

# Στατιστική Ανάλυση των Μετρήσεων Αερίων Εκπομπών σε Διεργαστηριακή Δοκιμή.

Κ. Κράλλης<sup>1</sup>, Ν. Γ. Ορφανουδάκης<sup>2</sup>, Θ. Παπαστεργιάδης<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ήρων Σύμβουλοι Μηχανικοί, Χ. Τρικούπη 107, 11473 Αθήνα

<sup>2</sup> Τ.Ε.Ι. Χαλκίδας, Εργαστήριο ατμοκινητήρων και λεβήτων, 34400 Ψαχνά Ευβοίας, e-mail: [norfan@teihal.gr](mailto:norfan@teihal.gr)

<sup>3</sup> Solutions Consultants Engineers

## Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η παρουσίαση των στατιστικών εργαλείων που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση εργαστηρίων μέτρησης αερίων ρύπων (O<sub>2</sub>, CO, NO, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), τα οποία συμμετείχαν σε συγκριτικές δοκιμές, ώστε να συγκριθούν οι μετρηθείσες τιμές των ρύπων μεταξύ τους και να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Οι συγκεντρώσεις των ρύπων μετρήθηκαν στην έξοδο ενός λέβητα πετρελαίου με την χρήση διαφορετικών οργάνων που ανήκουν σε διαφορετικούς χρήστες και να συγκριθούν οι μετρηθείσες τιμές μεταξύ τους ώστε να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα.

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων στηρίχθηκε στο εναρμονισμένο διεθνές πρότυπο για τις διεργαστηριακές μετρήσεις αναλυτικών εργαστηρίων. Οι μέσες τιμές των μετρήσεων για κάθε εργαστήριο ελέγχθηκαν για ακραίες τιμές χρησιμοποιώντας δοκιμές Dixon, Cochran και Grubb. Ο βαθμός-Z υπολογίστηκε βάσει του προτύπου ISO/IEC Οδηγός 43-1 (1996).

**Key words:** interlaboratory, exhaust gases, statistical analysis, statistical tests.

## 1 Συμμετοχές

Συμμετείχαν και στις δυο δοκιμές τα εξής εργαστήρια μετρήσεων, με τυχαία σειρά, η οποία δεν σχετίζεται με την αρίθμηση του κεφαλαίου 3:

- Τ.Ε.Ι. Χαλκίδας
- Κ.Α.Π.Ε.
- Δ.Ε.Η.
- Envirometrics
- Ι. Β. ΚΑΜΠΙΑΣ Ε.Π.Ε.
- Ήρων Σύμβουλοι Μηχανικοί
- ENCO Ε.Π.Ε.

Κ. Κράλλης, Ν. Γ. Ορφανουδάκης, Θ. Παπαστεργιάδης  
Στατιστική ανάλυση των Μετρήσεων Αερίων Εκπομπών σε Διεργαστηριακή Δοκιμή

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Πολυτεχνούπολη Ζωγράφου, Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

## 2 Μεθοδολογία

Σκοπός της εργασίας είναι να παρουσιαστούν τα στατιστικά εργαλεία της ανάλυσης που έγιναν σε διεργαστηριακή δοκιμή για να συγκριθούν επτά διαφορετικά εργαστήρια μετρήσεων ρύπων μετρώντας τα απαέρια σε κοινό λέβητα πετρελαίου στο Τ.Ε.Ι. Χαλκίδας.

Η διεργαστηριακή δοκιμή οργανώθηκε προσεκτικά με βάση διεθνή πρότυπα για διεργαστηριακές δοκιμές και με πρότυπα μετρήσεων ατμοσφαιρικών ρύπων:

- EN 14792: “Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) - Reference method: Chemiluminescence”
- ΕΛΟΤ EN 14181: “Εκπομπές από σταθερές πηγές - Διασφάλιση ποιότητας των αυτοματοποιημένων συστημάτων μέτρησης”
- Measuring Instruments Directive (MID))

Για την δοκιμή χρησιμοποιήθηκε ένας από τους λέβητες ζεστού νερού που λειτουργούν στο Εργαστήριο Ατμολεβήτων - Στροβίλων και Θερμικών Σταθμών και όχι ο κύριος ατμολέβητας του ίδιου Εργαστηρίου θερμικής ισχύος 400 kW, για να εξασφαλισθεί απρόσκοπτη συνεχής λειτουργία σε όσο το δυνατόν σταθερό φορτίο.

Το κάθε εργαστήριο που συμμετείχε στην διεργαστηριακή δοκιμή διεξήγαγε οκτώ μετρήσεις για τον κάθε ρύπο και δύο δοκιμές (A, B).

