Cherkizovo LAB

ЧЕЛОВЕК. ТЕХНОЛОГИИ. ПРИРОДА.

ООО НИЦ «ЧЕРКИЗОВО»

ПРОВАЙДЕР ПРОВЕРОК КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАТОРИЙ

PROVIDER CHECKLIST OF LABORATORY QUALIFICATIONS

ОТЧЕТ

REPORT

ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ПРОВЕРКИ КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАТОРИЙ ПО ПРОГРАММЕ ПЕРВОГО РАУНДА

REPORT ON THE RESULTS OF THE QUALIFICATION OF LABORATORIES FOR THE FIRST ROUND PROGRAM

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КОМБИКОРМА

PHYSICAL AND CHEMICAL INDICATORS OF FEEDSTUF

АПРЕЛЬ-ИЮНЬ 2017

APRIL-JUNE 2017

Поздравляем с участием в межлабораторных сличительных испытаниях результатов исследований качества и безопасности кормов!

Уважаемые друзья!

Качество аналитических исследований и адекватность полученных данных могут быть достигнуты единственным, принятым во всем мире, путем - участием в раундах межлабораторных сличений результатов измерений, которое является обязательным требованием стандартов ГОСТ Р ИСО 9001 - 20115, ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009.

Поздравляем Вас с участием в межлабораторных сравнениях.

Необходимо отметить, что межлабораторные сличения результатов измерения формируют положительный имидж лабораторных исследований в России и за ее пределами при условии сохранения требований конфиденциальности.

Желаю успеха,
директор НИЦ, доктор биол. наук, Шаповалов С.О.

Уважаемые коллеги!

Межлабораторные сравнительные испытания являются одной из форм экспериментальной проверки деятельности испытательной лаборатории с целью определения ее компетентности и подтверждения соответствия критериям аккредитации при инспекционном контроле за ее деятельностью.

Сегодня, когда задача проверки системы качества в испытательных лабораториях России стоит особенно остро, основное внимание уделяется правильности и достоверности результатов исследований.

С уважением,
руководитель направления, канд. с.х. наук Корнилова Е.В.

Оглавление

Оглавление 2

1. Список участников первого раунда межлабораторных сличений результатов исследования качества и безопасности кормов МСИ 2017 4

2. Статистика и география участников проведения раунда Национального межлабораторных сличений результатов исследования качества комбикормов (МСИ 2017) 6

3. Состав экспертов, инспекторов и операторов организационного комитета провайдера программы МСИ 2017 7

4. Компетентность Координатора (провайдера) МСИ 2017 8

5. Введение. Межлабораторные сличения в современной метрологии как универсальный инструмент: сертификации стандартных образцов, валидации методик измерений, сравнение ключевых национальных эталонов, проверки квалификации лабораторий 9

6. Цель и задачи МСИ 18

7. Область применения МСИ, термины и определения 19

8. Анализ данных на совместимость и наличие выбросов 20

9. Статистическое тестирование выбросов, проверка на два выброса 22

10. Критерий Граббса и его применение. Проверка на один выброс 23

11. Приготовление образцов для МСИ (матрицы) 26

12. Анализ результатов МСИ 27

12.1. Анализ результатов измерений массовой доли влаги в образце К012017 28

12.2. Анализ результатов измерений массовой доли сырого жира в образце К012017 32

12.3. Анализ результатов измерений массовой доли сырого протеина в образце К012017 36

12.4. Анализ результатов измерений массовой доли сырой золы в образце К012017 40

12.5. Анализ результатов измерений м.д. золы, нерастворимой в HCl в образце К012017 44

12.6. Анализ результатов измерений массовой доли сырой клетчатки в образце К012017 48

12.7. Анализ результатов измерений массовой доли кальция в образце К012017 52

12.8. Анализ результатов измерений массовой доли фосфора в образце К012017 56

12.9. Анализ результатов измерений массовой доли магния в образце К012017 60

12.10. Анализ результатов измерений массовой доли меди в образце К012017 64

12.11. Анализ результатов измерений массовой доли цинка в образце К012017 68

12.12. Анализ результатов измерений массовой доли железа в образце К012017 72

12.13. Анализ результатов измерений массовой доли марганца в образце К012017 76

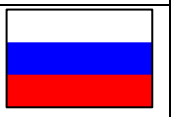
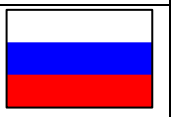
12.14. Анализ результатов измерений массовой доли метионина в образце К012017 80

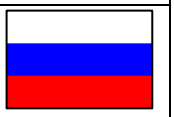
12.15. Анализ результатов измерений массовой доли лизина в образце К012017 84

12.16. Анализ результатов измерений массовой доли аргенина в образце К012017 88
12.17. Анализ результатов измерений массовой доли цистина и цистеина в образце К012017 92
12.18. Анализ результатов измерений массовой доли треонина в образце К012017 96
13. Выводы. 100
14. Предложения по коррекции измерений 101
15. Список использованной литературы 102

1. Список участников первого раунда межлабораторных сличений результатов исследования качества и безопасности кормов МСИ 2017

(Участники представлены в алфавитном порядке)

Evonik Nutrition & Care GmbH, Германия	
ООО «АгроБалт трейд», г. Санкт-Петербург	
ООО «Агро Ком», Днепропетровская область, г. Новомосковск	
АО «Белгородский комбинат хлебопродуктов», г. Белгород	
ООО «ВитОМЭК», Тверская область, г. Лихославль	
ФГБНУ ФНЦ «ВНИТИП» РАН, г. Сергиев Посад	
ГБУ ВО «Волгоградская облветлаборатория», г. Волгоград	
ФГБОУ ВО Волгоградский ГАУ, Испытательная лаборатория «Анализ кормов и продукции животноводства», г. Волгоград	
ОДО «Диканьский комбикормовый завод», Полтавская область, пгт Диканька	
Институт животноводства НААНУ, г. Харьков	
ДП «Интертек Украина», г. Одесса	
ЗАО «Куриное Царство – Брянск», г. Брянск	
ООО «ЛИСКо Бройлер», Воронежская область, г. Лиски	

ПАО «Мироновский хлебопродукт», г. Киев	
ООО «Нью Лаб», Калининградская область, г. Светлый	
ОАО «Ожерельевский комбикормовый завод», г. Кашира	
АЛ «Провилаб» ГК «Провими», г. Москва	
ОАО «Пензенский комбинат хлебопродуктов», г. Пенза	
ООО «Тамбовская индейка», г. Тамбов	
БУ УР «Удмуртский ветеринарно - диагностический центр», г. Ижевск;	
ООО «Центр ветеринарной диагностики», г. Киев	
ООО «Черкизово-свиноводство» ОП «Лев Толстой», Липецкая область, п. Лев Толстой	
ООО «Черкизово-свиноводство» Филиал «МКЗ», Пензенская область, ст. Ардым	
ООО «Черкизово-свиноводство» Семилукский филиал, Воронежская область, п. Латная	

2. Статистика и география участников проведения раунда Национального межлабораторных сличений результатов исследования качества комбикормов (МСИ 2017)

В 1-м раунде межлабораторных сличений результатов исследования качества комбикормов МСИ 2017 приняли участие 26 лабораторий, из разосланных 35 приглашений, зарегистрировались в качестве участников - 28, предоставили результаты - 24.

Компетентность лабораторий участников МСИ 2017

Информация об аттестации была предоставлена следующими лабораториями:

ВитоМЭК – свидетельство №2850 об аттестации средств измерений в лаборатории;

ГБУ ВО «Волгоградская облветлаборатория» - Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.21ПХ29;

ПАО «Мироновский хлебопродукт» - Аттестат аккредитации НААУ №2Т1033, Свидетельство SNAS №525/S-365;

БУ УР «Удмурдский ветеринарно-диагностический центр» - Аттестат аккредитации №ААС.А.00277;

ЗАО «Куриное Царство – Брянск» - свидетельство № 527 об оценке измерения;

Институт животноводства НААНУ - Аттестат аккредитации НААУ № 2Т621;

ООО «Нью Лаб» - Аттестат аккредитации № RA.RU.21А320.

3. Состав экспертов, инспекторов и операторов организационного комитета провайдера программы МСИ 2017

Координаторами программы МСИ измерений показателей качества и безопасности кормов при выполнении определения были:

Шаповалов С. О. - (эксперт) директор Научно-испытательного центра «Черкизово», доктор биологических наук;

Корнилова Е.В. - (эксперт) руководитель направления испытания качества кормов и продукции животного происхождения, кандидат сельскохозяйственных наук;

Пономаренко Р.К. - (оператор) специалист направления испытания качества кормов и продукции животного происхождения;

Верлан Д.В. - (оператор) специалист направления испытания качества кормов и продукции животного происхождения;

Данилова Т.И. - (оператор) специалист направления испытания качества кормов и продукции животного происхождения;

Бибиков С.О. - (оператор) специалист направления испытания качества кормов и продукции животного происхождения;

Гермашев Ф.Н. - (оператор) специалист направления испытания качества кормов и продукции животного происхождения;

Савелева А.В. - (оператор) специалист направления испытания качества кормов и продукции животного происхождения;

Санжеев А.П. - (оператор) специалист направления испытания качества кормов и продукции животного происхождения;

Онкаева Х.С. - (оператор) специалист направления испытания качества кормов и продукции животного происхождения.

4. Компетентность Координатора (провайдера) МСИ 2017

ООО Научно-испытательный центр «Черкизово» и направление испытания качества кормов и продуктов животного происхождения Координатором (провайдером) программ межлабораторных сличений результатов измерения качества и безопасности кормов и их компетентность подтверждена:

Ассоциация аналитических центров "Аналитика"
Орган по аккредитации лабораторий
Ассоциированный член ILAC - International Laboratory Accreditation Cooperation
Член APLAC - Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation

Аттестат аккредитации

№ ААС.РТР.00302

Действителен до 18 ноября 2018 г.

Орган по аккредитации ААЦ «Аналитика» удостоверяет, что
Научно-испытательный центр «ЧЕРКИЗОВО»
(ООО НИЦ «ЧЕРКИЗОВО»)
Юридический адрес: Российская Федерация, 107143, г. Москва, ул. Пермская, д.5, стр.1
Фактический адрес: Российская Федерация, 143340, г. Москва, поселение Новофедоровское, д. Яковлевское, /ШПК - общежитие/
аккредитован(а) в соответствии с требованиями Международного стандарта
ISO/IEC 17043:2010 (ГОСТ ISO/IEC 17043-2013)
в качестве провайдера проверок квалификации лабораторий.
Аккредитация подтверждает техническую компетентность в заявленной области аккредитации и функционирование системы менеджмента качества провайдера.
Область аккредитации приведена в Приложении, являющимся неотъемлемой частью настоящего аттестата.

Управляющий органом по аккредитации — И.В. Болдырев, 18 ноября 2016 г.

Аттестатом аккредитации №ААС.РТР.00302 от 18.11.16 г. Согласно ГОСТ ISO/IEC 17043-2013:2010 (ГОСТ ГОСТ ISO/IEC 17043-2013-2013), выданного Ассоциацией аналитических центров «Аналитика»;

Аттестатом аккредитации №ААС.А.00281 от 04.07.16 г. Согласно ИСО/МЭК 17025:2005 (ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009), выданного Ассоциацией аналитических центров «Аналитика».

Ассоциация аналитических центров "Аналитика"
Орган по аккредитации лабораторий
Полноправный член и участник Соглашений о взаимном признании ILAC и APLAC

Аттестат аккредитации

№ ААС.А.00281

Действителен до 04 июля 2019 г.

Орган по аккредитации ААЦ «Аналитика» удостоверяет, что
Научно-испытательный центр «ЧЕРКИЗОВО»
(ООО НИЦ «ЧЕРКИЗОВО»)
Фактический адрес: Российская Федерация, 143340, г.Москва, поселение Новофедоровское, д. Яковлевское, /ШПК - общежитие/
Юридический адрес: Российская Федерация, 107143, г.Москва, ул.Пермская, д.5, стр.1
Аккредитован(а) в соответствии с требованиями Международного стандарта
ИСО/МЭК 17025:2005
(ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009).
Аккредитация подтверждает техническую компетентность в заявленной области аккредитации и функционирование системы менеджмента качества лаборатории
(см. Официальное заявление ISO-ILAC-IAF от января 2009 года).
Область аккредитации приведена в Приложении, являющимся неотъемлемой частью настоящего аттестата.

Управляющий органом по аккредитации — И.В. Болдырев, 04 июля 2016 г.

119049, Москва, Ленинский проспект, д.1/2, корп.1, офис 1320
+7 (495) 959-93-43, 955-93-33, 959-93-17

5. Введение. Межлабораторные сличения в современной метрологии как универсальный инструмент: сертификации стандартных образцов, валидации методик измерений, сравнение ключевых национальных эталонов, проверки квалификации лабораторий

На сегодня проверка квалификации лабораторий является достаточно новой услугой для России. Вероятно, по этой причине многих специалистов «пугает» термин «проверка квалификации». Того же времени более известным и привычным является понятие «межлабораторные сличения». Сегодня «межлабораторные сличения», по нашему мнению, одним из ключевых понятий современной метрологии. Именно это понятие отражает основную задачу всей метрологии: почему и насколько могут отличаться результаты измерений одной и той же величины, полученные в различных условиях, и как на основании таких результатов наилучшим образом выразить то, что известно о измеряемую величину. Ведь даже если величина измерена несколько раз одним и тем же способом, и в одинаковых условиях, в большинстве случаев каждый раз получаются разные измеренные значения величины. Согласно современному метрологическому подходу, отраженному в концепции неопределенности, невозможно установить, насколько точно известно единственное истинное значение, но можно только узнать о доверии к тому, что о нем известно. В соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17043-2013 «межлабораторные сличения» означает организацию, выполнение и оценка измерений или испытаний одного и того же или нескольких подобных образцов двумя или более лабораториями в соответствии с заранее установленными условиями». С данного определения понятно, что при межлабораторных сравнениях одна и та же величина измеряется в различных условиях, а затем полученные результаты измерений оцениваются соответствующим образом. Способы оценки полученных при межлабораторных сравнениях результатов измерений зависят не от самой процедуры межлабораторных сличений, которая всегда остается одним и тем же, а только от цели выполнения межлабораторных сличений. В современной метрологии межлабораторные сличения является универсальным инструментом и могут быть проведены с различными целями, такими как:

–сертификация стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов для приписывания им сертифицированных значений;

–валидация методов измерений для определения их показателей точности (правильности и/или прецизионности) межлабораторные сличения, выполняемые с целью установления показателей точности, часто называют «общим оценочным экспериментом»;

–ключевые сравнения национальных эталонов разных стран для определения степени эквивалентности результатов измерений, получаемых на этих стандартах;

–проведение межлабораторных сличений - это проверка квалификации.

Связь двух последних названных понятий становится очевидным по определению, которое содержится в ГОСТ ISO/IEC 17043-2013: «проверка квалификации -оценки характеристики функционирования участника заранее установленным критериям с помощью межлабораторных сличений». Из этого определения становится понятно, что межлабораторные сличения и проверка квалификации - это совсем не одно и то же. Межлабораторные сличения - это лишь средство, с помощью которого можно реализовать проверку квалификации, причем, исходя из приведенного определения, средство на сегодняшний день пока единственный. Всю процедуру реализации проверки квалификации можно условно разделить на два этапа:

1) непосредственное проведение межлабораторных сличений, когда образцы испытательного материала или исследуемого объекта (образцы для проверки квалификации) распределяются между участниками, выполняются необходимые испытания/измерения и заполняются протоколы испытаний/измерений;

2) конвертация результатов измерений участников в статистику функционирования, и оценку на их основании характеристик работы участников.

Сегодня второй этап является достаточно сложным даже для большинства специалистов-метрологов, так как требует определенных знаний в области статистической обработки данных, а также понимание специфического математического аппарата, используемого для оценки результатов программы проверки квалификации. И, тем не менее, этот этап является практически главным, так как основной целью проверки квалификации является получение именно характеристик функционирования участников. Что такое характеристики функционирования и как ее оценить? Понятие «характеристика функционирования» является новым в отечественной метрологической практике и непонятным, в первую очередь, из-за чего возникли сложности его перевода (англ. - performance). В тот же время этот термин постоянно используется по всему тексту международного стандарта ISO/IEC 17043, его определение в документе отсутствуют, и поэтому однозначно перевести и четко дать определение этому понятию достаточно сложно. В ряде случаев перевод данного понятия зависит от соответствующего контекста, в котором оно используется, и поэтому переводится по-разному в разных разделах стандарта. Однако, основной перевод термина «performance» в большинстве случаев принимает выражение «характеристика функционирования». Характеристика функционирования представляет собой комплексный параметр, характеризующий способность лаборатории выполнять те или иные измерения/испытания и получать «качественные» результаты измерений. Результат измерений, который получает лаборатория при выполнении определенной процедуры (методики измерений) и представляет в протоколах, может рассматриваться как продукция «выпускаемая» лабораторией, и эта продукция, как и любая другая, должна быть качественной.

Многие программы проверки квалификации разрабатываются специально для проверки понимания полной цепочки выполняемых в лаборатории действий, а не

только процессов, которые непосредственно касаются выполнения испытаний/измерений.

Некоторые программы оценивают выполнение этапов испытаний, которые осуществляются до и после выполнения измерения (например, пробоподготовка, обработка данных, принятие решения на основании полученных данных), а также отдельно сам этап выполнения измерений. В таких программах природа образца для проверки квалификации может значительно отличаться от тех, которые используются в обычных программах проверки квалификации. Образец для проверки квалификации может представлять собой анкету или задачи по исследованию определенной проблемы, который направляют каждому участнику для получения определенных ответов. Альтернативная информация, необходимая перед выполнением измерения, может сопровождать образец для проверки квалификации, требуя от участников выбрать соответствующий подход для измерений или интерпретации результатов, а не только выполнения измерений.

Характеристика функционирования может быть «удовлетворительной», «сомнительной» и «неудовлетворительной». Однако следует обратить внимание на то, что она является точечной, то есть распространяется только на конкретный (проверяется в рамках раунда проверки квалификации) вид испытаний/измерений и ограничена временными рамками раунда проверки квалификации. Если лаборатория получила «удовлетворительную» характеристику функционирования в отдельном раунде проверки квалификации, то это не значит, что эта оценка может применяться для подтверждения того, что лаборатория получает достоверные данные при любых других обстоятельствах (при выполнении других видов испытаний/измерений и в другой момент времени).

Преимущества от участия в проверках квалификации. Так для чего же лаборатории участвовать в проверках квалификации? А вдруг характеристика функционирования будет оценена как «неудовлетворительная»? Ведь этого совсем никому не хочется! На сегодняшний день проверка квалификации является единственным средством, с помощью которого участники могут получать внешнюю независимую оценку качества своих результатов измерений. Даже имея безупречно функционирующую систему менеджмента, дорогое высокоточное оборудование и профессиональных операторов, без внешней оценки, без внешнего «эталона» лаборатории могут работать в течение длительного периода со смещением или значительными случайными вариациями в результатах измерений. И только участвуя в проверке квалификации, лаборатории могут выявить наличие у себя проблем такого рода. Поэтому главная возможность проверки квалификации - это предоставление основы для самоконтроля и самопомощи каждому участнику, так как она является средством определения и инициирования исправления проблем, имеющихся в работе лабораторий. Именно с этой точки зрения следует рассматривать неудовлетворительные характеристики функционирования - как сигнал, указывающий на наличие проблем в лаборатории при получении результатов измерений, а не в качестве причины, вызывающей страх, что повлечет за собой какие-

то санкции. Участие в проверках квалификации позволяет идентифицировать «слабые» стороны функционирования лаборатории, и при успешной реализации предупреждающих и корректирующих действий сделать их более «сильными».

Кроме получения участником оценки характеристики функционирования проверка квалификации позволяет сравнить эту оценку с оценками других участников проверки квалификации, соблюдая правила конфиденциальности (без их конкретной идентификации), что является для большинства участников важным и интересным свойством проверки квалификации. Возможность убедиться в том, что лаборатория получает результаты, сравнимые с результатами других участников проверки квалификации, имеет, несомненно, мотивирующее воздействие на сотрудников и руководство лаборатории. Проверка квалификации позволяет поддерживать высокий уровень самооценки и уверенность в правильности осуществляемой деятельности сотрудников лаборатории. Лаборатории, которые участвуют в программах проверки квалификации, систематически получают образцы, характеристики которых будут известны. По сравнению с сертифицированными стандартными образцами цена таких образцов относительная низкая, поэтому они могут стать отличным материалом для «тренировки» сотрудников лабораторий по выполнению «качественных» измерений. Образцы, оставшиеся после раунда проверки квалификации, в случае их достаточного количества, могут стать ценными стандартными образцами для лаборатории. После окончания раунда проверки квалификации каждый участник получает отчет, в котором находятся результаты, характеризующие образец, - приписаны значения характеристик образца. Несмотря на то, что отчет по проверке квалификации не является сертификатом, приведенная в нем информация может применяться и для других различных целей.

Участие в проверке квалификации может быть полезной для подтверждения результатов валидации/верификации новой методики измерений при ее внедрении в лаборатории. Основная цель, стоящая перед лабораторией при внедрении новой методики измерений, заключается в приведении объективных доказательств того, что получаемые в соответствии с этой методикой результаты измерений достоверны. Лучшим способом осуществления такого доказательства является анализ сертифицированных стандартных образцов, однако во многих случаях такие образцы бывают недоступны. Тогда альтернативным решением является участие в выбранной соответствующим образом программе проверки квалификации, это позволяет подтвердить удовлетворительное функционирование лаборатории в соответствии с новой методики измерений. Проведение проверок квалификации способствует совершенствованию технических нормативно-правовых актов, стандартов, документов, содержащих требования к методам измерений, отработки их содержания, устранения неоднозначности толкования представленных в них требований и положений, а также скорейшего их внедрения в практическую деятельность.

И последнее, на наш взгляд, самое важное преимущество, которое предоставляет проверка квалификации, состоит в том, что результаты, полученные в ходе проверки, является очень важным аргументом для клиентов лаборатории и внешних контролирующих организаций, в том числе органов по аккредитации и органов государственного надзора. Предоставление аудиторам или клиентам результатов участия в проверке квалификации - это обязанность лаборатории, которую аккредитовали в соответствии со стандартом ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009, а возможность предоставления таких результатов клиентам - это отличный способ доказать качество своей работы независимо от того, аккредитованная лаборатория или нет.

Все вышеперечисленные преимущества, которые получают от участия в проверках квалификации, лучшим способом ощущаются только при постоянном периодическом участии и выполнении участником так называемой «работы над ошибками». Появление отклонений в результатах измерений в течение длительного времени - это проблема, которая может остаться незамеченной сотрудниками лаборатории. И только систематическое участие в проверках квалификации позволяет своевременно выявить следующие тенденции в сериях результатов измерений лаборатории, выявляющихся со временем. Постоянные систематические оценки функционирования с помощью проверок квалификации позволяют определить области для обучения и улучшения и могут также помочь в процессе аудита.

Роль проверок квалификации в обеспечении качества функционирования лаборатории. Согласно пункту 5.9 стандарта ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009: «Лаборатория должна располагать процедурами управления качеством с тем, чтобы контролировать достоверность проведенных испытаний и калибровки. Результаты должны регистрироваться так, чтобы можно было выявить тенденции, и там, где это рационально, применить статистические методы для анализа результатов. Этот контроль должен планироваться и может включать, в частности, следующее:

a) регулярное использование аттестованных стандартных образцов и/или внутренний контроль качества с использованием стандартных образцов;

b) участие в межлабораторных сравнительных испытаниях или программах проверки квалификации;

c) дублирование испытаний или калибровки с использованием тех же или других методов;

d) повторные испытания или повторная калибровка сохраняемых объектов;

e) корреляция результатов на разные характеристики объекта.».

Таким образом, в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 проверка квалификации является одним из нескольких способов контроля качества результатов измерений, получаемых при испытаниях и калибровке в аккредитованных лабораториях. На сегодня в современных аккредитованных лабораториях всесторонняя программа обеспечения качества результатов измерений с технической точки зрения, как правило, включает следующие элементы: валидацию методов измерений/испытаний; применение сертифицированных стандартных образцов

(CRM), если есть такая возможность, в том числе и для постоянного внутреннего контроля качества (IQC) систематическое участие в проверках квалификации.

Международные требования к участию в проверках квалификации. На сегодняшний день требование органов по аккредитации к участию лабораторий в проверках квалификации основывается не только на положениях ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009. Международная организация по аккредитации лабораторий ILAC, а также Европейская ассоциация по аккредитации ЕА выдвигают свои требования к участию в программах проверки квалификации и использованию результатов участия на практике, в первую очередь, при аккредитации.

В документе ILAC-P9:11 представлена политика, которая устанавливает руководство по применению проверок квалификации органами по аккредитации в процессе аккредитации лабораторий, а также способствует согласованию, установлению и применению политики в области проверок квалификации органами по аккредитации. Согласно этой политики:

1. Органы по аккредитации, желающие подписать соглашение ILAC MRA (Multilateral Recognition Arrangement), должны продемонстрировать техническую компетентность своих аккредитованных испытательных и калибровочных лабораторий. И одним из способов, которым лаборатории могут продемонстрировать техническую компетентность, является успешное участие в проверках квалификации;

2. Минимальной участием лаборатории в проверках квалификации в соответствии с областью аккредитации являются:

a) успешное участие до получения статуса аккредитации при наличии соответствующих программ;

b) дальнейшая постоянное участие в проверках квалификации в соответствии с областью аккредитации и планом участия в проверках квалификации. (нет на сайте аналитики)

Регламентация деятельности координаторов (далее провайдеров) проверки квалификации осуществляется посредством создания и внедрения системы менеджмента по ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009, но только с некоторыми изменениями, отражающие последние изменения в ГОСТ ISO 9001-2011, а также изменениями формулировок для ясности изложения, касающийся проверки квалификации. Технические требования, предъявляемые к деятельности провайдеров, направленные в первую очередь на качественное создание программ проверки квалификации и их реализацию. Такие требования можно рассматривать скорее не как требования к деятельности провайдеров, а как требования, которым должны отвечать любые современные проверки квалификации.

Следует отметить, что технические требования, предъявляемые ГОСТ ISO/IEC 17043-2013, не является абсолютно новым в метрологической практике и основаны на положениях документа ILAC-G13: 07, но содержат несколько основных изменений. Наиболее значительным является то, что от провайдеров проверок квалификации в области калибровки нужно использовать приписаны значения по метрологической прослеживаемости, а провайдеры в других отраслях должны, по крайней мере,

рассмотреть возможность использования неопределенности измерений и метрологической прослеживаемости для обеспечения приемлемой точности используемых приписанных значений. (нет у аналитики)

Использование предписанных значений, полученных как согласованные значения от участников в проверках квалификации, также допускаются, но провайдеры должны продемонстрировать пригодность таких значений. Другой значительным изменением является то, что провайдеры не могут выполнять по контракту работы по разработке программ проверки квалификации, оценки характеристик функционирования и утверждения окончательного отчета. Данное требование гарантирует профессиональные качества провайдера. Другие изменения включают необходимость сообщать участникам неопределенности измерений приписанных значений и предоставлять больше информации в окончательном отчете, в том числе итоговые статистики для различных методов, используемых участниками, и основные технические комментарии по выполнению лабораториями испытаний/измерений. Провайдерам следует рассматривать результаты всех методов испытаний/измерений и используемого оборудования и анализировать, почему могут возникнуть ошибки и участникам необходимо сделать для лучшей согласованности с приписанным значением. Вопросам установления приписанных значений и их неопределенности, статистического анализа данных, получаемых при проверках квалификации, а также проверке на однородность и стабильность характеристик образцов для проверки квалификации посвящен международный стандарт ISO 13528.

