

Межлабораторные сравнительные испытания качественных параметров топлив как эффективный путь внутрилабораторного контроля

Е. В. ЕРМАКОВА, Е. Н. КОРЧАГИНА, М. Б. ПРУДАЕВ

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии
им. Д. И. Менделеева, С.-Петербург, Россия,
e-mail: E. N. Korchagina@vniim.ru

Рассмотрен многолетний опыт работы лаборатории калориметрии ВНИИМ как провайдера межлабораторных сравнительных испытаний качественных параметров углей и нефтепродуктов (мазута). Приведен перечень использованных контролируемых показателей образцов углей и мазута. Изложена процедура подготовки и рассылки образцов, программа проведения испытаний, рассмотрен алгоритм статистической обработки результатов измерений, полученных от участников.

Ключевые слова: межлабораторные сравнительные испытания, уголь, мазут.

The long experience of calorimetry laboratory D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM) as a provider of interlaboratory proficiency testing (IPT) of qualitative characteristics of coal and oil products (mazut) has been considered. The list of testing parameters for the samples of coal and mazut used in IPT was given. The procedure of preparation and delivery of the samples and the IPT program is described, and the algorithm of statistical processing of the measurement results is demonstrated.

Key words: interlaboratory proficiency testing, coal, mazut.

Важнейшие задачи любой испытательной лаборатории (ИЛ) — стабильное получение достоверных результатов с требуемой точностью, подтверждение технической компетентности и прослеживаемости результатов измерений. Доверие к результатам деятельности ИЛ складывается из возможностей коллектива показать свою компетентность и подтвердить квалификацию. Во всем мире практика участия ИЛ в программах проверки квалификации персонала посредством межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) считается одной из наиболее эффективных и действенных форм подтверждения качества результатов измерений в ИЛ, наглядно демонстрирующая ее компетентность при аккредитации и инспекционном контроле. В России в течение последнего десятилетия (в связи с возрастающими требованиями к технической компетентности лабораторий) МСИ прочно вошли в практику проверки экспериментальной деятельности ИЛ, внося значительный вклад в систему обеспечения единства измерений.

Межлабораторные сравнительные испытания — организация, проведение и оценка качества испытаний одних и тех же объектов по одним и тем же показателям состава или свойств, в двух или большем числе ИЛ в соответствии с заранее установленными условиями [1].

Ежегодно Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии РФ (Росстандарт) формирует и утверждает сводный план МСИ, организуемых признанными провайдерами (координаторами) проверки квалификации ИЛ. Одним из таких провайдеров является ВНИИМ, имеющий свидетельство в соответствующем реестре (№ K01.018,

действительно до 08.08.2016 г.). В течение последних лет ВНИИМ регулярно организует большое количество МСИ в закрепленных за ним областях. Например в 2015 г. институт провел 19 всероссийских испытаний различной пищевой продукции, нефтепродуктов, углей, дизельного топлива, почв, грунтов и воздуха.

Координацию по проверке деятельности испытательных топливных и химико-аналитических лабораторий в области контроля качества твердых (угля) и жидких (нефтепродуктов) топлив посредством МСИ в существенном объеме взяла на себя лаборатория калориметрии ВНИИМ. За 2001—2015 гг. проведено 15 раундов МСИ на контрольных образцах углей, 10 — на образцах нефтепродуктов (мазута), один — для лабораторий Эстонии на образце горючего сланца, а также совместный межгосударственный раунд МСИ по определению качественных показателей угля, организаторами и координаторами которых стали ВНИИМ им. Д. И. Менделеева (Россия) и Государственное предприятие «Укр-углекачество» (Украина) [2—4].

При этом использованы следующие контролируемые показатели образцов углей и мазута.

Для МСИ на образцах углей: высшая удельная энергия сгорания; зольность; массовая доля серы; выход летучих веществ; массовая доля водорода (с 2013 г.); массовая доля углерода (с 2014 г.); массовая доля азота (с 2014 г.); массовая доля хлора и мышьяка (с 2014 г.), введенные в раунд МСИ в соответствии с требованиями безопасности проекта технического регламента таможенного союза «Требования к углям и продуктам их переработки» (на 09.2014 г.).

