

## СТАНДАРТТЫ ҮЛГІНІҢ ШИКІ КЛЕЙКОВИНА МӨЛШЕРІН АТТЕСТАЦИЯЛАУ

АНДАТПА

Мақалада стандартты үлгінің дәндегі шикі клейковина мөлшерінің аттестациясы межлабораторлық салыстырулар арқылы анықталады. Зерттеудің мақсаты — статистикалық өңдеу әдістері арқылы аттестатталған стандартты үлгінің мәнін анықтау. Зерттеу аясында он аккредиттелген зертхана жүргізген сынақтардың нәтижелері талданады, сондай-ақ Граббс және Кохрен критерийлері бойынша өлшеулердің дәлдігін бағалау және аномалияларды тексеру әдістері қарастырылады.

Жұмыс аттестация әдіснамасын сипаттайды, онда мәліметтерді өңдеу мен талдаудың статистикалық әдістері және өлшеу қателіктерінің белгісіздігін есептеу жүргізілген. Межлабораторлық салыстырулар нәтижелері зертханалар арасында жоғары үйлесімділікті көрсетеді, бұл статистикалық тұрғыдан мәнді ауытқулардың жоқтығымен расталады. Дисперсиялық талдау әдісі мен басқа әдістерді қолдану арқылы стандартты үлгінің дәлдігі мен сенімділігі тексеріледі.

Зерттеудің практикалық маңызы - стандартты үлгілердің дәлдігі мен сенімділігін қамтамасыз ететін аттестациялау әдісін әзірлеу мен қолдану болып табылады, бұл дәннің және басқа да ауыл шаруашылығы өнімдерінің сапасын бақылауда маңызды болып табылады.

## АТТЕСТАЦИЯ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА МАССОВОЙ ДОЛИ СЫРОЙ КЛЕЙКОВИНЫ В ЗЕРНЕ

АННОТАЦИЯ

Статья посвящена исследованию аттестации стандартного образца массовой доли сырой клейковины в зерне посредством межлабораторных сличений. Цель работы — определить аттестованное значение данного стандартного образца с использованием статистической обработки результатов межлабораторных сличений. Исследование включает в себя анализ результатов испытаний, проведенных десятью аккредитованными лабораториями, с применением методов оценки точности измерений и проверки наличия выбросов по критериям Граббса и Кохрена.

Работа описывает методологию аттестации, включающую статистические методы для обработки и анализа данных, а также расчёт неопределённости измерений. Результаты межлабораторных сличений показали достаточно высокую согласованность между лабораториями, что подтверждается отсутствием статистически значимых выбросов. Методология оценки стандартного образца с использованием дисперсионного анализа и других методов подтверждает точность и надёжность результатов.

Практическая значимость исследования заключается в разработке и применении метода аттестации, который обеспечивает точность и достоверность измерений, что является важным аспектом для контроля качества зерна и других аграрных продуктов. Полученные результаты могут быть использованы для повышения доверия к результатам испытаний в различных лабораториях и для улучшения качества стандартных образцов.

Ключевые слова: межлабораторные сличения, стандартный образец, массовая доля сырой клейковины, статистическая обработка, аттестация, неопределенность измерений.

## CERTIFICATION OF THE STANDARD SAMPLE OF RAW GLUTEN CONTENT IN GRAIN

ANNOTATION

The article explores the certification of a standard sample of raw gluten content in grain through interlaboratory comparisons. The aim of the study is to determine the certified value of this standard sample using statistical processing of interlaboratory comparison results. The research includes an analysis of the test results conducted by ten accredited laboratories, employing methods for assessing measurement accuracy and checking for outliers using the Grubbs and Cochran criteria.

The paper outlines the methodology for certification, which includes statistical methods for data processing and analysis, as well as the calculation of measurement uncertainty. The results of interlaboratory comparisons show high consistency between laboratories, confirmed by the absence of statistically significant outliers. The methodology of evaluating the standard sample using variance analysis and other methods demonstrates the accuracy and reliability of the results.

The practical significance of the study lies in the development and application of a certification method that ensures the accuracy and reliability of measurements, which is an essential aspect for quality control in grain and other agricultural products. The findings can be used to enhance confidence in test results across laboratories and to improve the quality of standard samples.