По результатам участия в раунде проверки квалификации выдается сертификат участника и выписка из отчета о реализации тура проверки квалификации. Провайдер проверки квалификации не имеет права распространять информацию, полученную от участников, а также результаты и выводы, полученные участниками после выполнения тура проверки квалификации, без их разрешения. С целью обеспечения конфиденциальности информации, полученной от участников при реализации раунда проверки квалификации, а также выводов, полученных по результатам проверки квалификации, каждому из участников присваивается буквенный шифр. При получении выписки из отчета о раунд проверки квалификации каждый участник информируется только о присвоенном ему шифр. В качестве образцов для проверки квалификации провайдером НИЦ «Черкизово» используются:

– средства измерения и образцы разного уровня точности;
– импортные CRM и отечественные стандартные образцы (ОСО, ГСО) состава и свойств веществ и материалов;
– специально изготовленные для проверок квалификации образцы.

Проверке однородности и стабильности образцов для проверки квалификации провайдером НИЦ «Черкизово» уделяется большое количество материальных средств и времени. Процедуры для оценки однородности и стабильности осуществляются по возможности перед каждым туром проверки квалификации и выполняются строго в соответствии с требованиями ISO 13528, и документируются в виде отдельных

отчетов по оценке однородности и стабильности. Испытания с целью проверки однородности и стабильности образцов для проверки квалификации могут проводиться как силами испытательных и калибровочных лабораторий, так и ведущими в конкретных областях измерений испытательными лабораториями предприятий и научно-исследовательских институтов.

Статистическим анализом данных проверки квалификации у провайдера НИЦ «Черкизово» занимаются квалифицированные эксперты по статистике, прошли обучение за рубежом и имеют квалификацию, признанную на международном уровне. Статистический анализ выполняется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 13528-2010 и, в общем, состоит из следующих основных этапов:

1. Определения приписанного значения и его неопределенности.
2. Определение стандартного отклонения для проверки квалификации.
3. Расчет статистик функционирования.

По сути, неопределенность и стандартное отклонение для проверки квалификации является мерой возможного отклонения результата измерения участника от приписанного значения, то есть в единицах стандартного отклонения оно показывает, насколько может отклониться результат участника от приписанного значения, чтобы характеристика функционирования участника была признана удовлетворительной. Поэтому значение стандартного отклонения для проверки квалификации является величиной не статистической, а скорее метрологической и его установкой занимаются технические эксперты в данной области измерений совместно с экспертами по статистике. Непосредственно выводы о характеристиках функционирования участников делаются исходя из значений статистик функционирования, которые рассчитываются на основании результатов участников, приписанного значения и стандартного отклонения для проверки квалификации.

Из всего многообразия статистик, предложенных ГОСТ Р ИСО 13528-2010, провайдером НИЦ «Черкизово» используется, как правило, только количественный показатель z, вследствие простоты его расчета и лучшего понимания как участниками, так и контролирующими органами. Значение показателя z показывает насколько именно, в терминах установленного стандартного отклонения для проверки квалификации, отклонился результат участника от приписанного значения. Затем на основании полученного значения показателя z делается вывод о допустимости этого отклонения для признания характеристики функционирования участника удовлетворительной. Интерпретация значений показателей z основана на нормальном распределении, согласно которому 95% значений показателя будут лежать в интервале между минус 2 и плюс 2, и показатели z в этом интервале объявляются «приемлемыми» или «удовлетворительными».

Показатели в диапазонах от минус (плюс) двух до минус (плюс) трех ожидаются примерно в одном случае из двадцати, и показатели z в этом интервале объявляются «сомнительными». Показатели вне диапазона от минус 3 до плюс 3 должны попадать крайне редко, и показатели z в этом интервале объявляются «неудовлетворительными», а причина такого попадания обязательно должна быть

исследована. При указании результатов измерений от участников, провайдер НИЦ «Черкизово» требует указывать в протоколах значение неопределенности измерений. Хотя значение неопределенностей непосредственно не используются при проведении статистического анализа данных проверки квалификации, тем не менее, эти значения графически изображаются вместе с результатами измерений и позволяют сравнить свою неопределенность с неопределенностями, представленными другими участниками, а также с допустимыми для метода измерений значениями точности. Значение и формы представления неопределенности измерений, представленных участниками, анализируются экспертами по статистике, и выводы по ним при необходимости представляются в отчете по раунду проверки квалификации в виде замечаний и предложений.

При анализе данных проверок квалификации важен не только статистический расчет, но и графическое представление данных, которое позволяет быстро, наглядно и даже без специальных знаний в области проверки квалификации и, не углубляясь в статистические расчеты, определить отклонения участника от приписанного значения и свое «место» среди других. НИЦ «Черкизово» непрерывно совершенствует работы по организации и проведению проверок квалификации лабораторий.

Одним из способов выбора направлений такого совершенствования является получение данных о качестве осуществляемых проверок квалификации с помощью обратной связи с участниками по специально разработанным анкетам и опросным листам. Для обсуждения результатов проверок квалификации проводятся открытые семинары с участием технических экспертов и экспертов по статистике, краткосрочные стажировки по соответствующим видам испытаний, калибровки и поверки. В программах проверки квалификации, организованных провайдером НИЦ «Черкизово», кроме лабораторий России, периодически участвуют лаборатории из Беларуси, Украины, Казахстана, Германии, а в дальнейшем планируется расширение географии стран-участниц.

Надеемся, что приведенная информация и соображения, касающиеся проверок квалификации, их связи с межлабораторными сличениями, преимуществ от участия в проверках квалификации, их роли в обеспечении качества функционирования лабораторий, современных международных требований к реализации проверок квалификации и особенностей выполнения программ проверок квалификации, организованных провайдером (координатором) НИЦ «Черкизово», окажутся полезными прежде всего для представителей промышленного производства комбикормов, помогут им разобраться в вопросах, связанных с проверками квалификации, и оценить преимущества участия в них.

С уважением, организационный комитет Координатора (провайдера) программы МСИ 2017 (Комбикорма).

6. Цель и задачи МСИ

Целью программы МСИ является подтверждение компетентности аналитической лаборатории и формирования доверия к результатам измерения при сохранении требований конфиденциальности.

Задача МСИ

- оценка состояния измерений в комбикормовой и животноводческой отраслях;
- проверка квалификации персонала лабораторий при выполнении измерений показателей качества комбикормов;
- измерения показателей безопасности в образцах комбикормов, имитирующие объекты загрязнения окружающей среды;
- экспериментальное подтверждение заявленных участниками характеристик точности;
- выявление несогласованных результатов измерений, анализ возможных причин, рекомендации по дальнейшим действиям;
- оценка фактического уровня точности и воспроизводимости результатов сравнений участниками раунда.

Целью введения в действие государственных стандартов России ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002, ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002, ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002, ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002, ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, далее - ГОСТ Р ИСО 5725, является прямое применение в России шести частей основополагающего Международного стандарта ИСО 5725 под общим заголовком «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» в практической деятельности по метрологии (разработке, аттестации и применению методик выполнения измерений), стандартизации методов контроля (испытания, измерения, анализа), испытания продукции, в том числе для целей подтверждения соответствия, оценки компетентности испытательных лабораторий в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2009.

Пользование частями 2-6 ГОСТ Р ИСО 5725 отдельно возможно только вместе с частью 1 (ГОСТ Р ИСО 5725-1), в которой установлены основные положения и определения, касающиеся всех частей ГОСТ Р ИСО 5725.

В соответствии с основными положениями ГОСТ Р ИСО 5725 настоящий стандарт распространяется на методы измерений непрерывных (в смысле принимаемых значений в измеряемом диапазоне) величин, дают в качестве результата измерения единственное значение. Стандарты ГОСТ Р ИСО 5725 могут применяться для оценки точности выполнения измерений различных физических величин, характеризующих измеряемые свойства того или иного объекта, в соответствии с стандартизированной процедуры. ГОСТ Р ИСО 5725 может применяться для оценки точности выполнения измерений состава и свойств очень широкой номенклатуры материалов, включая жидкости, порошкообразные и твердые материалы - продукты материального производства или существующие в природе, при условии, что учитывают любую неоднородность материала.

7. Область применения МСИ, термины и определения

Область применения ГОСТ Р ИСО 5725 - точность стандартизованных методов измерений, в том числе предназначенных по испытанию продукции позволяют количественно оценить характеристики свойств (показателей качества и безопасности) объекта испытаний (продукции). Именно поэтому во всех частях стандарта результаты измерений характеристик образцов, взятых как выборки из партии изделий (или проб, отобранных из партии материала), является основой для получения результатов испытаний всей партии (объекта испытаний). Когда объектом испытаний является конкретный образец (test speciment, sample), результаты измерений и испытаний могут совпадать. Такой подход имеет место в примерах по определению показателей точности стандартного (стандартизированного) метода измерений, содержащиеся в ГОСТ Р ИСО 5725.

Следует отметить, что в отечественной метрологии точность (accuracy) и погрешность (error) результатов измерений, как правило, определяются сравнением результата измерений с истинным или действительным (условно истинным) значением измеряемой физической величины (фактически эталонными значениями измеряемых величин, выраженными в узаконенных единицах). В условиях отсутствия необходимых эталонов, обеспечивающих воспроизведение, сохранение и передачу соответствующих значений единиц величин, необходимых для оценки погрешности (точности) результатов измерений, и в отечественной, и в международной практике за действительное значение зачастую принимают общее среднее значение (математическое ожидание) установленной (заданной) совокупности результатов измерений. В ГОСТ Р ИСО 5725 эта ситуация отражена в термине «принято опорное значение».

Основные определения.

Результат измерения (test result): значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерения.

Базовый элемент (ячейка) в эксперименте по оценке прецизионности (cell in a precision experiment): совокупность результатов испытаний на одном уровне, полученных одной лабораторией.

Выброс (outlier): элемент совокупности значений, несовместим с другими элементами данной совокупности.

Прецизионность (precision): степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Среднее значение: числовая характеристика множества чисел или функций; - некоторое число, которое есть между наименьшим и наибольшим из их значений.

Дисперсия: мера разброса данной случайной величины, то есть ее отклонения от математического ожидания.

8. Анализ данных на совместимость и наличие выбросов

Исходя из данных, собранных на разных уровнях, нужно оценить стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости. Наличие отдельных лабораторий или значений, которые представляются несовместимыми со всеми другими лабораториями или значениями, может изменить оценки, так что решение об исключении данных нужно принимать только после тщательного анализа. Вводят два подхода к принятию таких решений:

a) графический анализ совместимости;

b) статистическое тестирование выбросов.

Графический анализ совместимости.

Используют два мероприятия, носящие названия статистик Манделя h и k. Можно отметить, что кроме отображения вариабельности (изменчивости результатов) метода измерений, они помогают оценить лаборатории.

Сначала для каждой лаборатории рассчитывают статистики межлабораторной совместимости h помощью разделения средних различий в базовых элементах (среднее значение для базового элемента минус общее среднее значение для данного уровня) на стандартные отклонения средних значений в базовых элементах (для данного уровня). Затем значение h_{ij} для каждого базового элемента наносят на диаграмму в последовательности увеличения индекса i, так чтобы каждому номеру лаборатории отвечала группа значений hij, относящихся к разным уровням. Далее рассчитывают статистики внутрилабораторные совместимости k путем вычисления внутриэлементного стандартного отклонения для каждого уровня и дальнейшего вычисления значений для каждой лаборатории в пределах каждого уровня. Наконец значение k_{ij} для каждого базового элемента наносят на диаграмму в последовательности увеличения индекса i, так чтобы каждому номеру лаборатории отвечала группа значений k_{ij}, относящихся к разным уровням.

Изучая диаграммы для h и k, можно отметить, что наглядные представления результатов для отдельных лабораторий заметно отличаются от других. Это выражается в последовательно высокой или низкой внутриэлементною вариацией и/или последовательно высоких или низких средних значениях для базовых элементов со многими уровнями. С такими лабораториями нужно установить контакт, чтобы постараться выяснить причину разногласий. На основании полученных сведений эксперт по статистике может:

a) сохранить на данный момент результаты лаборатории;
b) попросить лабораторию выполнить измерение заново (если это возможно);
c) исключить данные лаборатории по анализу.

В диаграммах для h можно увидеть различные проявления. В одном случае все лаборатории могут иметь как положительные, так и отрицательные значения h на разных уровнях эксперимента. В противном случае отдельные лаборатории могут иметь тенденцию к представлению или только положительных, или только отрицательных значений h, и количество лабораторий, дают отрицательные значения, примерно равно количеству лабораторий, дают положительные значения. Ни одно из этих проявлений не является необычным или требуют изучения, хотя во втором случае может возникнуть мысль о существовании в лаборатории какого-то общего источника систематической погрешности. Однако если все значения h для одной лаборатории имеют один знак, а для лабораторий - второй, то в этом случае необходимо попытаться найти причину. Также нужно искать причины разногласий, если значение h для лаборатории, во-первых, сравнительно большими и, во-вторых, неким систематическим образом зависят от уровня эксперимента. На диаграммах для h проводят линии, в соответствии с индикаторами, которые представлены в таблицах статистик Манделя h и k. Эти индикаторные линии служат ориентирами при анализе диаграмм. Если одна из лабораторий выделяется по статистике k, имея при этом много больших значений, то должна быть установлена причина этого, указывающая на худшую повторяемость по сравнению с другими лабораториями. Например, лаборатория могла бы иметь последовательно меньшие значения k, если бы не влияли такие факторы, как завышение при округлении своих данных или недостаточная чувствительность в диапазоне измерений. На диаграммах для k также проводятся линии в соответствии с индикаторами, служащие ориентирами при анализе диаграмм. Когда из части диаграммы для h или k, что относится к какой-то лаборатории, видно, что некоторые значения близки к критическим, то есть соответствующим индикаторной линиях, нужно рассмотреть всю диаграмму для уровня. Нередко значение, кажется большим в части диаграммы, относится к лаборатории, оказывается в разумных пределах совместимым со значениями для лабораторий на том же уровне. Однако если оказывается, что оно сильно отличается от значений для лабораторий, то необходимо попытаться выяснить причину.

9. Статистическое тестирование выбросов, проверка на два выброса

Для анализа данных на наличие выбросов рекомендуется следующая методика.

a) для идентификации выбросов применяют критерии Горвица и Граббса:

– Если значение меры, обусловлено статистическим критериям (значением тестовой статистики), меньше (или равно) 5% -го критического значения тестовой статистики (критического значения при 5% -ном уровне значимости), то тестируемую позицию признают корректной;

– Если значение тестовой статистики больше 5% -го критического значения и меньше (или равно) 1% -го критического значения, то тестируемую позицию называют квазивыкидом и отмечают одной звездочкой;

– Если значение тестовой статистики больше 1% -го критического значения, то тестируемую позицию называют статистическим выбросом и отмечают двумя звездочками.

b) Далее проводят исследования с целью выяснения, могут квазивыкиды и/или статистические выбросы быть объяснены технической ошибкой, например

– ошибкой при выполнении измерений;
– ошибкой в расчетах;
– элементарной опиской при переписывании результата измерений;
– анализом не той пробы (образца).

c) Когда квазивыкиды и/или статистические выбросы остаются необъяснимыми или исключенными в качестве, квазивыкиды сохраняют в качестве корректных позиций, а статистические выбросы исключают, если только эксперт по статистике не решит оставить их, имея на это соответствующие основания.

Другой критерий (Граббса), главным образом, предназначен для обработки межлабораторных разногласий, а также может использоваться (если p> 2) в случаях, когда проверка с применением критерия Кохрена вызвала подозрение в том, что высокая внутрилабораторный вариация обусловлена только одним из результатов измерений в базовом элементе.

10. Критерий Граббса и его применение. Проверка на один выброс

Для проверки, не является выбросом наибольшая величина из x расположенных в порядке возрастания совокупности данных x_i (i = 1, 2, …, r), вычисляют статистику Граббса G_p по формуле:

$$G_p = \frac{x_p - \overline{x}}{s} \quad (4)$$

где

$$\overline{x} = \frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} x_i \quad (5)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p}(x_i - \overline{x})^2} \quad (6)$$

Для проверки значимости малейшего результата наблюдения вычисляют тестовую статистику

$$G_1 = \frac{\overline{x} - x_1}{s} \quad (7)$$

a) в случае, если значение тестовой статистики меньше (или равно) 5% -го критического значения, тестируемую позицию признают корректной.

b) в случае, если значение тестовой статистики больше 5% -го критического значения и меньше (или равно) 1% -го критического значения, тестируемую позицию называют квазивыкидом и отмечают одной звездочкой.

c) в случае, если значение тестовой статистики больше 1% -го критического значения, тестируемую позицию называют статистическим выбросом и отмечают двумя звездочками.

Проверка на два выброса

Чтобы проверить, могут ли два крупнейших результаты наблюдения быть выбросами, вычисляют статистику Граббса

$$G = s^2_{p-1,p}/s^2_0 \quad (8)$$

$$s^2_0 = \sum_{i=1}^{p}(x_i - \overline{x})^2 \quad (9)$$

$$s^2_{p-1,p} = \sum_{i=1}^{p-2}\left(x_i - \overline{x}_{p-1,p}\right)^2 \quad (10)$$

$$\overline{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2}\sum_{i=1}^{p-2} x_i \quad (11)$$

Соответственно, чтобы проверить два самых крайних результата измерения, вычисляют статистику Граббса

$$G = s_{1,2}^2 / s_0^2 \quad (12)$$

$$s_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^{p} \left(x_i - \overline{x}_{1,2}\right)^2 \quad (13)$$

$$\overline{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2}\sum_{i=3}^{p} x_1 \quad (14)$$

Критические значения для критерия Граббса представлены в таблице «критические значения для критерия Граббса». Применение критерия Граббса.

Методология использования мер, носит название статистик Манделя и расчета z критерия.

Для количественной оценки результатов применено Z-параметр, который рассчитывается по формуле:

$$Z = \frac{x_i - X_{\text{п}}}{S} \quad (15)$$

где: x_i – результат i-й ИЛ - участницы МСИ;

$X_{\text{п}}$. - признано по процедуре приготовления значение показателя контроля;

S - среднее отклонение, которое рассчитывается по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - X_{\text{п}})^2}{N-1}} \quad (16)$$

для всех показателей, $X_{\text{п}}$ - установлен по процедуре приготовления КЗ.

Из многих данных исключено значения, которые отличаются от аттестованного $X_{\text{п}}$. на ± 3S. Скорректированы при необходимости экспериментальные данные использованы для расчета Z * - параметра удовлетворительности тестирования ИЛ. Результаты МСИ, приведены в виде Z-параметра, классифицированы следующим образом:

|Z|≤ 2- результат МСИ отличный;

2 <|Z|≤ 3 - результат МСИ сомнительный;

|Z|> 3 - результат МСИ неудовлетворительный.

Также оценена относительная погрешность измерений, %, по формуле

$$C_V = \frac{|x_i - X_{\text{п}}|}{X_{\text{п}}} \cdot 100$$

Для измерения абсолютных погрешностей использована формула:

$$\Delta = |x_i - X_{\text{п}}|$$

Так же помимо расчетов Z_G и S_G по критерию Граббса был произведен расчет Z_H и S_H по уравнению Горвица [20].

11. Приготовление образцов для МСИ (матрицы)

Индикаторы матрицы - как индикатор однородности были выбраны массовая доля жира, сырой клетчатки и кальция, характеризующие изменчивость концентрации в объеме материала.

Исследование однородности материала матрицы - исходным материалом были выбраны традиционные и нетрадиционные компоненты кормов, используемых в кормопроизводстве для кормления птицы, свиней, КРС, кроликов, зверей, лошадей, овец и животных хобби-группы, для которых определены стабильность аттестационных значений компонентов в течение срока действия МСИ (не менее 72 суток). Исследование химической однородности: для определения однородности исследуемого образца была использована методика, обеспечивающая получение воспроизводимости и сходимости не ниже значений, указанных в действующих нормативных документах. Под сходимостью результатов анализа понимали качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполненных в одинаковых условиях (в короткое время). Сходимость анализа характеризовали величиной средней квадратичной погрешности единичного измерения S. Под воспроизводимостью анализа понимали качество измерений, отражающих близость друг к другу результатов измерений, выполненный в различных условиях. Воспроизводимость анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения единичного определения и обозначается S - для методики анализа. Под измерением понимали результат анализа образца, вычисленного по одному спектра, под определением - результат анализа, исчисленного как среднеарифметическое по нескольким параллельным измерениям. Исследование однородности определялось методом обеспечения сходимости и воспроизводимости анализа соответствующим действующих нормативных документов.

Таким образом изготовленная нами матрица по степени сходимости, уровнем воспроизводимости, однородности соответствует требованиям, предъявляемым к «слепых образцов» МСИ.

12. Анализ результатов МСИ

Приведенные в данном отчете данные являются результатами первого раунда МСИ, проведенный Координатором (провайдером) программы межлабораторных сличений – направлением испытаний качества кормов и продуктов животного происхождения ООО НИЦ «Черкизово» в 2017 году.

МСИ проводится на основании программы которая была подготовлена консультативным комитетом и утверждена директором ООО НИЦ «Черкизово» и руководителем направления испытаний качества кормов и продуктов животного происхождения.

Направление испытаний качества кормов и продуктов животного происхождения Координатора (провайдера) МСИ проводило измерения показателей качества произвольными методами в соответствии сферы аккредитации. Результаты измерений и статистические расчеты представлены в таблицах и на рисунках.

Оригиналы протоколов измерения показателей качества лабораторий - участниц МСИ хранятся в архиве Координатора (провайдера).

12.1. Анализ результатов измерений массовой доли влаги в образце К012017

Таблица 12.1.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля влаги, г/100г (%)
Приписанное значение	*5.52*
SD_G	*0.38*
SD_H	*0.17*

Таблица 13.1.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения C_V, %
1	5.30	-0.22	-0.59	-1.31	-3.14
2	5.20	-0.32	-0.86	-1.89	-4.56
3	5.82	0.30	0.79	1.74	4.19
4	5.18	-0.34	-0.91	-2.01	-4.84
5	5.90	0.38	1.00	2.21	5.32
6	5.80	0.28	0.73	1.62	3.91
7	5.40	-0.12	-0.33	-0.72	-1.73
8	5.20	-0.32	-0.86	-1.89	-4.56
9	5.70	0.18	0.47	1.04	2.50
10	5.50	-0.02	-0.06	-0.13	-0.32
11	5.42	-0.11	-0.28	-0.62	-1.49
12	5.40	-0.12	-0.33	-0.72	-1.73
13	5.80	0.28	0.73	1.62	3.91
14	5.52	0.00	-0.01	-0.02	-0.04
15	5.14	-0.38	-1.01	-2.24	-5.40
16	5.41	-0.11	-0.30	-0.66	-1.59
18	4.94	-0.58	-1.54	-3.41	-8.22
20	4.90	-0.62	-1.65	-3.65	-8.79
21	5.20	-0.32	-0.86	-1.89	-4.56
22	6.25	0.73	1.93	4.26	10.26
23	5.93	0.41	1.08	2.38	5.74
24	6.20	0.68	1.79	3.96	9.55
25	5.92	0.40	1.05	2.32	5.60

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 23 считаются при 1% уровне значимости 3.087, а при 5% - 2.781. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина z-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении z-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу выбросы не были обнаружены, по Горвицу – четыре выброса.

Таблица 12.1.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля влаги, г/100г (%)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	1.93
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	23
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	0
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	23/100%
	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	4.26
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	14
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	5
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	4
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	4
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	4
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	14/60.9%

12.1.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли влаги:

–ГОСТ 31640-2012 Корма. Методы определения содержания сухого вещества;

–ДСТУ ISO 6496: 2005 Корма для животных. Определение содержания влаги и других летучих веществ;

–GAFTA 2:1 Determination of moisture in feedingstuffs;

–ГОСТ Р 54951-2012 (ИСО 6496:1999) Корма для животных. Определение содержания влаги;

–ДСТУ ISO 1442:2005 М'ясо та м'ясні продукти. Метод визначення вмісту вологи;

–ГОСТ 13586.5-2015 Зерно. Метод определения влажности.

