



Божко Наталія
"11" листопада 2020

**ПЕРЕВІРКА КВАЛІФІКАЦІЇ РТ.УА.2.10.2019
КОРМИ, КОМБІКОРМИ, КОМБІКОРМОВА
СИРОВИНА (МІКРОЕЛЕМЕНТИ)
ЗВІТ З ПЕРЕВІРКИ КВАЛІФІКАЦІЇ –
РАУНД 2 ЖОВТЕНЬ 2020**

Звіт підготував:	Володимир Новіков
Дата:	11.11.2020
Контакти:	vovan.novikov@gmail.com

Звіт затвердив:	Наталія Божко
Дата:	11.11.2020
Контакти:	smetrology@gmail.com
Статус:	Остаточний

Київ-2020

1. ЗМІСТ

1. ЗМІСТ	2
2. РЕЗЮМЕ	3
3. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ЩОДО ПЕРЕВІРКИ КВАЛІФІКАЦІЇ.....	3
3.1. СИСТЕМА УПРАВЛІННЯ ЯКІСТЮ	3
3.2. ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКУ, ГОМОГЕННІСТЬ ТА СТАБІЛЬНІСТЬ	3
3.3. ВІДПРАВКА ТА ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ.....	4
3.4. ДОДАТКОВІ ПОСЛУГИ	4
3.5. ОЦІНЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦІОНУВАННЯ УЧАСНИКІВ.....	4
4. ОЦІНКА ГОМОГЕННОСТІ ТА СТАБІЛЬНОСТІ.....	5
5. ЗВЕДЕНІ ДАНІ.....	6
6. РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ЛАБОРАТОРІЙ.....	7
7. Z-ІНДЕКСИ.....	7
8. ГРАФІКИ РОЗПОДІЛІВ Z-ІНДЕКСІВ ТА ГРАФІКИ РЕЗУЛЬТАТІВ.	8
8.1. Кальцій (Ca), мг/кг	8
8.2. Кобальт (Co), мг/кг.....	9
8.3. Купрум (Cu), мг/кг	10
8.4. Ферум (Fe), мг/кг	11
8.5. Манган (Mn), мг/кг	12
8.6. Селен (Se), мг/кг	13
8.7. Натрій (Na), мг/кг	14
8.8. Цинк (Zn), мг/кг	15
9. ДОВІДКОВА ІНФОРМАЦІЯ.....	16
9.1. Методи.....	16
9.2. Інструментальний метод аналізу	16
9.3. Спосіб розкладання зразків	17
10. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ	18

2. РЕЗЮМЕ

2.1. Метою перевірки кваліфікації в випробуванні мікроелементів в комбікормах є визначення характеристик функціонування (як наведено в ДСТУ EN ISO/IEC 17043:2017[1]) та підвищення достовірності результатів випробувань.

2.2. Дана перевірка кваліфікації включає використання міжлабораторних порівнянь для підтвердження здатності лабораторій проводити випробування та/або ідентифікації напрямків покращення діяльності. Дана програма перевірки кваліфікації являє собою паралельну програму згідно з розділом А.3 додатку А ДСТУ EN ISO/IEC 17043[1] та зареєстрована в міжнародній інформаційній системі EPTIS.

2.3. Цей звіт з перевірки кваліфікації РТ.УА.2.10.2019 РАУНД 2, що відбувся в жовтні 2020 є остаточним. Звіт складений згідно вимог ДСТУ EN ISO/IEC 17043[1] та Програми РТ.УА.2.10.2019 РАУНД 2. Звіт оформлений двома мовами – українською та англійською. Англійська версія цього звіту має розглядатися як основна. Обидві версії звіту можуть бути знайдені в мережі Інтернет за адресою <http://www.metrologyservice.com.ua>

2.4. 10 учасників відзвітували про результати випробування зразків згідно цього раунду. Їх результати представлені в подальших розділах.

2.5. Перелік технічних експертів та/або підрядників цього раунду можуть бути надані Учаснику за вимогою.

2.6. Будь-які обчислення, формули, первинні та проміжні дані, що використані в даному раунді можуть бути надані Учаснику за вимогою, за виключенням конфіденційної інформації щодо інших учасників та інформації, що містить комерційну таємницю.

2.7. Розділ 9 даного звіту вважається довідковим. Розділ сформований на підставі даних, що наводилися Учасниками в Звіті добровільно, на підставі наведених даних не робилися висновки з приводу оцінки результату Учасника.

3. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ЩОДО ПЕРЕВІРКИ КВАЛІФІКАЦІЇ

3.1. СИСТЕМА УПРАВЛІННЯ ЯКІСТЮ

3.1.1. Функціонуюча система якості ТОВ «Метролоджі сервіс» (далі – Провайдер) відповідає вимогам ДСТУ EN ISO/IEC 17043[1] та охоплює весь процес перевірки кваліфікації (далі – ПК) для всіх перевірок кваліфікації.

3.2. ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКУ, ГОМОГЕННІСТЬ ТА СТАБІЛЬНІСТЬ

3.2.1. Провайдер використовував валідовану процедуру та відповідних технічних експертів і підрядників для відбору, виготовлення, гомогенізації та розділення зразків, що відповідають вимогам Програми перевірки кваліфікації РТ.УА.2.10.2019 РАУНД 2. Детальна інформація щодо приготування зразку та гомогенізації не публікується в даному звіті, але може бути надана Учаснику за вимогою. Випробування, що необхідні для доведення (верифікації) гомогенності та стабільності зразків виконуються компетентними підрядними лабораторіями у відповідності до [2-7]. Дані результати з статистичною обробкою публікуються в звіті.

3.2.2. Учасники можуть зв'язуватись з Провайдером для запиту детальної інформації щодо відбору, виготовлення, гомогенізації та розділення зразків, для тих зразків, по яким вони приймали участь. Така інформація може бути надана Учаснику виключно з

дотриманням вимог конфіденційності Учасником та якщо дана інформація не може компрометувати інших Учасників та/або поставити під загрозу виконання вимог конфіденційності щодо інших Учасників та/або є комерційною таємницею.

3.3. ВІДПРАВКА ТА ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ

3.3.1. Зразки для випробування – **комбікорм розсипний гомогенізований** були відправлені 19.10.2020 згідно графіку проведення Програми перевірки кваліфікації РТ.УА.2.10.2019 РАУНД 2.

3.3.2. Кожен виготовлений та ідентифікований зразок був герметично упакований у фольгований пакет.

3.3.3. Всього 10 учасників з різних регіонів України отримали по одному зразку кожен. 10 учасників відвідували про результати випробування зразків.

3.4. ДОДАТКОВІ ПОСЛУГИ

3.4.1. Якщо Учасник хоче поради/консультації з приводу функціонування власних результатів, він має зв'язатися з Провайдером. Провайдер може звернутися (за згодою Учасника) до технічного експерта або до підрядної лабораторії з питаннями Учасника.

3.4.2. Зразки, що залишились після закінчення раунду, є доступними для продажу, як сертифікований референтний матеріал (CRM) з сертифікатом якості та невизначеністю. За детальною інформацією звертайтеся до Провайдера.

3.5. ОЦІНЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦІОНУВАННЯ УЧАСНИКІВ

3.5.1. Провайдер виражав результати Учасників у вигляді традиційних z-індексів відповідно до [1].

3.5.2. Приписане значення для кожного показника було розраховане як робастне середнє значення результатів випробувань з використанням методу Хьюбера H15 [2,3]

3.5.3. Цільове стандартне відхилення (Стандартне відхилення для оцінки кваліфікації, характеристики функціонування) кожного показника обиралось згідно:

- характеристичного рівняння Гурвіца (якщо застосовно);
- стандартного відхилення міжлабораторних експериментів, що наведені в методі (якщо застосовно);
- стандартного відхилення попередніх раундів перевірок кваліфікації;
- стандартного відхилення результатів (робастного стандартного відхилення після вилучення викидів).