Для МСИ на образцах нефтепродуктов (мазута): высшая удельная энергия сгорания; температура вспышки в открытом тигле; плотность, приведенная к 20 °С; вязкость (кинематическая и (или) условная); массовая доля серы; температура застывания (с 2014 г.); зольность (с 2014 г.); массовая доля механических примесей (с 2014 г.). Для перехода на сухое состояние топлива определяется содержание влаги.

Лаборатория калориметрии ВНИИМ как провайдер МСИ проводит испытания, в которых участвуют лаборатории топливно-энергетического комплекса, угольных шахт, разрезов, нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимической отрасли, научно-исследовательские институты и испытательные центры от Новороссийска до Петропавловска-Камчатского. Испытания на образцах углей и мазута до 2013 г. входили в общий план проведения МСИ как всероссийские, однако участие в каждом раунде определенного процента зарубежных ИЛ из Латвии, Эстонии, Украины, Белоруссии, Киргизии, Казахстана, Азербайджана, Голландии позволило с 2014 г. перевести эти программы в статус межгосударственных.

Координатор организует следующие этапы проведения МСИ: рассылает информацию в ИЛ; формирует перечень участников на основании заявок; создает образцы для контроля (ОК); составляет программу с учетом требований к протоколам результатов измерений; рассылает ОК участникам с сопроводительным письмом и программой проведения испытаний. После получения результатов испытаний от всех ИЛ — участниц МСИ — координатор анализирует и обрабатывает данные и оформляет отчет об испытаниях, свидетельство об участии и заключение для каждой ИЛ. Для соблюдения конфиденциальности проводимых работ всем лабораториям-участницам присваивают шифрованные идентификационные номера. В каждом новом раунде провайдер предлагает участникам ОК, отличающиеся по параметрам от предыдущих. В табл. 1 представлены марки углей и их качественные параметры, которые были использованы в 15 раундах МСИ.

Несмотря на то, что разнообразие марок мазута, используемых в промышленности, не так велико, как углей, в каждом раунде МСИ по возможности подобраны образцы мазута с различными характеристиками (табл. 2).

Приписанные (референтные) значения высшей энергии сгорания образцов угля и мазута, а также плотности и вязкости, используемые в МСИ, прослеживают к соответствующим государственным первичным эталонам, находящимся во ВНИИМ; значения остальных параметров рассчитывают как робастные средние значения результатов измерений, полученных от участников МСИ.

Для создания условий, обеспечивающих взаимное признание измерительной информации, получаемой в различных странах, проверки квалификации в России не могут проходить в отрыве от аналогичной деятельности в других странах и должны включать в практику национальные стандарты, гармонизированные с международными нормативными документами. С 2010 г. обработку результатов проводят в соответствии с требованиями стандартов [1, 6—8].

Экспертиза данных, представленных лабораториями — участницами МСИ, включает оценки: приемлемости представленных участниками испытаний результатов; качества результатов испытаний с использованием количественных показателей z (z -индексов); качества работы ИЛ по совокупности результатов испытаний. В первом случае проверяют совместимость результатов повторных испытаний в условиях сходимости (повторяемости) метода. Начиная с 2010 г., качество проведения измерений в лабораториях — участницах испытаний оценивают с помощью z -индексов, что отвечает европейскому опыту проведения подобных испытаний и позволяет правильнее и точнее дать оценку деятельности лаборатории. Показатель z вычисляют как отношение отклонения среднего арифметического значения результатов двух измерений $\bar{y}$ от приписанного значения X к среднему квадратическому отклонению (СКО) оценки компетентности $\hat{\sigma}$:

