

УДК 53.088:531.75:662.62/67

ПРОБЛЕМНІ ПИТАННЯ ПРОВЕДЕННЯ МІЖЛАБОРАТОРНИХ ПОРІВНЯНЬ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЕНЬ У ВУГЛЕХІМІЧНИХ ЛАБОРАТОРІЯХ

Т. Моцак, заступник генерального директора з питань метрології,
Л. Уткіна, головний метролог,
 ДП «Укрвуглеякість», м. Донецьк,
О. Єрмакова, науковий співробітник лабораторії калориметрії,
О. Корчагіна, кандидат технічних наук, керівник лабораторії,
 ФДУП «ВНИИМ імені Д. І. Менделєєва», м. Санкт-Петербург, Росія,
К. Говорова, студентка фізико-технічного факультету,
 Донецький національний університет

Представлено дані моніторингу міжлабораторних порівнянь результатів випробувань стосовно вугілля в аналітичних лабораторіях України, Росії та Казахстану. Наведено фактичні дані щодо відмінності чинної документації в Україні та Росії, а також недостатнього рівня забезпечення системи контролю якості випробувань у лабораторіях.

Сформульовано пропозиції з гармонізації документації, створення стандартного зразка складу і властивостей вугілля.

Monitoring data for interlaboratory comparisons of results by coal tests in the analytical laboratories of Ukraine, Russia and Kazakhstan are submitted. Factual evidences in the difference of the actual documentation in the interlaboratory comparisons of results in Ukraine and Russia, and also on the insufficient level of ensuring the system of quality control testing in the laboratory are reduced.

The suggestions for harmonization of documents and the creation of a standard sample on the coal composition and properties are formulated.

Ключові слова: компетентність, міжлабораторні порівняння результатів, міжлабораторна атестація, z-показник.

Keywords: competence, interlaboratory comparisons of results, interlaboratory attestation, z-index.

Необхідною умовою успішної роботи лабораторій гірничо-металургійного комплексу є забезпечення якості результатів лабораторних досліджень, а також достовірної інформації, що сьогодні є вимогою ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 [1], ISO/IEC 17043:2010 [2].

У лабораторіях важливою складовою системи забезпечення якості досліджень є програми міжлабораторних порівнянь результатів (МПП) випробувань. Згідно з ДСТУ ISO/IEC 17025 [1] і ПМУ 15-95 [3] участь випробувальних і вимірювальних лабораторій, які виконують вимірювання якісних показників, у МПП є обов'язковою.

Як свідчить вітчизняний та міжнародний досвід, незалежний контроль, здійснюваний координаторами програм МПП, дозволяє об'єктивно відобразити рівень і стабільність якості вимірювань, підтверджувати їх технічну компетентність незалежною організацією. Висновки, зроблені на основі ана-

лізу результатів усіх проведених раундів МПП [4], вказують на необхідність посилення контролю за вимірюваннями якісних параметрів палив, створення системи забезпечення внутрішнього лабораторного контролю, у тому числі використання стандартних зразків, участі у нових раундах МПП [1, 2].

Існують проблеми з питань участі лабораторій у програмах МПП вимірювань, насамперед, через неузгодженість між собою Правил [5] та Інструкцій [3].

Необхідна гармонізація чинної нормативної документації (НД) на міждержавному рівні, створення в Україні стандартних зразків складу і властивостей вугілля для забезпечення досконалої системи контролю якості проведених вимірювань у кожній лабораторії.

ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ

В Україні НД, який встановлює порядок проведення МПП для вимірювальних лабораторій,

є інструкція [3]. Згідно з нею для вимірювальних лабораторій, які виконують вимірювання у сфері поширення державного метрологічного нагляду, участь у МПР є обов'язковою.

З метою перевірки точності вимірювань показників якості вугілля, які використовують за проведення взаєморозрахунків між виробником (постачальником) і споживачем, створено спеціальну програму МПР «Вугілля. Показники якості та безпеки». Координатором раундів проведення МПР вимірювань за цією програмою є ДП «Укрвуглеякість» (наказ ДП «Укрметрестандарт» № 44 від 11.02.2005, наказ НААУ № 44 від 16.05.2011). Підприємство здійснює роботи з експериментального оцінювання компетентності відповідно до міжнародного стандарту [2] та інструкції [3]. Перевіркою кваліфікації третьою стороною — координатором програм є процедура моніторингу виконання робіт.

