

УДК 389.0

Н.Б. Мкртычян, Г.Р. Нежиховский

Всероссийский НИИ метрологии имени Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург

ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ, ВЫПОЛНЯЕМЫХ АВТОМАТИЧЕСКИМ АНАЛИЗАТОРОМ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Рассмотрена задача проверки соблюдения требований к точности измерений при применении автоматического газоанализатора для контроля состояния атмосферного воздуха. Предложена модель измерений с безразмерными коэффициентами, отражающими влияние различных факторов на показания газоанализатора. Оценены стандартная и расширенная неопределённость измерений массовой концентрации оксида углерода и диоксида серы в атмосферном воздухе при применении автоматического газоанализатора.

Ключевые слова: атмосферный воздух, автоматический газоанализатор, массовая концентрация оксида углерода, массовая концентрация диоксида серы, неопределённость измерения, бюджет неопределённости.

Введение

При контроле и мониторинге состояния атмосферного воздуха опираются на результаты измерений массовой концентрации загрязняющих веществ, удовлетворяющие установленным требованиям к точности. Согласно [1] относительная погрешность не должна превышать $\pm 25\%$ в диапазоне от 0,8 до 10 ПДК_а (предельно допустимой концентрации загрязняющего вещества в атмосферном воздухе). Этим требованием руководствуются при выборе, разработке и аттестации методик измерений, реализуемых в лабораториях на анализаторах универсального назначения (фотокolorиметрах, спектрофотометрах, атомно абсорбционных спектрометрах, газовых хроматографах, хромато-массспектрометрах и др.). Пригодной признают методику, позволяющую проводить измерения с относительной расширенной неопределённостью (границами относительной суммарной погрешности) не более 25%. Сложнее подтвердить соответствие требованиям в том случае, когда для измерений применяют автоматические газоанализаторы. Причина в том, что автоматический газоанализатор имеет нормированные метрологические характеристики (основную погрешность, дополнительные погрешности, вариацию и др. [2, 3]), каждая из которых вносит вклад в интегральный показатель точности. Иногда с нормой точности измерений по [1] сопоставляют лишь основную погрешность газоанализатора, однако, такой подход нельзя признать корректным, т.к. условия, при которых проводятся измерения, могут существенно отличаться от условий, при которых определяется основная погрешность. Так, на стр. 334 в [4] отмечено, что погрешность в условиях эксплуатации может быть равна удвоенному значению основной погрешности. В рамках современной метрологической терминологии задача формулируется следующим образом: необходимо оценивать неоп-

ределённость измерений, выполняемых автоматическим газоанализатором, на основе информации об его нормированных метрологических характеристиках и информации об условиях измерений.

Модель измерений при применении автоматического газоанализатора

При однократном измерении с помощью газоанализатора в регламентированных условиях измеренное значение массовой концентрации определяемого компонента при температуре 0 °С и давлении 101,3 кПа (Сн) равно показанию газоанализатора (Сп), представляющему собой среднее арифметическое для совокупности показаний, полученных через равные интервалы времени за выбранный период (обычно за 20-30 минут). Согласно [4] массовая концентрация компонента, относимая к 20 минутам, выступает в качестве «разовой концентрации загрязняющего вещества».

Полное уравнение измерений (1) включает в себя коэффициенты (f_i), отражающие влияние различных факторов:

$$C_u = C_n \cdot f_d \cdot f_{\text{вар}} \cdot f_t \cdot f_{p_a} \cdot f_{p_p} \cdot f_{H_2O} \cdot f_{\text{н.к.}} \cdot f_{\text{расч.}} \quad (1)$$

где f_d - коэффициент, отражающий возможную нестабильность газоанализатора в период между корректировками;

$f_{\text{вар}}$ - коэффициент, отражающий вариацию показаний газоанализатора;

f_t - коэффициент, отражающий влияние температуры окружающей среды (при её изменении в допустимых границах);

f_{p_a} - коэффициент, отражающий влияние атмосферного давления (при его изменении в допустимых границах);

f_{p_p} - коэффициент, отражающий влияние давления анализируемого воздуха (при его изменении в допустимых границах);

f_{H_2O} - коэффициент, отражающий влияние влажности анализируемого воздуха (при его изменении в допустимых границах);

$f_{н.к.}$ - коэффициент, отражающий влияние сопутствующих неопределяемых компонентов (при изменении их содержания в допустимых границах);

$f_{расх.}$ - коэффициент, отражающий изменение расхода анализируемого воздуха через газоанализатор.