Таблица 1

Марки и качественные параметры углей для МСИ

№ раунда/ число участников	Наименование угля и обозначение по [5]	Зольность, %	Высшая энергия сгорания, кДж/кг	Выход летучих веществ, %	Массовая доля общей серы, %
2/14	Тощий (Т)	10,9	31694	14,8	0,37
3/16	Тощий (Т)	8,5	32121	9,6	0,29
4/20	Уголь шахты им. Кирова (Кузбасс)	7,2	31903	38,8	0,45
5/28	Антрацит (А)	11,0	29601	2,5	0,10
6/30	Слабоспекающийся (СС)	5,8	33143	20,0	0,42
7/37	Газовый (Г)	17,9	27453	34,2	0,87
8/43	Газовый жирный отощенный (ГЖО)	17,4	27993	30,0	1,58
9/51	Антрацит (А)	11,3	29450	2,7	0,11
10/47	Антрацит (малозольный) (А)	5,9	31920	2,1	0,19
11/60	Слабоспекающийся (СС)	13,0	30769	19,0	0,32
12/66	Длиннопламенный (Д)	4,8	29802	42,3	0,63
13/60	Газовый (Г)	9,0	29556	35,4	0,54
14/67	Слабоспекающийся (СС)	5,5	32657	20,1	0,44
15/64	Тощий (Т)	8,6	32167	8,5	0,26

Марки и качественные параметры нефтепродуктов (мазута), использованные для изготовления ОК в МСИ

№ раунда/ число участников	Наименование мазута (марка)	Плотность, г/см ³	Высшая энергия сгорания, кДж/кг	Кинематическая вязкость, мм ² /с	Массовая доля серы, %	Температура вспышки, °С
1/16	Прямогонный	0,9495	43553	61,41	2,04	198
2/18	Прямогонный	0,9509	43554	64,73	2,10	201
3/22	Третий погон	0,9911	42707	331,50	2,62	295
4/30	Топочный/ М-100 VI вида	0,9843	40318	152,00	2,53	162
5/26	Мазут марки/ Э-4.0	0,9303	43892	23,78	1,88	165
6/32	Топочный/ М-100	0,9611	43317	86,88	2,20	167
7/35	Имитатор мазута/(МТ-К)*	0,8906	45326	30,60	1,07	195
8/35	Топочный/ М-100	0,9627	43183	41,52	2,41	153
9/40	Топочный/ смесь М-100 и М-40	0,9114	44652	26,18	0,79	186
10/44	Топочный/ М-100	0,9510	43527	38,26 (при 100 °С)	1,72	163

* Изготовитель: ЗАО «Завод имени Шаумяна».

$$z = (\bar{y} - X) / \hat{\sigma}, \quad (1)$$

при этом СКО оценки компетентности, применяемое для проверки качества испытаний в лаборатории, вычисляют как

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\sigma_L^2 + (\sigma_r^2 / n)},$$

где σ_L — межлабораторное СКО, $\sigma_L = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2}$, где σ_R — СКО воспроизводимости; σ_r — СКО повторяемости (сходимости); n — число повторных измерений каждой лаборатории, участвующей в МСИ ($n = 2$).

Поскольку используемые методики измерений стандартизованы и имеют нормативы повторяемости (сходимости) и воспроизводимости методов, то СКО проверки на качество проведения измерений вычисляют с использованием

(1). По результатам статистической обработки всего массива полученных данных участнику (ИЛ) дается оценка качества проведения измерений — успешно, приемлемо или неприемлемо. При $z > 3,0$ или $z < -3,0$ результат рассматривают как неприемлемый, требующий исследования причин, вызвавших появление такого отклонения, и проведения корректирующих мероприятий. Показатель $z > 2,0$, $z < -2,0$ рассматривают как предупреждающий сигнал. Координатор дает общие рекомендации

лабораториям, представившим неприемлемые результаты, что помогает проанализировать причины их возникновения и выявить возможные ошибки при выполнении персоналом методик измерений или использования средств измерений. Анализ результатов всех раундов МСИ, проведенных измерений всех параметров качества угля и (или) мазута за 15 лет (табл. 3), показал повышение качества измерений у постоянных участников МСИ в отличие от новых.

Как следует из примера измерений высшей энергии сгорания, число лабораторий с недостоверными результатами сократилось с 33 % в первом раунде до нуля в пятнадцатом. При этом важно отметить, что в последних раундах неприемлемые результаты в основном представили новые участники, составляющие 10—15 % в каждом последующем раунде от общего количества ИЛ (рис. 1). На образцах мазута также наблюдается повышение качества измерений всех параметров, в том числе одного из наиболее важных — плотнос-