График 12.1.5 График z-критерия для массовой доли влаги в пробе К012017 по Граббсу

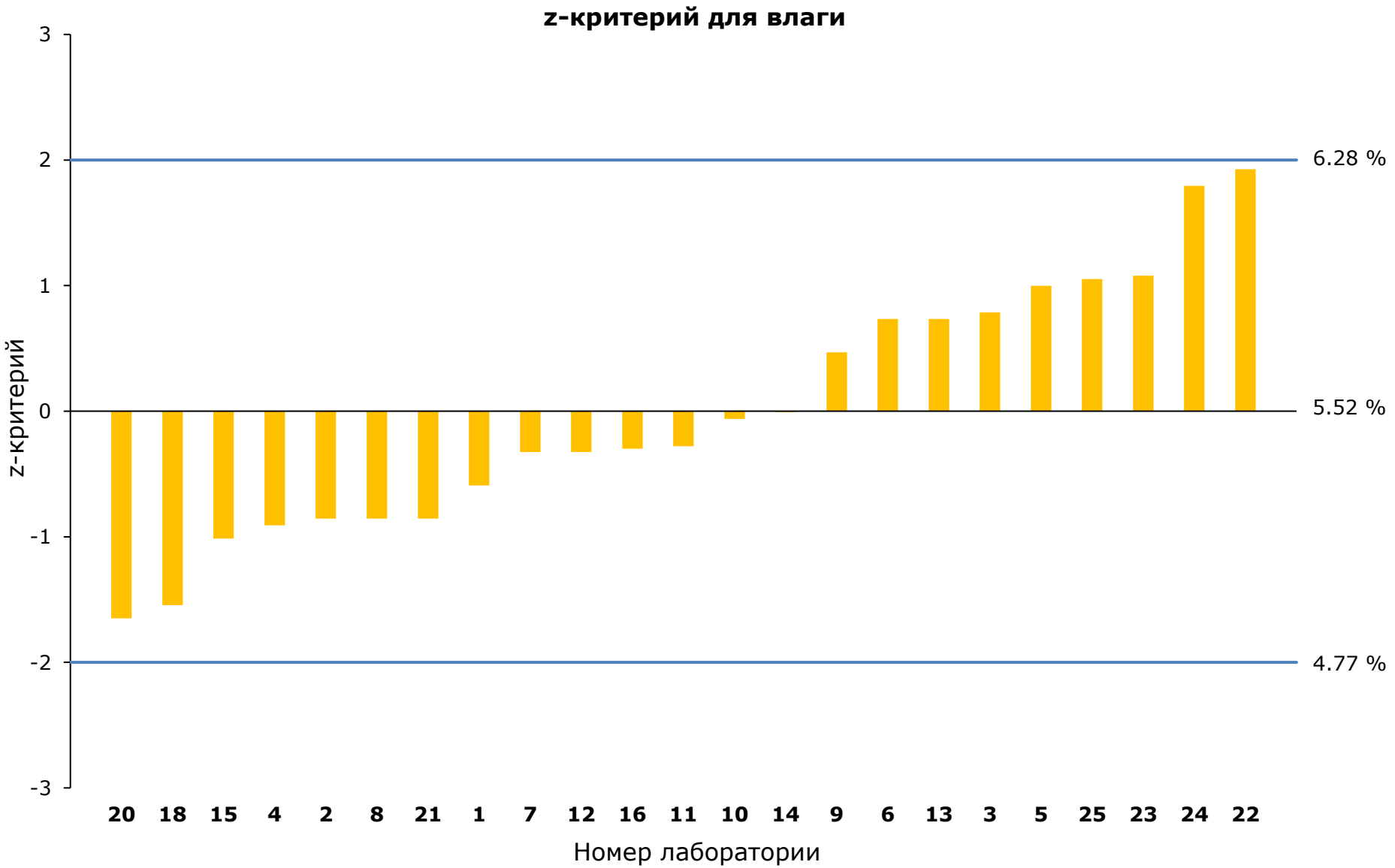
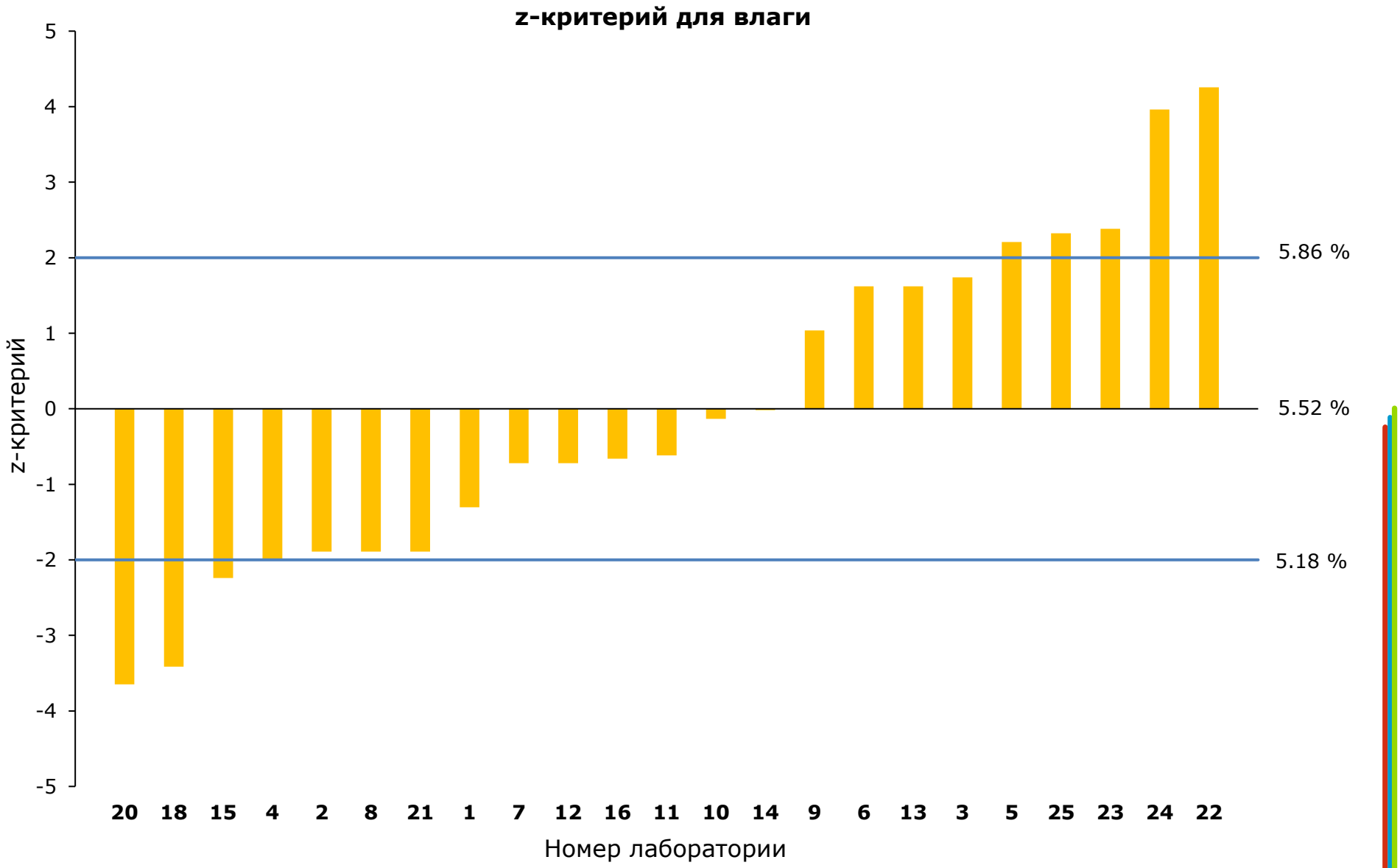


График 12.1.6 График z-критерия для массовой доли влаги в пробе К012017 по Горвицу



12.2. Анализ результатов измерений массовой доли сырого жира в образце К012017

Таблица 12.2.1 Итоги параметров К012017.

Параметр	Массовая доля сырого жира, г/100г (%)
Приписанное значение	*7.09*
SD_G	*0.46*
SD_H	*0.21*

Таблица 12.2.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
1	7.95	0.86	1.89	4.08	12.15
2	7.15	0.06	0.13	0.29	0.86
3	6.84	-0.25	-0.55	-1.18	-3.51
4	6.74	-0.35	-0.76	-1.65	-4.92
5	6.88	-0.21	-0.46	-0.99	-2.95
6	7.06	-0.03	-0.06	-0.14	-0.41
7	6.93	-0.16	-0.35	-0.75	-2.24
8	6.80	-0.29	-0.63	-1.37	-4.08
9	6.92	-0.17	-0.37	-0.80	-2.38
10	7.03	-0.06	-0.13	-0.28	-0.83
11	7.91	0.82	1.80	3.90	11.60
12	6.68	-0.41	-0.90	-1.94	-5.77
14	6.91	-0.18	-0.39	-0.85	-2.53
15	9.45	2.36	5.17	11.18	33.30
17	6.60	-0.49	-1.07	-2.32	-6.90
18	7.55	0.46	1.01	2.18	6.50
21	6.79	-0.30	-0.65	-1.42	-4.22
22	6.88	-0.21	-0.46	-0.99	-2.95
23	6.91	-0.18	-0.39	-0.85	-2.53
24	8.16	1.07	2.35	5.07	15.11

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 20 считаются при 1% уровне значимости 3.001, а при 5% - 2.709. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина z-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении z-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу выброс был обнаружен у лаборатории 4, по Горвицу – четыре выброса.

Таблица 12.2.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля сырого жира, г/100г (%)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	5.17
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	18
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	1
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	18/90%
	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	11.18
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	14
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	2
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	4
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	4
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	4
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	14/70%

12.2.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли сырого жира:

–ГОСТ 32905-2014 (ISO 6492:1999) Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения содержания сырого жира;

–ГОСТ 13496.15-97 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания сырого жира;

–GAFTA 3:1 Oil Procedure B - Solvent Extraction after Acid Hydrolysis;

–ДСТУ ISO 6492-2003 Корми для тварин. Визначення вмісту жиру.

График 12.2.5 График z-критерия для массовой доли сырого жира в пробе К012017 по Граббсу

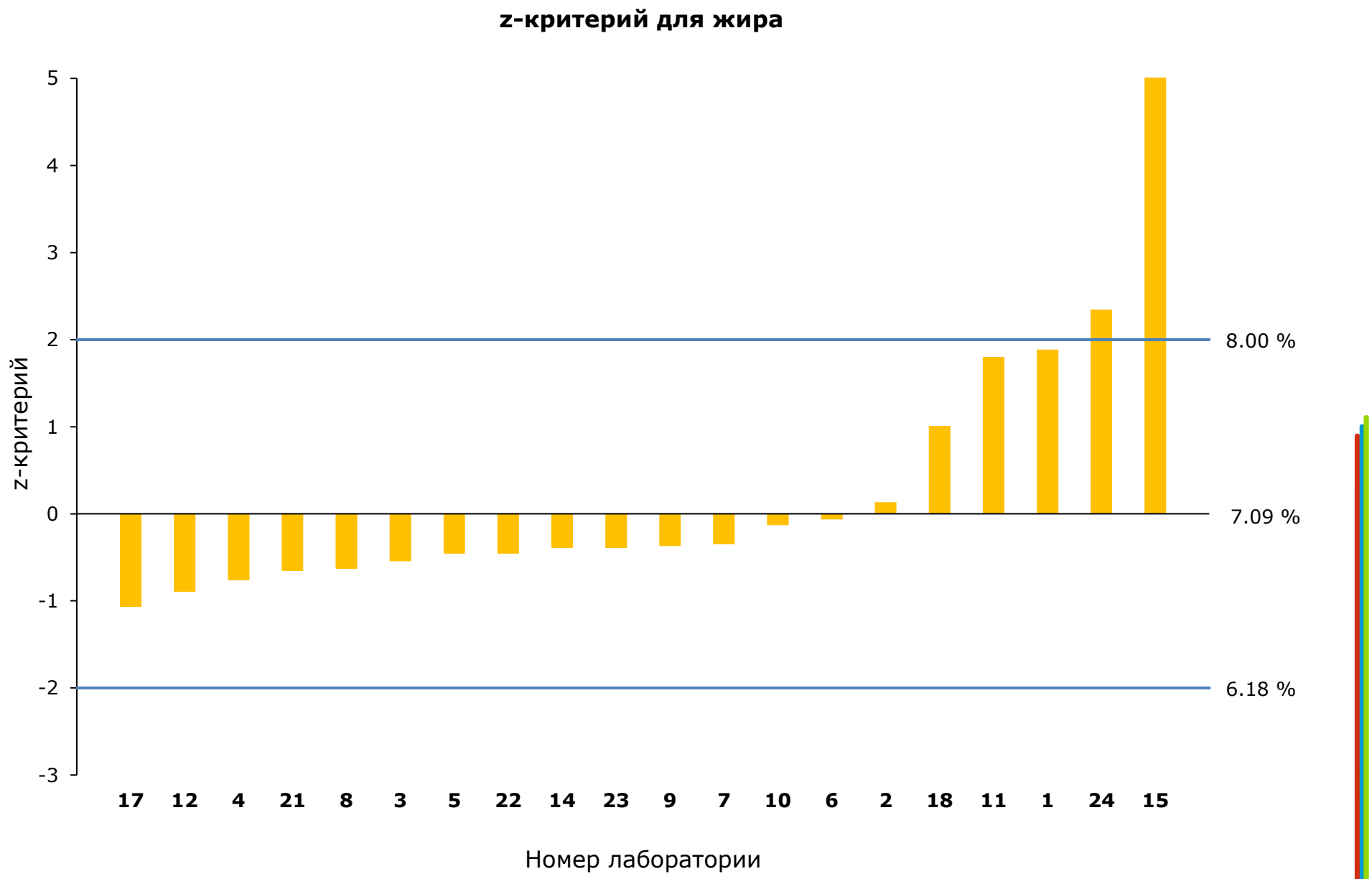
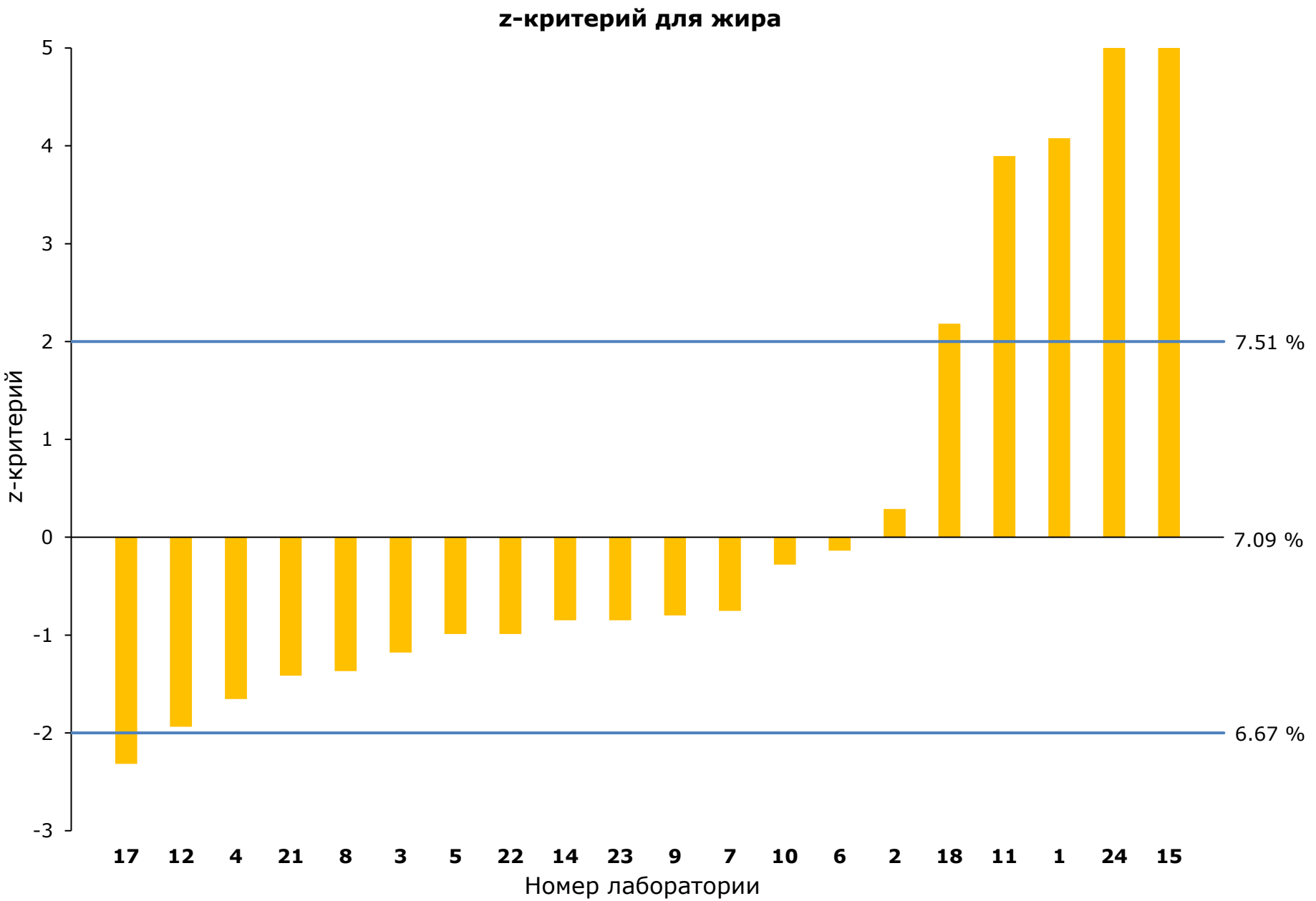


График 12.2.6 График z-критерия для массовой доли сырого жира в пробе К012017 по Горвицу



12.3. Анализ результатов измерений массовой доли сырого протеина в образце К012017

Таблица 12.3.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля сырого протеина, г/100г (%)
Приписанное значение	*24.59*
SD_G	*0.36*
SD_H	*0.61*

Таблица 12.3.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
1	24.45	-0.14	-0.39	-0.23	-0.56
2	24.20	-0.39	-1.10	-0.65	-1.60
3	24.59	0.00	0.00	0.00	0.00
4	25.33	0.74	2.08	1.22	3.01
5	24.18	-0.41	-1.15	-0.67	-1.66
6	24.62	0.03	0.09	0.05	0.13
8	24.76	0.17	0.48	0.28	0.70
9	24.92	0.33	0.93	0.55	1.35
10	24.26	-0.33	-0.92	-0.54	-1.34
11	24.42	-0.17	-0.48	-0.28	-0.69
12	24.58	-0.01	-0.02	-0.01	-0.04
13	24.84	0.25	0.70	0.41	1.02
14	24.94	0.35	0.98	0.58	1.43
15	24.29	-0.30	-0.84	-0.49	-1.22
16	24.78	0.19	0.54	0.31	0.78
17	24.00	-0.59	-1.65	-0.97	-2.39
18	24.26	-0.33	-0.92	-0.54	-1.34
19	24.89	0.30	0.84	0.50	1.22
20	24.00	-0.59	-1.65	-0.97	-2.39
21	24.30	-0.29	-0.81	-0.48	-1.17
22	25.13	0.54	1.52	0.89	2.20
23	24.91	0.32	0.90	0.53	1.31
24	24.86	0.27	0.76	0.45	1.10
25	24.63	0.04	0.12	0.07	0.17

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 24 считаются при 1% уровне значимости 3.112, а при 5% - 2.802. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина *z*-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении *z*-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу и Горвицу выбросов обнаружено не было.

Таблица 12.3.3 Результаты межлабораторных сличений К012017
Массовая доля сырого протеина, г/ 100г (%)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	2.08
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	23
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	0
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	18/95,8%
	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	1.22
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	24
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	0
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	24/100%

12.3.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли сырого протеина:

–ГОСТ 32044.1-2012 (ISO 5983-1:2005) Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение массовой доли азота и вычисление массовой доли сырого протеина. Часть 1. Метод Къельдаля;

–ДСТУ 7169:2010 Корми, комбікорми, комбікормова сировина. Методи визначення вмісту азоту і сирого протеїну;

–GAFTA 4:1 Crude protein – Kjeldahl Method;

–ГОСТ 13496.4-93 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания азота и сырого протеина

–ДТСУ ISO 937:2005 М'ясо та м'ясні продукти. Визначення вмісту азоту (контрольний метод);

–ГОСТ Р ИСО 16634-1-2011 Продукты пищевые. Определение общего содержания азота путем сжигания по методу Дюма и расчет содержания сырого протеина. Часть 1. Масличные культуры и корма для животных

График 12.3.5 График z-критерия для массовой доли сырого протеина в пробе К012017 по Граббсу

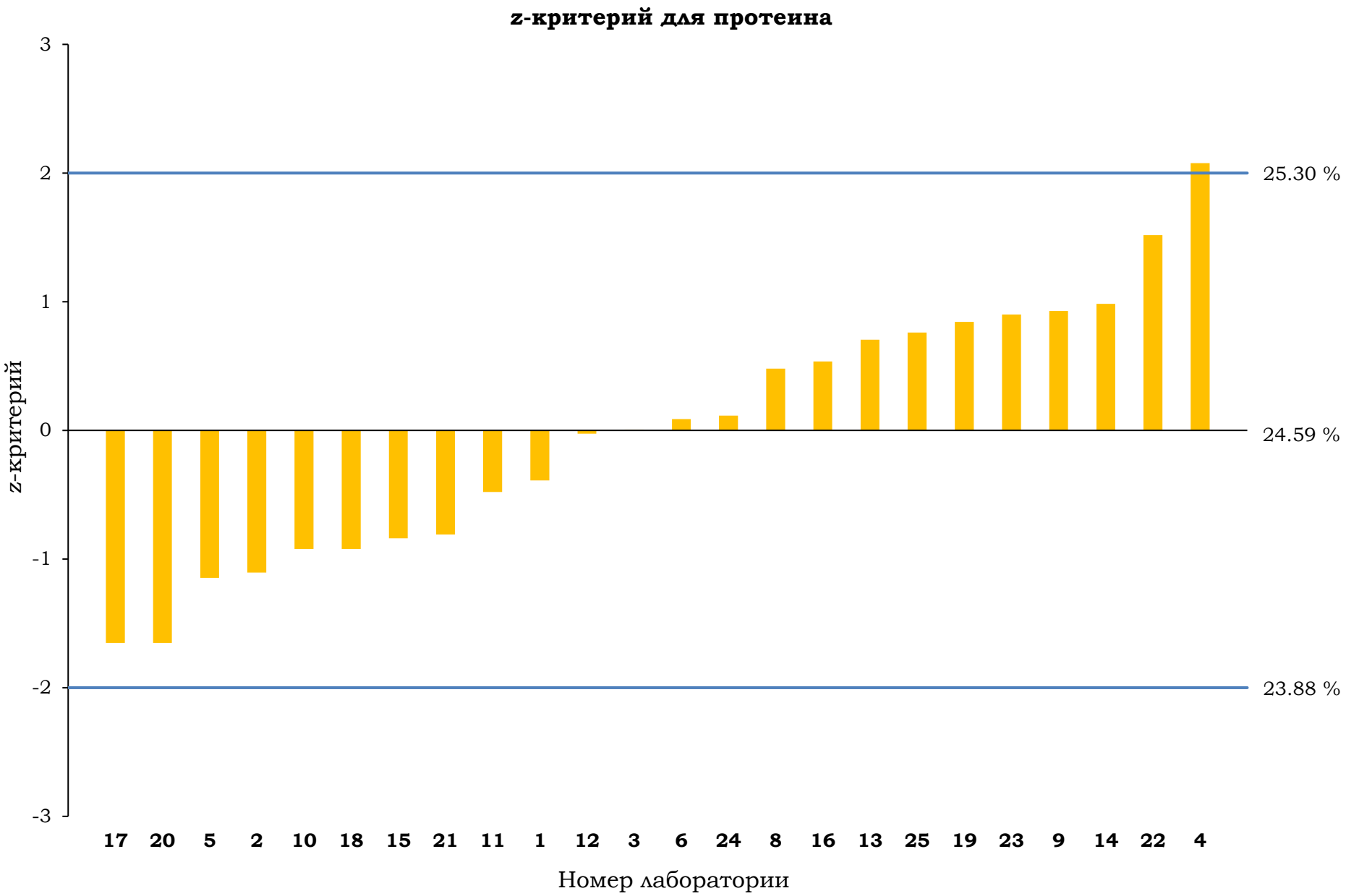
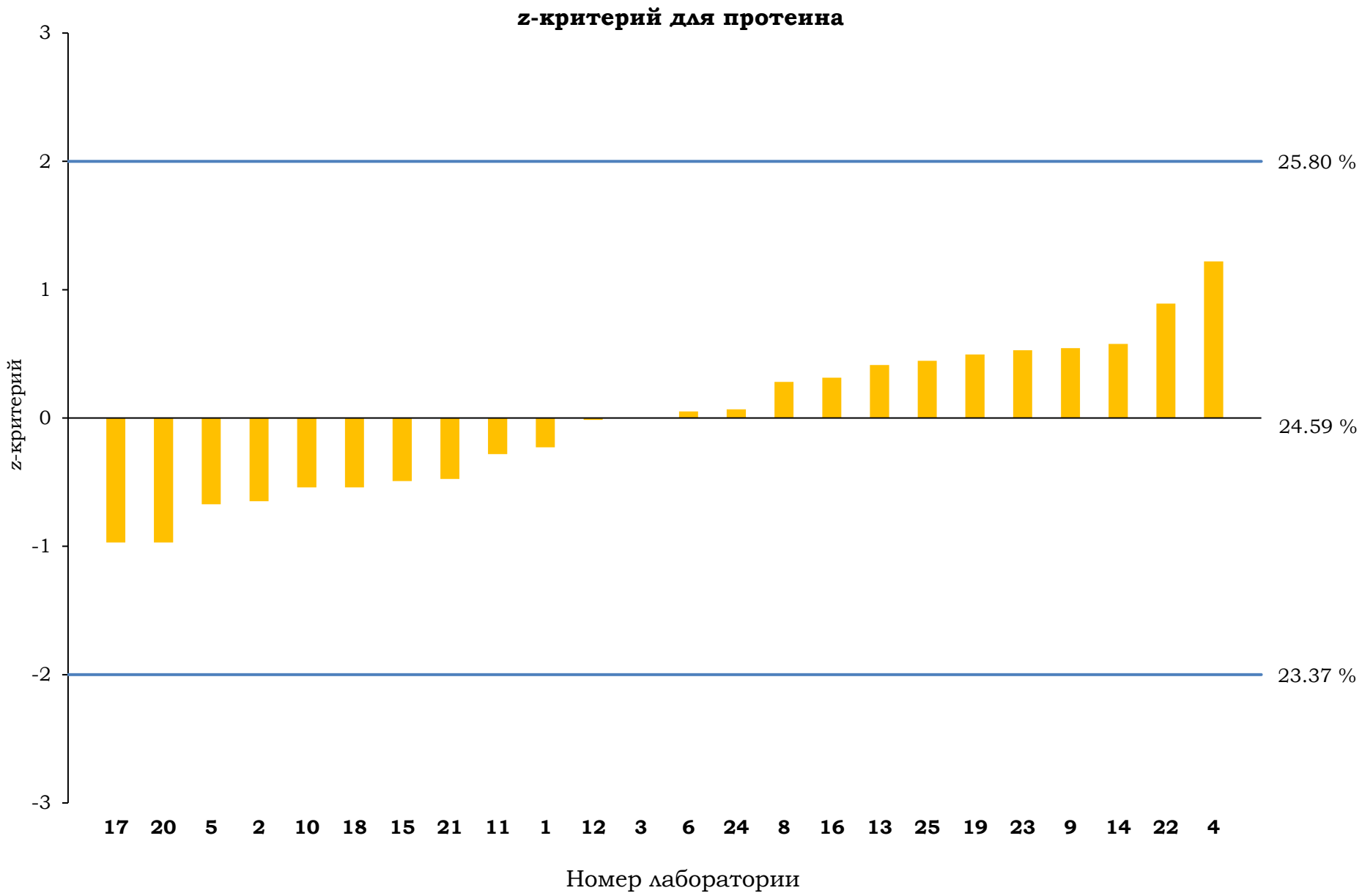


График 12.3.6 График z-критерия для массовой доли сырого протеина в пробе К012017 по Горвицу



12.4. Анализ результатов измерений массовой доли сырой золы в образце К012017

Таблица 12.4.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля сырой золы, г/100г (%)
Приписанное значение	*6.46*
SD_G	*0.29*
SD_H	*0.20*

Таблица 12.4.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
1	6.38	-0.08	-0.29	-0.43	-1.30
2	6.72	0.26	0.90	1.33	4.01
3	6.71	0.25	0.86	1.26	3.81
4	6.72	0.26	0.89	1.31	3.97
5	6.47	0.01	0.02	0.03	0.10
6	6.24	-0.22	-0.78	-1.15	-3.46
8	5.73	-0.73	-2.56	-3.76	-11.35
9	6.84	0.38	1.31	1.93	5.82
11	6.43	-0.04	-0.12	-0.18	-0.54
12	6.34	-0.12	-0.43	-0.63	-1.91
13	6.64	0.18	0.61	0.90	2.73
14	6.34	-0.12	-0.43	-0.63	-1.91
15	6.52	0.06	0.20	0.29	0.87
16	6.67	0.21	0.72	1.06	3.19
17	5.90	-0.56	-1.96	-2.89	-8.72
18	6.54	0.08	0.27	0.39	1.18
19	6.70	0.24	0.82	1.21	3.66
20	6.30	-0.16	-0.57	-0.84	-2.53
21	6.10	-0.36	-1.27	-1.86	-5.63
22	6.84	0.38	1.31	1.93	5.82
23	6.51	0.05	0.16	0.24	0.72
24	6.56	0.10	0.34	0.49	1.49

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 22 считаются при 1% уровне значимости 3.060, а при 5% - 2.758. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина *z*-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении *z*-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу выбросов обнаружно не было, по Горвицу – один выброс и один квазивыброс.

Таблица 12.4.3 Результаты межлабораторных сличений К012017
Массовая доля сырой золы, г/ 100г (%)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	2.56
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	21
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	0
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	21/95,5%
	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	3.76
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	20
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	1
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	2
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	20/90,9%

12.4.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли сырой золы:

–ГОСТ 26226-95 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения сырой золы;

–GAFTA 11:0 Crude Ash;

–ГОСТ 32933-2014 (ISO 5984:2002) Корма, комбикорма. Метод определения содержания сырой золы;

–ДСТУ ISO 936:2008 М'ясо та м'ясні продукти. Метод визначення масової частки загальної золи.