Αρχικά υπολογίστηκε η Μέση Τιμή  $\bar{x}$  (των οκτώ μετρήσεων του κάθε εργαστηρίου για κάθε παράμετρο ρύπου) και η Τυπική Απόκλιση  $\sigma$  των μετρήσεων για κάθε εργαστήριο που συμμετείχε. Κατόπιν υπολογίστηκε η Συνολική Μέση Τιμή  $\bar{\bar{x}}$  (Grand Mean) για όλα τα εργαστήρια για κάθε παράμετρο και η Τυπική Απόκλιση των Μέσων Τιμών. Ο υπολογισμός του Συντελεστή Διακύμανσης υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Συντελεστής Διακύμανσης} = \frac{\bar{\bar{x}}}{\sigma} 100$$

Για την αναγνώριση τυχόν ακραίων τιμών (outliers) χρησιμοποιούνται διάφορες στατιστικές δοκιμές. Μια ακραία τιμή είναι μια τιμή η οποία φαίνεται να μην συνάδει (να μην είναι «συνεπής») με τα άλλα μέλη σε ένα σύνολο δεδομένων και έχει προκληθεί από την συνηθισμένη διακύμανση μιας διεργασίας. Προφανώς οι ακραίες τιμές εντοπίζονται πιο εύκολα από την αποτύπωση των δεδομένων.

Ωστόσο, είναι χρήσιμο να έχουμε αντικειμενικά στατιστικά δοκιμές για να εκτιμηθεί κατά πόσον ύποπτες τιμές είναι πιθανό να έχουν προκύψει από την τύχη (δηλαδή να είναι ένα έγκυρο μέλος των δεδομένων) ή απομακρύνεται τόσο πολύ από το υπόλοιπο των δεδομένων που είναι απίθανο να έχουν προκληθεί μόνο από τυχαίο σφάλμα. Είναι σημαντικό να είναι κανείς σε θέση να προσδιορίσει ακραίες τιμές, όπως η παρουσία τους σε ένα σύνολο δεδομένων θα επηρεάσει τις εκτιμήσεις του μέσου και της τυπικής απόκλισης.

Η δοκιμή Dixon Q χρησιμοποιείται για τη δοκιμή μίας τιμής (της ελάχιστης ή της μέγιστης) σε ένα σχετικά μικρό σύνολο δεδομένων (συνήθως μεταξύ 3 και 7 τιμών). Για την δοκιμή τα δεδομένα διαλέγονται από το μικρότερο στο μεγαλύτερο. Η στατιστική δοκιμή αυτή υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$Q_{\text{ελάχιστη τιμή}} = r_{10} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$$

$$Q_{\text{μέγιστη τιμή}} = r_{10} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$$

Όπου:

1 : η ελάχιστη τιμή στο σύνολο των δεδομένων

2 : η τιμή μετά την ελάχιστη στο σύνολο των δεδομένων

n : η μέγιστη τιμή στο σύνολο των δεδομένων

n - 1 : η προηγούμενη της μέγιστης τιμής στο σύνολο των δεδομένων

Σε κάθε περίπτωση, η υπολογιζόμενη τιμή της δοκιμής συγκρίνεται με την κρίσιμη τιμή για την απαιτούμενο επίπεδο εμπιστοσύνης και τον αριθμό των δεδομένων, n. Μερικές κρίσιμες τιμές για την δοκιμή Dixon στο επίπεδο εμπιστοσύνης 95% φαίνονται παρακάτω:

<b>Πίνακας 1: Κρίσιμες τιμές για την δοκιμή Dixon Q για ένα outlier σε κάθε πλευρά των δεδομένων</b>	
95% εμπιστοσύνη, two tailed	
<b>v</b>	<b>Q (r<sub>10</sub>)</b>
3	0,970
4	0,829
5	0,710
6	0,625
7	0,568
8	0,526

Για τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές (outliers) χρησιμοποιήθηκε επίσης η δοκιμή Grubbs (G) που θεωρείται πιο ισχυρή από την δοκιμή Dixon. Για την δοκιμή δεδομένων με κανονική κατανομή χρησιμοποιούνται τρεις δοκιμές Grubbs. Και σ' αυτή την δοκιμή, τα δεδομένα διαλέγονται σε αύξουσα σειρά.