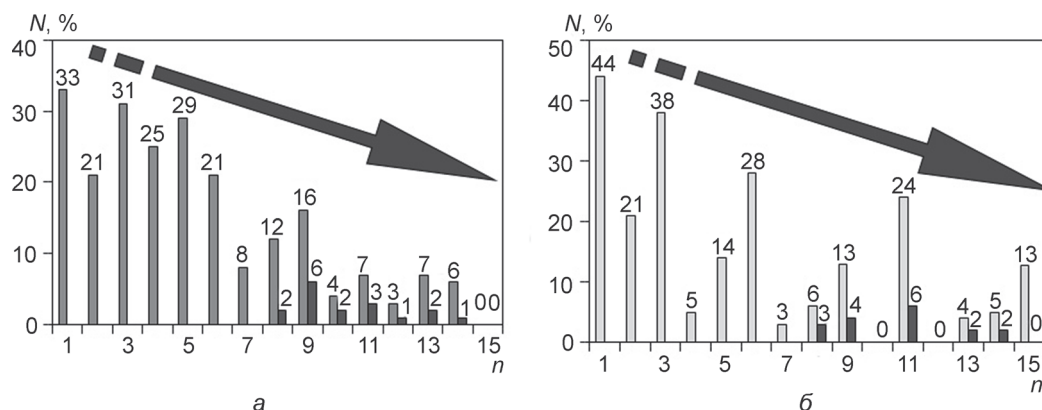


Рис. 1. Количество ИЛ — участниц МСИ на образцах углей с неудовлетворительными результатами при измерении:

а — высшей удельной энергии сгорания; б — выхода летучих веществ

Процент лабораторий с недостоверными результатами МСИ на образцах углей и мазута

Параметр	Число лабораторий с недостоверными результатами измерений качественных параметров образцов топлива (в % от общего числа лабораторий — участниц МСИ)														
Образцы углей															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Высшая энергия сгорания	33	21	31	25	29	21	8	12	16	4	7	3	7	6	0
Зольность	5	0	0	0	1	0	0	0	4	0	2	1	0	0	2
Массовая доля общей серы	11	0	0	0	0	0	0	14	0	4	0	5	3	4	2
Выход летучих веществ	44	21	38	5	14	28	3	6	13	0	24	0	4	5	13
Образцы мазута															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
Высшая энергия сгорания	12	0	5	22	0	0	3	0	0	3					
Массовая доля серы	6	5	9	3	0	3	3	0	3	2					
Плотность	44	22	36	28	12	19	12	18	15	24					
Температура вспышки	0	11	0	8	4	6	—	6	5	5					
Кинематическая вязкость	0	17	10	0	0	6	0	0	19	4					

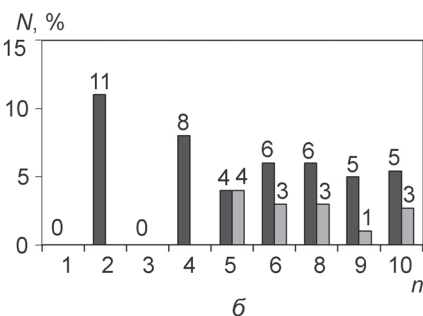
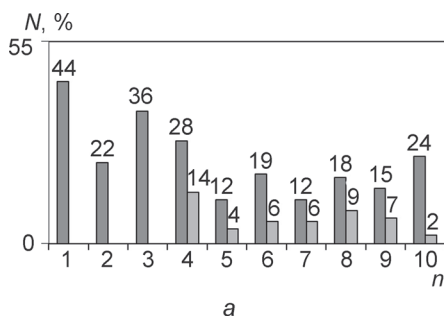


Рис. 2. Количество ИЛ — участниц МСИ на образцах мазута с неудовлетворительными результатами при измерении:

а — плотности; б — температуры вспышки в открытом тигле

ти. Число лабораторий с недостоверными результатами снизилось с 44 % в первом раунде до 15 % к девятому раунду, причем половина из них представлена новыми участниками программ МСИ (рис. 2). В 7-м раунде (мазут) обработки результатов измерений температуры вспышки не проводилось (см. табл. 3). Отметим, что при определении зольности и массовой доли общей серы углей лаборатории практически всегда демонстрируют высокий уровень измерений.

Координатор по завершении статистической обработки направляет в каждую ИЛ свидетельство об участии в МСИ с заключением по результатам испытаний, а также отчет (на двух языках при наличии зарубежных участников), содержащий таблицы, диаграммы, графики, перечень примененных средств измерений (без расшифровки кодовых номеров участников), выводы.