График 12.4.5 График z-критерия для массовой доли сырой золы в пробе К012017 по Граббсу

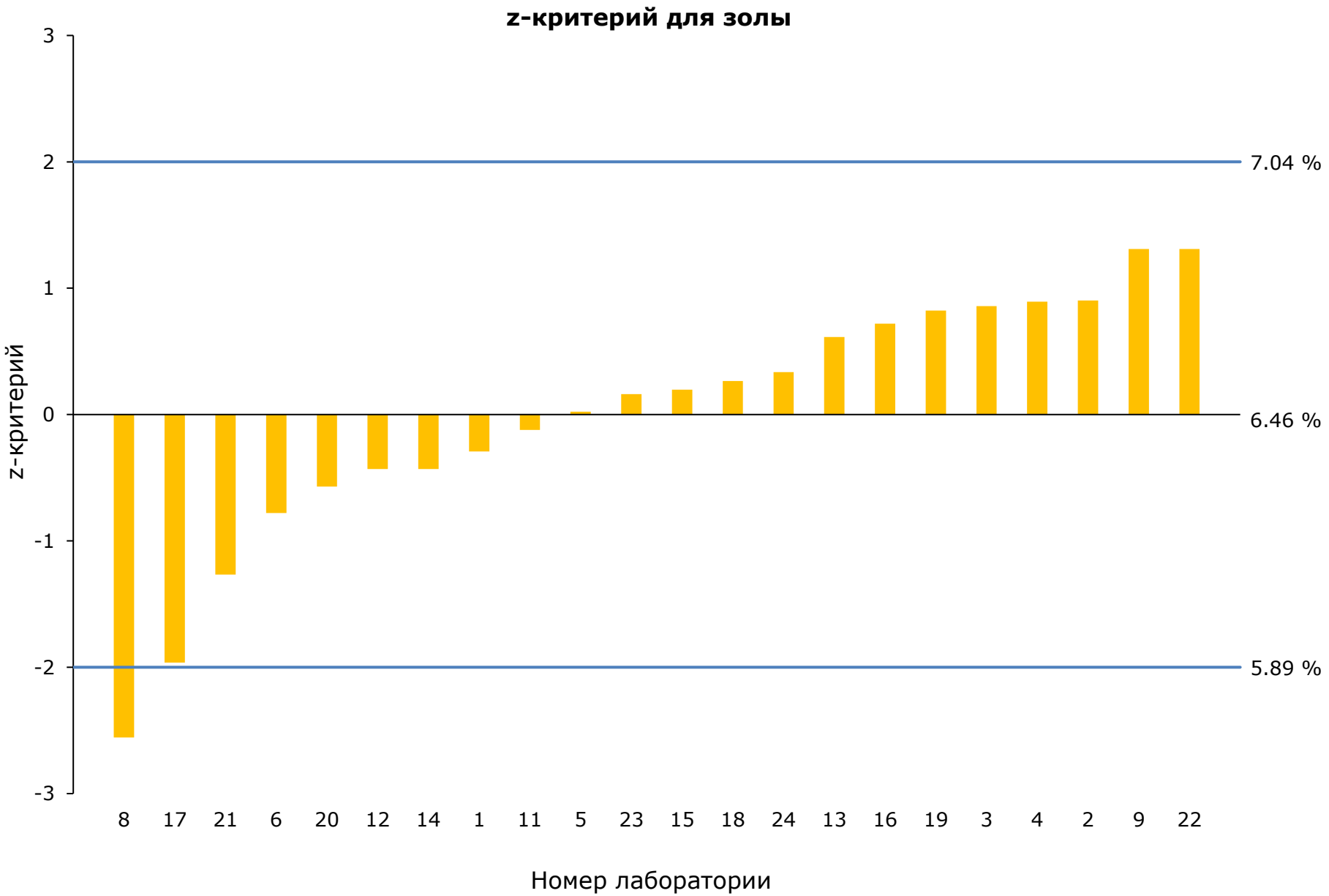
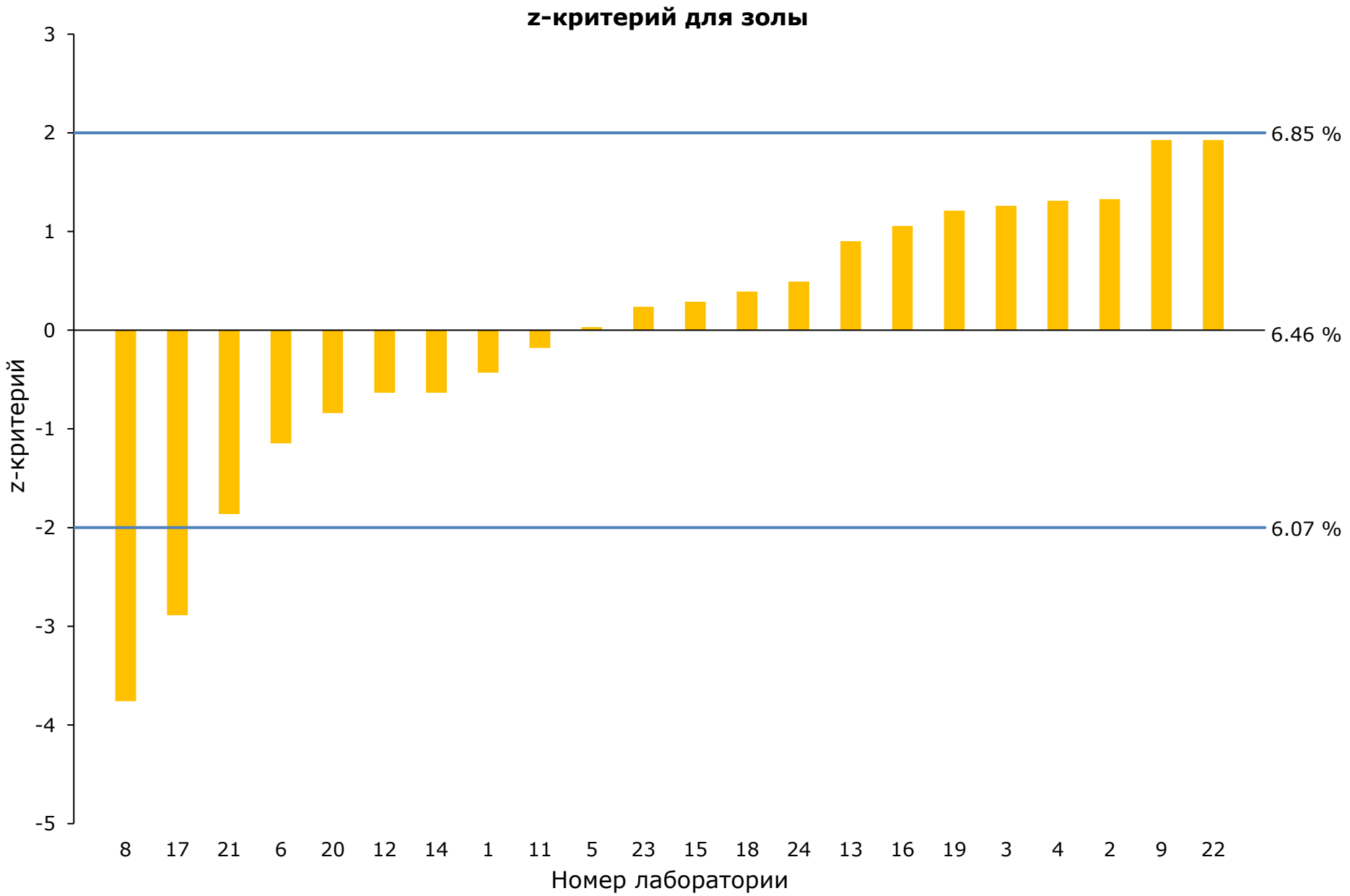


График 12.4.6 График z-критерия для массовой доли сырой золы в пробе К012017 по Горвицу



12.5. Анализ результатов измерений м.д. золы, нерастворимой в HCl в образце К012017

Таблица 12.5.1 Итоги параметров К012017

Параметр	М.д. золы, не растворимой в HCl на, г/100г (%)
Приписанное значение	*0.33*
SD_G	*0.05*
SD_H	*0.02*

Таблица 12.5.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
2	0.24	-0.09	-1.60	-5.56	-26.31
3	0.30	-0.03	-0.48	-1.67	-7.89
4	0.32	-0.01	-0.11	-0.37	-1.75
6	0.30	-0.03	-0.48	-1.67	-7.89
11	0.41	0.09	1.62	5.63	26.68
12	0.35	0.02	0.45	1.58	7.46
14	0.28	-0.05	-0.85	-2.96	-14.03
16	0.30	-0.03	-0.48	-1.67	-7.89
18	0.38	0.05	1.01	3.52	16.68
19	0.40	0.07	1.39	4.82	22.82
21	0.30	-0.03	-0.48	-1.67	-7.89
22	1.00	0.67	12.58	43.72	207.04

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 12 считаются при 1% уровне значимости 2.636, а при 5% - 2.412. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина *z*-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении *z*-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу выброс был обнаружен в лаборатории 22, по Горвицу – шесть выбросов.

Таблица 12.5.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля золы, нерастворимой в HCl, г/ 100г (%)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	12.58
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	11
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	0
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	11/91,7%
	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	43.72
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	6
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	5
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	6
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	6
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	6/50%

12.5.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли золы, нерастворимой в HCl:

–ГОСТ 13496.14-87 Комбикорма, комбикормовое сырье, корма. Метод определения золы, не растворимой в соляной кислоте;

–GAFTA 12:0 Determination of ash which is insoluble in hydrochloric acid;

–ГОСТ Р 51418-99 (ИСО 5985-78) Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения массовой доли золы, нерастворимой в соляной кислоте (не действующий на территории РФ);

–ГОСТ 32045-2012 (ISO 5985:2002) Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания золы, не растворимой в соляной кислоте;

–ДСТУ ISO 5985:2004 Корми для тварин. Визначення вмісту сирої золи, нерозчинної в соляній кислоті.

График 12.5.5 График z-критерия для массовой доли золы, не растворимой в HCl в пробе К012017 по Граббсу

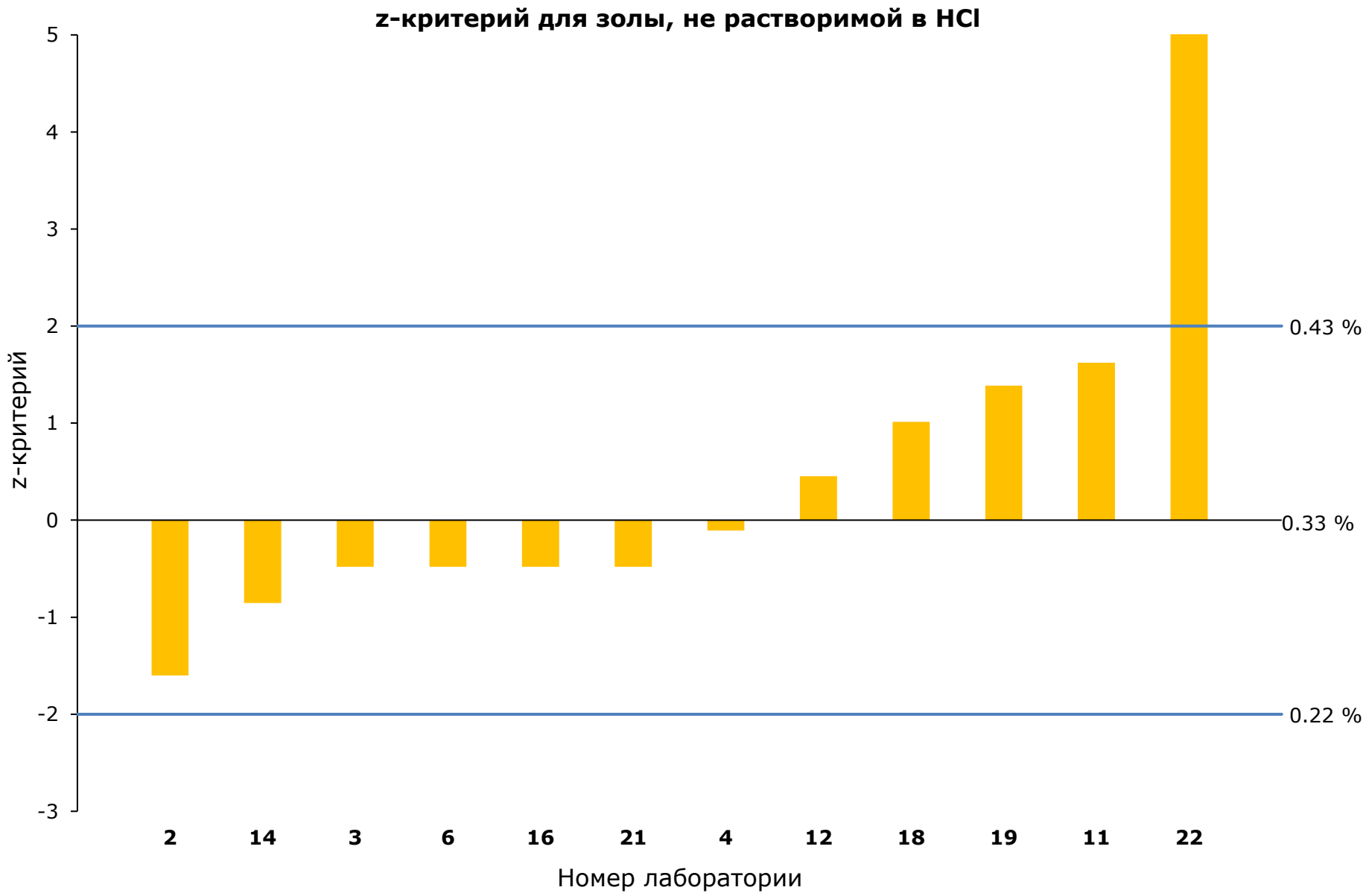
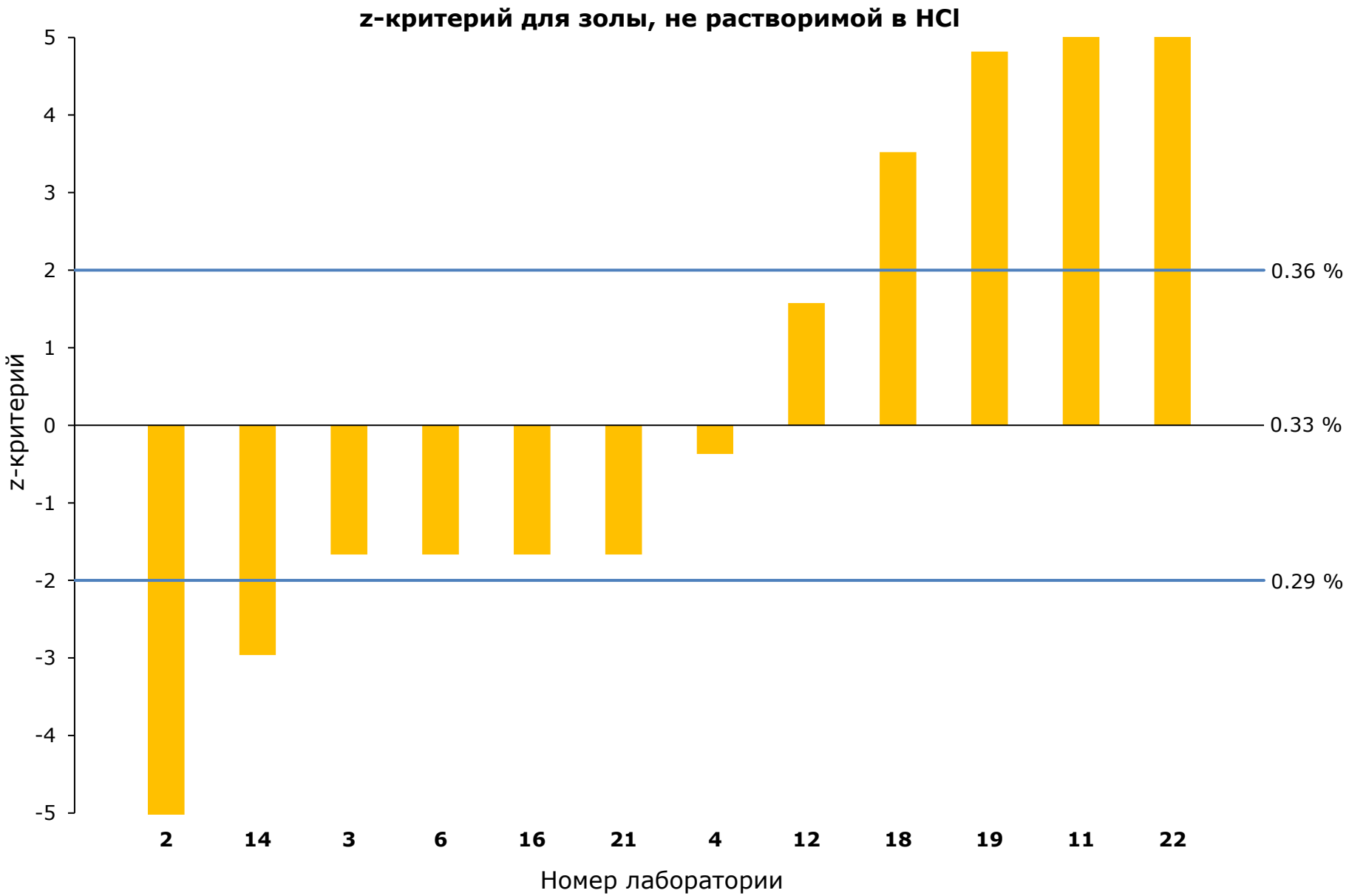


График 12.5.6 График z-критерия для массовой доли золы, не растворимой в HCl в пробе К012017 по Горвицу



12.6. Анализ результатов измерений массовой доли сырой клетчатки в образце К012017

Таблица 12.6.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля сырой клетчатки, г/100г (%)
Приписанное значение	*3.95*
SD_G	*0.45*
SD_H	*0.13*

Таблица 12.6.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
1	4.23	0.28	0.62	2.18	7.11
2	4.93	0.98	2.18	7.62	24.78
3	4.26	0.31	0.69	2.42	7.87
4	4.00	0.05	0.11	0.39	1.28
5	3.38	-0.57	-1.27	-4.43	-14.42
7	3.85	-0.10	-0.22	-0.77	-2.52
8	4.21	0.26	0.58	2.03	6.60
9	4.57	0.62	1.38	4.83	15.72
11	4.49	0.54	1.20	4.20	13.66
12	3.90	-0.05	-0.11	-0.38	-1.25
13	3.70	-0.25	-0.55	-1.94	-6.31
14	4.20	0.25	0.56	1.95	6.35
15	2.88	-1.07	-2.38	-8.32	-27.08
16	3.69	-0.26	-0.58	-2.02	-6.57
17	3.60	-0.35	-0.78	-2.72	-8.85
18	4.01	0.06	0.13	0.47	1.54
20	3.60	-0.35	-0.78	-2.72	-8.85
21	3.80	-0.15	-0.33	-1.16	-3.78
22	3.82	-0.13	-0.29	-1.01	-3.27
24	3.87	-0.08	-0.18	-0.62	-2.01
23	6.35	2.40	5.34	18.69	60.79

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 21 считаются при 1% уровне значимости 3.031, а при 5% - 2.733. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина z-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении z-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу выброс был обнаружен в лаборатории 23, по Горвицу – шесть выбросов.

Таблица 12.6.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля сырой клетчатки, г/ 100г (%)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	5.34
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	18
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	2
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	1
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	18/85,7%
	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	18.69
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	9
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	6
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	6
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	6
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	6
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	9/42,9%

12.6.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли сырой клетчатки:

–ГОСТ 31675-2012 Корма. Методы определения содержания сырой клетчатки с применением промежуточной фильтрации

–ГОСТ 13496.2-91 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения сырой клетчатки (не действует на территории РФ);

–GAFTA 10:0 Crude fibre for all feedingstuffs;

–ДСТУ ISO 6865:2004 Корми для тварин. Визначення вмісту сирої клітковини методом проміжного фільтрування

График 12.6.5 График z-критерия для массовой доли сырой клетчатки в пробе К012017 по Граббсу

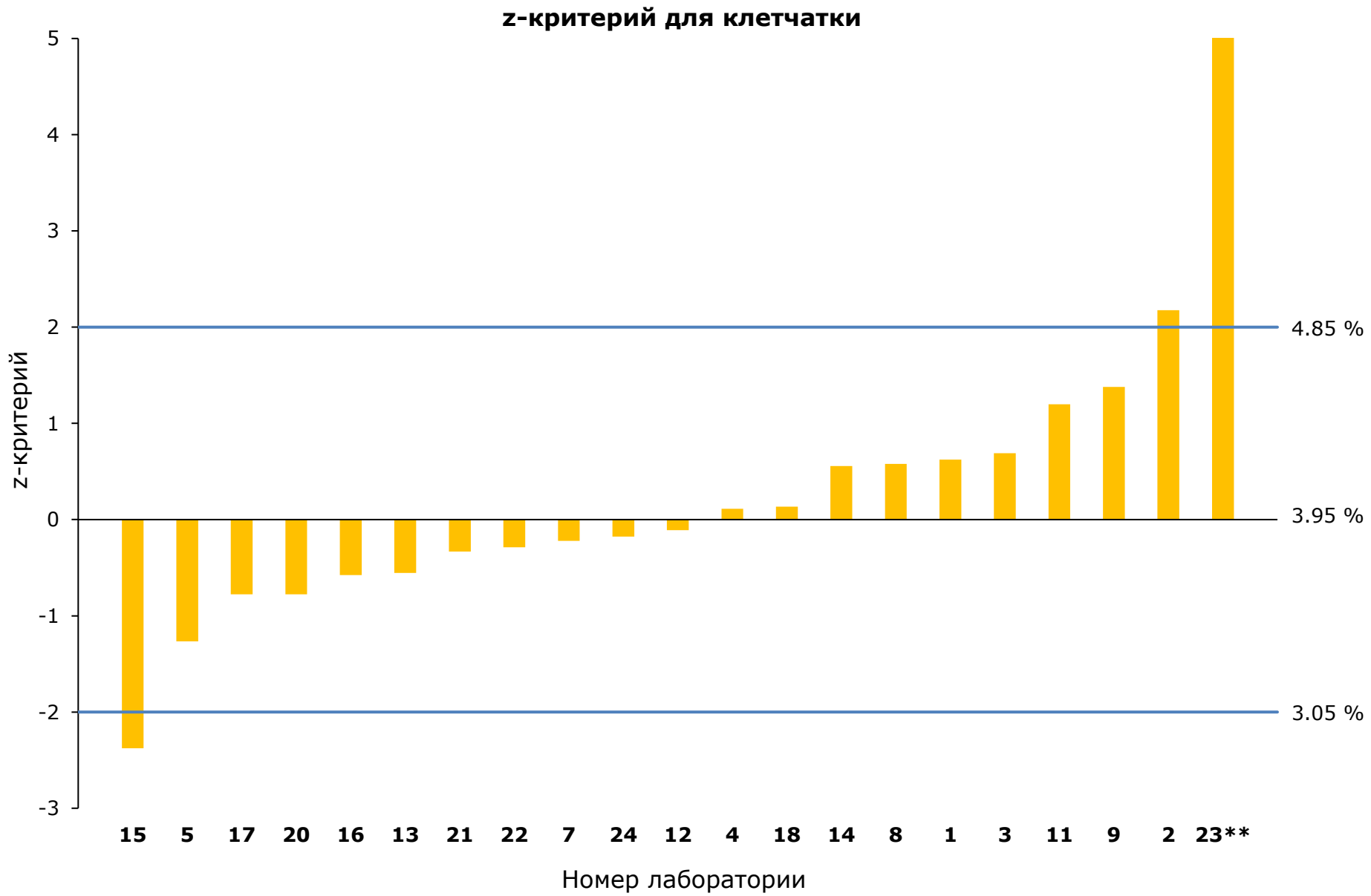
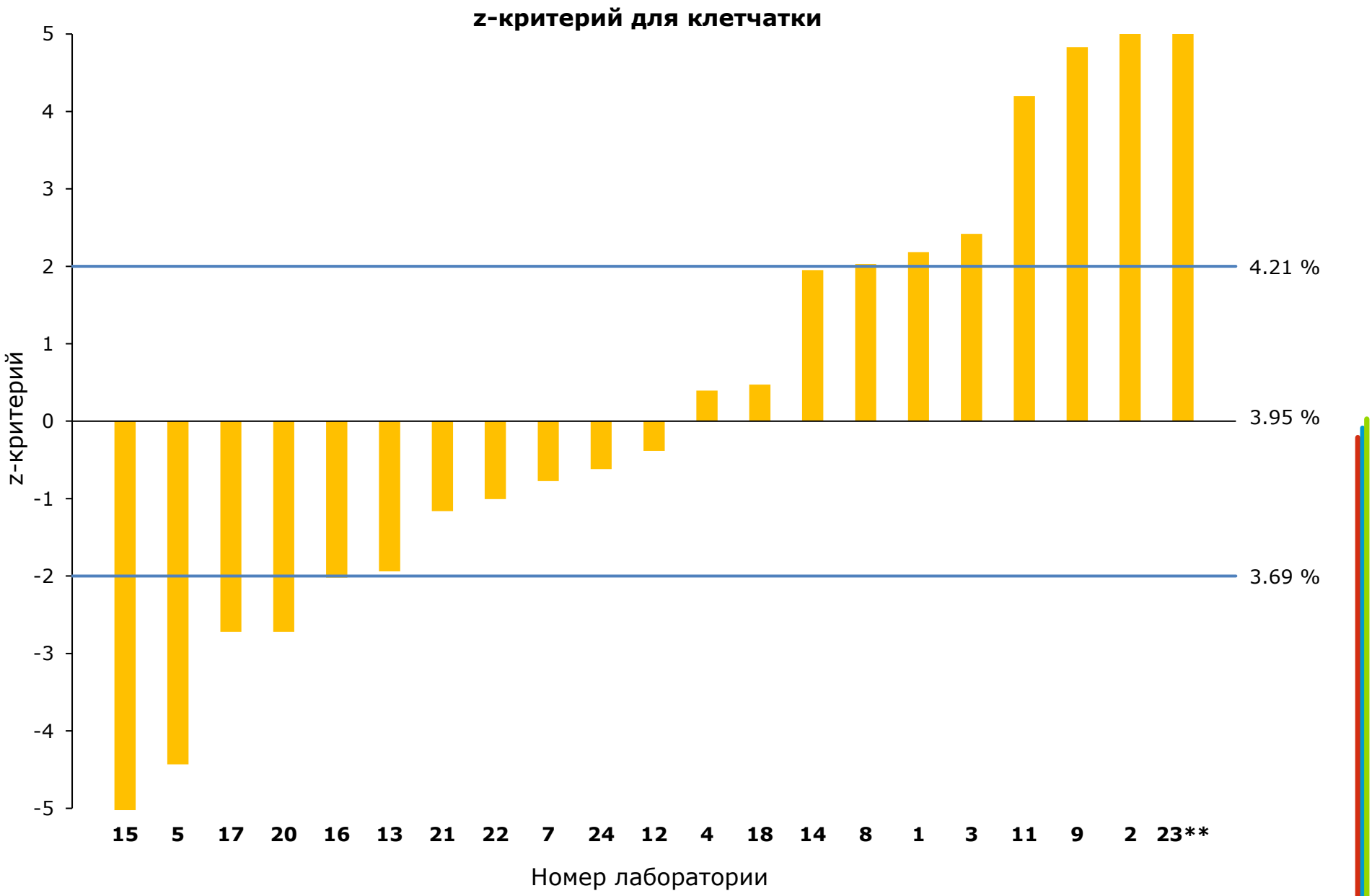


График 12.6.6 График z-критерия для массовой доли сырой клетчатки в пробе К012017 по Горвицу



12.7. Анализ результатов измерений массовой доли кальция в образце К012017

Таблица 12.7.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля кальция, г/100г (%)
Приписанное значение	*1.11*
SD_G	*0.13*
SD_H	*0.04*

Таблица 12.7.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
2	0.97	-0.14	-1.06	-3.22	-12.67
3	1.04	-0.07	-0.50	-1.53	-6.01
5	0.74	-0.37	-2.79	-8.48	-33.38
6	1.17	0.06	0.45	1.35	5.33
7	1.12	0.01	0.07	0.21	0.83
8	0.82	-0.29	-2.19	-6.65	-26.18
9	1.10	-0.01	-0.08	-0.25	-0.97
10	1.24	0.13	0.97	2.96	11.64
11	1.14	0.03	0.20	0.60	2.35
12	1.25	0.14	1.05	3.18	12.54
13	1.19	0.08	0.60	1.81	7.13
14	1.12	0.01	0.07	0.21	0.83
15	1.28	0.17	1.28	3.87	15.24
16	1.13	0.02	0.15	0.44	1.73
17	1.07	-0.04	-0.31	-0.93	-3.67
18	1.18	0.07	0.52	1.58	6.23
20	1.12	0.01	0.07	0.21	0.83
21	1.08	-0.03	-0.23	-0.70	-2.77
22	1.14	0.03	0.22	0.67	2.63
23	1.24	0.12	0.94	2.84	11.19
24	1.19	0.08	0.60	1.81	7.13

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 21 считаются при 1% уровне значимости 3.031, а при 5% - 2.733. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина *z*-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении *z*-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу квазивыброс был обнаружен в лаборатории 5, по Горвицу – два квазивыброса и пять выбросов.