Η δοκιμή Grubbs G' χρησιμοποιείται για μοναδιαίες ελάχιστες και μέγιστες τιμές. Η δοκιμή Grubbs G' υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$Q'_{\text{ελάχιστη}} = \frac{\bar{X} - X_1}{s}$$

$$Q'_{\text{μέγιστη}} = \frac{X_n - \bar{X}}{\sigma}$$

Η δοκιμή Grubbs G'' χρησιμοποιείται για την δοκιμή ενός ζεύγους τιμών στα δύο άκρα του συνόλου των δεδομένων και υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$Q'' = \frac{X_n - X_1}{\sigma}$$

Η δοκιμή Grubbs  $G'''$  χρησιμοποιείται για την δοκιμή ενός ζεύγους τιμών στο κάθε άκρο του συνόλου των δεδομένων (το ζευγάρι των δύο μικρότερων τιμών και το ζευγάρι των δύο μεγαλύτερων τιμών) και υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$Q_{\text{ελάχιστη τιμή}}''' = \frac{(n-3) \sigma^2 \text{χωρίς την μικρότερη τιμή}}{(n-1) \sigma^2}$$

$$Q_{\text{μέγιστη τιμή}}''' = \frac{(n-3) \sigma^2 \text{χωρίς την μεγαλύτερη τιμή}}{(n-1) \sigma^2}$$

Σε κάθε περίπτωση, η υπολογιζόμενη τιμή συγκρίνεται με την κατάλληλη κρίσιμη τιμή. Μερικές κρίσιμες τιμές για τις διάφορες δοκιμές Grubbs δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

<b>Πίνακας 2: Κρίσιμες τιμές για τις δοκιμές Grubbs, διάστημα εμπιστοσύνης 95%</b>			
<b>n</b>	<b>G'</b>	<b>G''</b>	<b>G'''</b>
3	1,154	1,993	-
4	1,481	2,429	0,0002
5	1,715	2,755	0,0090
6	1,887	3,012	0,0349
7	2,020	3,222	0,0708
8	2,127	3,399	0,1101
9	2,215	3,552	0,1492
10	2,290	3,685	0,1864
15	2,548	4,173	0,3367
20	2,708	4,496	0,4391

Σημείωση: Η κρίσιμη τιμή για την δοκιμή  $G'''$  είναι η μικρότερη κρίσιμη τιμή. Η υπολογιζόμενη τιμή για την δοκιμή  $G'''$  μικρότερη από την κρίσιμη τιμή θεωρείται στατιστικά σημαντική.

Για τις δοκιμές  $G'$  και  $G''$ , το αποτέλεσμα της δοκιμής είναι στατιστικά σημαντικό όταν η υπολογιζόμενη τιμή είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη τιμή. Για την δοκιμή  $G'''$ , το αποτέλεσμα της δοκιμής είναι στατιστικά σημαντικό όταν η υπολογιζόμενη τιμή είναι μικρότερη από την κρίσιμη τιμή.

Για να συγκριθούν οι διακυμάνσεις μετρήσεων εργαστηρίων που συμμετέχουν σε διεργαστηριακές δοκιμές, χρησιμοποιείται η δοκιμή Cochran. Η δοκιμή συγκρίνει την ομάδα μετρήσεων του εργαστηρίου με την μέγιστη διακύμανση με το άθροισμα των διακυμάνσεων όλων των μετρήσεων. Η στατιστική δοκιμή υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον παρακάτω τύπο:

$$C = \sigma_{\text{μέγιστο}}^2 / \sum_{i=1}^k \sigma_i^2$$

Κ. Κράλλης, Ν. Γ. Ορφανουδάκης, Θ. Παπαστεργιάδης  
 Στατιστική ανάλυση των Μετρήσεων Αερίων Εκπομπών σε Διεργαστηριακή Δοκιμή

Όπου  $\lambda$  είναι ο αριθμός των εργαστηρίων που συμμετέχουν στις διεργαστηριακές δοκιμές. Εάν η υπολογιζόμενη τιμή της δοκιμής Cochran είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη τιμή, τότε η μεγαλύτερη διακύμανση θεωρείται μη συμβατή με τις διακυμάνσεις των υπολοίπων εργαστηρίων. Ο πίνακας παρακάτω δίνει τις κρίσιμες τιμές της δοκιμής Cochran για το διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

<b>Πίνακας 3: Κρίσιμες τιμές για τη δοκιμή Cochran, διάστημα εμπιστοσύνης 95%.</b>				
<b><math>\lambda</math></b>	<b><math>\nu = 2</math></b>	<b><math>\nu = 3</math></b>	<b><math>\nu = 4</math></b>	<b><math>\nu = 5</math></b>
2	0,998	0,975	0,939	0,906
3	0,967	0,871	0,798	0,746
4	0,906	0,768	0,684	0,629
5	0,841	0,684	0,598	0,544
6	0,781	0,616	0,532	0,480
7	0,727	0,561	0,480	0,431
8	0,680	0,477	0,438	0,391

