

## ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПРОВОДИМЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

*Д. т. н., проф. Ковчур С. Г. (ВГТУ);  
Масалов С. А. (Витебский обликомитет по экологии)*

Важнейшая задача при проведении количественного анализа химического состава любого вещества - устранение источников погрешностей. Это тем более важно при проведении анализа количественного состава газовых смесей, используемых в технологических процессах, а также выбросов в атмосферу. Многочисленность взаимосвязанных факторов, обусловленных как сложным химическим составом анализируемых газовых смесей, их физическими параметрами, так и сложностью анализа, приводит к возникновению существенных и трудноисключаемых погрешностей.

В последнее время всё большее применение для анализа смесей газов находят автоматические, полуавтоматические и экспрессные газоанализаторы, работающие в комплексе с компьютерными системами обработки данных. Повысить точность измерений, проводимых с использованием газоанализаторов, можно путём статистической обработки результатов измерений в соответствии с [1], для чего необходимо:

- исключить грубые погрешности, обусловленной тряской прибора, резким изменением напряжения питания и т. п.;
- исключить известные систематические погрешности результата наблюдения;
- вычислить оценку среднего квадратического отклонения результата измерения;
- определить доверительные границы случайной составляющей погрешности результата измерения;
- вычислить границы неисключенной систематической погрешности результата измерения;
- вычислить доверительные границы погрешности результата измерения.

Грубые погрешности можно исключить в соответствии с указаниями [2].

Неисключенная систематическая погрешность результата измерения, как правило, имеет следующие составляющие:

- погрешность аттестации поверочных газовых смесей (ПГС);
- погрешность отклонения показаний газоанализатора при очередной проверке его калибровки путём продувки ПГС;
- погрешность, вызванная изменением температуры и давления окружающей среды;
- погрешность пробоподготовки.

Погрешность аттестации поверочных газовых смесей указана в аттестационном свидетельстве ПГС.

Погрешность отклонения показаний газоанализатора при его очередной калибровке необходимо рассчитать исходя из экспериментальных данных по всему интервалу концентраций не менее чем в 3-5 точках, проведя по 5-10 измерений в каждой точке. Из погрешностей всего интервала концентраций следует выбрать максимальное значение, которое принимается за погрешность отклонения прибора.

Погрешность, вызванную изменением температуры окружающего воздуха определяют в долях основной приведенной погрешности на каждые 10°C в соответствии с техническими условиями.

Погрешность, вызванную изменением давления окружающей среды определяется в долях основной приведенной погрешности на каждые 3,3 кПа в соответствии с ТУ. При наличии регулятора абсолютного давления и расхода эту составляющую можно исключить из рассмотрения.

Погрешность пробоподготовки состоит из погрешности приведения параметров (температуры и давления) отбираемой пробы к условиям анализа и погрешности, обусловленной растворением легкорастворимых веществ в образующемся конденсате.

Погрешность приведения параметров пробы определяется характеристиками системы пробоподготовки.

Погрешность, обусловленную растворением в конденсате, можно определить экспериментально путем анализа собранного конденсата. Максимальное из найденных значений концентраций принимается за погрешность растворения.

Составляющие неисключенной систематической погрешности рассматриваются как случайные величины.

Предел неисключенной систематической погрешности  $\Delta C$  результата измерения:

$$\Delta \bar{C} = k \sqrt{\sum_{i=1}^n \Delta c_i^2} \quad (1)$$

где  $\Delta c_i$  - предел  $i$ -й исключенной систематической погрешности;

$k$  - коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью  $P$ ; если  $P=0,95$ ,  $k=1,1$ .

Среднее квадратическое отклонение  $\sigma$  результата наблюдения определяют на основании 5-10 наблюдений (параллельных измерений) при постоянной концентрации измеряемого компонента по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad (2)$$

где  $c_i$  -  $i$ -й результат наблюдения;

$\bar{c}$  - среднее арифметическое результатов наблюдений;

$n$  - число наблюдений (не менее 5), которое определяют исходя из погрешности результатов наблюдений.

Значение  $\sigma$  определяют не менее чем в 3-5 точках по всему диапазону (поддиапазону) концентраций и выбирают для расчёта максимальные значения.

Доверительные границы случайной составляющей погрешности измерений для нормального закона распределения

$$\varepsilon = t \sigma \quad (3)$$

где  $t$  - коэффициент Стьюдента, который в зависимости от доверительной вероятности  $P$  и числа результатов наблюдений  $n$  находят по таблице справочного приложения 2 [1]. При  $P=0,95$  и  $(n-1) \rightarrow \infty$  коэффициент  $t = 1,96$ .

При числе результатов наблюдений  $n \leq 15$  принадлежность их к нормальному закону распределения не проверяют. При этом нахождение доверительных границ

случайной погрешности результата измерения возможно в том случае, если заранее известно, что результаты наблюдений принадлежат нормальному распределению.

При числе результатов наблюдений  $50 > n > 15$  для проверки принадлежности их к нормальному распределению предпочтительным является составной критерий, приведенный в справочном приложении 1 [1].

При числе результатов наблюдений  $n > 50$  для проверки принадлежности их к нормальному распределению по ГОСТ 11.006-74 предпочтительным является один из критериев:  $\chi^2$  Пирсона или  $\omega^2$  Мизеса-Смирнова.

Если  $\Delta c / \sigma < 0,8$ , неисключенными систематическими погрешностями по сравнению со случайными можно пренебречь и принять, что границы погрешности результата  $\Delta = \varepsilon$ .

Если  $\Delta c / \sigma > 8$ , случайными погрешностями по сравнению с систематическими можно пренебречь и принять, что граница погрешности результата  $\Delta = \Delta c$ .

Если  $0,8 \leq \Delta c / \sigma \leq 8$ , то границу суммарной погрешности результата измерения (без учёта знака) определяется путём построения композиции распределений случайных и неисключенных систематических погрешностей, рассматриваемых как случайные величины, по формуле:

$$\Delta = KS, \quad (4)$$

где  $K$  - коэффициент, зависящий от соотношения случайной и неисключенной систематической погрешностей;

$S$  - оценка суммарного среднего квадратического отклонения результата измерения.

Оценку  $S$  и коэффициент  $K$  вычисляют по формулам:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\Delta c_i)^2}{3} + \sigma^2}, \quad (5)$$

$$K = \frac{\varepsilon + \Delta c}{\sigma + \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\Delta c_i)^2}{3}}}. \quad (6)$$

Суммарную погрешность  $\Delta$  наблюдений концентраций измеряемого компонента необходимо рассчитывать по всему интервалу концентраций, не менее чем в 3-5 точках.

Предлагаемый метод оценки погрешности результатов измерений позволяет учесть основные факторы, влияющие на качество проводимых измерений, и повысить точность полученных результатов.

#### Литература:

1. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. М.: Изд-во стандартов, 1976. 10 с.
2. ГОСТ 11.002-73. Прикладная статистика. Правила оценки аномальности результатов наблюдений. М.: Изд-во стандартов, 1982. 36 с.
3. Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе: Справ. Изд. М.: Химия, 1988. 320 с.