Таблица 12.7.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля кальция, г/100г (%)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	2.79
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	19
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	2
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	19/90,5%
	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	8.48
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	14
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	2
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	5
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	5
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	7
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	14/66,7%

12.7.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли кальция:

–ГОСТ 26570-95 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения кальция;

–ГОСТ 32904-2014 (ISO 6490-1:1985) Корма, комбикорма. Определение содержания кальция титриметрическим методом;

–ПВ02/01-13.

График 12.7.5 График z-критерия для массовой доли кальция в пробе К012017 по Граббсу

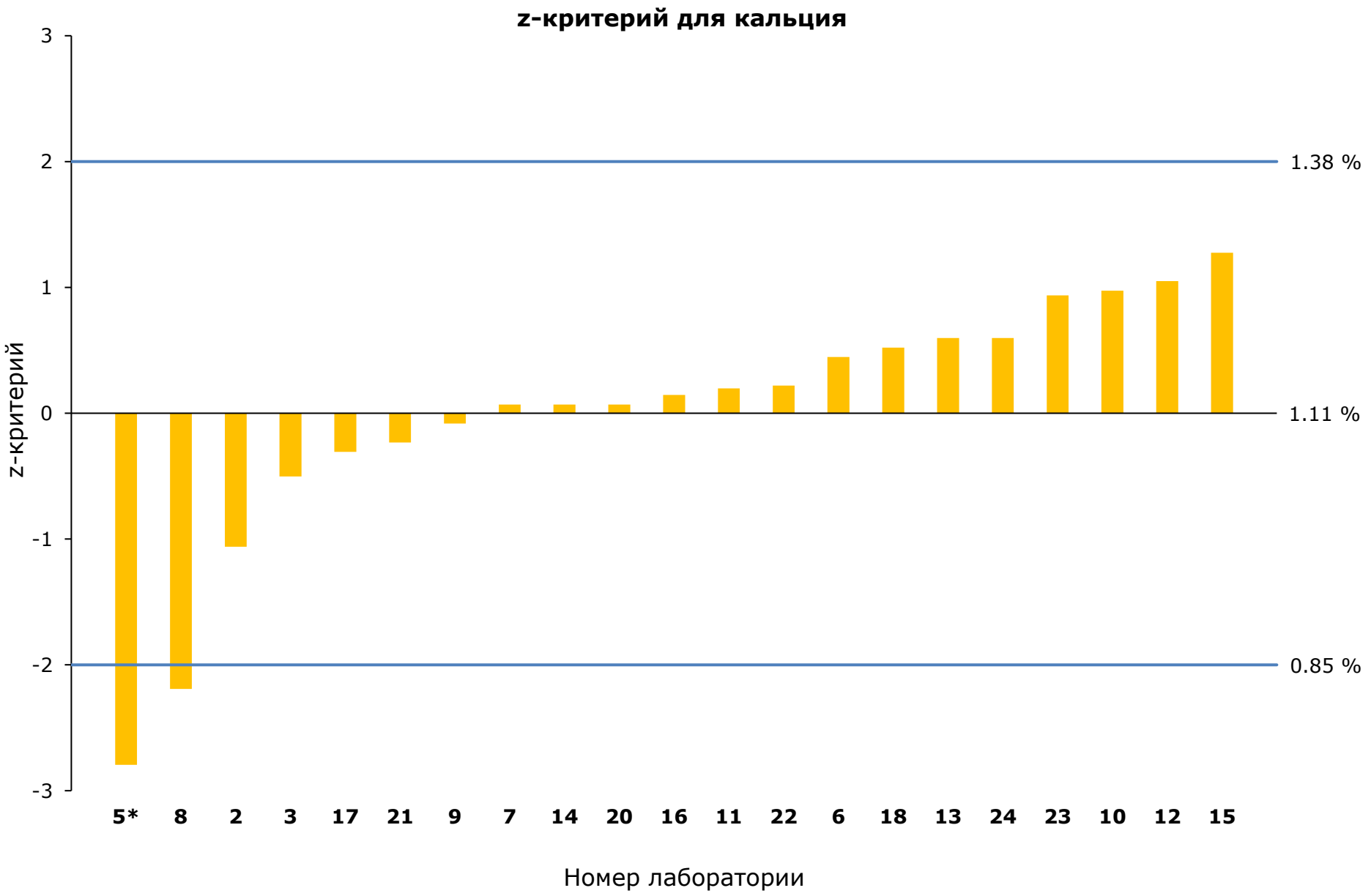
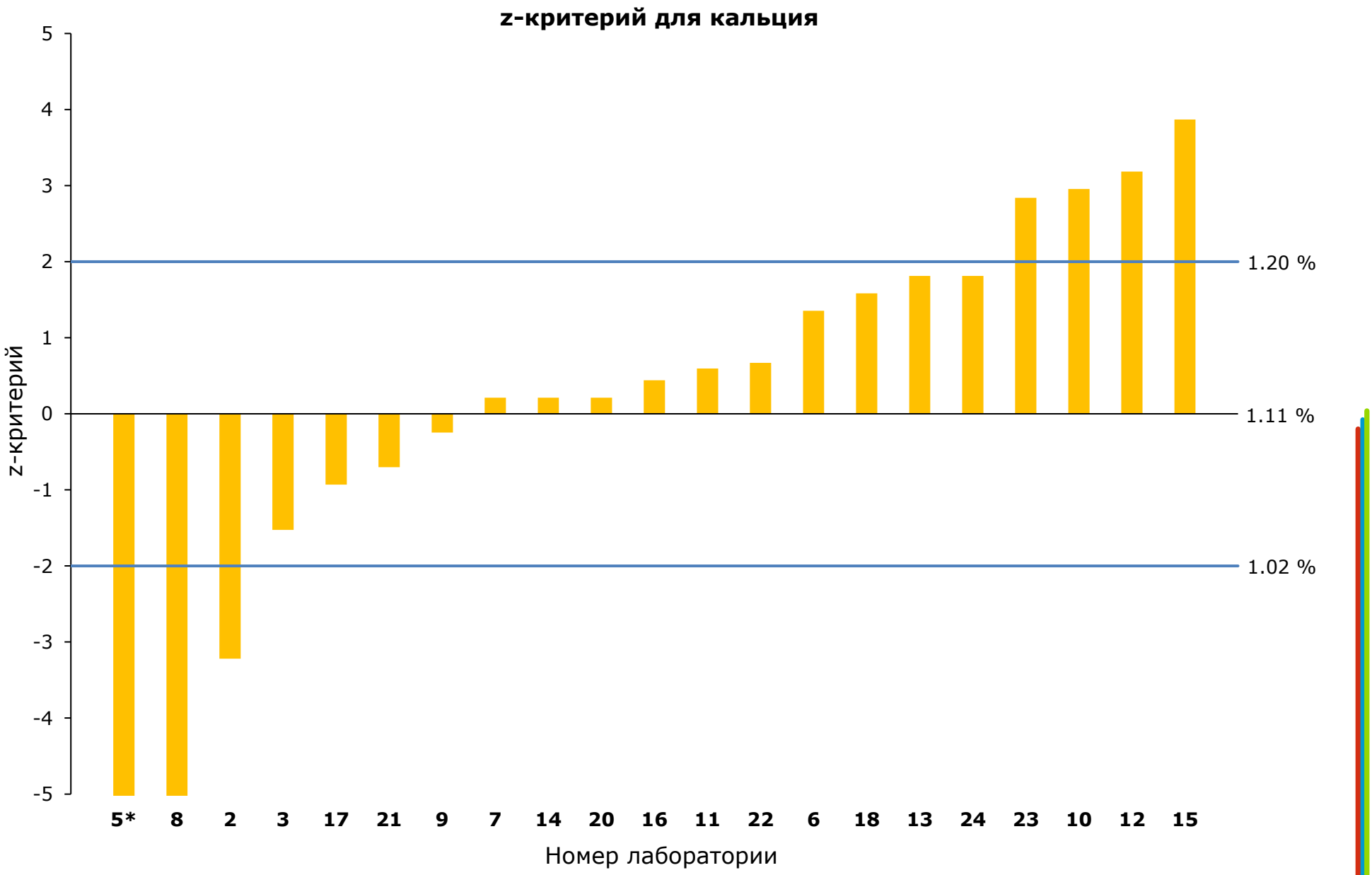


График 12.7.6 График z-критерия для массовой доли кальция в пробе К012017 по Горвицу



12.8. Анализ результатов измерений массовой доли фосфора в образце К012017

Таблица 12.8.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля фосфора, г/100г (%)
Приписанное значение	*0.75*
SD_G	*0.07*
SD_H	*0.03*

Таблица 12.8.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
2	0.81	0.06	0.82	1.87	7.82
3	0.68	-0.07	-1.00	-2.28	-9.53
5	0.83	0.08	1.05	2.38	9.94
6	0.74	-0.01	-0.21	-0.47	-1.98
7	0.76	0.01	0.07	0.16	0.67
8	0.64	-0.11	-1.60	-3.65	-15.23
9	0.71	-0.04	-0.63	-1.43	-5.95
10	0.60	-0.15	-2.16	-4.92	-20.52
11	0.76	0.01	0.13	0.29	1.20
13	0.71	-0.04	-0.63	-1.43	-5.95
15	0.68	-0.07	-1.05	-2.38	-9.93
16	0.80	0.05	0.63	1.43	5.97
17	0.80	0.05	0.63	1.43	5.97
18	0.78	0.03	0.35	0.80	3.32
20	0.73	-0.02	-0.35	-0.79	-3.30
21	0.83	0.08	1.05	2.38	9.94
22	0.81	0.06	0.77	1.75	7.29
23	0.88	0.13	1.79	4.06	16.96
24	0.78	0.03	0.35	0.80	3.32

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 19 считаются при 1% уровне значимости 2.968, а при 5% - 2.681. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина *z*-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении *z*-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу выбросы обнаружены не были, по Горвицу – три выброса.

Таблица 12.8.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля фосфора, г/100г (%)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	2.16
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	18
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	0
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	18/94,7%
	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	4.92
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	12
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	4
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	3
8	Выброс на основе теста Граббса , 1%	3
9	Выброс на основе теста Граббса , 5%	3
10	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	12/63,2%

12.8.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли фосфора:

–ГОСТ 26657-97 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания фосфора;

–ПВ02/02-13;

–ДСТУ ISO 6491:2004 Корми для тварин. Визначення вмісту фосфору. Спектрометричний метод.

График 12.8.5 График z-критерия для массовой доли фосфора в пробе К012017 по Граббсу

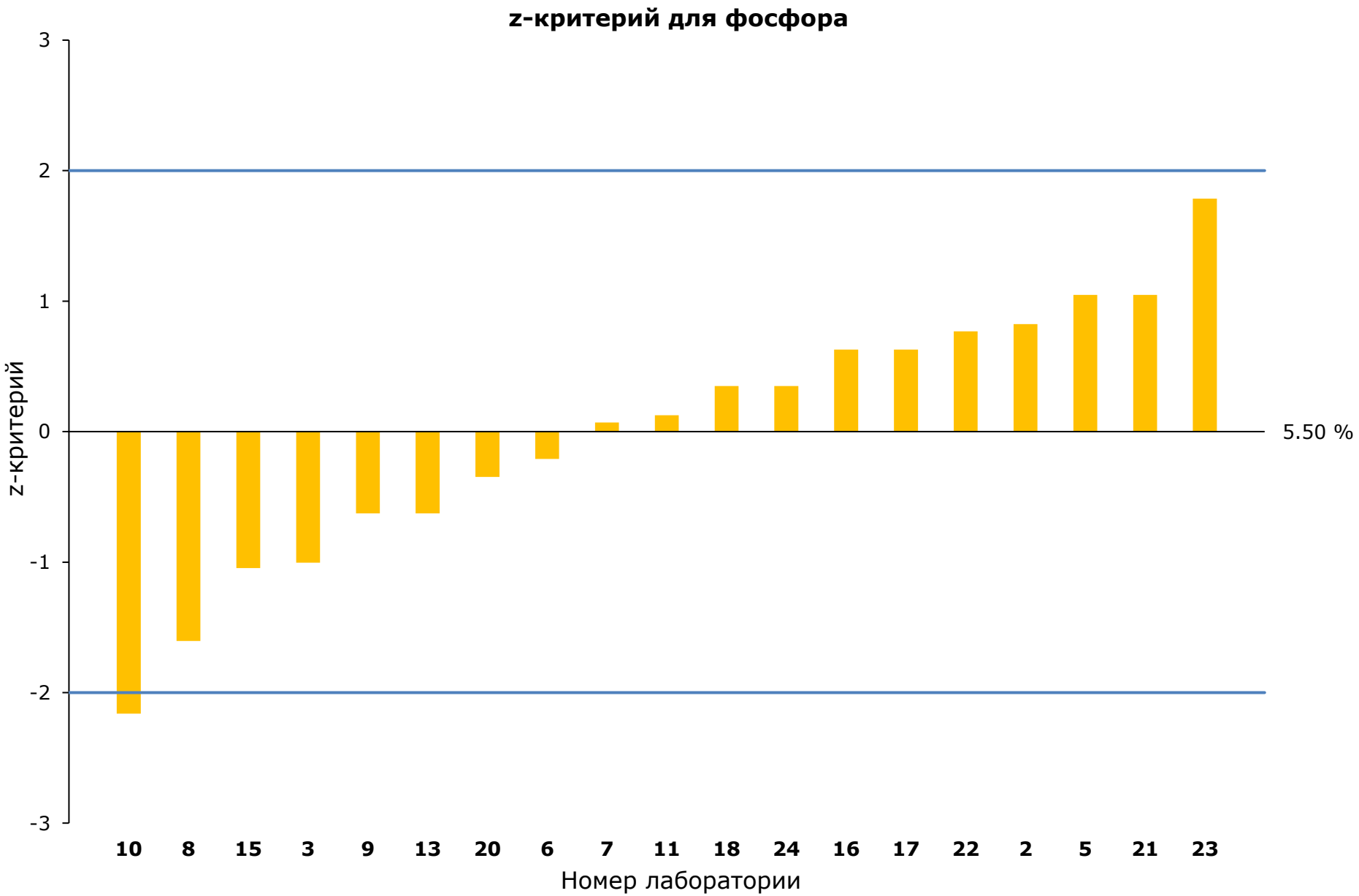
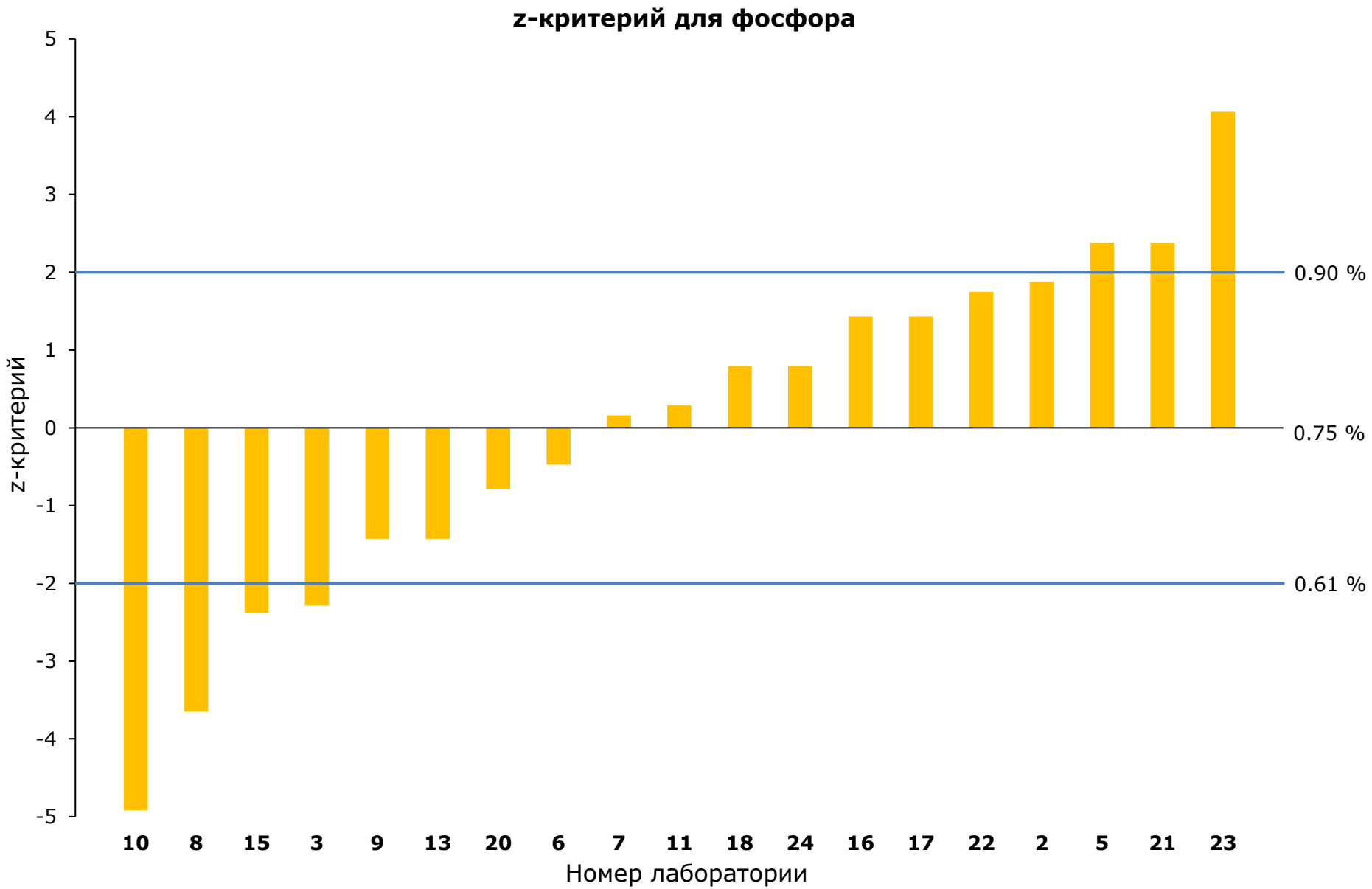


График 12.8.6 График z-критерия для массовой доли фосфора в пробе К012017 по Горвицу



12.9. Анализ результатов измерений массовой доли магния в образце К012017

Таблица 12.9.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля магния, мг/кг (ppm)
Приписанное значение	*2219.03*
SD_G	*130.83*
SD_H	*55.67*

Таблица 12.9.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
11	2096.10	-122.92	-0.94	-2.21	-5.54
16	2220.00	0.97	0.01	0.02	0.04
20	2400.00	180.97	1.38	3.25	8.16
21	2160.00	-59.03	-0.45	-1.06	-2.66

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 4 считаются при 1% уровне значимости 1.496, а при 5% - 1.481. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина *z*-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении *z*-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу выбросы обнаружены не были, по Горвицу – два выброса.

Таблица 12.9.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля магния, мг/кг (ppm)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	1.38
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	4
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	0
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	4/100%

	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	3.25
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	2
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
8	Выброс на основе теста Граббса , 1%	2
9	Выброс на основе теста Граббса , 5%	2
10	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	2/50%

12.9.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли магния:

–ПВ02/01-13;

–ГОСТ 32343-2013 (ISO 6869:2000) Корма, комбикорма. Определение содержания кальция, меди, железа, магния, марганца, калия, натрия и цинка методом атомно-абсорбционной спектрометрии;

–ГОСТ Р 56374-2015 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение массовой доли катионов аммония, калия, натрия, магния и кальция методом капиллярного электрофореза.

График 12.9.5 График z-критерия для массовой доли магния в пробе К012017 по Граббсу

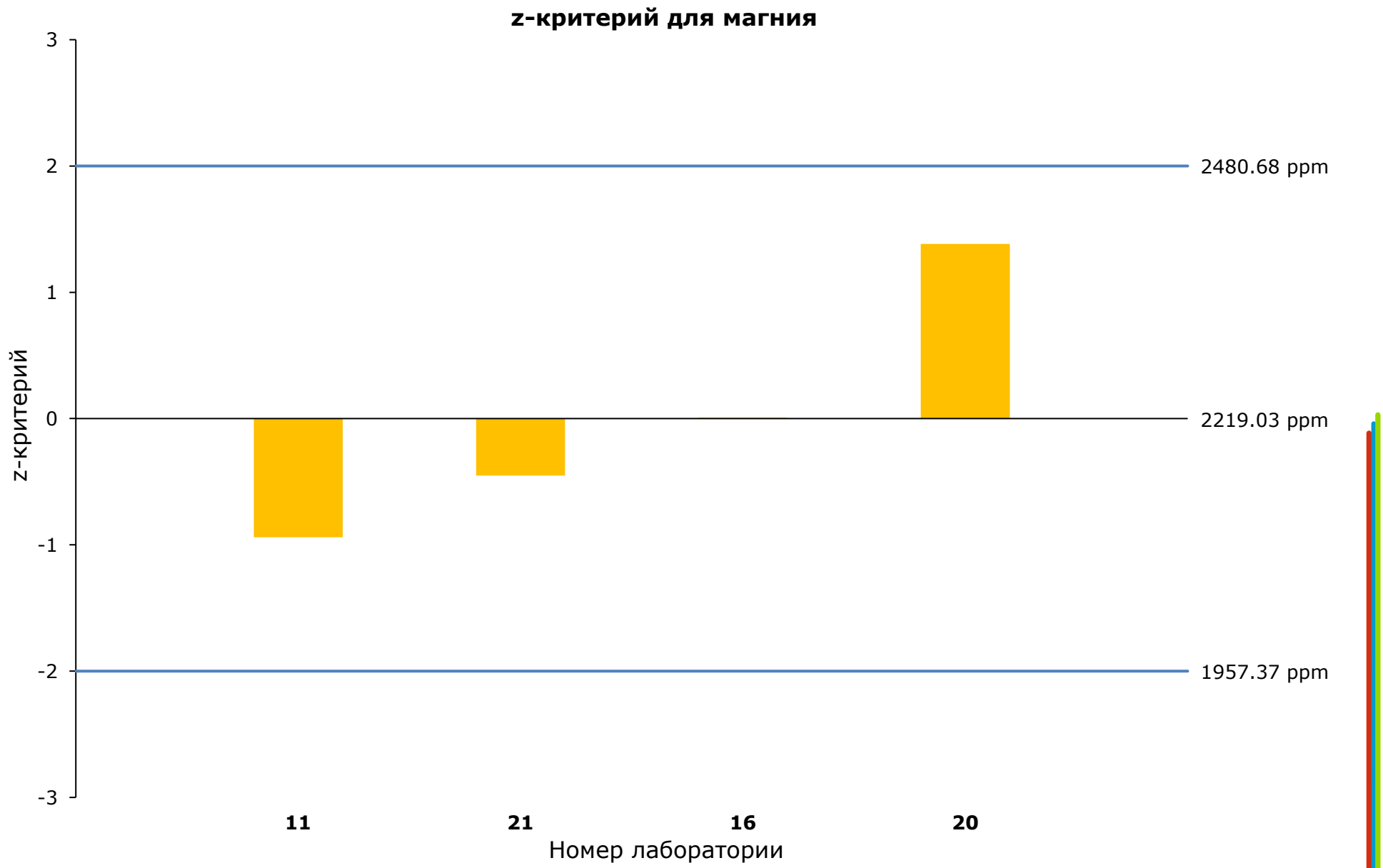
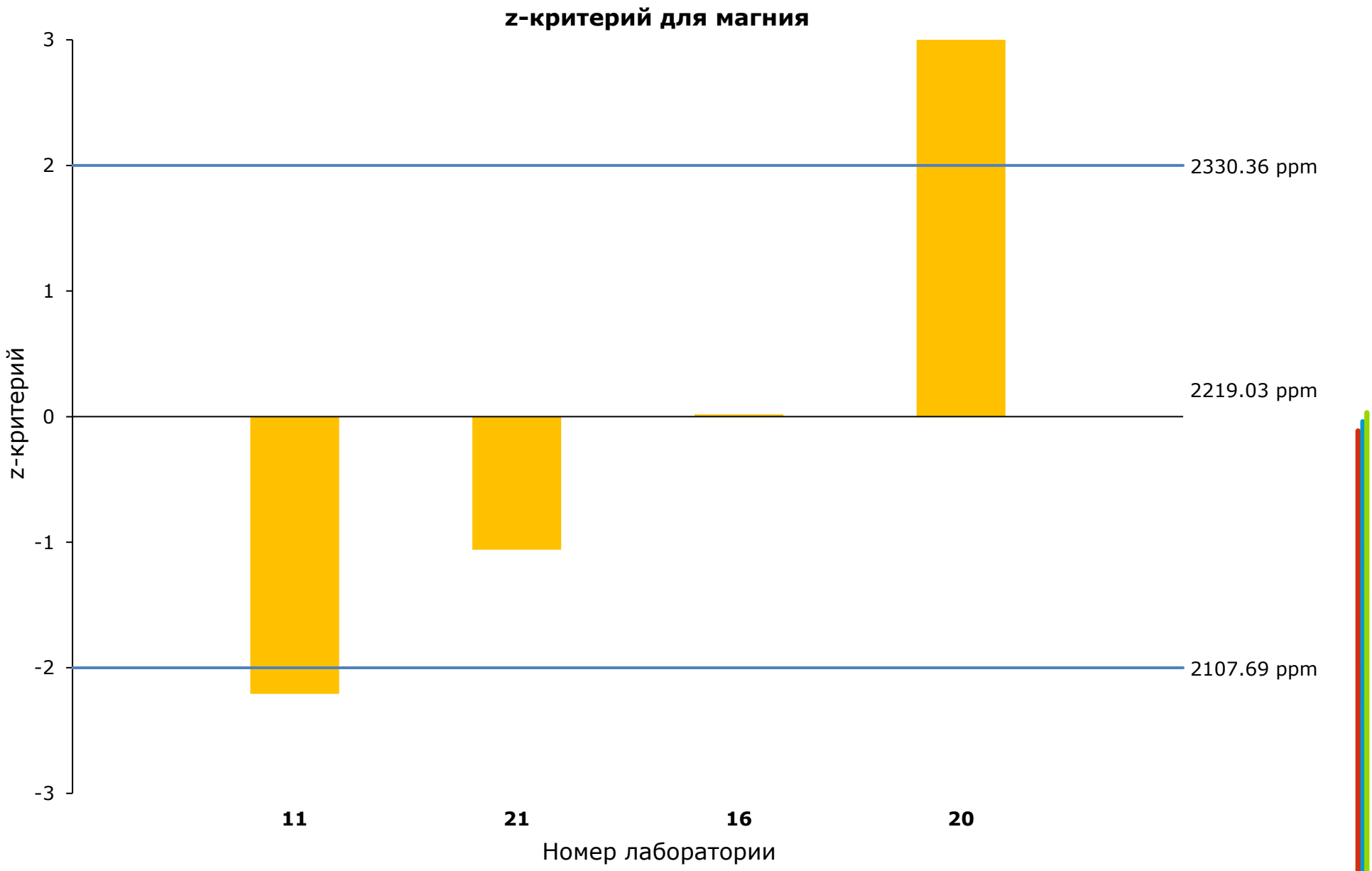


График 12.9.6 График z-критерия для массовой доли магния в пробе К012017 по Горвицу



12.10. Анализ результатов измерений массовой доли меди в образце К012017

Таблица 12.10.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля меди, мг/кг (ppm)
Приписанное значение	*34.19*
SD_G	*7.87*
SD_H	*1.61*

Таблица 12.10.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
1	38.00	3.81	0.48	2.37	11.14
11	34.72	0.53	0.07	0.33	1.56
15	42.00	7.81	0.99	4.86	22.84
16	31.74	-2.45	-0.31	-1.53	-7.17
19	17.13	-17.06	-2.17	-10.61	-49.90
20	31.60	-2.59	-0.33	-1.61	-7.58
21	40.70	6.51	0.83	4.05	19.03
22	37.64	3.45	0.44	2.15	10.09

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 8 считаются при 1% уровне значимости 2.274, а при 5% - 2.126. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина z-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении z-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу квазивыброс был обнаружен у лаборатории 19, по Горвицу – четыре выброса и один квазивыброс.