Вибір робився, опираючись на сучасну практику розрахунків, що застосовується для міжлабораторних експериментів та схем перевірки кваліфікації в переліченому вище пріоритеті, якщо характеристичне рівняння Гурвіца можна обчислити.

3.5.4. z-індекси визнані задовільними, якщо $|z| \leq 2$. z-індекси визнані сумнівними, якщо $2 < |z| \leq 3$ (позначено жовтим в таблицях). Якщо $|z| \geq 3$, результати розглядаються як незадовільні (позначені червоним в таблицях). Розрахунки були зроблені згідно [1,3,5]. Провайдер радить впроваджувати коригувальні дії при $|z| \geq 3$ та запобіжні дії при $2 < |z| \leq 3$.

3.5.5. В даному раунді 1.54% (1 результат) всіх результатів визнані незадовільними. В раунді 1 незадовільних результатів було 11,76% (6 результатів).

4. ОЦІНКА ГОМОГЕННОСТІ ТА СТАБІЛЬНОСТІ

4.1. Зразки оцінювалися на гомогенність та стабільність після змішування та пакування шляхом відбирання семи зразків матеріалу випадковим чином з усіх приготованих. Зразки були випробувані двічі за умов повторюваності, оскільки тільки 22 зразків було виготовлено згідно [7].

4.2. Статистичний аналіз отриманих даних про гомогенність та стабільність проводився з використанням критерію Кохрена 'C' та тесту аналітичної дисперсії (analytical variance test) для 'достатньої гомогенності' ('sufficient homogeneity') згідно [3,4].

4.3. Достатня гомогенність була підтверджена по кожному показнику згідно Програми у виготовлених зразках, окрім показників, що можуть розглядатися як еквівалентні або гомогенність може бути припущена з гомогенності інших показників.

4.4. Для прикладу наведені розрахунки згідно даних Кобальт (Co), мг/кг

Кобальт (Co), мг/кг

Дослідження гомогенності/Homogeneity test

Аналіз викидів за тестом Кохрана(C -тест)/Cohran's C test for outliers

Аналіз на 'достатню однорідність'/Test for 'sufficient homogeneity'

Номер зразку/ Sample number	Результат/ Result A	Результат/ Result B	Average	SD ²	Номер зразку / Sample number	Результат/ Result A	Результат/ Result B	SUM	Difference ²
1	0,24	0,23	0,24	0,0000	1	0,24	0,23	0,47	0,0001
2	0,23	0,25	0,24	0,0002	2	0,23	0,25	0,48	0,0004
3	0,23	0,26	0,25	0,0005	3	0,23	0,26	0,49	0,0009
4	0,25	0,24	0,25	0,0001	4	0,25	0,24	0,49	0,0001
5	0,25	0,24	0,25	0,0001	5	0,25	0,24	0,49	0,0001
6	0,26	0,27	0,27	0,0001	6	0,26	0,27	0,53	0,0001
7	0,20	0,19	0,20	0,0001	7	0,20	0,19	0,39	0,0001
Mean	0,239		Worst pair	0,0005	Mean	0,239			0,0018
Max	0,27		SUM of SD ²	0,0009	Max	0,27			
Min	0,19		C	0,5000	Min	0,19			
			Ccr, 5%	0,7271					
			Ccr, 1%	0,8376					
			Conclusion		Analytical variance S ² an	0,0001	SD	0,0221	
			5% PASS		Sanal	0,0113	RSDR	9,2796	
			1% PASS		Ssums	0,0018			
					MSb	0,0009			
					Between sample variance S ² sam	0,0004			

Remarks

1. Cohran's C test is described in ISO 5727-2 and FAPAS protocol, sixth edition, 2002

2. Test for 'sufficient homogeneity' is performed according to FAPAS protocol, sixth edition, 2002

Source of σp value to use	σp
Use(write '1')	
C>13.8%, HORWITZ	4,8844
1 120ppb<C<13.8%, HORWITZ	0,0473
C<120 ppb	0,052486
MASS NEGATIVE POWER FOR HORWITZ EQUATION(=%=2, ppb=9,ppm=6)	6
SD	0,0213
Trial SD	278,5880
Target SD chosen	0,0473
σ ² all	0,000202
Replicates	7
F1	2,1
F2	1,43
Critical value	0,0006
Between sample variance S ² sam	0,0004
Sufficient homogeneity test	PASS

4.5. Дані для всіх показників

	Кальцій (Ca), мг/кг	Кобальт (Co), мг/кг	Купрум (Cu), мг/кг	Ферум (Fe), мг/кг	Манган (Mn), мг/кг	Селен (Se), мг/кг	Натрій (Na), мг/кг	Цинк (Zn), мг/кг
Homogeneity and stability (Гомогенність та стабільність)								
Cohran's 'C' test (С-тест "Кохрана")								
Critical value (5%,7pairs)=0,7271	0,4968	0,5000	0,4241	0,5664	0,3350	0,5515	0,6685	0,3568
Mean Result	7562,7143	0,2386	22,1357	191,2857	77,3643	0,7057	1446,7857	132,5000
Conclusion (Висновок)	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS
Analytical variance test (тест аналітичної дисперсії)								
S ² anal	127845,8571	0,0001	6,6850	40,8571	55,2721	0,0029	25970,0714	16,2143
S ² anal	357,5554	0,0113	2,5855	6,3920	7,4345	0,0540	161,1523	4,0267
S ² sample	82707,8929	0,0004	1,1256	45,9762	0	0,0024	12680,9524	21,3929
σ _p	315,4763	0,0473	3,3440	21,5800	6,4320	0,2190	102,7390	17,2500
σ _p source	Horwitz	Horwitz	Trial SD	Trial SD	Horwitz	Trial SD	Trial SD	Trial SD
σ ² all	8957,2749	0,0002	1,0064	41,9127	3,7233	0,0043	949,9772	26,7806
Critical value	201629,8530	0,0006	11,6730	146,4423	86,8582	0,0132	39132,1542	79,4257
Conclusion (Висновок)	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS

5. ЗВЕДЕНІ ДАНІ

	Кальцій (Ca), мг/кг	Кобальт (Co), мг/кг	Купрум (Cu), мг/кг	Ферум (Fe), мг/кг	Манган (Mn), мг/кг	Селен (Se), мг/кг	Натрій (Na), мг/кг	Цинк (Zn), мг/кг
К-ть результатів	9	7	10	10	8	3	8	10
Кількість z >3	0	1	0	0	0	0	0	0
Кількість z >3, %	0,000	14,286	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Середнє	7348,664	0,351	23,071	210,346	81,681	0,478	1684,937	137,767
Min	6505,000	0,230	17,890	164,000	65,640	0,330	1436,000	112,600
Max	7887,682	0,860	29,820	242,000	90,000	0,730	1833,250	164,000
SD (Стандартне відхилення)	427,114	0,227	3,701	24,526	8,499	0,219	129,597	17,316
Median (Медіана)	7349,000	0,272	23,503	214,303	83,950	0,374	1711,351	135,165
Robust mean (Робастне середнє)	7389,050	0,277	22,878	211,899	82,491	0,478	1698,483	137,727
Robust SD (Робастне SD)	347,048	0,045	3,344	21,580	6,913	0,219	102,739	17,250
SD з методу (з міжаб. екс.)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
SD з рівняння Гурвіца	309,311	0,054	2,285	15,138	6,792	0,085	88,709	10,499
Цільове SD (Відхилення ПК)	309,311	0,054	3,344	21,580	6,792	0,219	102,739	17,250
Джерело цільового SD	Horwitz	Horwitz	Trial SD	Trial SD	Horwitz	Trial SD	Trial SD	Trial SD

6. РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ЛАБОРАТОРІЙ

Номер лабораторії	Кальцій (Ca), мг/кг	Кобальт (Co), мг/кг	Купрум (Cu), мг/кг	Ферум (Fe), мг/кг	Манган (Mn), мг/кг	Селен (Se), мг/кг	Натрій (Na), мг/кг	Цинк (Zn), мг/кг
1			29,82	231,20				152,31
2	6505 мг/кг		24,7 мг/кг	164 мг/кг	89,5 мг/кг		1436 мг/кг	126,3 мг/кг
3	7425,00	0,24	23,10	229,00	86,40	0,37	1719,00	136,00
4	7295,78	0,23	26,35	206,25	90,00		1833,25	134,33
5	7023,80	0,30	17,89	206,72	72,56		1712,00	112,60
6	7349,00	0,32	25,10	227,00	85,00	0,33	1828,00	152,00
7	7195,71	0,86	20,04	190,40	65,64		1653,54	114,09
8	7854,00	0,24	21,20	185,00	82,90	0,73	1587,00	133,00
9	7602,00		18,60	242,00				164,00
10	7887,68	0,27	23,91	221,89	81,45		1710,70	153,04

7. Z-ІНДЕКСИ

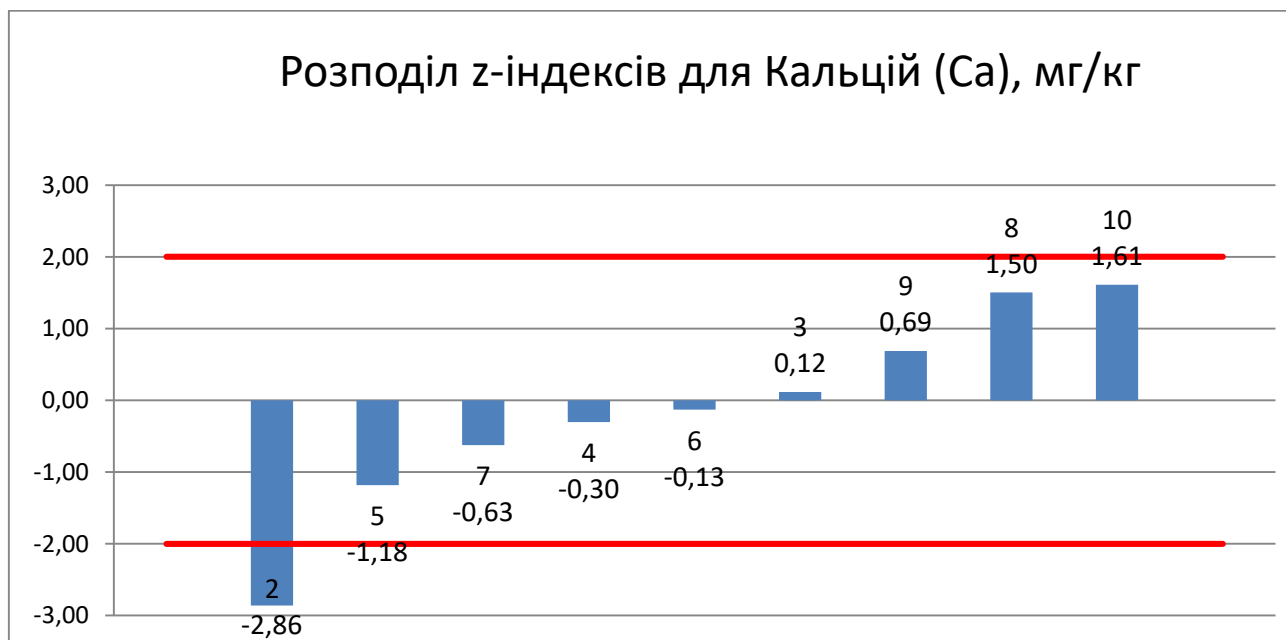
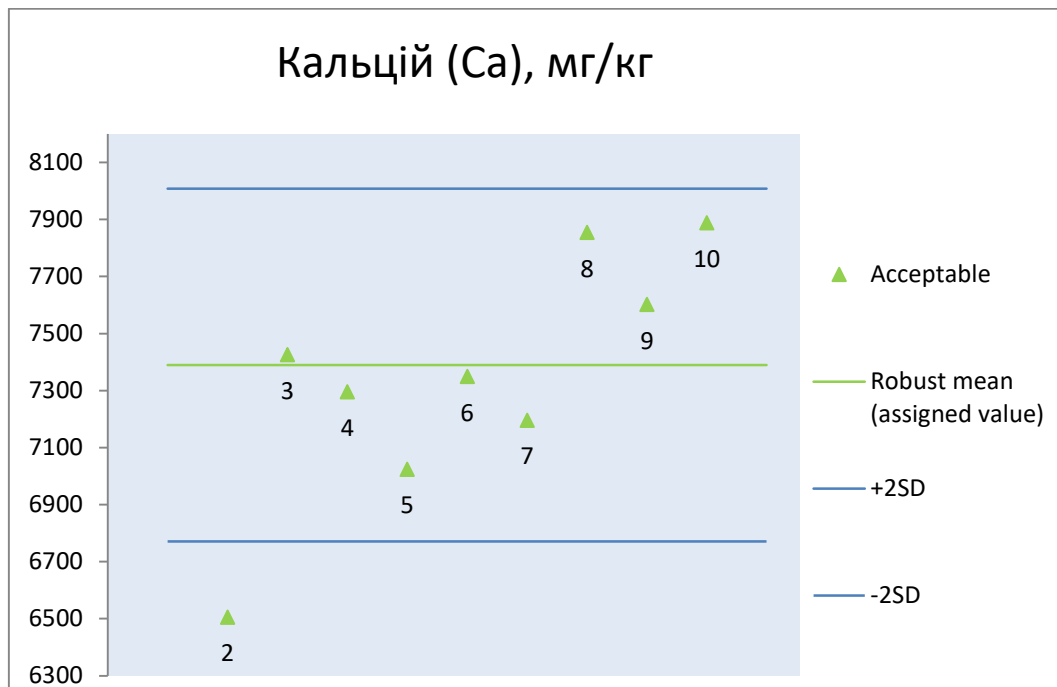
Номер лабораторії	Кальцій (Ca), мг/кг	Кобальт (Co), мг/кг	Купрум (Cu), мг/кг	Ферум (Fe), мг/кг	Манган (Mn), мг/кг	Селен (Se), мг/кг	Натрій (Na), мг/кг	Цинк (Zn), мг/кг
1			2,08	0,89				0,85
2	-2,86		0,54	-2,22	1,03		-2,55	-0,66
3	0,12	-0,79	0,07	0,79	0,58	-0,47	0,20	-0,10
4	-0,30	-0,88	1,04	-0,26	1,11		1,31	-0,20
5	-1,18	0,40	-1,49	-0,24	-1,46		0,13	-1,46
6	-0,13	0,79	0,66	0,70	0,37	-0,67	1,26	0,83
7	-0,63	10,83	-0,85	-1,00	-2,48		-0,44	-1,37
8	1,50	-0,69	-0,50	-1,25	0,06	1,15	-1,09	-0,27
9	0,69		-1,28	1,39				1,52
10	1,61	-0,10	0,31	0,46	-0,15		0,12	0,89

Примітка.