При выборе учитываемых факторов был принят во внимание стандартизованный комплекс нормируемых метрологических характеристик автоматических газоанализаторов, применяемых при контроле загрязнения атмосферного воздуха [2, 3]. В частном случае набор учитываемых факторов может отличаться от приведенного в большую или меньшую сторону.

Формула для расчета относительной суммарной стандартной неопределенности измерения

При описании измерения выражением (1) относительная суммарная неопределенность измерения массовой концентрации определяемого компонента вычисляется как корень из суммы квадратов относительных неопределенностей входных величин [5]:

$$u_0^0 = \sqrt{\begin{matrix} (u_n^0)^2 + (u_d^0)^2 + (u_{вар.}^0)^2 + \\ (u_t^0)^2 + (u_{p_a}^0)^2 + (u_{p_p}^0)^2 + \\ + (u_{H_2O}^0)^2 + (u_{н.к.}^0)^2 + (u_{расх.}^0)^2 \end{matrix}}, \quad (2)$$

где u_0 - относительная суммарная стандартная неопределенность измерения, %;

u_n^0 - относительная стандартная неопределенность (в %), связанная с основной погрешностью газоанализатора;

u_d^0 - относительная стандартная неопределенность, связанная с возможной нестабильностью показаний газоанализатора в период между корректировками, %;

$u_{вар.}^0$ - относительная стандартная неопределенность, связанная с вариацией показаний газоанализатора, %;

u_t^0 - относительная стандартная неопределенность, связанная с влиянием температуры окружающей среды, %;

$u_{p_a}^0$ - относительная стандартная неопределенность, связанная с влиянием атмосферного давления, %;

$u_{p_p}^0$ - относительная стандартная неопределенность, связанная с влиянием давления анализируемого газа, %;

$u_{H_2O}^0$ - относительная стандартная неопределенность, связанная с влиянием влажности анализируемого воздуха, %;

$u_{н.к.}^0$ - относительная стандартная неопределенность, связанная с влиянием сопутствующих неопределяемых компонентов, %;

$u_{расх.}^0$ - относительная стандартная неопределенность измерений, связанная с расходом атмосферного воздуха, необходимого для проведения анализа, %.

В данном случае коэффициенты чувствительности при входных величинах равны единице. Все входные величины рассматриваются как независимые.

Пример оценивания неопределенности измерений

Оценки были получены для двух модификаций автоматического газоанализатора АРХА - 370 (APSA - 370 и APMA - 370, производитель - фирма Horiba).

Информация о приборах приведена в табл. 1. Данная информация заимствована из описания типа газоанализатора АРХА - 370 [6], приложенного к свидетельству об утверждении типа средства измерений № 43256-09.

Особенность газоанализатора АРХА - 370 состоит в том, что он включает в себя встроенный измеритель атмосферного давления, а также стабилизаторы давления и расхода анализируемого воздуха. Вследствие этого влияние указанных факторов на показания минимизированы, а остаточное влияние учтено при установлении пределов допускаемой основной погрешности газоанализатора. В связи с этим для газоанализатора АРХА - 370 можно упростить формулу (2), исключив из неё составляющие $u_{p_a}^0$, $u_{p_p}^0$, $u_{расх.}^0$, $u_{вар.}^0$. (данные составляющие формируют u_n^0).

Дальнейшие расчёты проводились по упрощённой формуле

$$u_0^0 = \sqrt{(u_n^0)^2 + (u_d^0)^2 + (u_t^0)^2 + (u_{H_2O}^0)^2 + (u_{н.к.}^0)^2}, \quad (3)$$

u_n^0 вычислялась по формуле

$$u_n^0 = \frac{\delta_0}{\sqrt{3}}, \quad (4)$$

где δ_0 - предел допускаемой основной относительной погрешности газоанализатора, %;

коэффициент $\sqrt{3}$ выбран из допущения равномерного распределения погрешности в интервале $(-\delta_0; +\delta_0)$ в период между корректировками показаний.