Для участі в програмі запрошено понад 100 атестованих (акредитованих) в Україні лабораторій підприємств, організацій, суб'єктів підприємницької діяльності, які протягом останніх 4-х років виконують випробування за показниками якості вугілля. Однак у проведених 8-ми раундах взяли участь лише 50 лабораторій України [4, 10].

Аналіз результатів за проведеними раундами показує, що не всі лабораторії стабільно і достовірно проводять вимірювання. Так, лише за підсумками семи раундів незадовільні результати вимірень у лабораторіях становили (10—30) % від їхньої загальної кількості.

Статистичні критерії та висновки, отримані після проведення МПР, дозволяють виявити небезпечні ситуації, провести запобіжні дії. Навіть у добре керованій лабораторії з досвідченим персоналом можуть іноді бути отримані аномальні результати.

Перш за все, відмову від участі в МПР підприємства мотивують тим, що така процедура не передбачена Правилами [5], відсутністю цільового фінансування, неплатоспроможністю, іншими причинами.

Аналізуючи результати, отримані за підсумками 8-ми раундів МПР для різних зразків вугілля, прове-

дених ДП «Укрвуглеякість», слід зробити висновок щодо актуальності й ефективності зазначеного інструменту контролю якості вимірювань.

Результати 7-го і 8-го раундів (табл. 1) показали значне підвищення якості вимірювань, продемонстроване за проведення вимірювань усіх параметрів якості вугілля.

За вимірювання виходу летких речовин у 7-му й 8-му раундах лише (3—5) % лабораторій представили результати, які виходили за межі нормованої відтворюваності, тоді як у попередніх раундах таких лабораторій було від 5 до 44 % від їх загальної кількості. При цьому за вимірювань енергії згорання у 7-му раунді незадовільні результати представили лише 8 % учасників, а в 8-му — 12 %, причому, в основному, це були *нові* учасники МПР.

Уперше в Україні у 1-му півріччі 2013 року за ініціативи ДП «Укрвуглеякість» спільно з ФДУП «ВНИИМ ім. Д.І. Менделєєва» (координатором проведення міжлабораторних порівняльних випробувань (МПВ) в Російській Федерації і країнах СНД) здійснено міжнародний раунд МПР за визначенням якісних показників вугілля. Такий раунд дозволив:

- виявити невідповідність установлених критеріїв оцінювання правильності виконання вимірювань у діючих програмах МПР;
- розширити сегмент лабораторій — учасниць МПР у підтвердженні технічної компетентності за випробувань вугілля і відповідності критеріям акредитації;
- установити причини недостатньої системи контролю проведення випробувань у лабораторіях.

У міжнародному раунді взяли участь 24 лабораторії, у тому числі: 20 від України, 1 — від Казахстану і 3 — від паливно-енергетичного комплексу й вугільної галузі Росії.

Результати вимірень лабораторій-учасниць статистично опрацьовані й оцінені координатором МПР (Україна) та провайдером МПВ (Росія) за відповідними національними документами і представлені у спільному звіті стосовно звірень. Результати опрацювання вимірювань показників якості вугілля,

Таблиця 1. Число лабораторій з невірогідними результатами за вимірювань якісних параметрів вугілля

Table 1. The number of laboratories with unreliable results by measuring of coal qualitative parameters

№ раунду	1	2	3	4	5	6	7	8
Вимірювання енергії згорання	6 (33 %)	3 (21 %)	5 (31 %)	5 (25 %)	8 (29 %)	6 (21 %)	3 (8 %)	5 (12 %)
зольності	1 (5 %)	0	0	0	1	0	0	0
загальної сірки	2(11%)	0	0	0	0	0	0	6 (14 %)
виходу летких речовин	8 (44 %)	3 (21 %)	6 (38 %)	1 (5 %)	4 (14%)	7 (28 %)	1 (3 %)	2 (5 %)

проведені ФДУП «ВНИИМ ім. Д.І. Менделєєва» за [5, 6] та ДП «Укрвуглеякість» за [3], виявили певні відмінності у критеріях оцінювання правильності виконання вимірювань.

У ДП «Укрвуглеякість» атестація зразка для звірень проводилася згідно з вимогами [3] відповідно до ДСТУ ГОСТ 8.532 [7]. У ФДУП «ВНИИМ ім. Д.І. Менделєєва» прийняті опорні значення отримані згідно з п. 6.2 ГОСТ Р ІСО 5725-5 за алгоритмом А (аналогічно ДСТУ ГОСТ Р ІСО 5725-5 [8]) як робастне середнє значення результатів вимірень, поданих учасниками міжлабораторних порівняльних випробувань.

