which simulates milk ultrafiltrate*, *Neth. Milk Dairy J.*, 16, 1962, pp. 153–164
- [15] K.E. Kaylegian *Calibration of Infrared Milk Analyzers: Modified Milk Versus Producer Milk*. *J. Dairy Sci.*, 89, 2006, pp. 2817–2832

- [16] K.E. Kaylegian Modified Versus Producer Milk Calibration: Mid-Infrared Analyzer Performance Validation. *J. Dairy Sci.*, 89, 2006, pp. 2833–2845
 - [17] Lynch Precalibration Evaluation Procedures for Mid-Infrared Milk Analyzers. *J. Dairy Sci.*, 89, 2006, pp. 2761–2774
 - [18] Smith A quantitative linearity evaluation method for infrared milk analyzers. *J. AOAC Int.*, 76, 1993, pp. 1300–1308
 - [19] M. Stone Cross-Validatory Choice and Assessment of Statistical Predictions. *J. R. Stat. Soc., B.*, 36, 1974, pp. 111–147
-