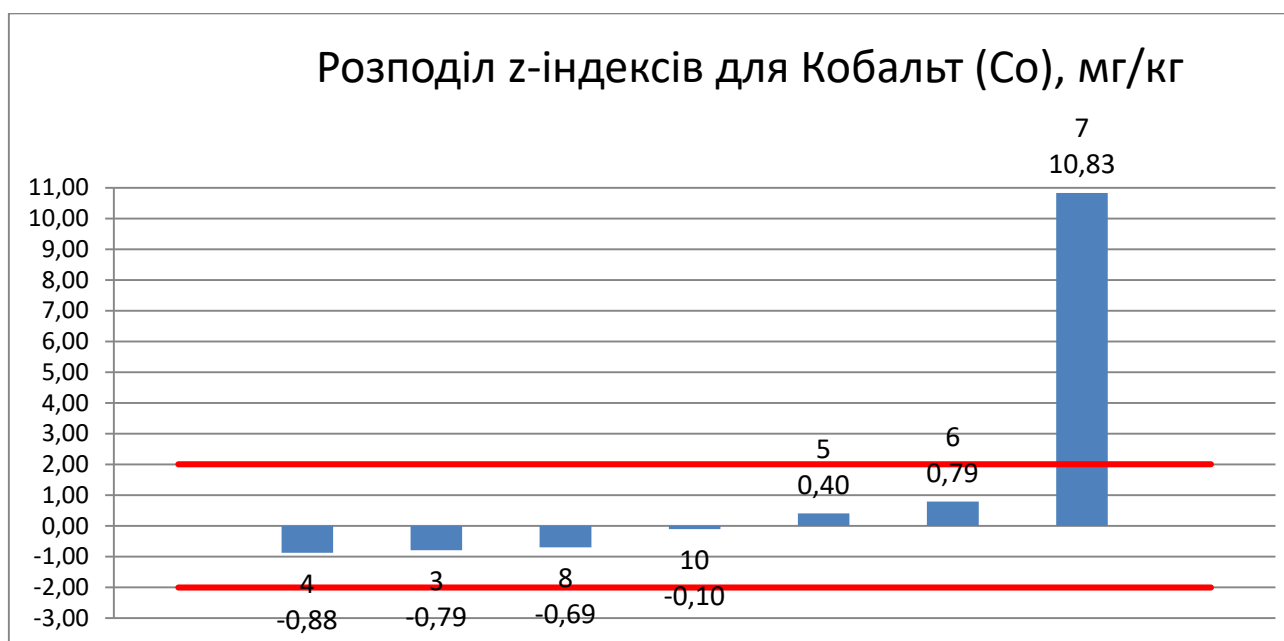
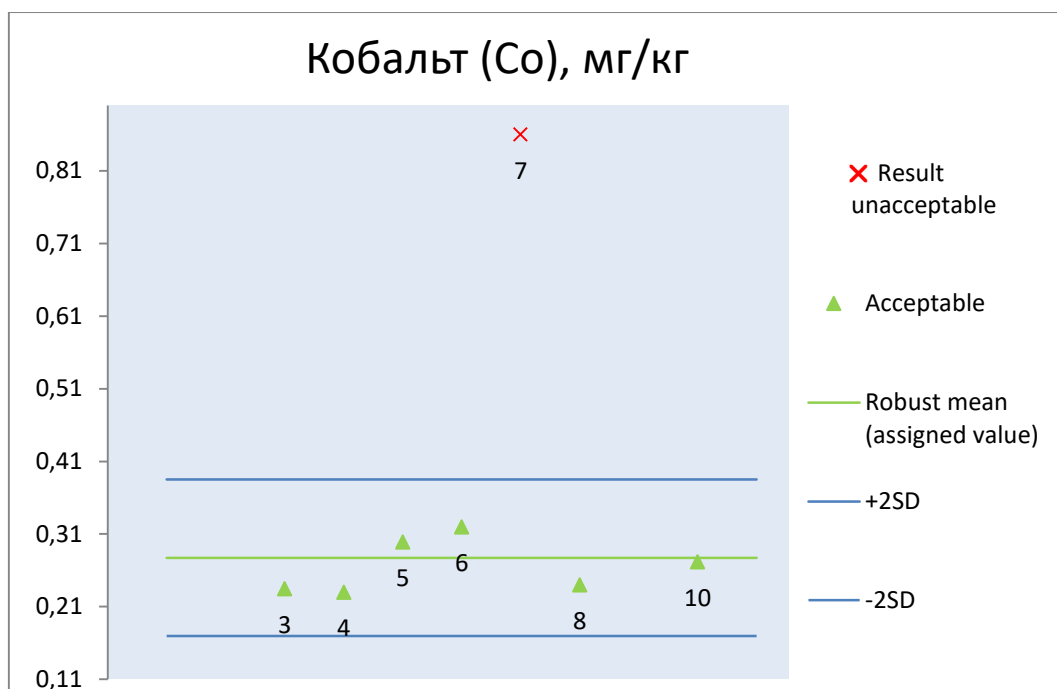
1. Зеленим в таблиці позначені результати, які Провайдер вважає задовільними.
2. Червоним в таблиці позначені результати, які Провайдер вважає незадовільними.
3. Результати, які вважаються сумнівними, позначені в таблиці жовтим.
4. Пусте поле – результат був наданий лабораторією як «не досліджувався».

8. ГРАФІКИ РОЗПОДІЛІВ Z-ІНДЕКСІВ ТА ГРАФІКИ РЕЗУЛЬТАТІВ.

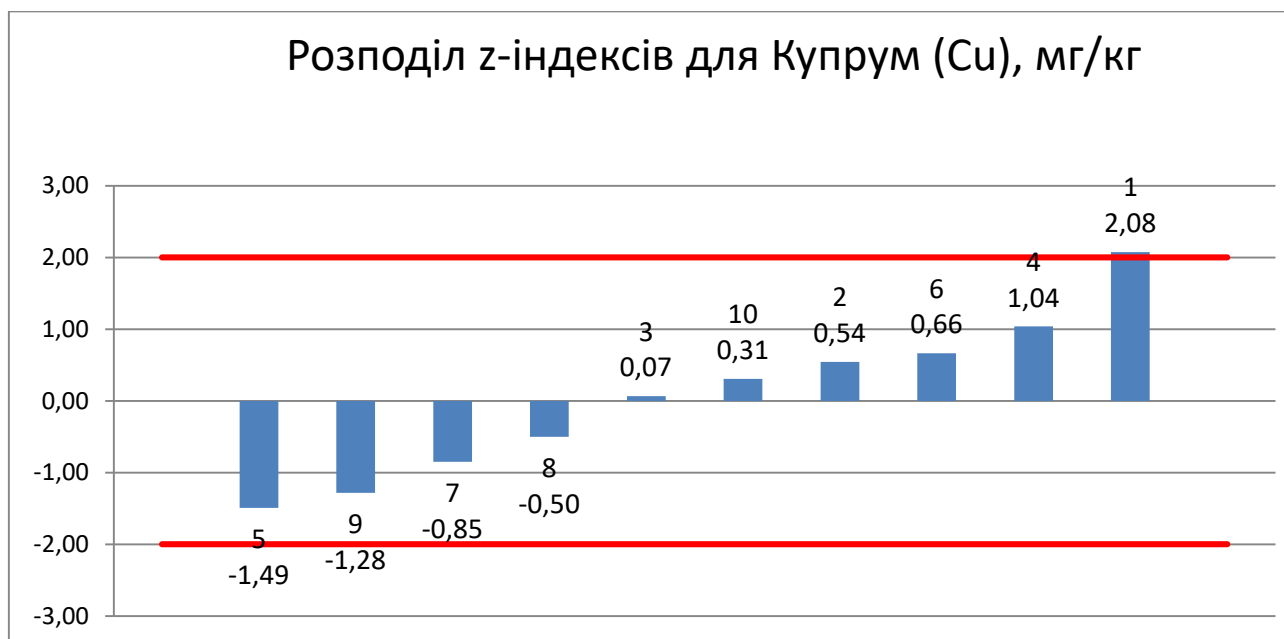
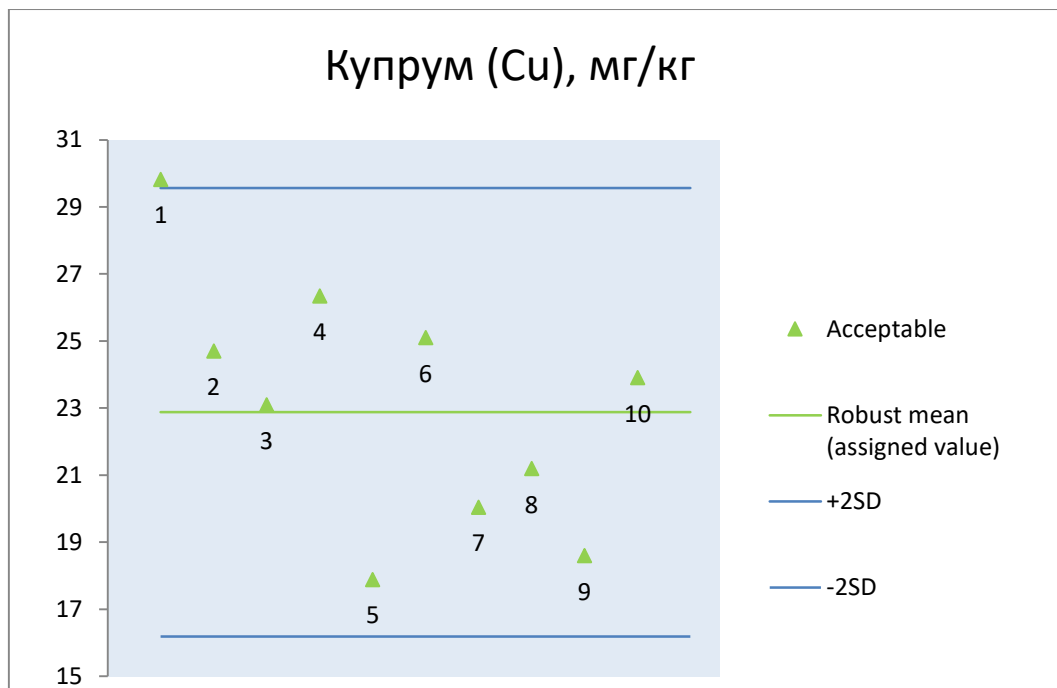
8.1. Кальцій (Ca), мг/кг