Участие в МСИ является элементом системы менеджмента качества лаборатории, обеспечивает дополнитель-

ное доверие заказчиков к результатам, получаемым лабораторией, помогает в выявлении проблем, возникающих в ИЛ, и выработке стратегии по улучшению ее работы.

Сочетание таких элементов внутрилабораторного контроля, как использование стандартных образцов и участие в МСИ, организуемых признанными провайдерами, не только обеспечивает лаборатории повышение качества измерений и признание ее технической компетенции, но и может быть учтено при аккредитации и инспекционном контроле ИЛ, а также может оказать по-

мощь при возникновении коммерческих разногласий между поставщиками и покупателями топлива (угля или мазута).

Положительный опыт проведения работ по проверке квалификации лабораторий посредством МСИ неоспорим, важна значимость этих работ в обеспечении единства измерений состава и свойств веществ, в повышении уровня компетентности российских ИЛ, осуществляющих деятельность в области оценки соответствия продукции.

Л и т е р а т у р а

1. **РМГ 103—2010.** ГСИ. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам), посредством межлабораторных сравнительных испытаний.

2. Корчагина Е. Н., Ермакова Е. В., Варганов В. П. Калориметрия сгорания топлив // Мир измерений. 2012. № 2. С. 32—39.

3. Корчагина Е. Н., Ермакова Е. В., Моцак Т. А., Уткина Л. А., Говорова Е. С. Проблемные вопросы проведения межлабораторных сравнительных испытаний при измерениях в углехимических лабораториях // Метрология и приборы. Харьков. 2014. № 2. С. 58—63.

4. Корчагина Е. Н., Ермакова Е. В., Уткина Л. А., Говорова Е. С. Итоги межлабораторных сравнительных испытаний качественных показателей угля // Уголь Украины. 2014. № 5. С. 42—46.

5. ГОСТ 25543—88. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.

6. ГОСТ Р ИСО 13528—2010. Статистические методы. Применение при экспериментальной проверке компетентности посредством межлабораторных сравнительных испытаний.

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

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

Дата принятия 19.06.2015 г.

АКУСТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

620.179.16

Безобразцовое измерение скорости ультразвука в бетоне с помощью алгоритма фокусировки на плоскость

В. К. КАЧАНОВ, И. В. СОКОЛОВ, Д. В. ТИМОФЕЕВ, А. А. СИНЦЫН,
Р. В. КОНЦОВ

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия,
e-mail: kachanovvk@mail.ru

Описан способ безобразцового измерения скорости ультразвуковых колебаний в строительных конструкциях из бетона с помощью ультразвуковых фазированных антенных решеток, в которых обработка сигналов проводится по алгоритму фокусировки на плоскость, ориентированному на обнаружение отражающих плоскостей. Приведены результаты измерения скорости ультразвука в бетоне.

Ключевые слова: скорость ультразвуковых колебаний, алгоритм фокусировки на плоскость, ультразвуковая томография.

Ultrasound waves velocity in concrete structures measurement method is described. The velocity is measured without application of sample by means of supersonic phased antenna arrays. The signal processing is carried out by means of focusing on a plane algorithm, oriented on detection of reflecting planes. The velocimetry in concrete samples measurement results are presented.

Key words: supersonic ultrasound waves velocity, focusing on a plane algorithm, ultrasound tomography.

При ультразвуковом (УЗ) контроле протяженных строительных конструкций (СК) из бетона (сооружений радиационной и биологической защиты, перекрытий, стен зданий и др.) возможен только односторонний доступ к поверхности объектов. Это исключает использование теневого метода для измерения толщины или определения скорости УЗ-колебаний (УЗК) в бетоне и предполагает применение менее чувствительного одностороннего эхо-метода. Однако одно-

канальный эхо-импульсный метод не пригоден для контроля протяженных (более 0,5 м) СК из-за ряда факторов.

Во-первых, аномально большое частотно-зависимое затухание УЗ-сигналов в бетоне требует понижения частоты зондирующего сигнала до $f_0 \leq 100$ кГц, что приводит к расширению диаграммы направленности УЗ-преобразователя, снижению азимутальной разрешающей способности и не-