Μετά την αφαίρεση των ακραίων τιμών από το σύνολο των μετρήσεων, υπολογίζεται το z-score από τον παρακάτω τύπο:

$$Z = \frac{\bar{\bar{x}}}{\sigma}$$

### 3 Αποτελέσματα στατιστικής επεξεργασίας

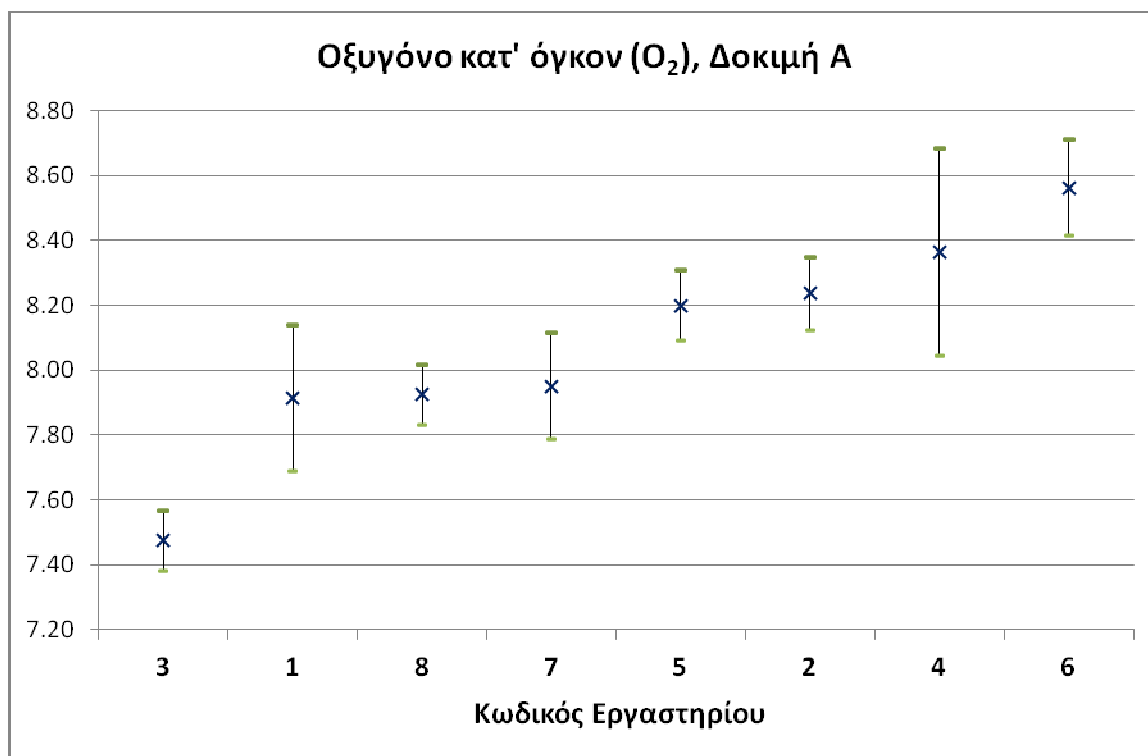
#### 3.1 Οξυγόνο

Τα αποτελέσματα για την πρώτη παράμετρο, δηλαδή το O<sub>2</sub> κατά όγκον, που μετρήθηκε στην πρώτη δοκιμή ήταν όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4: O<sub>2</sub> κατ' όγκον, Δοκιμή Α

Κωδικός Εργαστηρίου	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Συντελεστής Διακύμανσης	Βαθμός-Z
3	7,48	0,05	0,62	-1,80
1	7,91	0,11	1,42	-0,49
8	7,93	0,05	0,58	-0,46
7	7,95	0,08	1,03	-0,38
5	8,20	0,05	0,65	0,36
2	8,24	0,06	0,68	0,47
4	8,36	0,16	1,91	0,85
6	8,56	0,07	0,87	1,45

Σε αυτές τις μετρήσεις οι στατιστικές δοκιμές δεν βρήκαν ακραίες τιμές (outliers). Το παρακάτω γράφημα δείχνει τον μέσο όρο του εργαστηρίου και την διακύμανση στις τιμές της παραμέτρου O<sub>2</sub> κατά όγκον.