Згідно з українською документацією незалежні результати вимірень зольності X_i (табл. 1), отримані після попереднього розгляду відповідно до п. 4.9 ДСТУ ГОСТ 8.532 [7], упорядковують за зростанням.

Медіана упорядкованих за зростанням результатів:

$$\bar{x} = \text{med}\{x_i\} = \begin{cases} (x_{N/2} + x_{(N/2+1)})/2 & \text{— для парних } N \\ x_{(N+1)/2} & \text{— для непарних } N \end{cases} = 8,91. \quad (1)$$

Медіана упорядкованих за зростанням і відмінних від нуля абсолютних ненульових відхилень:

$$MADO = \text{med}\{d0_i\} = 0,09, \quad (2)$$

де $d0_i = |X_i - \bar{x}|$ — абсолютні відхилення результатів вимірень від медіани кожного значення;

$\text{med}\{d0_i\}$ обчислюють за формулою, аналогічною (1).

Тобто, критичне відхилення результатів від медіани:

$$C_k = 3 \cdot MADO = 0,27. \quad (3)$$

Ураховуючи, що всі отримані значення абсолютних відхилень менші C_k , опрацювання результатів проводять відповідно до п.5.4 [6], і як атестоване значення \bar{A} приймають середньоарифметичне значення результатів.

Так, атестоване значення зольності:

$$\bar{A} = \left(\frac{1}{N}\right) \cdot \sum_{i=1}^N x_{(i)} = 8,92, \quad (4)$$

де N — кількість учасників.

Медіана абсолютних ненульових відхилень:

$$MADI = \text{med}\{dl_i\} = 0,088, \quad (5)$$

де $dl_i = |X_i - \bar{A}|$ — абсолютні відхилення результатів вимірень від медіани кожного значення.

Середньоквадратичне відхилення:

$$S\bar{A} = 1,48 \cdot MADI = 0,13. \quad (6)$$

Характеристика похибки міжлабораторної атестації згідно з [9] є оцінкою розширеної невизначеності:

$$U_p = \Delta = t_f \cdot S_{\bar{A}} / \sqrt{f + 1} = 0,06, \quad (7)$$

де t_f — квантиль розподілу Стьюдента з ступенями свободи $f = (N - 1)$.

Згідно з рекомендаціям з міждержавної стандартизації національним стандартом Російської Федерації [6] робастне середнє значення, наприклад зольності, отримане за результатами вимірень усіх лабораторій-учасниць, які вимірювали цей параметр, і робастне стандартне відхилення цих даних позначені як x^* та s^* .

Початкове значення x^* знаходиться як медіана від x_i , а s^* — як медіана від $|x_i - x^*|$, для даних, розташованих у порядку зростання:

$$x^* = 8,90 \quad (8)$$

$$s^* = 1,483 \cdot 0,1 = 0,148. \quad (9)$$

Скориговані значення x^* , s^* розраховують у такий спосіб:

$$\phi = 1,5 \cdot s^* = 0,22. \quad (10)$$

Для кожного x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) обчислюють:

$$x^* = \begin{cases} x^* - \phi, & \text{якщо } x_i < x^* - \phi, \\ x^* + \phi, & \text{якщо } x_i > x^* + \phi, \\ x_i & \text{в іншому випадку.} \end{cases} \quad (11)$$

Розраховують нові значення x^* s^* :

$$x^* = \sum_{i=1}^p x_i^* / p = 8,9, \quad (12)$$

де p — загальна кількість даних.

$$s^* = 1,134 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^p (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)} = 0,13. \quad (13)$$

Стандартну невизначеність прийнятих приписаних значень у цьому випадку оцінюють як:

$$u_x = 1,25 \times s^* / \sqrt{p} = 1,25 \times 0,18 / \sqrt{24} = 0,03. \quad (14)$$

Аналогічно визначають приписані значення інших показників, за винятком вищої енергії згоряння, отриманої на бомбовому калориметрі «ВИМ», що входить до складу Державного первинного еталона одиниць енергії згоряння, питомої енергії згоряння та об'ємної енергії згоряння (ГЭТ 16-2010).