Таблица 12.10.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля меди, мг/кг (ppm)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	2.17
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	7
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	7/87,5%

	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	10.61
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	3
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	2
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	3
8	Выброс на основе теста Граббса , 1%	4
9	Выброс на основе теста Граббса , 5%	5
10	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	3/37,5%

12.10.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли меди:

–М04-70-2011;

–ГОСТ 26573.2-2014 Премиксы. Методы определения марганца, меди, железа, цинка, кобальта;

–ПВ02/01-13;

–ГОСТ 32343-2013 (ISO 6869:2000) Корма, комбикорма. Определение содержания кальция, меди, железа, магния, марганца, калия, натрия и цинка методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

График 12.10.5 График z-критерия для массовой доли меди в пробе К012017 по Граббсу

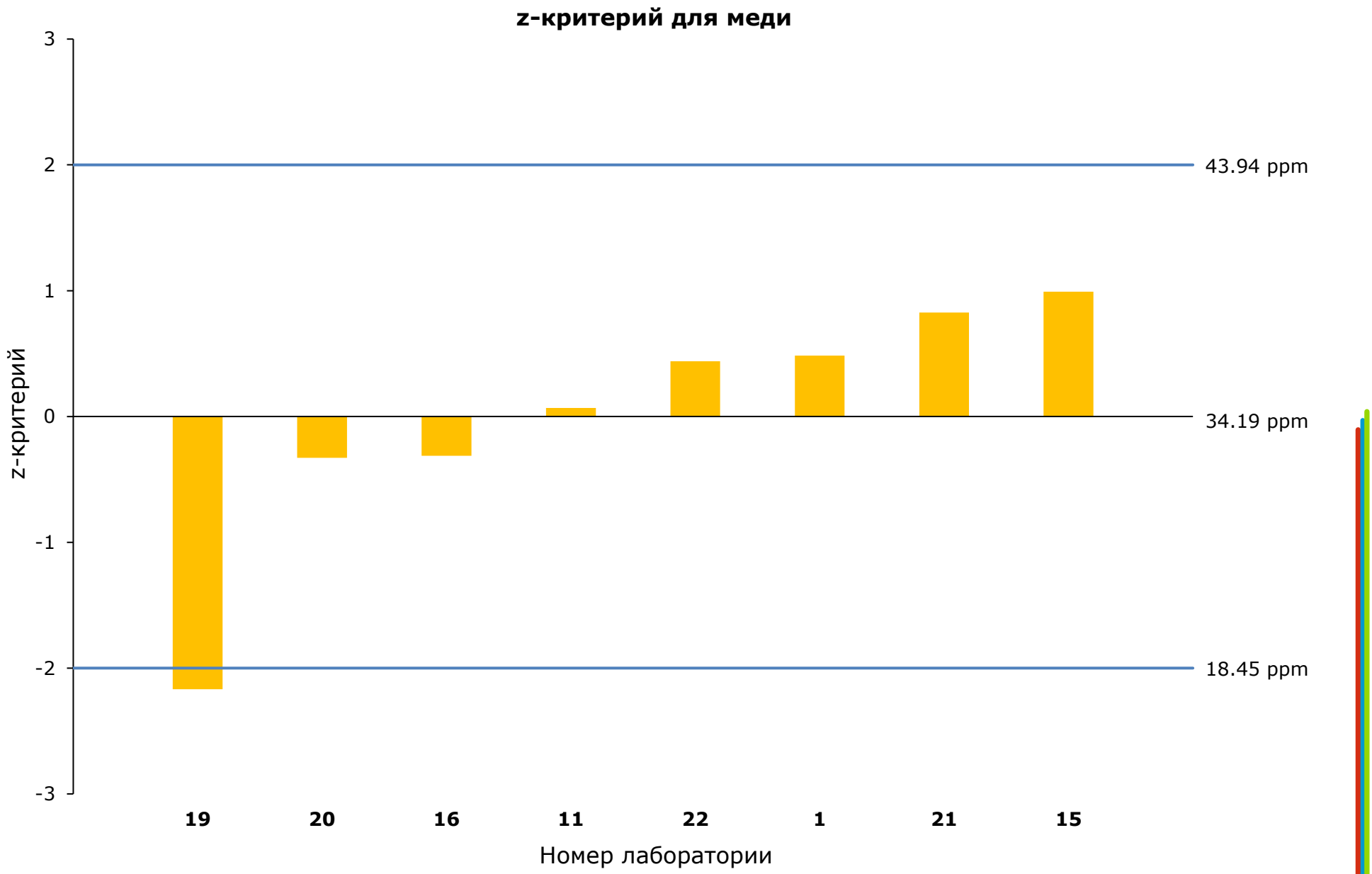
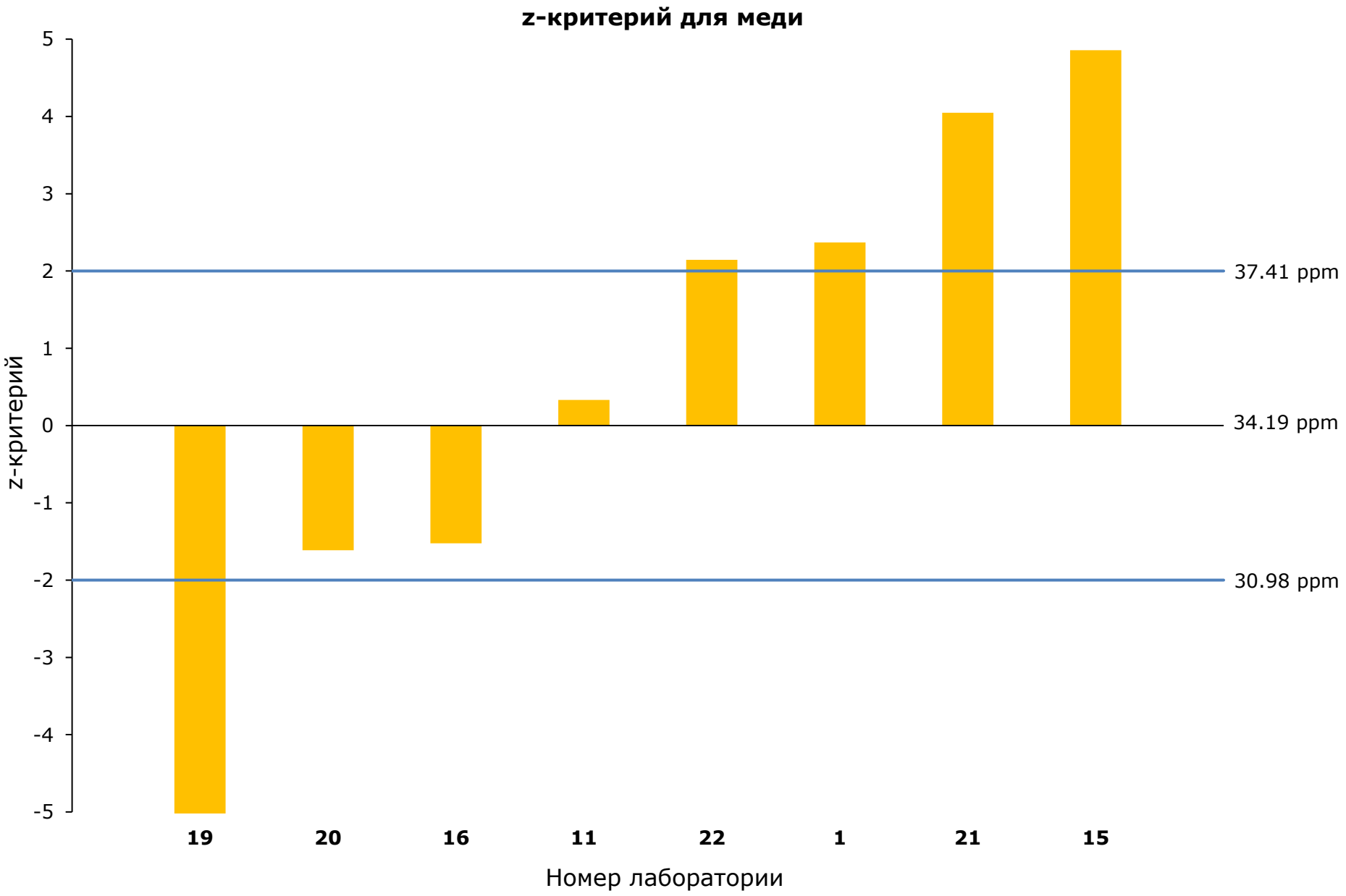


График 12.10.6 График z-критерия для массовой доли меди в пробе К012017 по Горвицу



12.11. Анализ результатов измерений массовой доли цинка в образце К012017

Таблица 12.11.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля цинка, мг/кг (ppm)
Приписанное значение	*124.89*
SD_G	*8.42*
SD_H	*4.83*

Таблица 12.11.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
1	122.00	-2.89	-0.34	-0.60	-2.31
11	122.62	-2.27	-0.27	-0.47	-1.82
15	137.00	12.11	1.44	2.51	9.70
16	116.10	-8.79	-1.04	-1.82	-7.04
20	133.40	8.51	1.01	1.76	6.82
21	118.20	-6.69	-0.79	-1.38	-5.35
22	206.82	81.93	9.73	16.96	65.61

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 7 считаются при 1% уровне значимости 2.139, а при 5% - 2.020. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина *z*-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении *z*-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу выброс был обнаружен у лаборатории 22, по Горвицу – два выброса.

Таблица 12.11.4 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля цинка, мг/кг (ppm)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	9.73
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	6
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	1
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	6/85,7%

	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	16.96
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	5
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
8	Выброс на основе теста Граббса , 1%	2
9	Выброс на основе теста Граббса , 5%	2
10	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	5/71,4%

12.11.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли цинка:

–М04-70-2011;

–ГОСТ 26573.2-2014 Премиксы. Методы определения марганца, меди, железа, цинка, кобальта;

–ПВ02/01-13;

–ГОСТ 32343-2013 (ISO 6869:2000) Корма, комбикорма. Определение содержания кальция, меди, железа, магния, марганца, калия, натрия и цинка методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

График 12.11.5 График z-критерия для массовой доли цинка в пробе К012017 по Граббсу

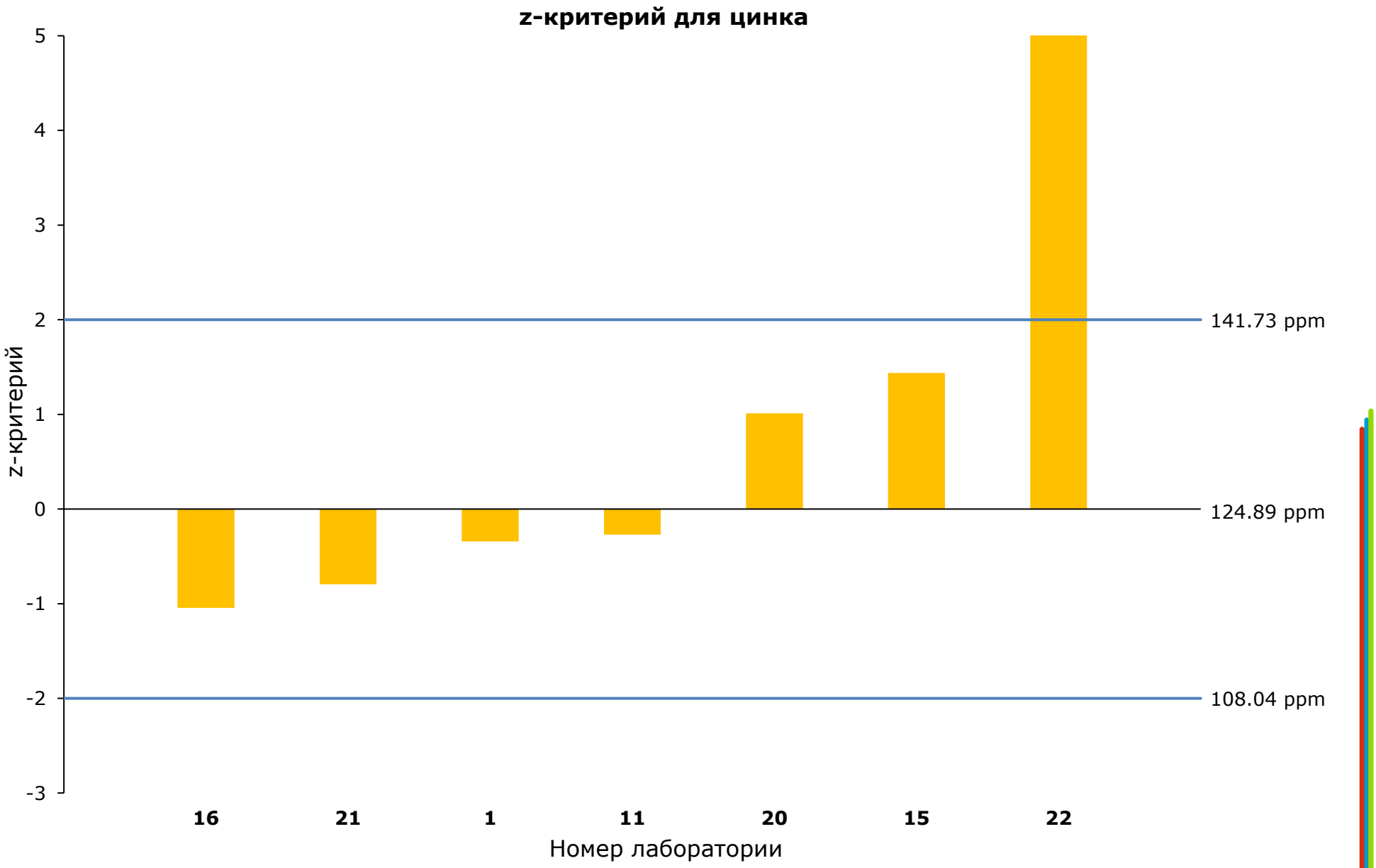


График 12.11.6 График z-критерия для массовой доли цинка в пробе К012017 по Горвицу

12.12. Анализ результатов измерений массовой доли железа в образце К012017

Таблица 12.12.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля железа, мг/кг (ppm)
Приписанное значение	*240.01*
SD_G	*50.52*
SD_H	*8.42*

Таблица 12.12.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
11	261.65	21.64	0.43	2.57	9.02
15	168.50	-71.51	-1.42	-8.50	-29.79
16	306.20	66.19	1.31	7.87	27.58
20	239.30	-0.71	-0.01	-0.08	-0.30
21	224.40	-15.61	-0.31	-1.86	-6.50

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 5 считаются при 1% уровне значимости 1.764, а при 5% - 1.715. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина z-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении z-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу выбросов не было обнаружено, по Горвицу – четыре выброса.

Таблица 12.12.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля железа, мг/кг (ppm)

№ п/п	**Показатель**	**Значение**
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	1.42
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	5
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	4
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	4
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	5/100%

	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	8.50
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	2
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	2
8	Выброс на основе теста Граббса , 1%	4
9	Выброс на основе теста Граббса , 5%	4
10	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	2/40%

12.1.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли железа:

–ГОСТ 26573.2-2014 Премиксы. Методы определения марганца, меди, железа, цинка, кобальта;

–ПВ02/01-13;

–ГОСТ 32343-2013 (ISO 6869:2000) Корма, комбикорма. Определение содержания кальция, меди, железа, магния, марганца, калия, натрия и цинка методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

График 12.12.5 График z-критерия для массовой доли железа в пробе К012017 по Граббсу

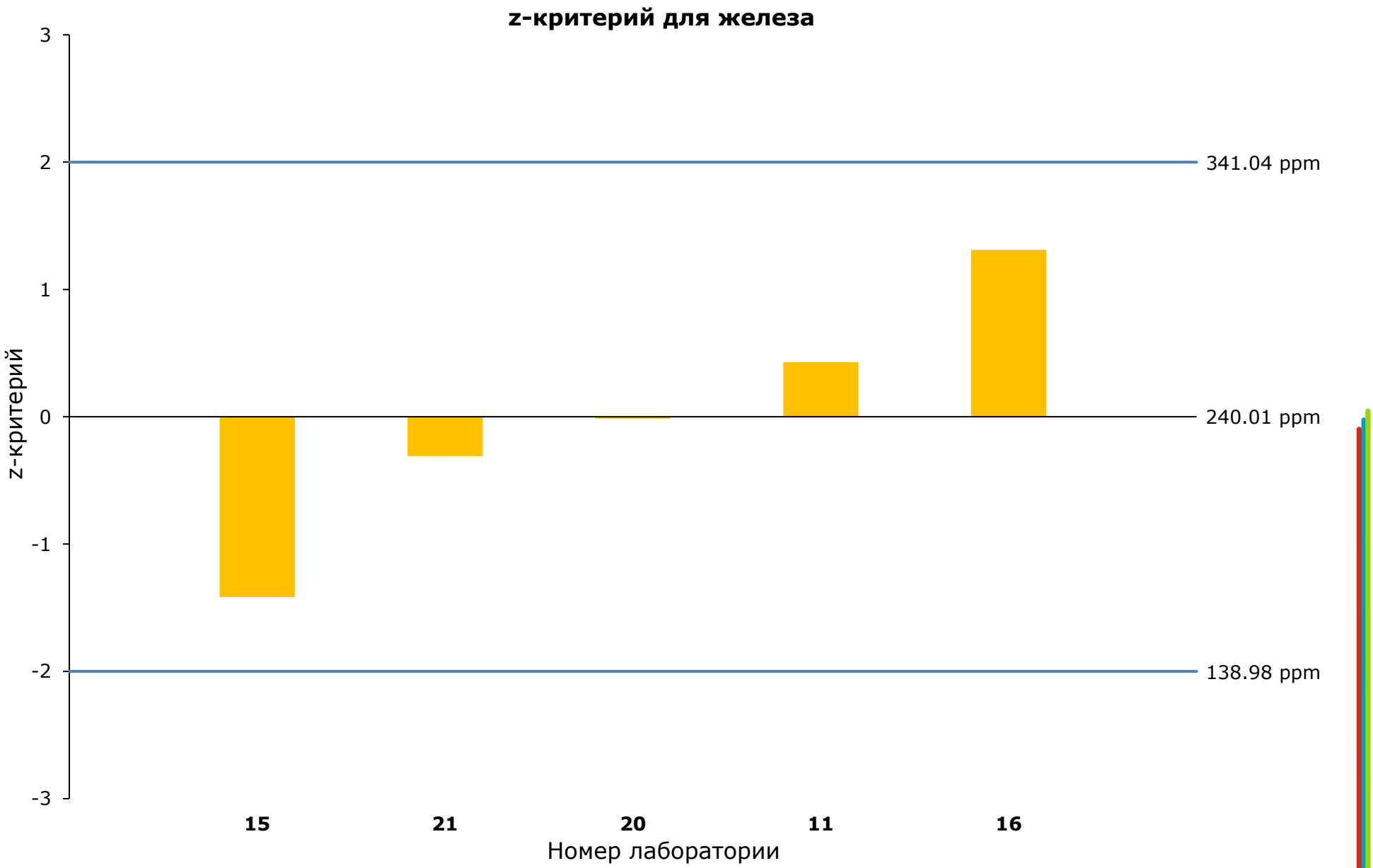
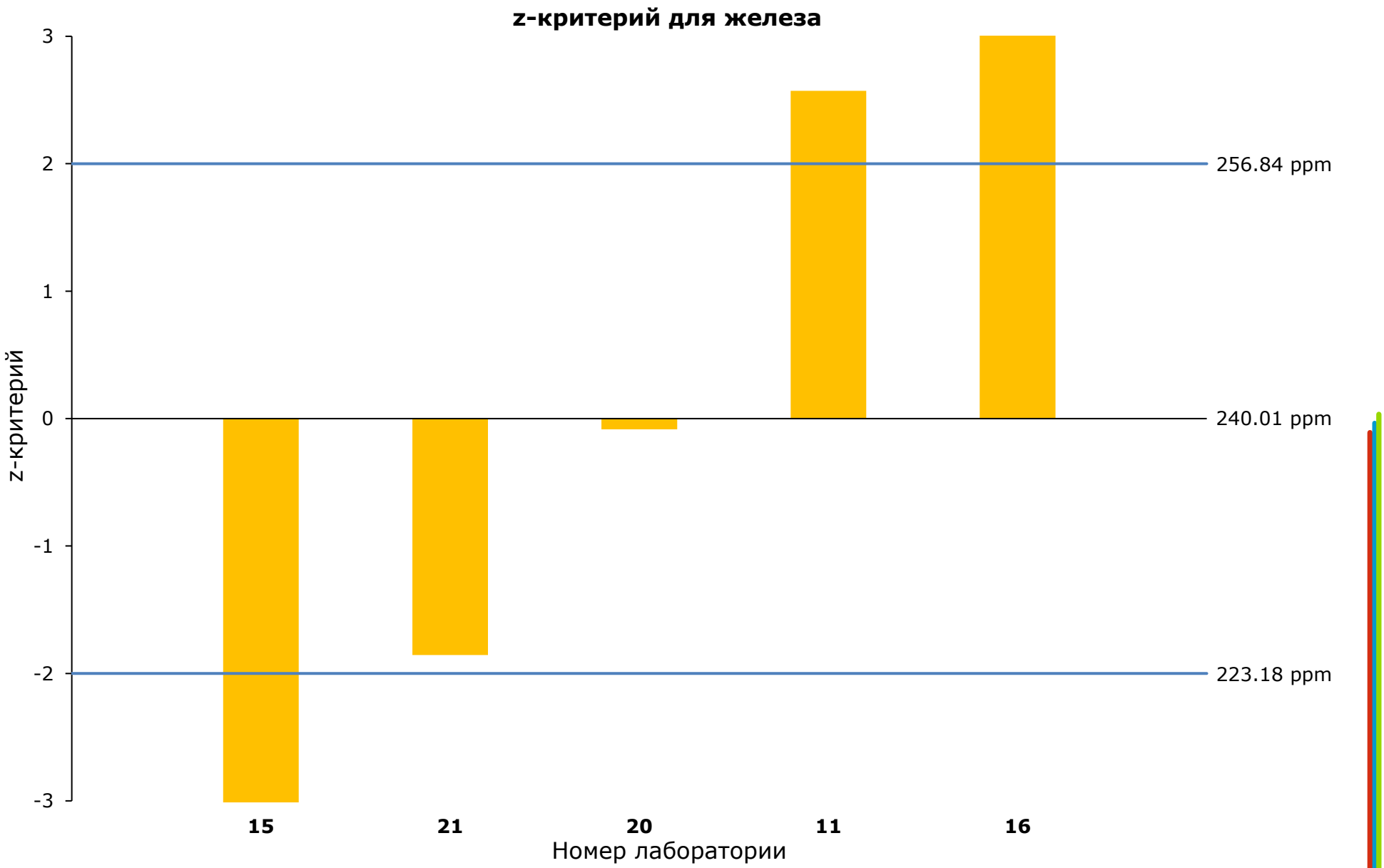


График 12.12.6 График z-критерия для массовой доли железа в пробе К012017 по Горвицу



12.13. Анализ результатов измерений массовой доли марганца в образце К012017

Таблица 12.13.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля марганца, мг/кг (ppm)
Приписанное значение	*153.30*
SD_G	*37.83*
SD_H	*5.75*

Таблица 12.13.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
1	147.00	-6.30	-0.17	-1.10	-4.11
11	137.55	-15.76	-0.42	-2.74	-10.28
16	154.27	0.97	0.03	0.17	0.63
20	142.90	-10.40	-0.28	-1.81	-6.79
21	113.10	-40.20	-1.06	-6.99	-26.22
15	225.00	71.70	1.90	12.47	46.77

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 6 считаются при 1% уровне значимости 1.973, а при 5% - 1.887. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина *z*-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении *z*-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу квазивыброс обнаружен у лаборатории 15, по Горвицу – четыре выброса.