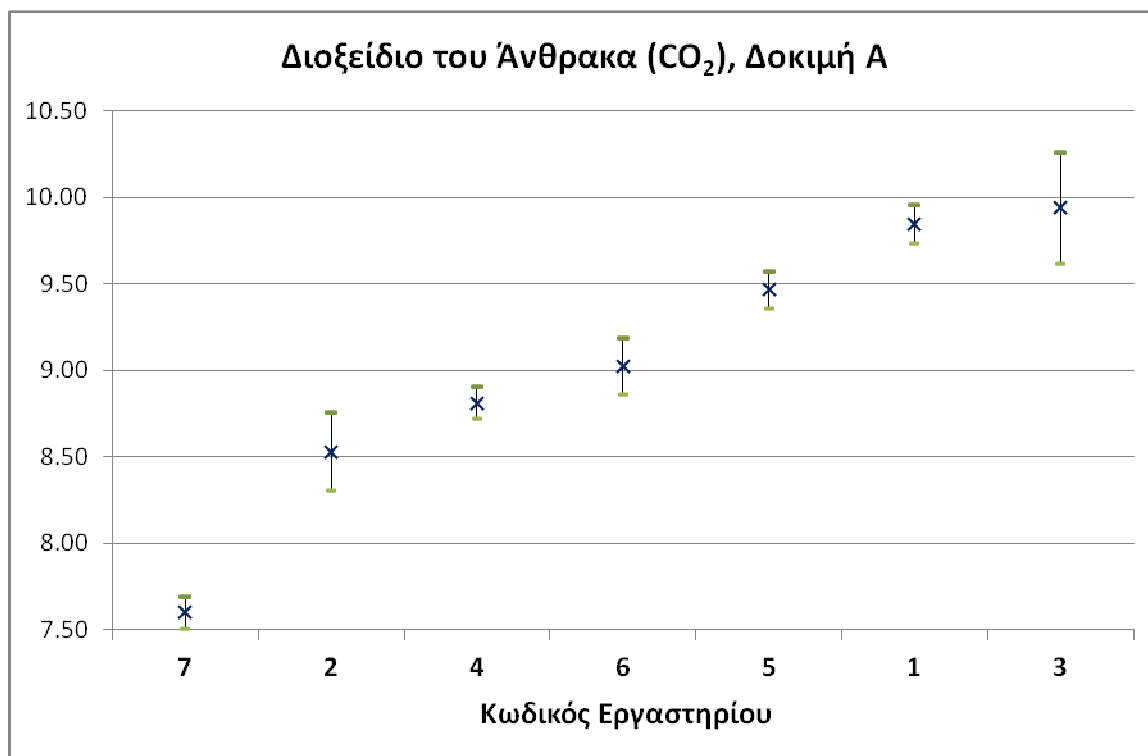
### 3.2 Διοξείδιο του άνθρακος

Τα αποτελέσματα για την δεύτερη παράμετρο, δηλαδή το CO<sub>2</sub>, που μετρήθηκε στην πρώτη δοκιμή ήταν όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5: CO<sub>2</sub> κατ' όγκον, Δοκιμή Α

Κωδικός Εργαστηρίου	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Συντελεστής Διακύμανσης	Βαθμός-Z
7	7,60	0,08	0,61	-1,75
2	8,53	0,06	1,32	-0,61
4	8,81	0,16	0,53	-0,27
6	9,03	0,05	0,90	-0,01
5	9,47	0,05	0,56	0,53
1	9,84	0,11	0,57	0,99
3	9,94	0,05	1,61	1,11

Σε αυτές τις μετρήσεις οι στατιστικές δοκιμές δεν βρήκαν ακραίες τιμές (outliers). Το παρακάτω γράφημα δείχνει τον μέσο όρο του εργαστηρίου και την διακύμανση στις τιμές της παραμέτρου O<sub>2</sub> κατά όγκον.