## АКТУАЛЬНОСТЬ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЧЕРЕЗ МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ СЛИЧЕНИЯ.

Межлабораторные сличения — это процесс сравнения результатов измерений, полученных различными лабораториями, с использованием одних и тех же стандартных образцов. Этот метод аттестации является важным инструментом для обеспечения надежности и точности измерений. Преимущества межлабораторных сличений включают более объективное и независимое оценивание точности и надежности стандартных образцов, а также повышение доверия к результатам измерений, полученным в различных лабораториях.

При определении аттестованного значения стандартного образца используют различные методы. В большинстве случаев отклонение результатов измерений сравнивают с определенным критерием для того, чтобы определить выбросы. Целью данной работы является определение аттестованного значения стандартного образца путем статистической обработки результатов межлабораторных сличений. В ходе исследований была проведена работа по межлабораторным сличениям среди аккредитованных лабораторий, выполняющих испытание по определению массовой доли сырой клейковины в зерне.

В сличениях приняло участие 10 лабораторий. Испытательные лаборатории проводили измерения с использованием параллельного типа программы проверки квалификации, т.е. когда образцы распределяются для выполнения одновременных испытаний. Результаты межлабораторных сличений по определению массовой доли сырой клейковины в зерне, полученные участниками приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты участников МЛС

№	Условный номер лаборатории	Результаты анализа, %	№	Условный номер лаборатории	Результаты анализа, %
1.	01-К-01	27,6	6.	01-К-06	27,20
1.	01-К-02	26,6	6.	01-К-07	27,88
1.	01-К-03	26,9	6.	01-К-08	28,20
1.	01-К-04	28,0	6.	01-К-09	27,40
1.	01-К-05	27,56	6.	01-К-10	26,90

Первым этапом проведения обработки результатов МЛС является проверка выборок на наличие выбросов (промахов) по критерию Граббса. Для этого необходимо рассчитать критерий Граббса  $G_{max}$  по максимальному и  $G_{min}$  минимальному значениям по следующим формулам:

Таблица 2. Результаты измерений 10 лабораторий, %.

№	01-К-01	01-К-02	01-К-03	01-К-04	01-К-05	01-К-06	01-К-07	01-К-08	01-К-09	01-К-10
1.	27,8	26,9	26,7	27,6	27,74	27,01	26,68	27,85	26,94	26,66
1.	27,5	26,7	27,2	28,1	27,52	26,94	27,56	28,92	27,81	28,31
1.	27,4	27,1	27,3	27,5	27,41	26,85	27,94	28,80	27,27	26,52
1.	27,3	26,6	27,1	27,9	27,32	27,49	28,64	28,91	27,47	27,85
1.	27,6	26,9	26,8	27,5	27,61	27,24	27,56	28,54	27,24	25,97
1.	27,9	26,7	26,9	27,9	27,50	26,45	28,61	27,32	26,72	28,11
1.	27,7	26,4	26,7	27,8	27,71	27,95	27,69	27,71	27,56	26,34
1.	27,9	26,2	26,4	28,4	27,72	26,89	26,92	26,98	27,67	26,44
1.	27,5	26,5	27,2	28,7	27,50	27,54	28,59	28,53	27,54	25,79
1.	27,7	26,4	26,6	28,5	27,61	27,67	28,61	28,47	27,81	26,97
$X_{cp}$	27,6	26,6	26,9 0	28,0 0	27,56	27,20	27,88	28,20	27,40	26,90
$S_n$	0.20 8	0.27 9	0.3	0.42 6	0.139	0.456	0.727	0.692	0.361	0.893

$$G_{max} = X_{max} - \langle X \rangle / S \quad (1)$$

$$G_{min} = \langle X \rangle - X_{min} / S \quad (2)$$

где,  $\langle X \rangle$  – среднеарифметическое значение;  $X_{max}$  и  $X_{min}$  – максимальное и минимальное значение в ряду измерений;  $S$  – СКО.

Таблица 3. Результаты анализа по критерию Граббса.