Характеристики газоаналізатора

Модифікація		APSA - 370	APMA - 370
Визначає компонент		Диоксид сери (SO ₂)	Оксид вуглецю (CO)
Принцип дії		Флуоресцентний	Оптико-абсорбційний (в ІК області)
Діапазон вимірювань масової концентрації визначаємого компонента, мг/м ³		Від 0,06 до 6,0	Від 3,0 до 125
Межі допустимої основної похибки δ, %		± 20	± 15
Межа допустимої варіації показань газоаналізаторів		0,3 δ	
Межа допустимого змінення вихідного сигналу за 24 години неперервної роботи		0,3 δ	
Межі допустимої додаткової похибки від змінення температури навколишнього середовища від 20 °С в межах робочих умов експлуатації на кожні 10 °С		± 0,3 δ	
Сумарна додаткова похибка від впливу вмісту невизначаємих компонентів		Не більше 0,8 δ	
Умови експлуатації	Діапазон температур навколишнього середовища, °С	Від 5 до 40	
	Відносна вологість навколишнього повітря	До 80 % (без конденсації вологи)	
	Діапазон атмосферного тиску, кПа	Від 84 до 106,7	
Вміст невизначаємих компонентів		Не більше верхнього значення діапазону вимірювань визначаємих компонентів	Не більше максимально-разової ПДК в відповідності з [7]
Межа допустимої концентрації (максимально разова) в відповідності з [7], мг/м ³		Для SO ₂ – 0,5	Для CO – 5

Для SO₂ отримано $u_p^0 = 11,76\%$, для CO – $u_p^0 = 8,82\%$. u_d^0 визначалась по формулі

$$u_d^0 = \frac{0,3 \cdot \delta_0}{2 \cdot \sqrt{3}}, \quad (5)$$

В даній формулі $0,3 \cdot \delta_0$ – межа допустимого змінення показань в період між корективками. Передбачалося, що газоаналізатор обслуговується в відповідності з експлуатаційною документацією, і його основна похибка не перевищує δ_0 . Відносна стандартна неопределенность визначалась для середини інтервалу $(0; +0,3\delta_0)$, т.е. для $\frac{0,3}{2}\delta_0$ при допущенні рівномрного розподілу.

Примечание. Спосіб оцінювання внеску від змінення показань («СКО дрейфа») заїмствован из п.2.4.12 стандарта [8].

Для SO₂ – $u_t^0 = 1,7\%$, для CO – $u_t^0 = 1,3\%$.

u_t^0 , визначалась по формулі (6) з урахуванням вказаної в табл. 1 додаткової похибки: $0,3\delta_0$ на кожні 10 °С

$$u_d^0 = \frac{0,3 \cdot \delta_0}{\sqrt{3}} \cdot \frac{(t_m - 20)}{10}, \quad (6)$$

де t_m – найбільша температура навколишнього середовища, при якій можуть бути проведені вимірювання. В даному випадку діапазон температур несиметричний відносно 20 °С – температури визначення основної похибки. Розрахунок виконувався для верхньої межі діапазону ($t_m=40$ °С), якій відповідає найбільше значення u_t^0 . Розподілення передбачалося рівномрним.

Для CO – $u_t^0 = 5,3\%$, для SO₂ – $u_t^0 = 7,0\%$.

$u_{H_2O}^0$ – визначалась на основі інформації, наведеної в технічних описаннях на модифікації газоаналізатора APXA-370. В газоаналізаторі APMA-370 результуючий сигнал, пропорційний масовій концентрації CO, формується після вичитання сигналу, що характеризує вміст водяних парів в аналізованому атмосферному повітрі. Решткове (неучтённое) зміщення не перевищує 0,2 мг/дм³. Розрахунок проводився для масової концентрації CO, рівної 3 мг/м³ (т.е. для нижньої межі діапазону вимірювань).

$$\text{Для CO: } u_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 100 \frac{0,2}{\sqrt{3} \cdot 3} = 3,9 \% \quad (7)$$

В газоанализаторе APSA принятые конструктивно-методические решения также сводят влияние влажности анализируемого воздуха к минимальному. Оно не превышает 0,002 мг/м³ [9]. Расчёт проводился для массовой концентрации SO₂, равной 0,06 мг/дм³ (что соответствует нижней границе диапазона измерений).

$$\text{Для SO}_2: u_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 100 \frac{0,002}{\sqrt{3} \cdot 0,06} = 1,9 \% \quad (8)$$