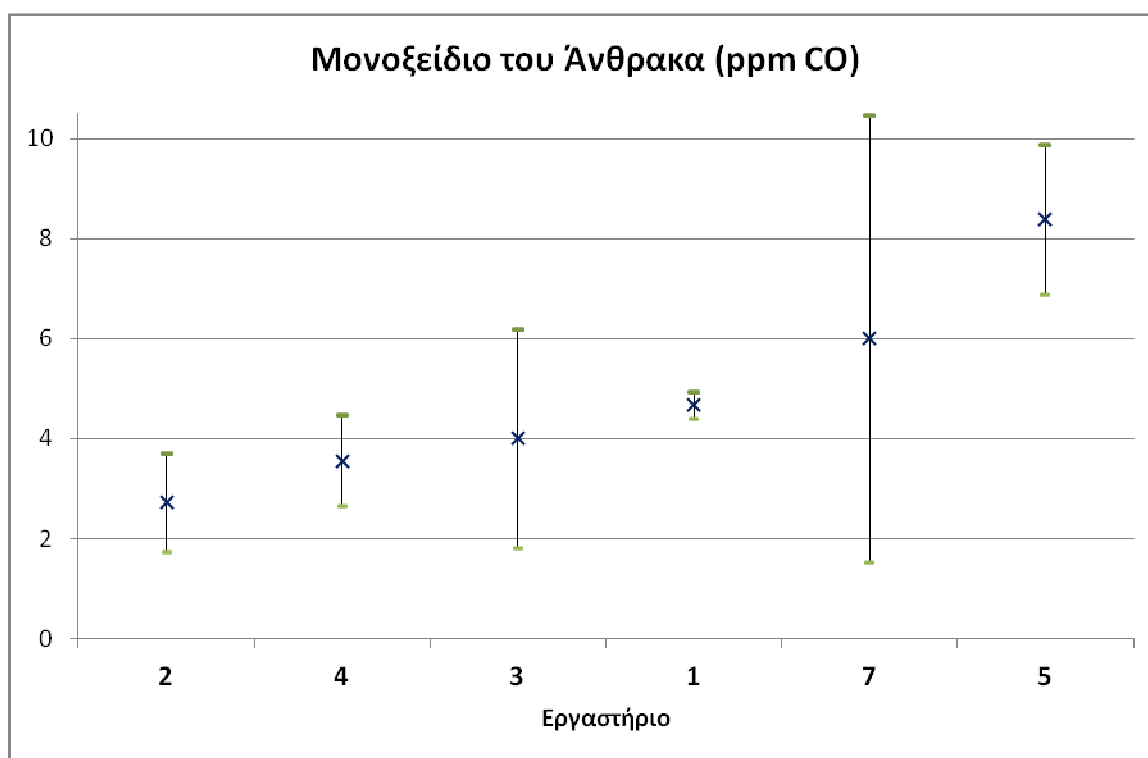
### 3.3 Μονοξείδιο του άνθρακος

Τα αποτελέσματα για την τρίτη παράμετρο, δηλαδή CO, που μετρήθηκε στην πρώτη δοκιμή ήταν όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 6: CO (ppm), Δοκιμή Α**

Κωδικός Εργαστηρίου	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Συντελεστής Διακύμανσης	Βαθμός-Z
2	2,71	0,49	17,98	-1,06
4	3,55	0,45	12,78	-0,65
3	4,00	1,10	27,39	-0,43
1	4,66	0,13	2,79	-0,11
7	6,00	2,24	37,27	0,55
5	8,38	0,74	8,88	1,71

Σε αυτές τις μετρήσεις οι στατιστικές δοκιμές δεν βρήκαν ακραίες τιμές (outliers). Το παρακάτω γράφημα δείχνει τον μέσο όρο του εργαστηρίου και την διακύμανση στις τιμές της παραμέτρου ppm CO.