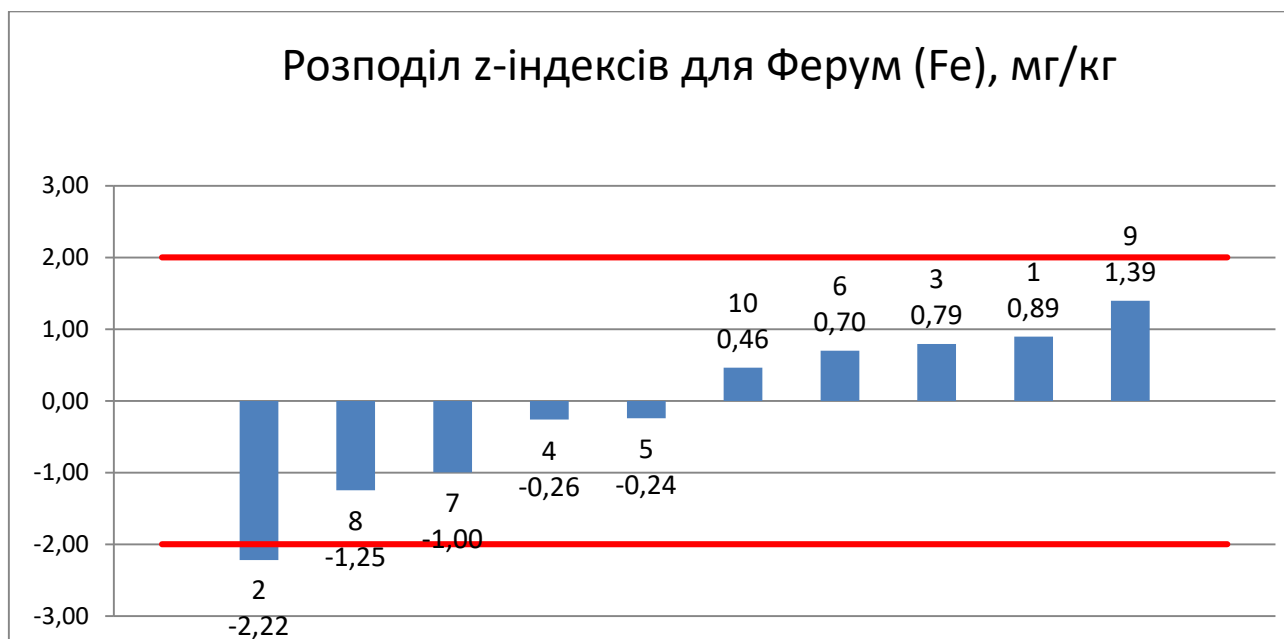
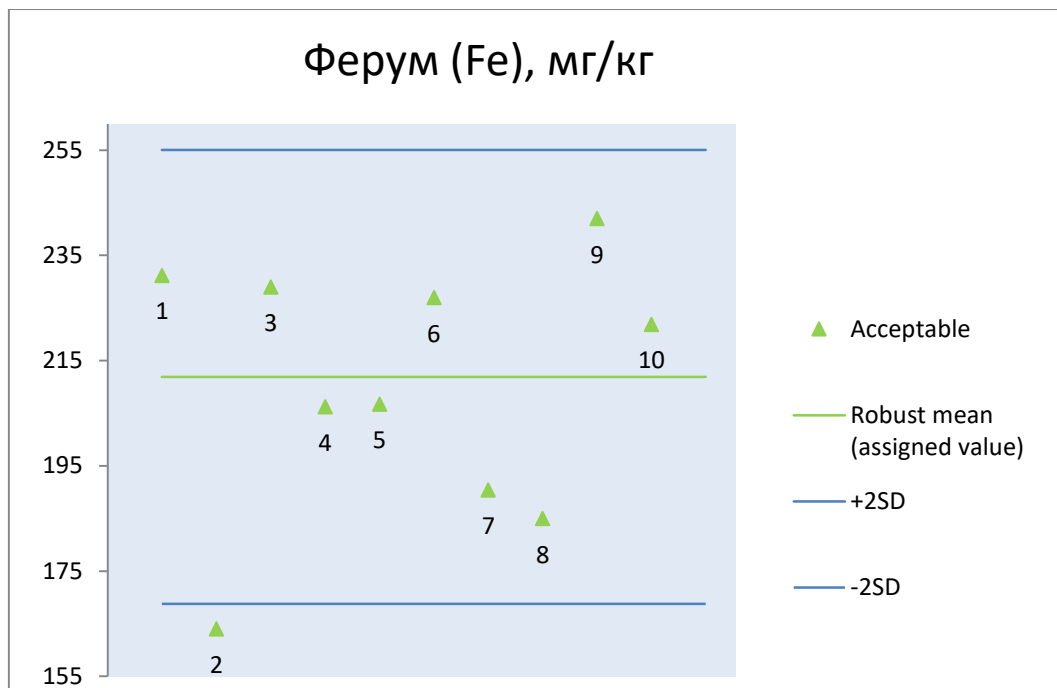
8.2. Кобальт (Co), мг/кг