$u_{\text{н.к.}}^0$ – вычислялась по формуле

$$u_{\text{н.к.}}^0 = \frac{0,8 \cdot \delta_0}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

В данной формуле $0,8 \cdot \delta_0$ – допускаемая дополнительная погрешность от суммарного влияния сопутствующих неопределяемых компонентов. Следует отметить, что конструкция газоанализатора предусматривает минимизацию наиболее значимых влияний. Для CO таковым является влияние диоксида углерода и углеводородов, для SO₂ – влияние серо-

водорода и ароматических углеводородов. Таким образом, дополнительная погрешность отражает лишь остаточные эффекты. Вместе с тем, следует иметь в виду, что применение газоанализаторов возможно лишь для атмосферного воздуха, в котором массовая концентрация сопутствующих компонентов не превышает ПДК_а (для АРМА - 370) и верхнюю границу диапазона измерений (для APSA - 370).

$$\text{Для CO} - u_{\text{н.к.}}^0 = 6,9 \% , \text{ для SO}_2 - u_{\text{н.к.}}^0 = 9,2 \% .$$

Относительная расширенная неопределённость U^0 (в %) вычислялась по формуле

$$U^0 = k \cdot u^0 \quad (10)$$

где k – коэффициент охвата.

При заданном уровне доверия 95 %, коэффициент охвата для данного случая (композиция равномерных распределений) был принят равным 2.

Бюджет неопределённости измерений

Бюджет неопределённости измерений для CO представлен в табл. 2 и для SO₂ – в табл. 3.

Таблица 2

Бюджет неопределённости измерений массовой концентрации CO в атмосферном воздухе газоанализатором АРМА-370

Входная величина	Значение входной величины	Тип оценивания	Закон распределения	Стандартная неопределённость, %	Степень свободы	Коэффициент чувствительности	Вклад, %	Доля вклада, %
C_n	от 3,0 до 125 мг/м ³	В	Равномерный	8,8	∞	1	8,8	33,6
f_d	1,0	В	Равномерный	1,3	∞	1	1,3	5,0
f_t	1,0	В	Равномерный	5,3	∞	1	5,3	20,2
$f_{\text{H}_2\text{O}}$	1,0	В	Равномерный	3,9	∞	1	3,9	14,9
$f_{\text{н.к.}}$	1,0	В	Равномерный	6,9	∞	1	6,9	26,3
Выходная величина	Оценка выходной величины	Суммарная стандартная неопределённость	Эффективное число степеней свободы	Уровень доверия	Коэффициент охвата	Расширенная неопределённость		
C_u	От 3,0 до 125 мг/м ³	13 %	∞	P = 0,95	2	26 %		

Таблица 3

Бюджет неопределённости измерений массовой концентрации SO₂ в атмосферном воздухе газоанализатором APSA-370

Входная величина	Значение входной величины	Тип оценивания	Закон распределения	Стандартная неопределённость, %	Степень свободы	Коэффициент чувствительности	Вклад, %	Доля вклада, %
C_n	От 0,06 до 6,0 мг/м ³	В	Равномерный	11,8	∞	1	11,8	37,3
f_d	1	В	Равномерный	1,7	∞	1	1,7	5,4
f_t	1	В	Равномерный	7,0	∞	1	7,0	22,2
$f_{\text{H}_2\text{O}}$	1	В	Равномерный	1,9	∞	1	1,9	6,0
$f_{\text{н.к.}}$	1	В	Равномерный	9,2	∞	1	9,2	29,1
Выходная величина	Оценка входной величины	Суммарная стандартная неопределённость	Эффективное число степеней свободы	Уровень доверия	Коэффициент охвата	Расширенная неопределённость		
C_u	От 0,06 до 6,0 мг/м ³	16,7%	∞	P = 0,95	2	33 %		

На рис 1 и 2 показана доля вкладов (в %) в неопределённость измерения массовой концентрации компонентов.