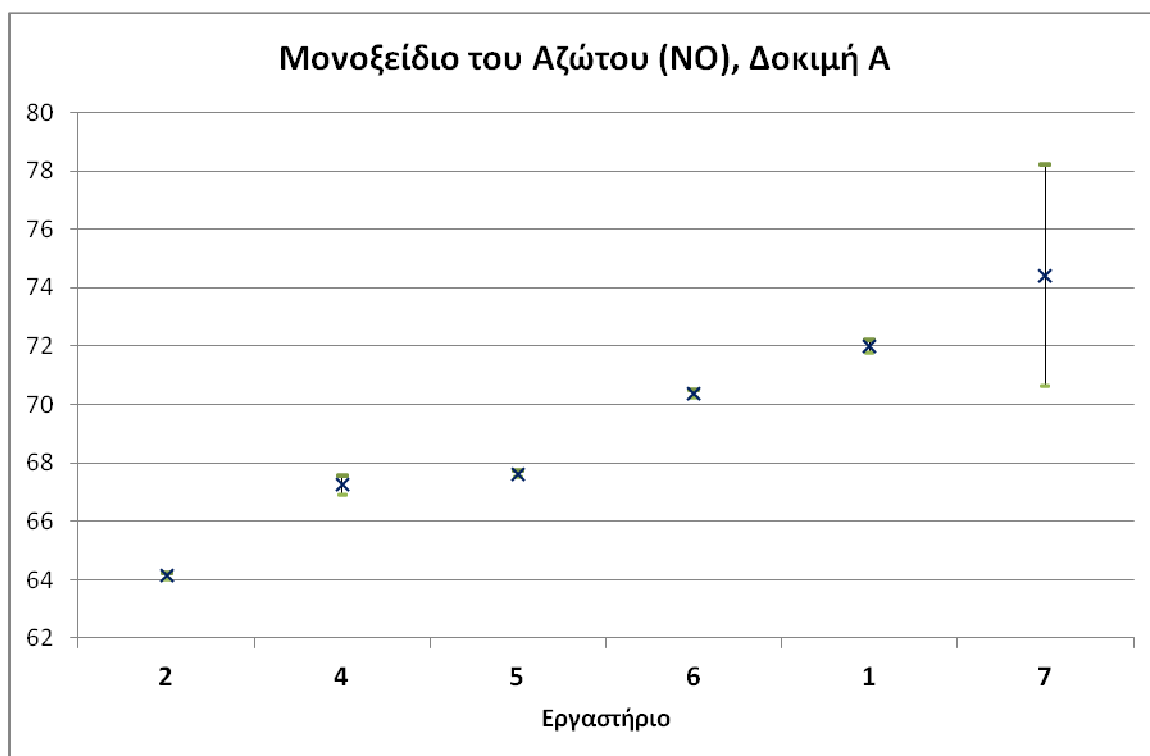
### 3.4 Μονοξείδιο του αζώτου

Τα αποτελέσματα για την τέταρτη παράμετρο, δηλαδή NO (ppm), που μετρήθηκε στην πρώτη δοκιμή ήταν όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 7: NO (ppm), Δοκιμή Α

Κωδικός Εργαστηρίου	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Συντελεστής Διακύμανσης	Βαθμός-Z
2	64,14	0,06	0,09	-1,44
4	67,25	0,16	0,24	-0,71
5	67,63	0,05	0,08	-0,62
6	70,38	0,07	0,11	0,02
1	72,00	0,11	0,16	0,40
7	74,43	1,90	2,56	0,96
3	76,29	0,05	0,06	1,40

Σε αυτές τις μετρήσεις το Cochran's test έδειξε ότι η μέγιστη διακύμανση του εργαστηρίου 7 είναι ακραία τιμή (outlier). Το παρακάτω γράφημα δείχνει τον μέσο όρο του εργαστηρίου και την διακύμανση στις τιμές της παραμέτρου NO κατ' όγκον.