Приписані (опорні або атестовані) значення зразка для контролю точності міжнародного раунду МПР (МПВ), отримані за використання національних НД Росії та України, представлено у табл. 2.

Як оцінку якості результатів випробувань у конкретній лабораторії (оцінку компетентності лабораторії) прийнято z-показник:

$$z = (c - C^*) / s^*, \quad (15)$$

де c — значення вимірюваної величини, отримане у лабораторії;

C^* — приписане значення вимірюваної величини;

s^* — стандартне відхилення оцінки компетентності [2].

Таблиця 2. Приписані значення контрольованих показників зразка для контролю

Table 2. The assigned values of model controled inderes for control

Контрольований показник	Одиниця вимірювання	Приписане значення* і його стандартна невизначеність	
		ФДУП «ВНИИМ ім. Д.І. Менделєєва»	ДП «Укрвуглеякість»
Вища питома енергія згоряння, Q_s^d	ккал/кг	7027 ± 8	7015 ± 14
Зольність, A^d	%	8,90 ± 0,03	8,92 ± 0,06
Масова доля загальної сірки, S^d	%	0,55 ± 0,01	0,53 ± 0,02
Вихід летких речовин, V^d	%	35,3 ± 0,1	35,2 ± 0,2

* Усі значення вказані за сухого стану палива відповідно до ГОСТ 27313

При цьому z -показник характеризує якість вимірювань певного параметра відповідно до таких критеріальних характеристик:

$|z| \leq 2$ — результат задовільний;

$2 < |z| < 3$ — результат під питанням;

$|z| \geq 3$ — результат незадовільний.

Відповідно до звіту ФДУП «ВНИИМ ім. Д.І. Менделєєва» інтерпретацію z -показників проводили за [5], згідно з якими сумнівні результати (під питанням) мають межі $2 < |z| \leq 3$, а незадовільні — $|z| > 3$, які відрізняються від критеріїв української програми. Різні методи статистичного опрацювання результатів для отримання опорного (приписаного) значення контрольованих показників та інтерпретація z -показників призводять до відмінностей у висновках стосовно якості вимірювань усіх параметрів.

Зазначені обставини свідчать стосовно наявності проблем із залученням вимірювальних лабораторій до участі у програмах МПР, що потребують невідкладного вирішення [6, 7, 10].

ВИСНОВКИ

Участь вимірювальних лабораторій, що виконують вимірювання показників вугілля у сфері поширення державного метрологічного нагляду, в запропонованих координаторах національній і міждержавній програмах МПР сприяє забезпеченню точності вимірювань. Але цей ефективний інструмент забезпечення якості вимірювань, на жаль, не вико-

ристовують в Україні належним чином ані вимірювальні лабораторії, ані органи з їх атестації.

Для вирішення наявних проблемних питань участі лабораторій у програмах МПР вимірювань потрібно створити необхідні для цього передумови.

По-перше, потрібно впорядкувати чинні нормативно-правові документи, що стосуються програм МПР, для чого слід:


- гармонізувати нормативно-правові акти України з відповідними міжнародними, зокрема, внести до п. 4.7 «Критерії атестації на технічну компетентність заявників, які атестуються на проведення вимірювань у сфері та/або поза сферою поширення державного метрологічного нагляду» Правил [5] такий критерій, як обов'язкова участь лабораторії у програмах МПР;

- узгодити між собою Правила [5] та Інструкцію [3] в частині організації і проведення МПР, оцінки їх результатів у процесі атестації та інспекційного нагляду вимірювальних лабораторій.

По-друге, необхідно для випробувальних лабораторій установити конкретну періодичність участі в програмах МПР. Підсумки участі в програмах МПР вимірювань мають бути офіційно визнані, й їх необхідно враховувати під час атестації на відповідність стандартам і кваліфікації у сфері державного метрологічного контролю. Якщо ж у лабораторії результати відсутні, то це ставить під сумнів її відповідність установленим критеріям до технічної компетентності [12].

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ / REFERENCES

1. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій: ДСТУ ISO/IEC 17025:2006. — [Чинний від 2007-07-01] (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories: DSTU ISO/IEC 17025:2006, enacted from 2007-07-01). — 26 с/р.
2. Conformity assessment — General requirements for proficiency testing: ISO/IEC 17043:2010 (Prepared by the ISO Committee on conformity assessment (CASCO), approved by both organizations ISO and IEC (cancels and replaces ISO/IEC Guide 43-1:1997 and ISO/IEC Guide 43-2:1997)). — 39 p.
3. Інструкція про порядок перевірки точності результатів вимірювань у вимірювальних лабораторіях. — Офіц. вид. — К.: Держспоживстандарт України (Instructions on how to verify the accuracy of measurement results in measuring laboratories. — Official publisher. — К.: Derzhspozhivstandart of Ukraine), 2005. — 13 с/р.