Среднее значение $\bar{X}_{cp}$	27,424 ≈ 27,4
Стандартное отклонение $S$	0,524
Максимальное значение $X_{max}$	28,2
Минимальное значение $X_{min}$	26,6
Критерий Граббса $G_{max}$	1,481
Критерий Граббса $G_{min}$	1,573
$G_T$	2,29
$\sigma_{внутри\ лаб}$	0,255
$\sigma_{между\ лаб}$	2,745

При  $\alpha = 5\%$  и числе наблюдений  $n = 10$ , найдём табличное значение критерия Граббса " $G_T$ " равным 2,29. Таким образом, получено неравенство вида:  $G_{max} \leq G_T$  (так как  $1,481 < 2,29$ ). Это говорит о том, что подверженный сомнению максимальный результат измерений равный 28,2%, не является грубой погрешностью и не может быть исключён из ряда наблюдений, а, следовательно, и все остальные результаты измерений также не могут быть отнесены к промахам и не могут быть отброшены из ряда измерений.

При аналогичном подходе можно найти минимальное значение критерия Граббса, так как для анализа выборки используется двусторонний критерий. Для неравенства вида  $G_{min} \leq G_T$ , при  $\alpha = 5\%$  и числе наблюдений  $n = 10$ , табличное значение критерия Граббса равно 2,29. Поскольку  $G_{min} = 1,573 \leq G_T = 2,29$ , минимальный результат измерений равный 26,6% также не является грубой погрешностью и не может быть исключён из ряда наблюдений, а, следовательно, все остальные результаты измерений также не могут быть отнесены к промахам и не могут быть отброшены из ряда измерений.



Для проверки наличия внутрилабораторных расхождений между лабораториями используется критерий Кохрена. Для совокупности из  $p$  стандартных отклонений, рассчитанных исходя из одного и того же количества ( $n$ ) результатов испытаний в базовых элементах, тестовая статистика Кохрена имеет вид:

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum S_i^2} \quad (3)$$

где  $S_{\max}$  - наивысшее значение стандартного отклонения в совокупности.

■ **Таблица 4.** Сводная таблица результатов анализа с использованием критерия Кохрена.

Показатель	01-К-01	01-К-02	01-К-03	01-К-04	01-К-05	01-К-06	01-К-07	01-К-08	01-К-09	01-К-10
$S_{\max}$	0,21	0,35	0,42	0,42	0,16	0,75	0,74	0,86	0,62	1,51
Критерий Кохрена C	0,333	0,658	0,480	0,371	0,599	0,516	0,372	0,468	0,657	0,437
$C_{\text{табл}} 1\%$	0,928									
$C_{\text{табл}} 5\%$	0,841									

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

- В случае, если значение тестовой статистики больше 5%-ного критического значения и меньше (или равно) 1%-ного значения, тестируемую позицию называют квазивыбросом и отмечают одной звездочкой.
- В случае, если значение тестовой статистики больше 1%-ного критического значения, тестируемую позицию называют статистическим выбросом и отмечают двумя звездочками.

На основании проведенного анализа с использованием критерия Кохрена можно сделать следующие выводы:

Результаты всех лаборатории признаются корректными, так как значения их тестовых статистик меньше 5%-го критического значения.

Все результаты, оставленные после оценки их приемлемости, обрабатывают по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 следующим образом (Таблица 5). Вычисляют:

- среднее значение  $X_{\text{ср}}$  по результатам каждой  $i$ -й лаборатории;
- общее среднее значение по всем результатам  $\bar{X}_{\text{ср}}$ ;
- стандартное отклонение повторяемости в  $i$ -й лаборатории  $S_i$ ;

$$\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - X_{\text{ср}})^2} \quad (4)$$

- оценку стандартного отклонения повторяемости  $S_r$ :

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p S_i^2} \quad (5)$$

- оценку межлабораторной дисперсий  $S_L^2$ :

$$S_L^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (X_{\text{ср}} - \bar{X}_{\text{ср}})^2 - \frac{S_r^2}{n} \quad (6)$$

В случае если по уравнению (6) получено отрицательное значение  $S_L^2$ , то принимают  $S_L^2 = 0$ .