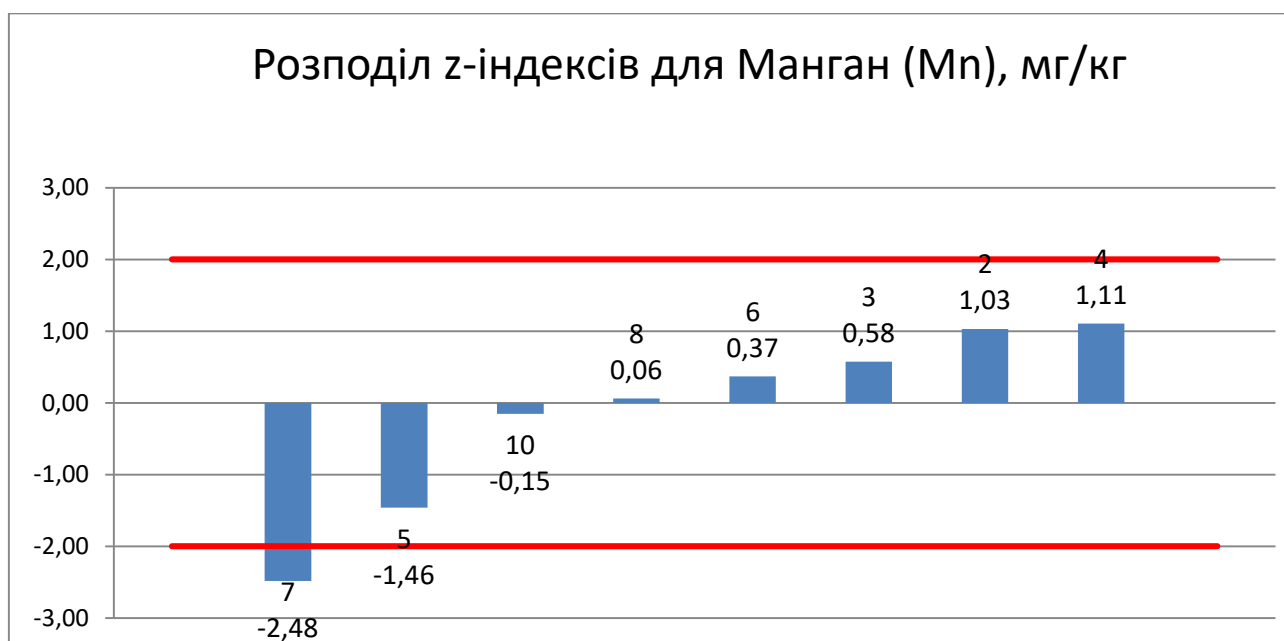
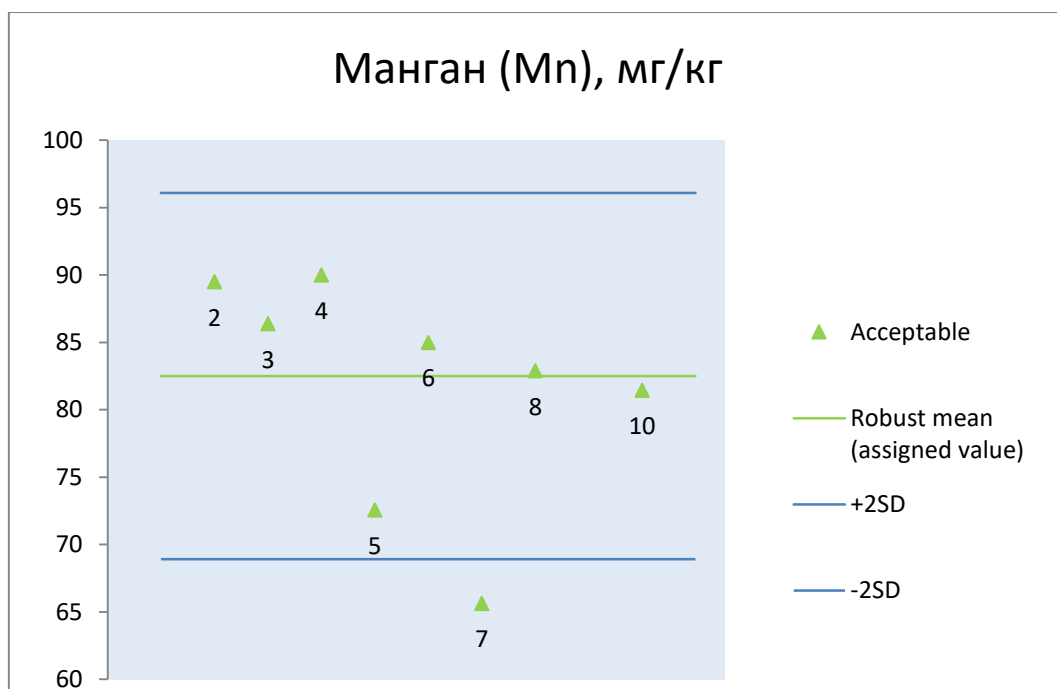
8.3. Купрум (Cu), мг/кг



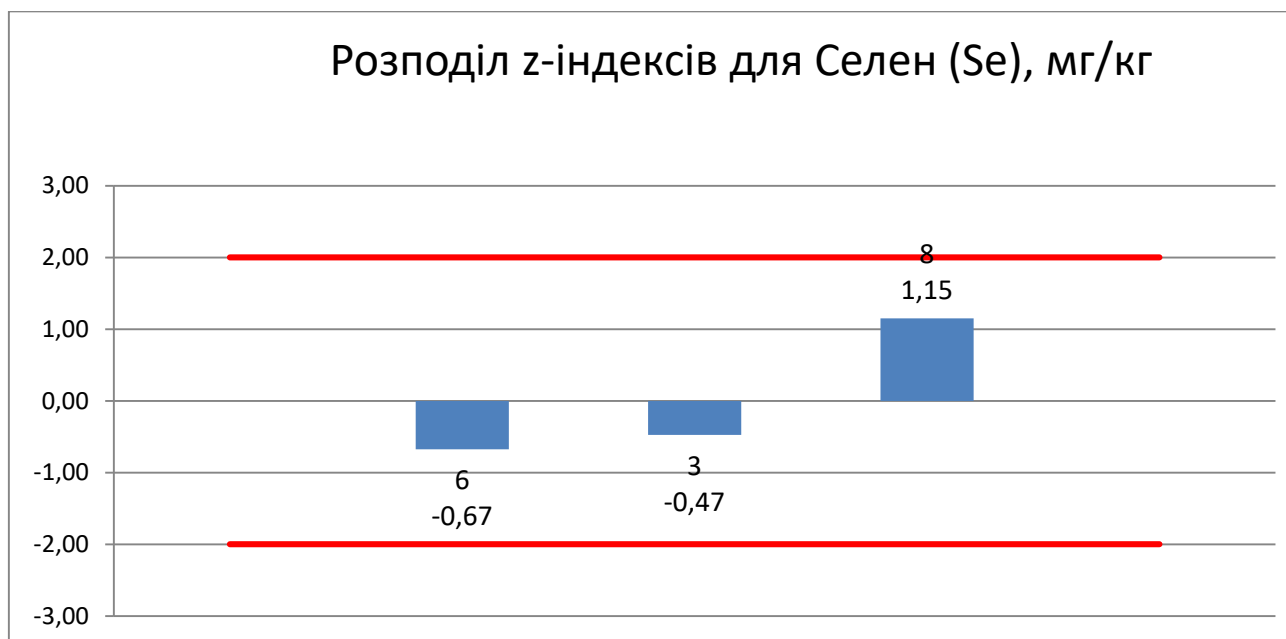
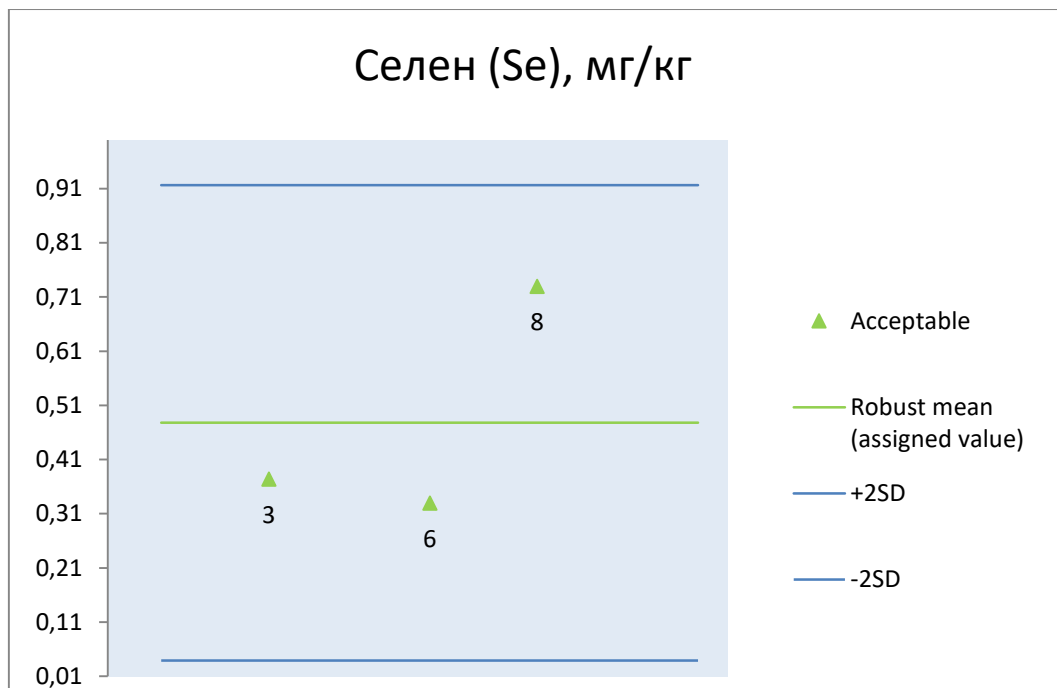
8.4. Ферум (Fe), мг/кг