Таблица 12.13.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля марганца, мг/кг (ppm)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	1.90
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	6
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	6/100%

	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	12.47
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	3
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	2
8	Выброс на основе теста Граббса , 1%	4
9	Выброс на основе теста Граббса , 5%	4
10	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	3/50%

13.3.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли железа:

–М04-70-2011;

–ГОСТ 26573.2-2014 Премиксы. Методы определения марганца, меди, железа, цинка, кобальта;

–ПВ02/01-13;

–ГОСТ 32343-2013 (ISO 6869:2000) Корма, комбикорма. Определение содержания кальция, меди, железа, магния, марганца, калия, натрия и цинка методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

График 12.13.5 График z-критерия для массовой доли марганца в пробе К012017 по Граббсу

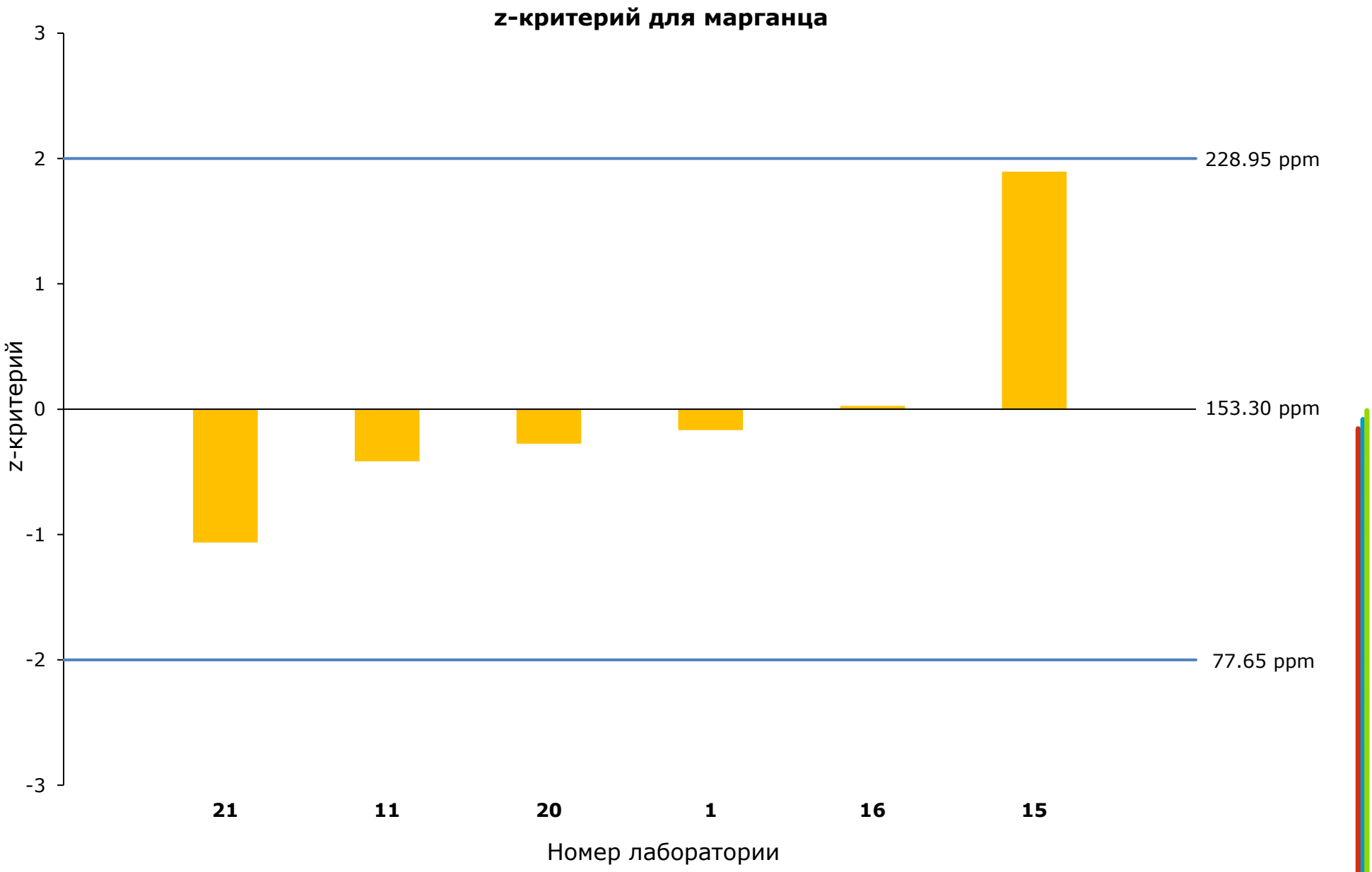
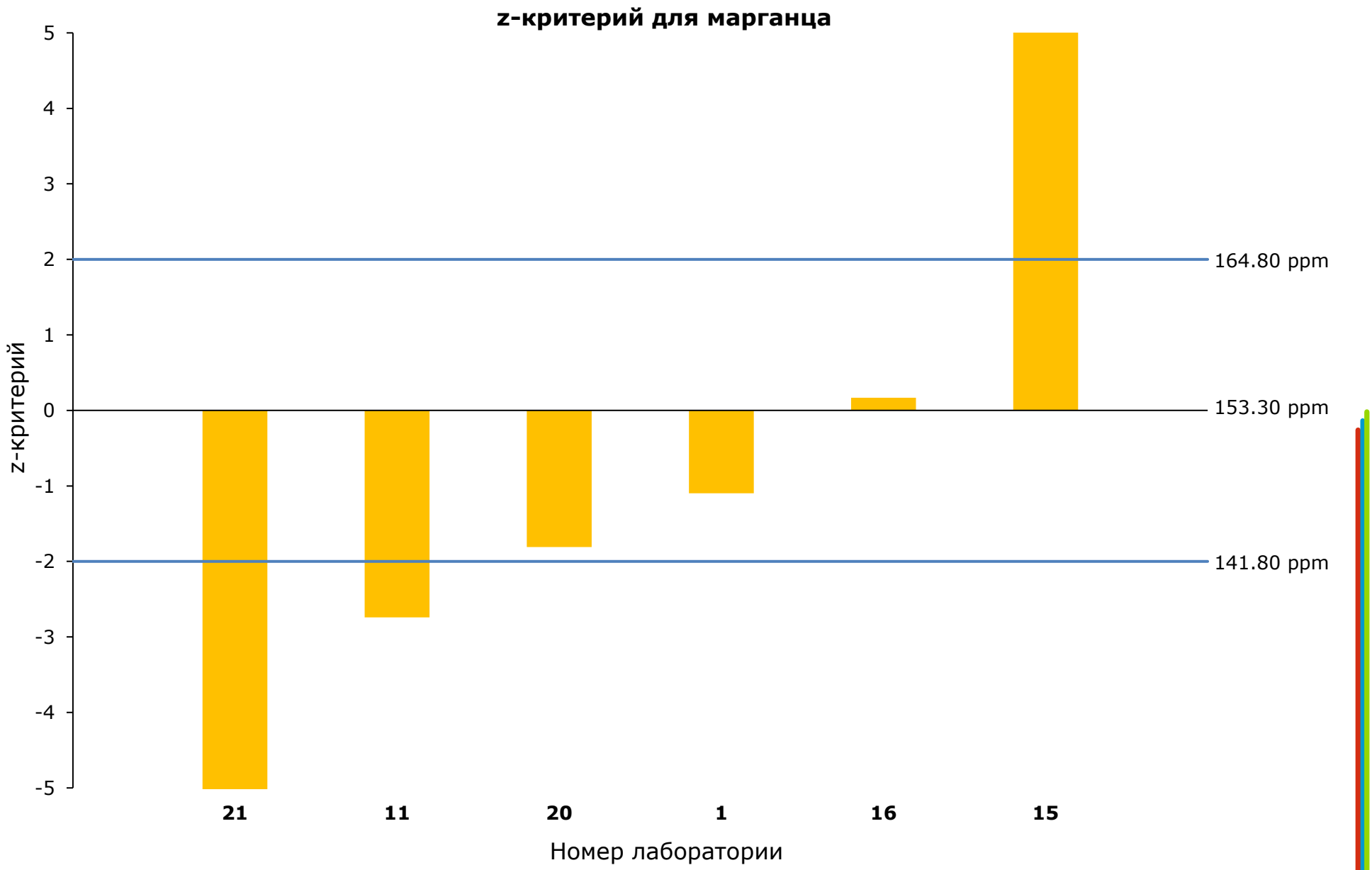


График 12.13.6 График z-критерия для массовой доли марганца в пробе К012017 по Горвицу



12.14. Анализ результатов измерений массовой доли метионина в образце К012017

Таблица 12.14.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля метионина, г/100г (%)
Приписанное значение	*0.66*
SD_G	*0.10*
SD_H	*0.03*

Таблица 12.14.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
11	0.68	0.02	0.18	0.64	2.71
13	0.66	0.00	0.02	0.09	0.37
16	0.63	-0.03	-0.31	-1.13	-4.80
18	0.72	0.06	0.62	2.23	9.50
20	0.80	0.14	1.41	5.08	21.66
21	0.63	-0.03	-0.27	-0.98	-4.19
22	0.45	-0.21	-2.06	-7.41	-31.56
25	0.70	0.04	0.41	1.48	6.30

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 7 считаются при 1% уровне значимости 2.274, а при 5% - 2.126. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина z-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении z-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу выбросы обнаружены не были, по Горвицу – два выброса и один квазивыброс.

Таблица 12.14.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля метионина, г/100г (%)

№ п/п	**Показатель**	**Значение**
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	2.06
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	7
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	0
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	7/87,5%

	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	7.41
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	5
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	2
8	Выброс на основе теста Граббса , 1%	2
9	Выброс на основе теста Граббса , 5%	3
10	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	5/62,5%

12.14.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли метионина:

–М04-38-2009.

–ДСТУ ISO 13903:2009 Корми для тварин. Метод визначення вмісту амінокислот;

–ГОСТ 32195-2013 (ISO 13903:2005) Корма, комбикорма. Метод определения содержания аминокислот.

График 12.14.5 График z-критерия для массовой доли метионина в пробе К012017 по Граббсу

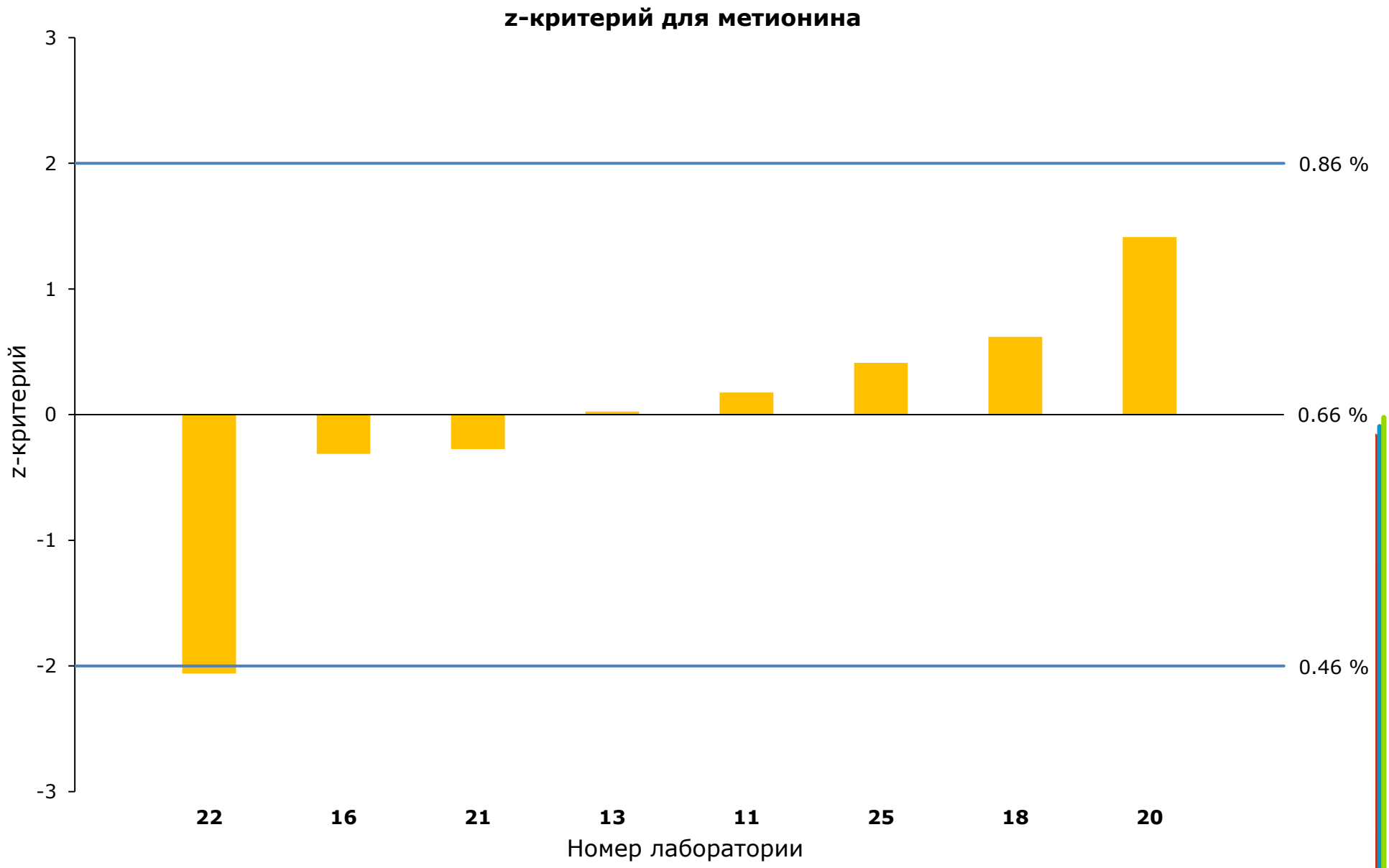
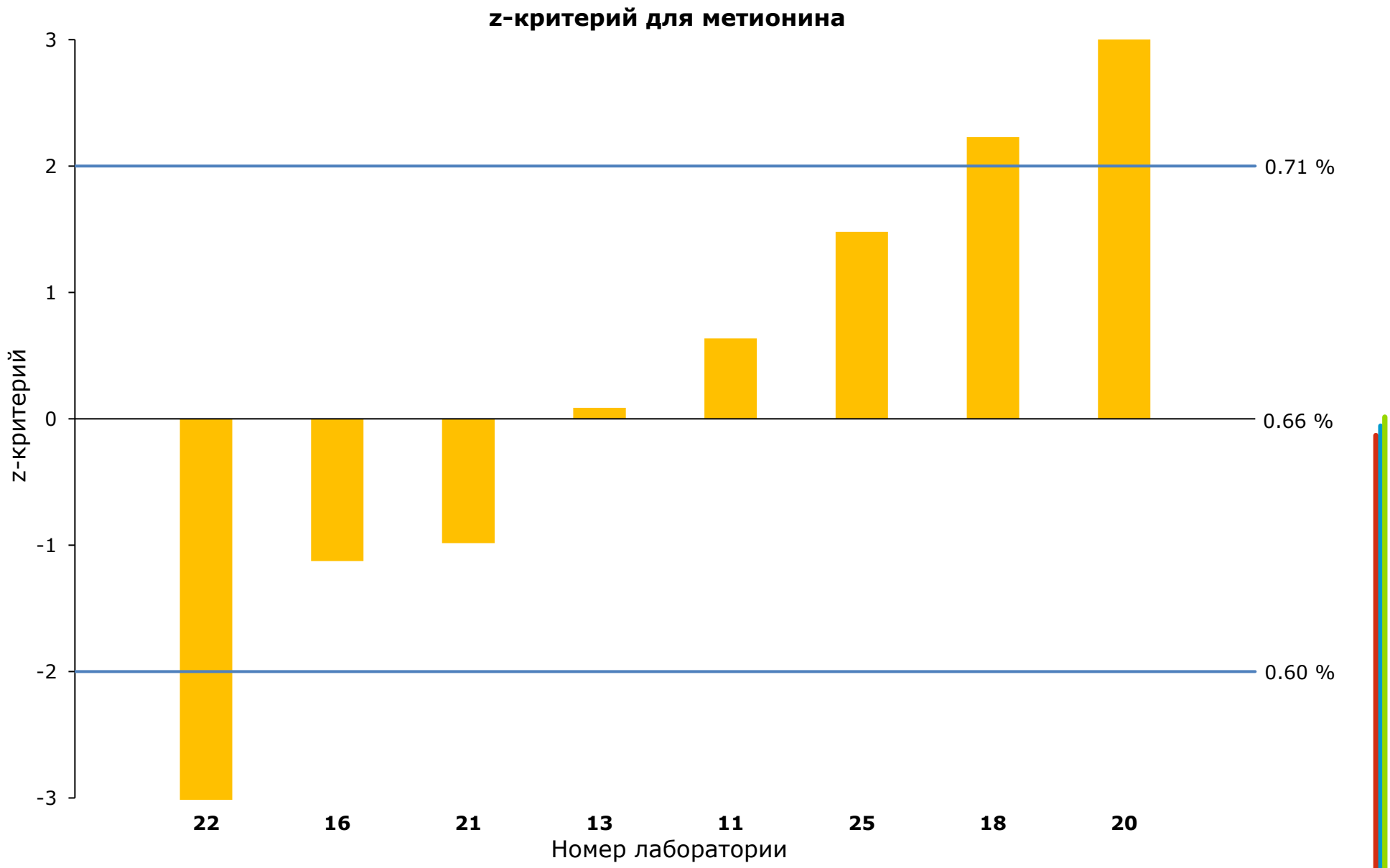


График 12.14.6 График z-критерия для массовой доли метионина в пробе К012017 по Горвицу



12.15. Анализ результатов измерений массовой доли лизина в образце К012017

Таблица 12.15.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля лизина, г/100г (%)
Приписанное значение	*1.63*
SD_G	*0.06*
SD_H	*0.06*

Таблица 12.15.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
11	1.65	0.02	0.30	0.32	1.20
13	1.53	-0.10	-1.52	-1.63	-6.04
16	1.63	0.00	0.07	0.08	0.28
18	1.58	-0.05	-0.75	-0.80	-2.97
20	1.64	0.01	0.18	0.19	0.71
21	1.74	0.11	1.73	1.84	6.85
22	2.34	0.71	11.02	11.76	43.70
25	1.63	0.00	-0.01	-0.01	-0.03

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 8 считаются при 1% уровне значимости 2.274, а при 5% - 2.126. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина z-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении z-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу и Горвицу обнаружен выброс у лаборатории 22.

Таблица 12.15.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля лизина, г/100г (%)

№ п/п	**Показатель**	**Значение**
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	11.02
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	7
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	1
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	7/87,5%

	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	11.76
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	7
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
8	Выброс на основе теста Граббса , 1%	1
9	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
10	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	7/87,5%

12.15.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли лизина:

–М04-38-2009.

–ДСТУ ISO 13903:2009 Корми для тварин. Метод визначення вмісту амінокислот;

–ГОСТ 32195-2013 (ISO 13903:2005) Корма, комбикорма. Метод определения содержания аминокислот.

График 12.15.5 График z-критерия для массовой доли лизина в пробе К012017 по Граббсу

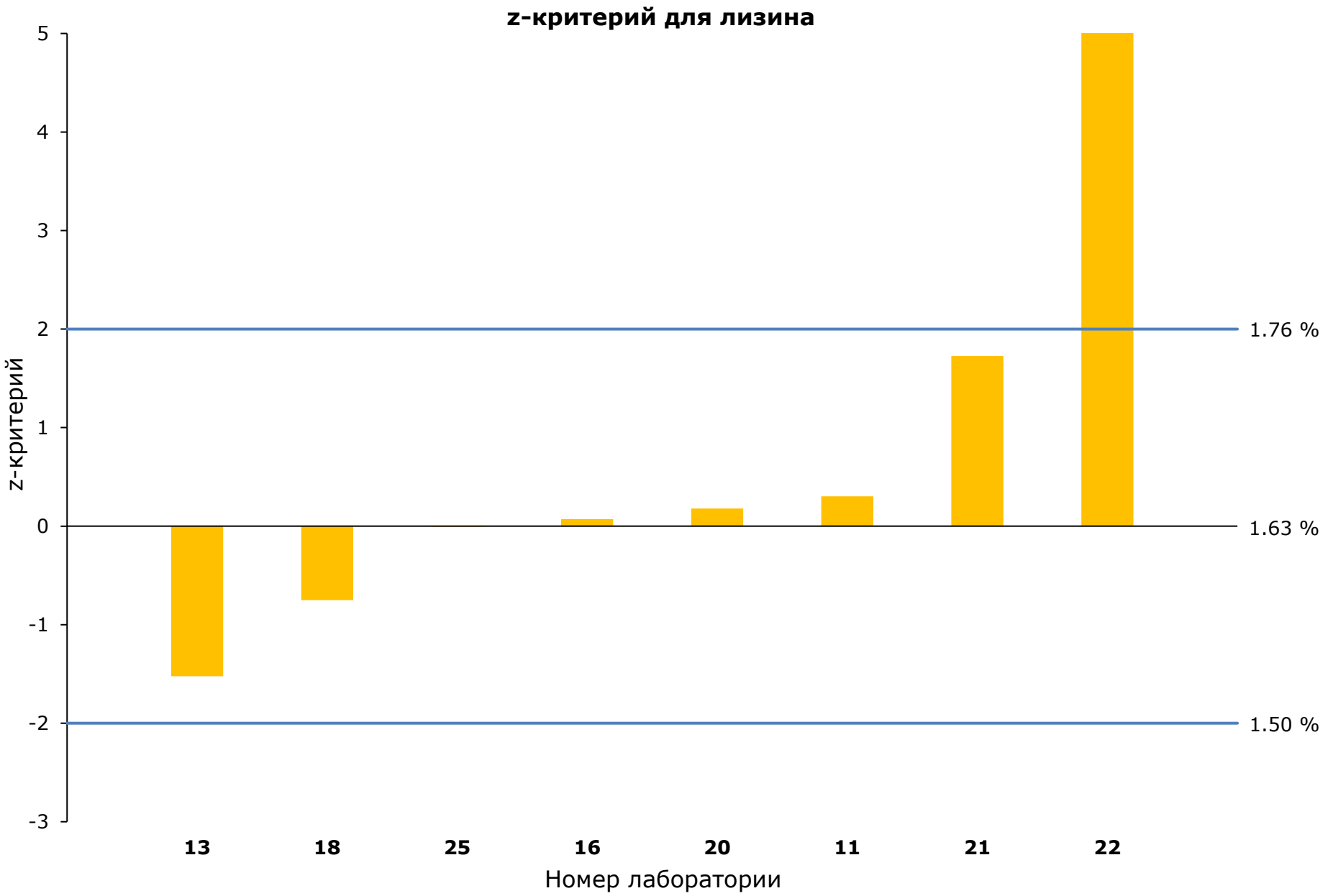
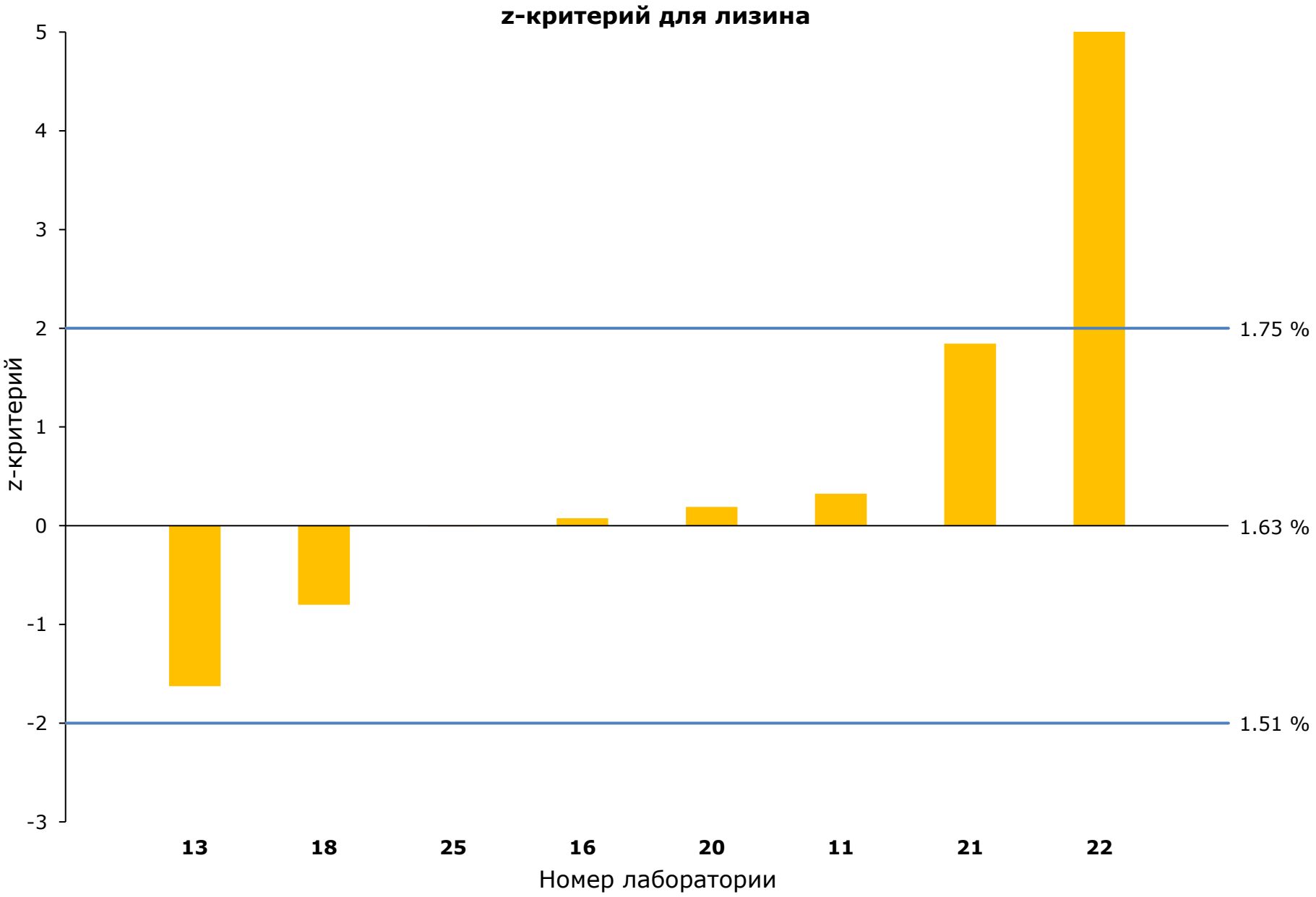


График 12.15.6 График z-критерия для массовой доли лизина в пробе К012017 по Горвицу



12.16. Анализ результатов измерений массовой доли аргенина в образце К012017

Таблица 12.16.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля аргенина, г/100г (%)
Приписанное значение	*1.55*
SD_G	*0.03*
SD_H	*0.06*

Таблица 12.16.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
11	1.52	-0.03	-0.97	-0.49	-1.82
18	1.54	-0.01	-0.40	-0.20	-0.76
20	1.54	-0.01	-0.40	-0.20	-0.76
21	1.53	-0.02	-0.75	-0.37	-1.40
22	1.59	0.04	1.31	0.66	2.46
25	1.59	0.04	1.21	0.61	2.27

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 6 считаются при 1% уровне значимости 2.139, а при 5% - 2.020. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина *z*-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении *z*-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу и Горвицу выбросы были обнаружены в лаборатории 22.

Таблица 12.16.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля аргенина, г/100г (%)

№ п/п	**Показатель**	**Значение**
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	1.31
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	6
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	1
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	0
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	6/100%

	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	0.66
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	6
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	0
8	Выброс на основе теста Граббса , 1%	0
9	Выброс на основе теста Граббса , 5%	0
10	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	6/100%

12.16.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли аргенина:

–М04-38-2009.

–ДСТУ ISO 13903:2009 Корми для тварин. Метод визначення вмісту амінокислот;

–ГОСТ 32195-2013 (ISO 13903:2005) Корма, комбикорма. Метод определения содержания аминокислот.