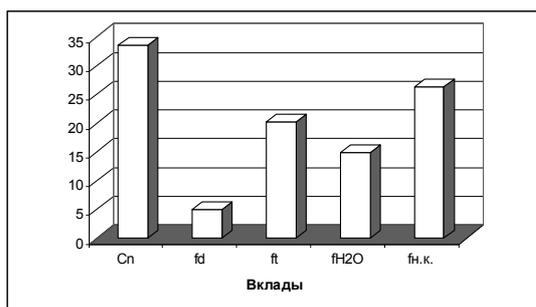


Рис. 1. Доля вклада в неопределённость измерения массовой концентрации CO в атмосферном воздухе газоанализатором АРМА-370

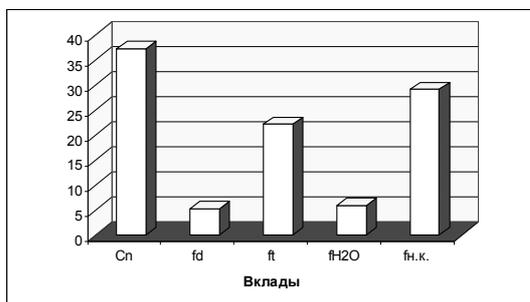


Рис. 2. Доля вклада в суммарную неопределённость измерений массовой концентрации SO₂ в атмосферном воздухе газоанализатором АРМА-370

Заключение

А. Полученные оценки расширенной неопределённости измерений показывают, что при измерении массовой концентрации диоксида серы газоанализатором АРМА-370 установленные требования к точности измерений не выполняются при существенных отклонениях температуры от 20 °С и присутствии в воздухе влияющих веществ.

Б. Описанный подход к оцениванию неопределённости измерений применим для большинства современных автоматических газоанализаторов, используемых при контроле состояния атмосферного воздуха.

В. Разработчикам автоматических газоанализаторов и специалистам, проводящим их испытания, целесообразно принимать во внимание связь нормируемых метрологических характеристик с неопределённостью измерений в реальных условиях применения газоанализаторов.

Список литературы

- 1 ГОСТ 17.2.4.02-81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ.
- 2 ГОСТ 17.2.6.02-85 Охрана природы. Атмосфера. Газоанализаторы автоматические для контроля загрязнения атмосферы. Общие технические требования.
- 3 ГОСТ Р 50760-95 Анализаторы газов и аэрозолей для контроля атмосферного воздуха.
- 4 РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы.
- 5 Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях», СПб 2002 г., второе издание;
- 6 Описание типа средства измерений. Газоанализаторы АРХА - 370;
- 7 ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.
- 8 ГОСТ 8.508-84 ГСИ. Метрологические характеристики средств измерений и точностные характеристики средств автоматизации ГСП. Общие методы оценки и контроля.
- 9 ГОСТ 52733-2007 Атмосферный воздух. Определение диоксида серы. Ультрафиолетовый флуоресцентный метод.

Поступила в редколлегию 28.03.2014

Рецензент: д-р техн. наук, проф. И.П. Захаров, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.

ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАНЬ, ЯКІ ВИКОНУЮТЬСЯ АВТОМАТИЧНИМ АНАЛІЗАТОРОМ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ

Н.Б. Мкртчян, Г.Р. Нежіховський

Розглянуто задачу перевірки дотримання вимог до точності вимірювань при застосуванні автоматичного газоаналізатора для контролю стану атмосферного повітря. Запропоновано модель вимірювань з безрозмірними коефіцієнтами, що відображають вплив різних чинників на показання газоаналізатора. Оцінені стандартна і розширена невизначеність вимірювань масової концентрації оксиду вуглецю і діоксиду сірки в атмосферному повітрі при застосуванні автоматичного газоаналізатору.

Ключові слова: атмосферне повітря, автоматичний газоаналізатор, масова концентрація оксиду вуглецю, масова концентрація діоксиду сірки, невизначеність вимірювання, бюджет невизначеності.

EVALUATION OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENTS MADE WITH AUTOMATIC AIR ANALYZER

N.B. Mkrtychyan, G.R. Nezhikhovskiy

The issue of verifying the compliance with the requirements for accuracy measurements carried out by means of the automatic analyzer monitoring the condition of atmospheric air is discussed. A measurement model in which dimensionless coefficients reflecting the influence of various factors on the analyzer readings is proposed. The standard and expanded uncertainties in measurements of the mass concentration of carbon monoxide and sulfur dioxide in the air when using the automatic gas analyzer have been evaluated.

Keywords: air, automatic analyzer, the mass concentration of carbon monoxide, the mass concentration of sulfur dioxide, measurement uncertainty, uncertainty budget.