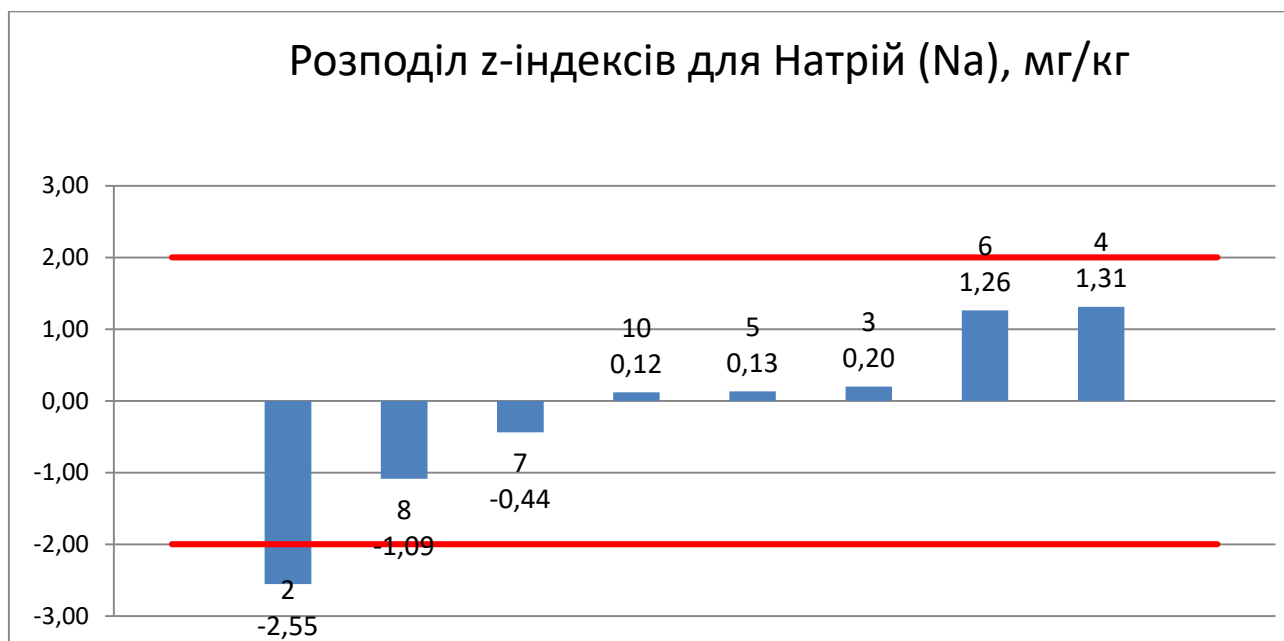
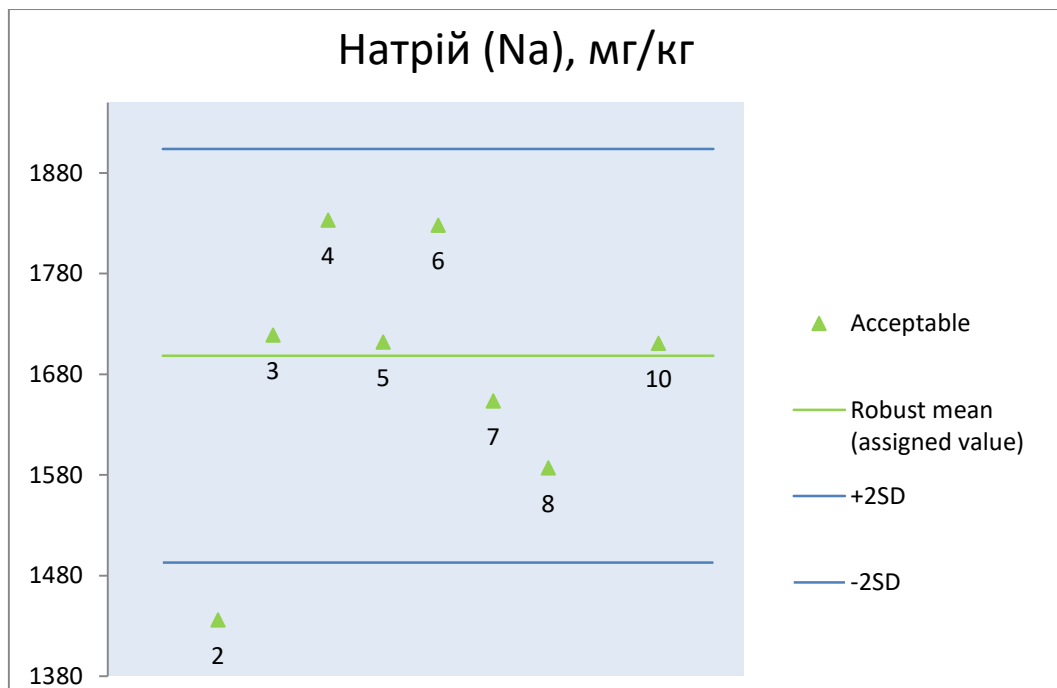
8.5. Манган (Mn), мг/кг