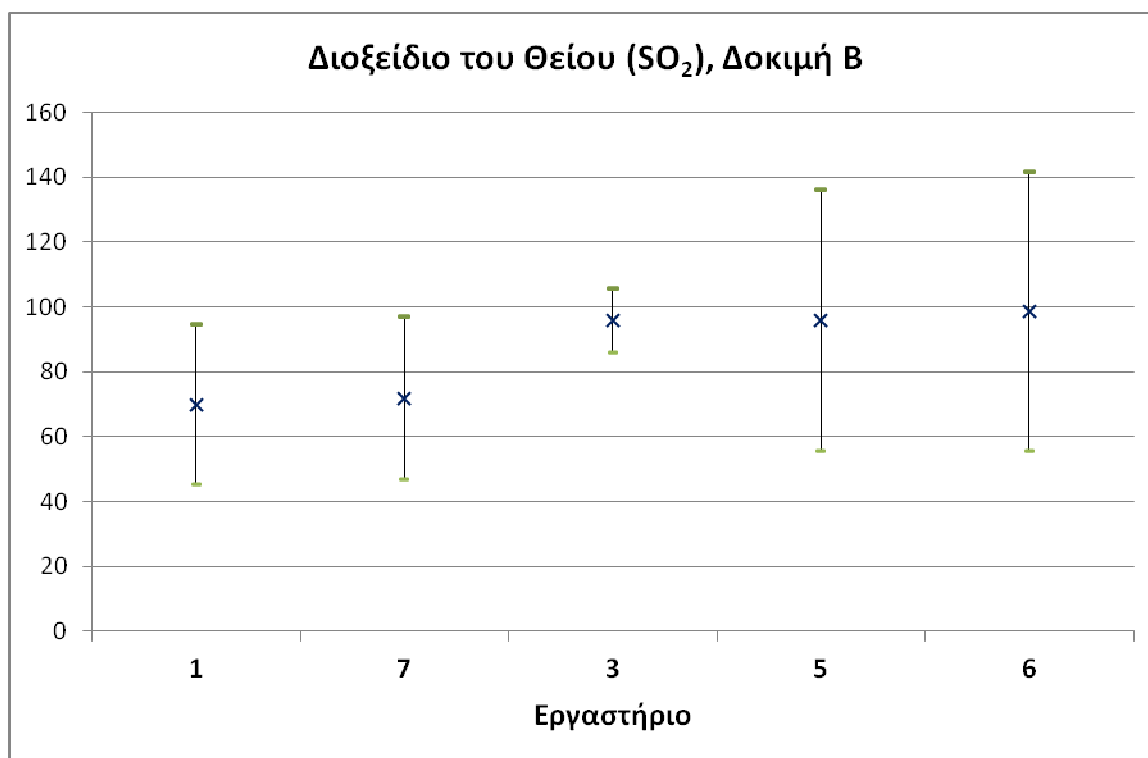


### 3.5 Διοξείδιο του θείου

Τα αποτελέσματα για την πέμπτη παράμετρο, δηλαδή SO<sub>2</sub> (ppm), που μετρήθηκε στην δεύτερη δοκιμή ήταν όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 8: SO <sub>2</sub> , Δοκιμή Β				
Κωδικός Εργαστηρίου	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Συντελεστής Διακύμανσης	Βαθμός-Z
7	71,88	12,53	17,43	-1,02
3	95,71	4,96	5,18	0,66
5	95,86	20,05	20,91	0,67
6	98,63	21,56	21,86	0,86

Σε αυτές τις μετρήσεις οι στατιστικές δοκιμές δεν βρήκαν ακραίες τιμές (outliers). Το παρακάτω γράφημα δείχνει τον μέσο όρο του εργαστηρίου και την διακύμανση στις τιμές της παραμέτρου SO<sub>2</sub> κατ' όγκον.



## 4 Συμπεράσματα

Οι ρύποι ή οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν οι: O<sub>2</sub> (% vol), CO (ppm), NO (ppm), SO<sub>2</sub> (ppm) και επαγόμενη η μέτρηση του CO<sub>2</sub> (% vol).

Κ. Κράλλης, Ν. Γ. Ορφανουδάκης, Θ. Παπαστεργιάδης  
Στατιστική ανάλυση των Μετρήσεων Αερίων Εκπομπών σε Διεργαστηριακή Δοκιμή

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Πολυτεχνούπολη Ζωγράφου, Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

Για την ανάλυση της διεργαστηριακής δοκιμής που διοργανώθηκε στο ΤΕΙ Χαλκίδας χρησιμοποιήθηκαν διάφορα στατιστικά εργαλεία όπως οι δοκιμές Dixon, Cochran και Grubb για τις ακραίες τιμές. Επίσης, υπολογίστηκε ο βαθμός-Z για κάθε εργαστήριο για κάθε παράμετρο.

## 5 Βιβλιογραφία

Κ. Κράλλης, Ν. Γ. Ορφανουδάκης, Θ. Παπαστεργιάδης: «Διεργαστηριακές Δοκιμές μέτρησης αερίων εκπομπών στην έξοδο λέβητα πετρελαίου θέρμανσης», Ημερίδα του 3<sup>ου</sup> Τακτικού Εθνικού Συνεδρίου Μετρολογίας

EN 14792: «Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NOx) - Reference method: Chemiluminescence»

ΕΛΟΤ EN 14181: «Εκπομπές από σταθερές πηγές - Διασφάλιση ποιότητας των αυτοματοποιημένων συστημάτων μέτρησης»,

Measuring Instruments Directive (MID).

ISO/IEC Οδηγός 43-1 (1996).

Ν. Σ. Θωμαΐδης: “Εκτίμηση αβεβαιότητας στις χημικές μετρήσεις”, Ημερίδα Από το EN 45001 στο ISO/IEC 17025, HellasLab, Αθήνα, 2001.

Ε. Μαθιουλάκης: “Μέτρηση, Ποιότητα Μέτρησης και Αβεβαιότητα”, HellasLab, Αθήνα, 2004

Ε. Μαθιουλάκης: “Η αβεβαιότητα στα αποτελέσματα των δοκιμών”, Ημερίδα Από το EN 45001 στο ISO/IEC 17025, HellasLab, Αθήνα, 2001.

Κ. Κράλλης, Ν. Γ. Ορφανουδάκης, Θ. Παπαστεργιάδης  
Στατιστική ανάλυση των Μετρήσεων Αερίων Εκπομπών σε Διεργαστηριακή Δοκιμή

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Πολυτεχνούπολη Ζωγράφου, Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012