График 12.16.5 График z-критерия для массовой доли аргенина в пробе К012017 по Граббсу

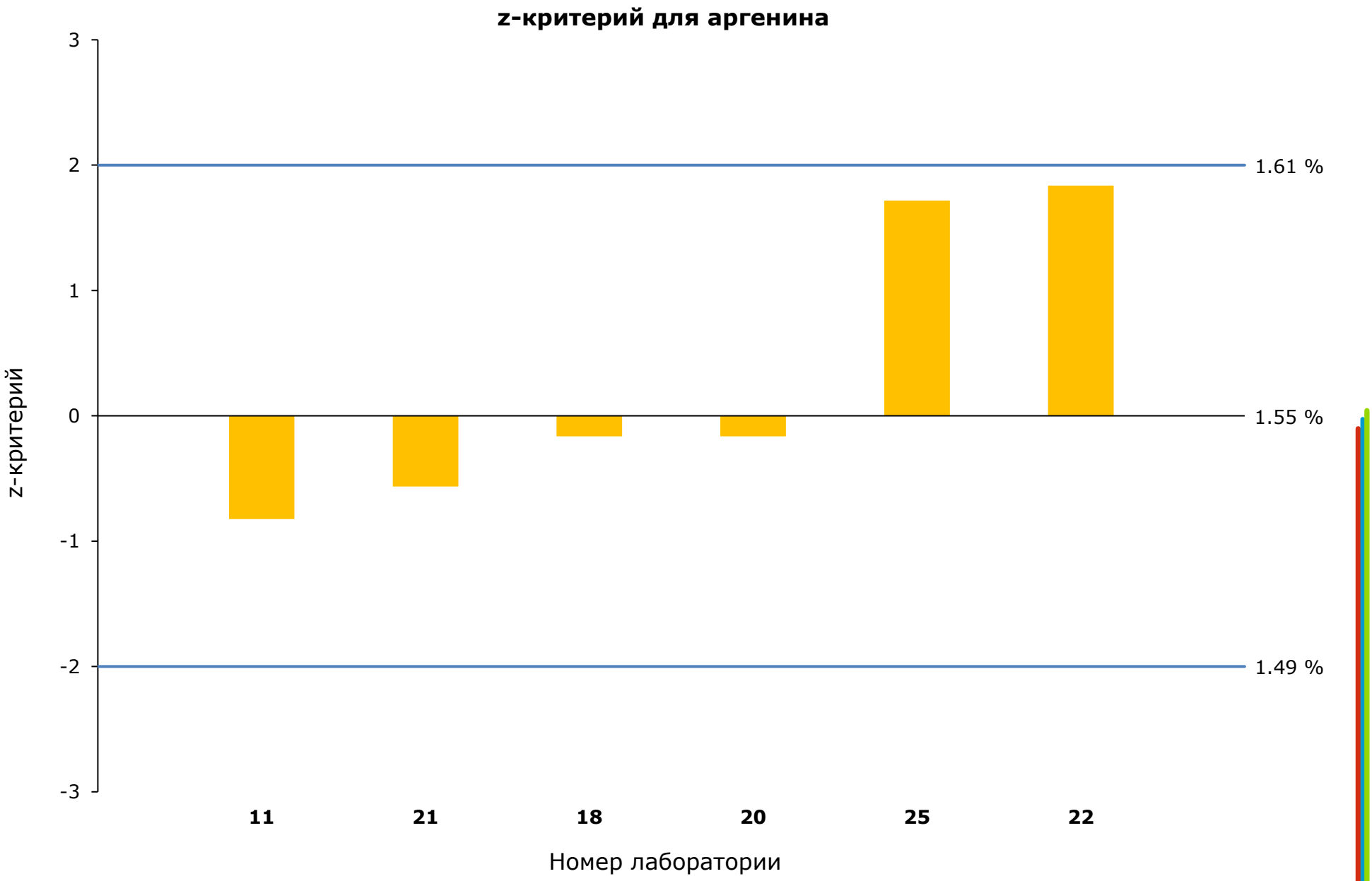
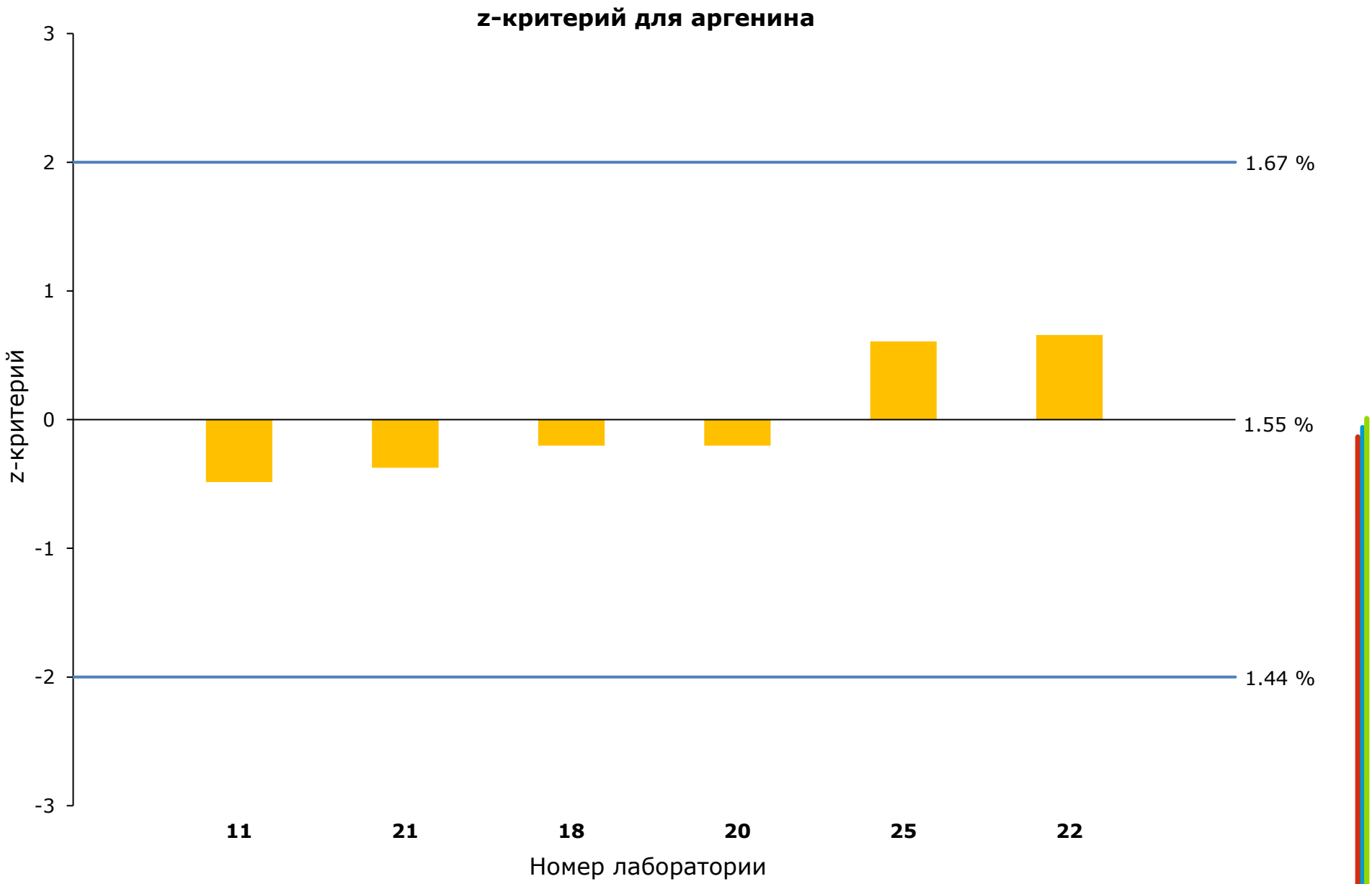


График 12.16.6 График z-критерия для массовой доли аргенина в пробе К012017 по Горвицу



12.17. Анализ результатов измерений массовой доли цистина и цистеина в образце К012017

Таблица 12.17.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля цистина и цистеина, г/100г (%)
Приписанное значение	*0.38*
SD_G	*0.02*
SD_H	*0.02*

Таблица 12.17.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
11	0.39	0.01	0.40	0.56	2.58
16	0.37	-0.01	-0.49	-0.69	-3.20
18	0.40	0.02	0.81	1.13	5.22
20	0.35	-0.03	-1.22	-1.71	-7.93
21	0.36	-0.02	-0.82	-1.15	-5.30
22	1.03	0.65	26.39	36.95	170.94
25	0.41	0.03	1.33	1.87	8.64

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 7 считаются при 1% уровне значимости 2.139, а при 5% - 2.020. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина *z*-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении *z*-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу и Горвицу выброс был обнаружен в лаборатории 22.

Таблица 12.17.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля цистина и цистеина, г/100г (%)

№ п/п	Показатель	Значение
	По Граббсу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	26.39
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	6
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	1
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	6/85,7%

	По Горвицу	
1	Максимальное значение [Z критерия]	36.95
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	5
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
8	Выброс на основе теста Граббса , 1%	1
9	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
10	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	6/85,7%

12.17.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли цистина и цистеина:

–М04-38-2009.

–ДСТУ ISO 13903:2009 Корми для тварин. Метод визначення вмісту амінокислот;

–ГОСТ 32195-2013 (ISO 13903:2005) Корма, комбикорма. Метод определения содержания аминокислот.

График 12.17.5 График z-критерия для массовой доли цистина и цистеина в пробе К012017 по Граббсу

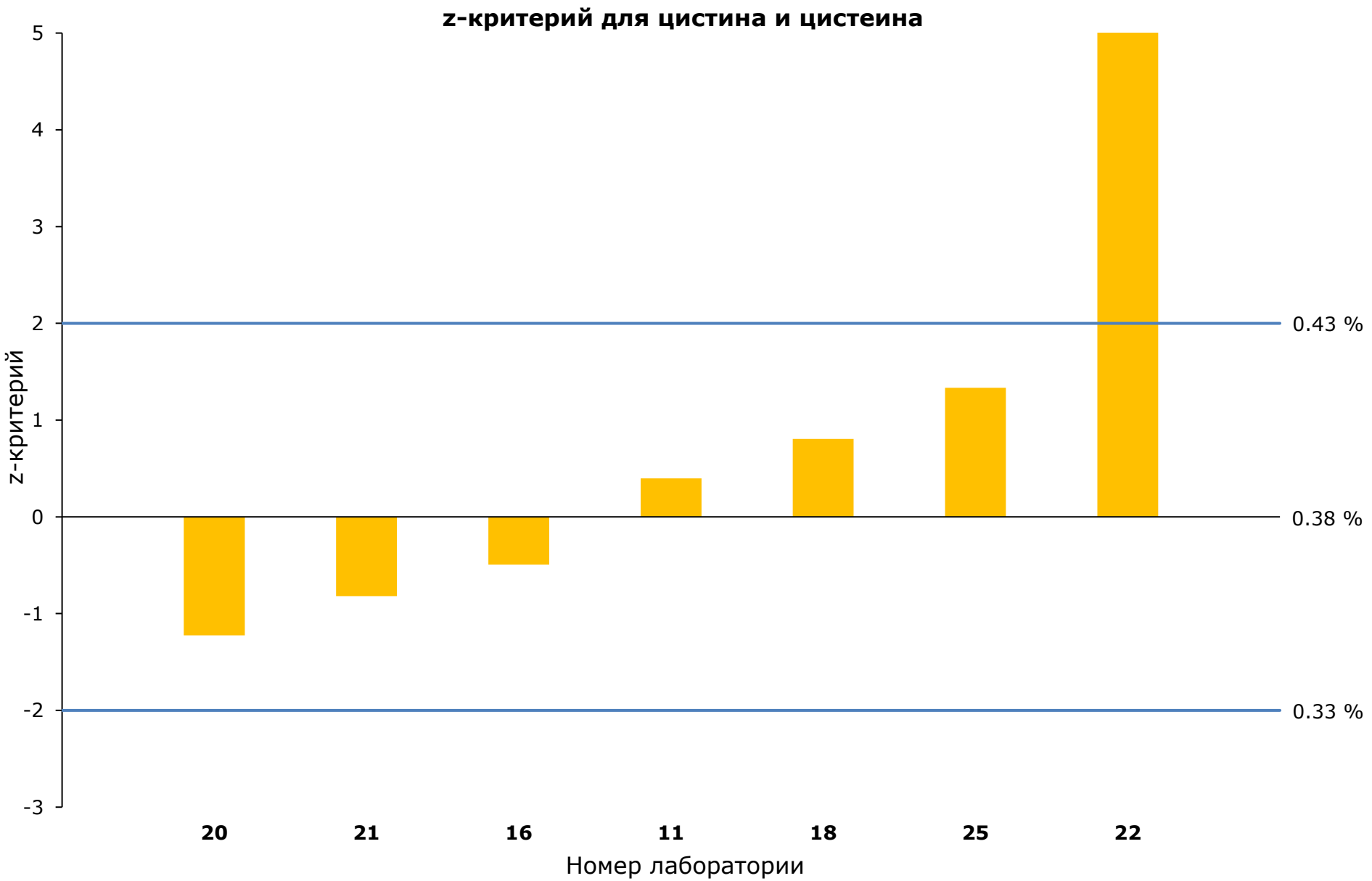
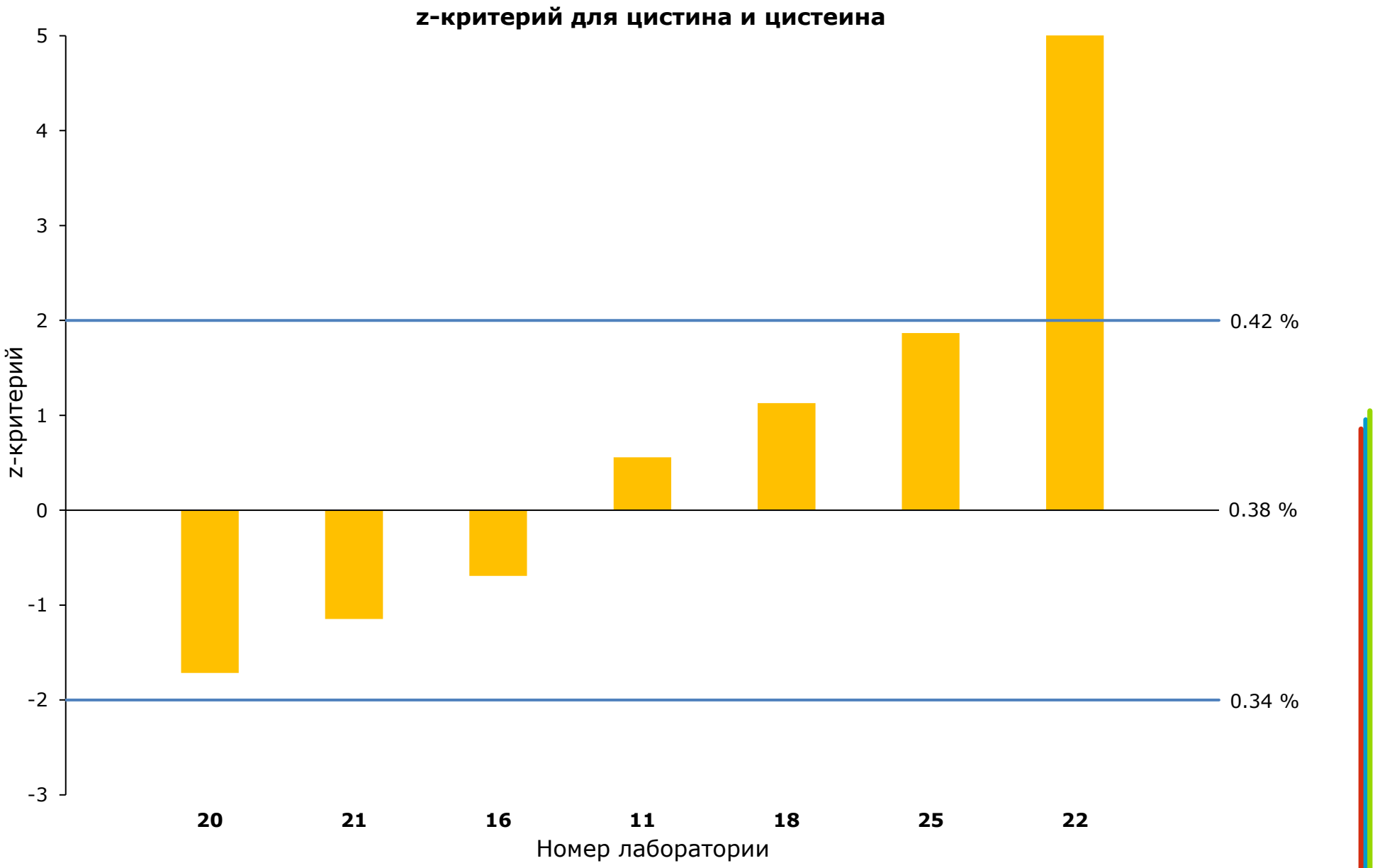


График 12.17.6 График z-критерия для массовой доли метионина в пробе К012017 по Горвицу



12.18. Анализ результатов измерений массовой доли треонина в образце К012017

Таблица 12.18.1 Итоги параметров К012017

Параметр	Массовая доля треонина, г/100г (%)
Приписанное значение	*1.09*
SD_G	*0.05*
SD_H	*0.04*

Таблица 12.18.2 Сопоставление результатов измерений

Код участника	Значение, полученное лабораторией	Разница между принятым (приписанным значением) и установленным	Z критерий по Граббсу	Z критерий по Горвицу	Относительная погрешность измерения CV, %
11	1.07	-0.02	-0.47	-0.51	-2.01
13	1.11	0.02	0.33	0.36	1.43
16	1.12	0.03	0.63	0.69	2.71
18	1.17	0.08	1.62	1.75	6.91
20	1.10	0.01	0.12	0.13	0.52
21	1.03	-0.06	-1.38	-1.49	-5.88
22	1.40	0.31	6.53	7.08	27.93
25	1.05	-0.04	-0.86	-0.93	-3.69

Критическими значениями на основе теста Граббса при n = 8 считаются при 1% уровне значимости 2.274, а при 5% - 2.126. Измерения считаются выбросами на основе теста Граббса, если величина z-критерия превышает критическое значение 1% уровня значимости, а квазивыбросами при нахождении z-критерия между критическими значениями 1% и 5% уровня значимости. В данном случае при расчетах по Граббсу и Горвицу были обнаружены выбросы в лаборатории 22.

Таблица 12.18.3 Результаты межлабораторных сличений К012017 Массовая доля треонина, г/100г (%)

№ п/п	Показатель	Значение
По Граббсу		
1	Максимальное значение [Z критерия]	6.53
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	7
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
5	Выброс на основе теста Граббса , 1%	1
6	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
7	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	7/87,5%
По Горвицу		

1	Максимальное значение [Z критерия]	7.08
2	Количество участников, получивших удовлетворительные результаты ([Z критерий] ≤ 2)	7
3	Количество участников, получивших сомнительные результаты (2> [Z критерий] <3)	0
4	Количество участников, получивших неудовлетворительные результаты ([Z критерий] ≥3)	1
8	Выброс на основе теста Граббса , 1%	1
9	Выброс на основе теста Граббса , 5%	1
10	Лаборатории, которые показали удовлетворительные результаты, абс./%	7/87,5%

12.18.4 Методики исследований, которые были использованы в МСИ для определения массовой доли треонина:

–М04-38-2009.

–ДСТУ ISO 13903:2009 Корми для тварин. Метод визначення вмісту амінокислот;

–ГОСТ 32195-2013 (ISO 13903:2005) Корма, комбикорма. Метод определения содержания аминокислот.

График 12.18.5 График z-критерия для массовой доли треонина в пробе К012017 по Граббсу

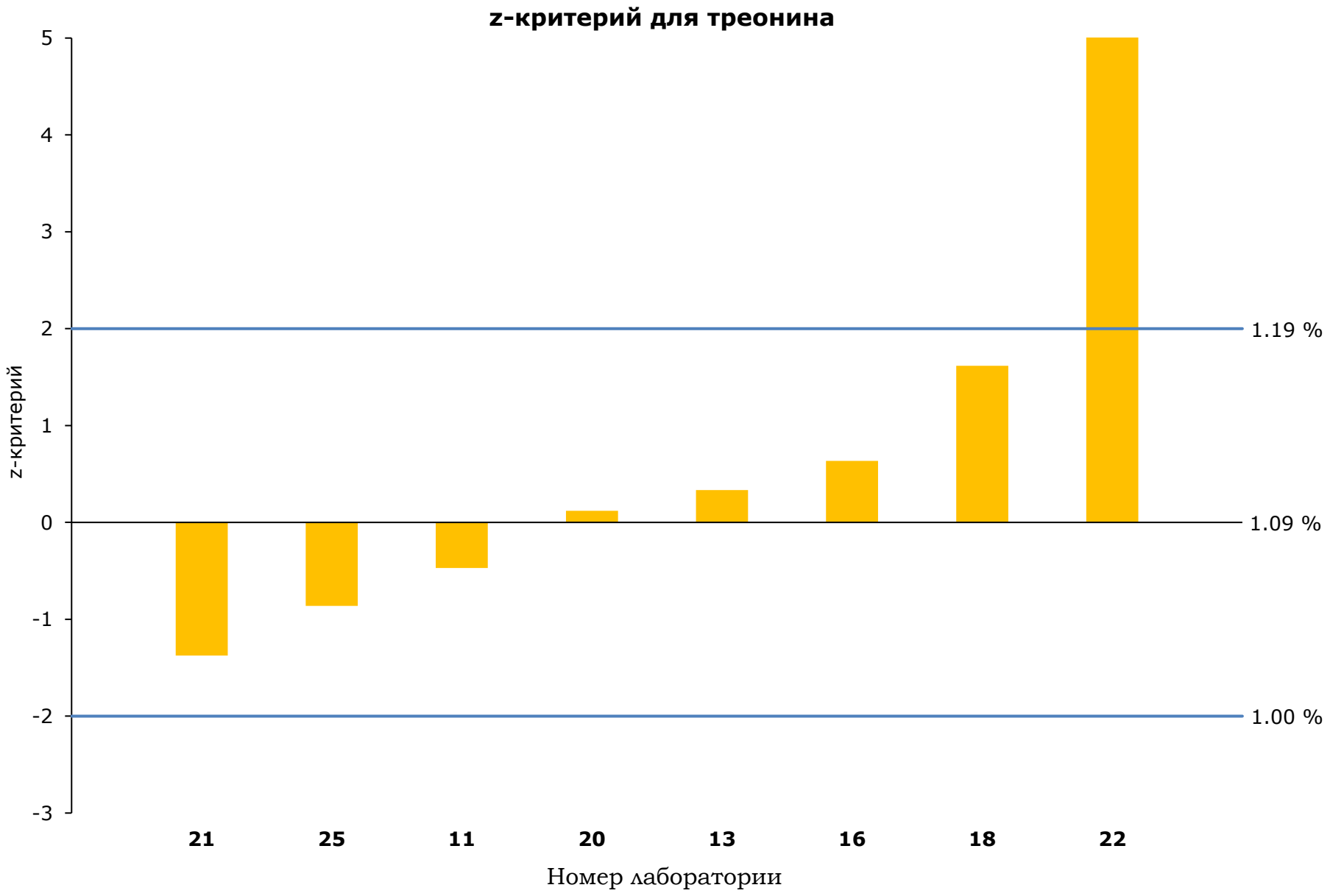
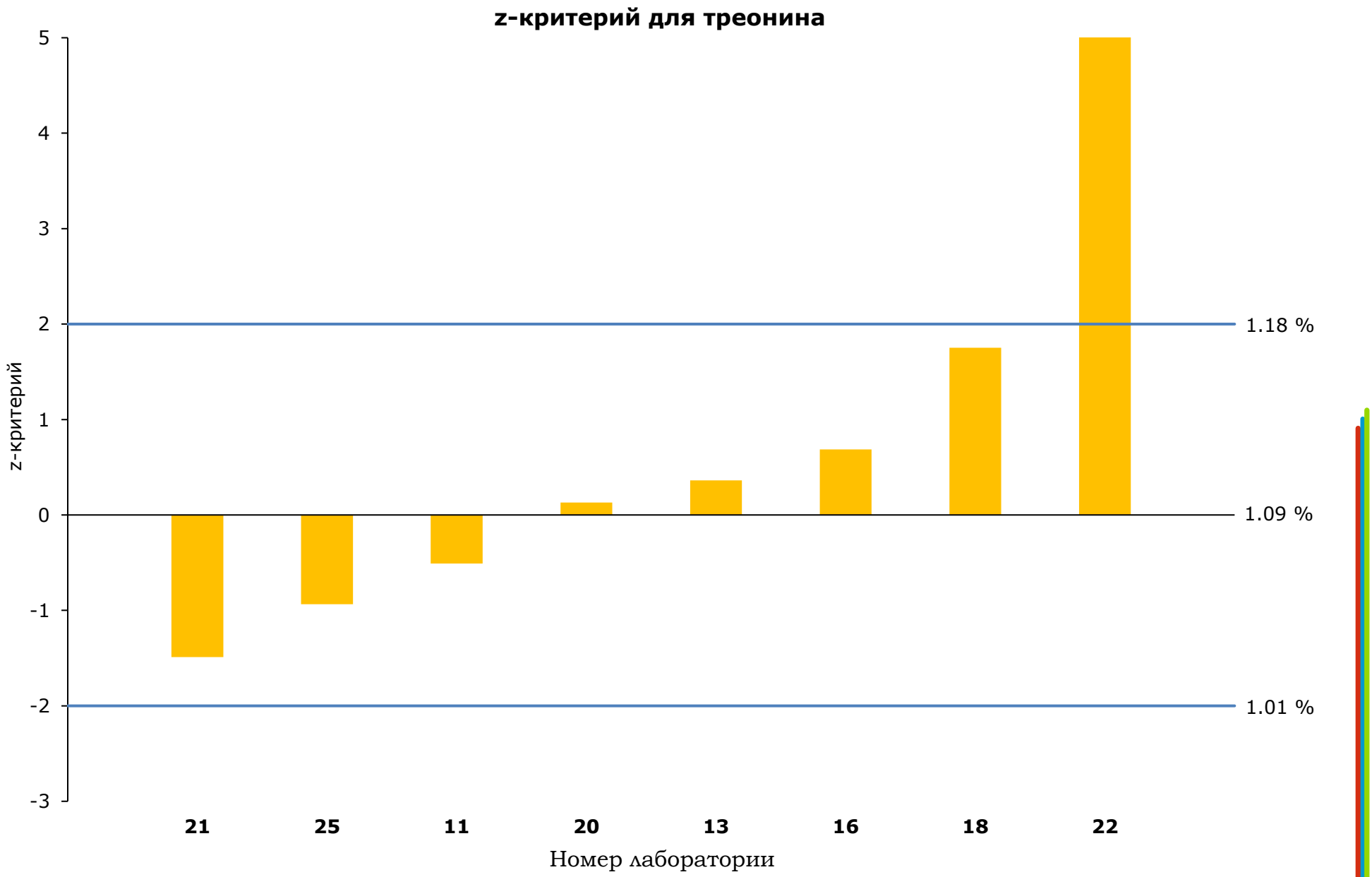


График 12.18.6 График z-критерия для массовой доли треонина в пробе К012017 по Горвицу



13. Выводы.

Количество сомнительных и неудовлетворительных результатов по Z - критерию колебалась в зависимости от показателя и количества участников, принимавших участие в исследованиях. Так в МСИ по показателям аминокислот и микроэлементов принимали участие всего 20% лабораторий.

Основные причины неудовлетворительных и сомнительных результатов: возможно нечеткое выполнение условий измерения; возможны нарушения контроля измерения и использование различных методов измерения.

1. Оценка характеристик функционирования участников проверок квалификации определяется на основании анализа полученных данных и применения статистических методов, изложенных в ГОСТ ISO/IEC 17043-2013 по п. B.3 Расчет статистик функционирования и п. B.2 Определение приписанного значения и его неопределенности. рассчитан не был.
2. В целом результаты оценки качества кормов в раунде МСИ достаточно высоки, однако есть необходимость уменьшения количества неудовлетворительных и сомнительных результатов.
3. Принимая во внимание важность организации МСИ, в целях совершенствования этой системы, будем рады, если все лаборатории-участницы МСИ пришлют свои предложения и замечания, что позволит проанализировать проделанную работу и провести мероприятия по совершенствованию всей системы межлабораторных сравнительных испытаний для испытательных лабораторий.

14. Предложения по коррекции измерений

- Стажировка специалистов лаборатории-участника МСИ в профильных лабораториях.
- Расширение перечня применяемых методик и методов.
- Совместный анализ и устранение ошибок (организатор и участник).

15. Список использованной литературы

1) ISO/IEC Guide 98-3: 2008 Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995).

2) ISO/IEC Guide 98-1: 2009 Uncertainty of measurement - Part 1: Introduction to the expression of uncertainty in measurement.

3) ГОСТ ISO/IEC 17043-2013 Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации

4) ISO Guide 35: 2006 Reference materials - General and statistical principles for certification.

5) ОСТ ИСО/МЭК 17025-2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

6) ILAC-G22: 2004 Use of proficiency testing as a tool for accreditation in testing.

7) ILAC-P9: 11/2011 ILAC policy for participation in proficiency testing activities.

8) ILAC-P13: 10/2010 Application of ISO/IEC 17011 for the accreditation of proficiency testing providers

9) ГОСТ ИСО/МЭК 17011-2009 Оценка соответствия. Общие требования к органам по аккредитации, аккредитующим органы по оценке соответствия

10) ISO 9001: 2008 Quality management systems - Requirements.

11) ILAC-G13: 07/2007 ILAC guidelines for the requirements for the competence of providers of proficiency testing schemes.

12) ГОСТ ISO 9001-2011. Системы менеджмента качества. Требования;

13) ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения;

14) ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

15) ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

16) ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

17) ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений

18) ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

19) Horwitz, W., 1982, Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs, Analitycal Chemistry, 54,67A-76A.