4. Гарковенко Е.Е. Результаты контроля точности лабораторных измерений показателей качества угля / Е.Е. Гарковенко, Т.А. Моцак, Л.Г. Сатановская, Л.А. Уткина // Уголь Украины (Garkovenko E.E. The results of monitoring the accuracy of laboratory measurements of quality coal / E.E. Garkovenko, T.A. Motsak, L.G. Sataniv's'ka, L.A. Utkin // Coal of Ukraine). — 2011. — № 10. — С/Р. 52—54.
5. Правила уповноваження та атестації у державній метрологічній системі: Наказ Держспоживстандарту України від 29.03.2005 № 71, зареєстровані в Міністерстві юстиції України 13.04.2005 р. № 392/10672 (Rules of authorization and certification in the state metrological system: Order Derzhspozhyvstandard of Ukraine 29.03.2005 № 71, Registered with the Ministry of Justice of Ukraine on April 13, 2005 № 392/10672).
6. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам), посредством межлабораторных сравнительных испытаний: РМГ 103-2010 (Recommendations on interstate standardization. State system for ensuring the uniformity of measurements. Proficiency testing testing (measuring) laboratories performing tests of substances, materials and environmental objects (composition and physico-chemical properties) by interlaboratory comparison tests: RMG 103-2010). — 42 с/р.
7. Применение при экспериментальной проверке компетентности посредством межлабораторных сравнительных испытаний. Статистические методы: ГОСТ Р ИСО 13528-2010. — [Действующий от 2011-12-01] (Application of experimental proficiency testing by interlaboratory comparison tests. Statistical: GOST R ISO 13528-2010, enacted from 2011-12-01). — 54 с/р.
8. ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ: ДСТУ ГОСТ 8.532:2003. — [Действующий от 2003-07-01] (GSI. Standard samples of substances and materials. Interlaboratory metrological certification. Content and procedure of work: DSTU GOST 8.532:2003, enacted from 2003-07-01). — 16 с/р.
9. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений: ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2005, в 6 частях (Внесено ГП «УкрНДНЦ приказ Госпотребстандарта Украины от 30.12.2005 р. № 337 с 2006-07-01. Выдано на основании «Соглашения о проведении согласованной политики в сфере стандартизации и метрологии и сертификации» от 13.03.1992 р.) (Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results: DSTU GOST ISO 5725-2005, in six parts (Contributed by SE «UkrNDNTs order Derzhspozhyvstandard of Ukraine from 30.12.2005, № 337, 2006-07-01. Issued under the «Agreement on coordinated policy in the field of standardization, metrology and certification» of 13.03.1992).
10. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений»: ДСТУ-Н РМГ 43-2006. — [Действующий от 2007-07-01] (Application «Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement»: DSTU-N RMG 43-2006, enacted from 2007-07-01). — 28 с/р.
11. Є.Є. Гарковенко, Т.О. Моцак, С.А. Ткачик. Щодо організації і проведення міжлабораторних порівнянь результатів вимірювань: Матеріали VI міжнародної науково-технічної конференції «Метрологія та вимірювальна техніка. Метрологія-2008», 14—16 жовтня 2008 р., м. Харків (E.E. Garkovenko, T.A. Motsak, S.A. Tkachik. On the organization and conduct of interlaboratory comparisons test results: the VI International Scientific-Technical Conference «Metrology and measuring equipment. Metrology-2008», 14—16 October, 2008, Kharkiv).
12. В.З. Кисунько, Т.А. Моцак. Об организации проведения межлабораторных сравнений результатов измерений. Производственная лаборатория (V.Z. Kysunko, T.A. Motsak. On the organization of interlaboratory comparison measurements. Production Laboratory). — 2009, № 4(25), С/Р. 18—20. 

Отримано / received: 05.04.2014.

Стаття рекомендована до публікації д.т.н., проф. Л.А. Назаренком (Україна).
Prof. L.A. Nazarenko, D. Sc. (Techn.), Ukraine, recommended this article to be published.