межлабораторную дисперсию  $\sigma_L^2$ :

$$\sigma_L^2 = \sigma_R^2 - \sigma_r^2 \quad (7)$$

сравнивают оценку межлабораторной дисперсии  $S_L^2$  с дисперсией  $\sigma_L^2$  по критерию  $\chi^2$ , описываемому неравенством

$$\frac{n \cdot S_L^2 + S_r^2}{n \cdot \sigma_L^2 + \sigma_r^2} \leq \frac{\chi_{0,95}^2(v)}{v} \quad (8)$$

где  $\chi_{0,95}^2(v)$  – квантиль  $\chi^2$  распределения с  $v=p-1$  степенями свободы. При отсутствии других указаний уровень значимости  $\alpha$  предполагается равным 0,05.

■ **Таблица 5.** Сводная таблица результатов анализа по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Условный номер лаборатории	$X_{\text{ср}}$	$\bar{X}_{\text{ср}}$	$S_i$	$S_r$	$S_L^2$	$\sigma_L^2$
01-К-01	27,6	27,424	0,208	0,505	0,25	0,75
01-К-02	26,6		0,279			
01-К-03	26,9		0,3			
01-К-04	28,00		0,426			
01-К-05	27,56		0,139			
01-К-06	27,20		0,456			
01-К-07	27,88		0,727			
01-К-08	28,20		0,692			
01-К-09	27,40		0,361			
01-К-10	26,90		0,893			

Таким образом получен следующий результат  $0,355 \leq 1,88$ , что означает неравенство (8) выполнено, значит межлабораторная дисперсия  $S_L^2$  приемлема.

Из проведенных анализов по трем методам, можно сделать вывод, что всеми лабораториями на рассматриваемом уровне были получены достаточно точные результаты и их можно использовать для оценивания аттестованного значения СО и стандартной неопределённости от прецизионности.



Для обеспечения точности и достоверности измерений необходимо провести аттестацию стандартного образца с оценкой неопределенности. Одним из методов оценки неопределенности является дисперсионный анализ. Дисперсионный анализ позволит нам определить вклад различных факторов в общую неопределенность и получить более точные результаты измерений.

Пользуясь формулами для расчета дисперсий между группами и внутри групп, заполним таблицу 6.

Дисперсия	MS
Между группами	2,745
Внутри групп	0,255

Дисперсия внутри группы:

$$s = \sqrt{0,255} = 0,505\%$$

Дисперсия между группами:

$$S = \sqrt{(2,745 - 0,255)/10} = 0,499\%$$

Неопределенность можно рассчитать не только с помощью оценки влияющих величин (bottom-up), но и методом дисперсионного анализа (top-down). Неопределенность измерения в данном случае равна:

$$U = k \sqrt{\frac{0,505^2}{10} + \frac{0,499^2}{10}} = 0,449\%.$$

Таким образом, аттестованное значение CO можно записать как  $M_k = 27,4 \pm 0,4\%$ .

## Заключение

В ходе проведенных межлабораторных сличений была успешно аттестована массовая доля сырой клейковины в зерне. Проведенный анализ показал, что разработанный стандартный образец обладает высокой степенью точности и воспроизводимости, что подтверждается низкими значениями стандартного отклонения и отсутствием значимых выбросов по критериям Граббса и Кохрена.

Результаты экспериментов продемонстрировали, что выбранные методики анализа и статистической обработки данных (ГОСТ Р ИСО 5725-2002, ГОСТ 8.532-2002) являются надежными и применимыми для аттестации подобных стандартных образцов. Проведенные работы позволили подтвердить однородность дисперсий и точность измерений, что является важным условием для обеспечения достоверности полученных данных.

Таким образом, созданный стандартный образец массовой доли сырой клейковины в зерне может быть рекомендован для использования в лабораториях, занимающихся анализом зерновых культур. Дальнейшее применение данного образца позволит улучшить качество и точность аналитических методов, что, в свою очередь, будет способствовать повышению стандартизации и унификации процедур контроля качества зерна.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ ISO/IEC 17043-2013 Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации;  
 СТ РК ИСО 13528-2010 Статистические методы для проверки квалификации методом межлабораторных сличений;  
 ГОСТ Р 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений;  
 ГОСТ Р 5725-5-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений Часть 5 Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений;  
 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.