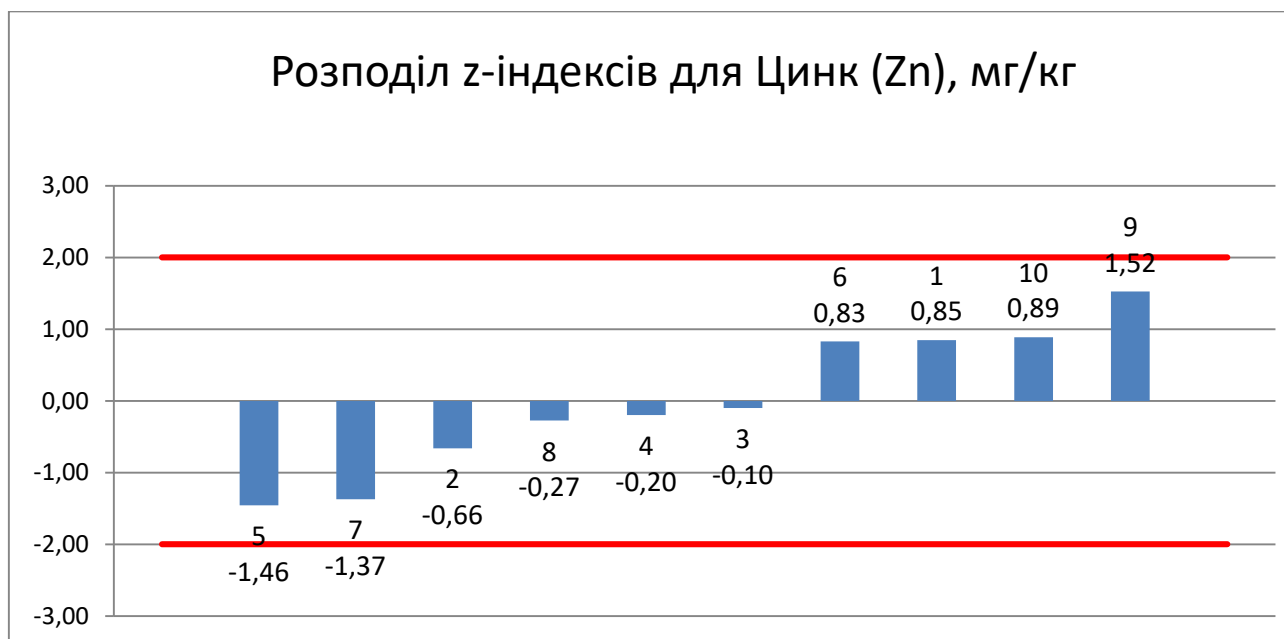
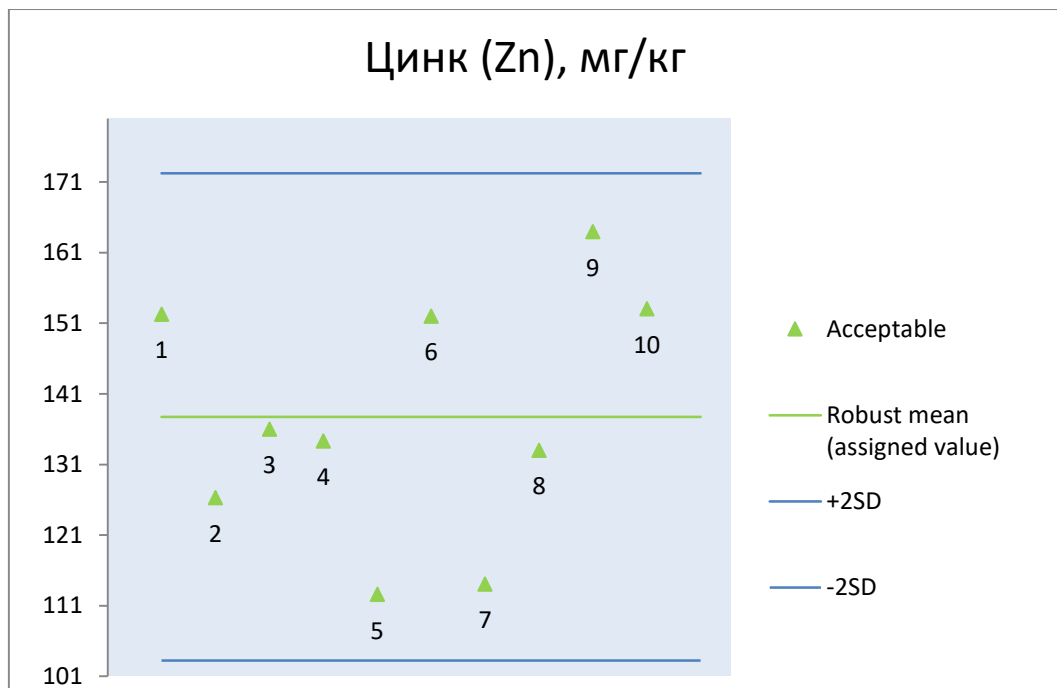
8.6. Селен (Se), мг/кг



8.7. Натрій (Na), мг/кг



8.8. Цинк (Zn), мг/кг



9. ДОВІДКОВА ІНФОРМАЦІЯ

9.1. Методи

Номер лабораторії	Кальцій (Ca), мг/кг	Кобальт (Co), мг/кг	Купрум (Cu), мг/кг	Ферум (Fe), мг/кг	Манган (Mn), мг/кг	Селен (Se), мг/кг	Натрій (Na), мг/кг	Цинк (Zn), мг/кг
1			ГОСТ 30178-96					ГОСТ 30178-96
2	ДСТУ 7670:2014, ДСТУ ISO 11885:2005		ДСТУ 7670:2014, ДСТУ ISO 11885:2005				ДСТУ 7670:2014, ДСТУ ISO 11885:2004	
3	DIN EN 15621:2017					DIN EN 14627:2005	DIN EN 15621:2017	
4	MBB. 7.2-16-B						MBB. 7.2-16-B	
5	MB-BJI/TE-5.8-01						MB-BJI/TE-5.8-01	
6	MI.C3.7.2.01-019							
7	MBB № 01-15						MBB № 01-15	
8	MB.БЛС 7.2-04.09.01							
9	АГМ-17		АГМ-17					АГМ-17
10	DIN EN 15621:2017						DIN EN 15621:2017	

9.2. Інструментальний метод аналізу

Номер лабораторії	Кальцій (Ca), мг/кг	Кобальт (Co), мг/кг	Купрум (Cu), мг/кг	Ферум (Fe), мг/кг	Манган (Mn), мг/кг	Селен (Se), мг/кг	Натрій (Na), мг/кг	Цинк (Zn), мг/кг
1			Полумнева атомно-абсорбційна спектрометрія					Полумнева атомно-абсорбційна спектрометрія
2	Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)		Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)				Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)	
3	Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)					Атомна емісія з генеруванням гідридів	Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)	
4	(ICP-OAES)						(ICP-OAES)	
5	Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)						Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)	
6	Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)							
7	Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)						Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)	
8	Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)							
9	ICP-OES		ICP-OES					ICP-OES
10	Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)						Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OAES)	

9.3. Спосіб розкладання зразків

Номер лабораторії	Спосіб розкладання зразків
1	Мікрохвильовий (microwave)
2	Розкладання мікрохвильовою системою MARS 6
3	Мікрохвильова кислотна мінералізація під тиском
4	Мокра мінералізація
5	DIN EN 13805-2014 мінералізація при підвищеному тиску
6	Система мікрохвильової підготовки MARS
7	Кислотна мінералізація
8	Мікрохвильове розкладання в азотній кислоті під тиском
9	Мікрохвильове розкладання
10	Мікрохвильовий метод мінералізації

10. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

1. ДСТУ EN ISO/IEC 17043:2017 Оцінка відповідності. Загальні вимоги до перевірки професійного рівня.
2. Analytical Methods Committee, Robust Statistics – How not to reject outliers Part 1. Basic Concepts, Analyst, 1989, 114, 1693-1697.
3. FOOD ANALYSIS PERFORMANCE ASSESSMENT SCHEME (FAPAS). Protocol for the organization and analysis of data, sixth edition, 2002.
4. Fearn, T. and Thompson, M, A new test for ‘sufficient homogeneity’, Analyst, 2001, 126, 1414-1417.
5. ДСТУ ISO/IEC 13528:2016 Статистичні методи для застосування під час перевірки професійного рівня за допомогою міжлабораторних порівнянь.
6. ISO Guide 35:2017 Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
7. ILAC Discussion Paper on Homogeneity and Stability Testing, April 2008.