

ДОДАТОК 2.С

(довідковий)

ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДУ В ПОЛЬОВИХ УМОВАХ

2.С.1 Загальні положення

Метод було валідовано на установках для спалювання відходів, сумісного спалювання та великих спалювальних установках.

У цій валідації брали участь чотири різні європейські акредитовані групи, що виконували вимірювання. Було застосовано чотири різні типи П-АВС. Дві з них використовували метод FTIR, а дві — метод TDL. Усі вони використовували конфігурацію 2 (температуру лінії транспортування проби підтримували до підігрітого аналізатора).

Лише одна П-АВС, що використовувала метод FTIR, була наявна на ринку та сертифікована відповідно до EN 15267-3. Її робочі характеристики, визначені раніше, відповідали технічним вимогам, установленим у EN 15267-4.

Під час польових випробувань одна система FTIR і дві системи TDL не завжди відповідали очікуваним результатам. Необхідними є подальше вдосконалення наявних систем або розроблення нових. Імовірно, аналогічна робота з валідації із застосуванням сертифікованих приладів дала б значно кращі результати.

2.С.2 Рекомендації виробникам (на підставі спостережень, отриманих під час кампаній з валідації)

Виробнику необхідно приділяти особливу увагу тому, щоб переміщення П-АВС з одного робочого майданчика на інший не впливало на жорсткість з'єднань між окремими складовими вимірювальної системи (пробовідбірним зондом, підігрітою лінією транспортування проби, насосом, системою підготовки газової проби, аналізатором тощо), а також на цілісність і ефективність відповідної теплоізоляції.

Ефективність теплоізоляції можна перевірити, подаючи вологий газ для встановлення діапазону (див. 2.5.2.2).

Виробнику не слід використовувати матеріали, здатні адсорбувати або десорбувати HCl. Під час використання деяких П-АВС, у конструкції яких застосовано неіржавку сталь (пробовідбірний зонд, фільтр, з'єднувальні елементи), спостерігали явища десорбції після введення пробовідбірного зонда в газохід, що могли впливати на сигнал протягом більше ніж 30 хв.

2.С.3 Характеристики контрольних газів

Кампанія з вимірювань, проведена для валідації цього стандарту, показала, що використання генератора вологих газів замість подавання сухого газу забезпечує вищу якість налаштування. Переваги налаштування з використанням вологих газів такі:

- час відгуку істотно скорочується;
- для аналізатора А: від 20 хв у разі використання сухого газу до 3 хв у разі використання вологого газу на вході пробовідбірного зонда;
- для аналізатора В: від 27 хв у разі використання сухого газу до 8 хв у разі використання вологого газу на вході пробовідбірного зонда;
- можливість використання генератора водяної пари з розчином HCl замість балона з калібрувальним газом і генератора водяної пари;

— налаштування з використанням вологих газів є більш повторюваним, що має вирішальне значення для виявлення істотного дрейфу протягом періоду вимірювання;

— під час перевіряння системи відбирання проб із використанням газу для встановлення діапазону можна виявити втрати, спричинені холодними точками в з'єднаннях між пробовідбірним зондом, фільтром, підігрітою лінією транспортування проби, насосом, підігрітою лінією транспортування проби та аналізатором, після чого виконати відповідний ремонт.

2.С.4 Характеристики установок

Було проведено такі польові випробування:

— 1-ше польове випробування: на випробувальній установці NPL у Теддінгтоні (Сполучене Королівство).

Для кожного з чотирьох відібраних типів П-АВС виробник надав дві системи (А і В), за винятком одного типу П-АВС. Для кожної П-АВС випробування проводив фахівець акредитованої лабораторії за підтримки технічного спеціаліста виробника, який надав відповідну вимірювальну систему (П-АВС).

Перший день було присвячено встановленню та налаштуванню П-АВС, а протягом наступних трьох днів було виконано 14 випробувань за концентрацій HCl від 3 мг/м^3 до 61 мг/м^3 , що імітували газове середовище установок для спалювання відходів або великих спалювальних установок.

Результати одного випробування, перерваного через збій електроживлення, не було опрацьовано.

— 2-ге польове випробування — на установці для спалювання відходів у Бельгії.

У польовому випробуванні брали участь дві групи, які одночасно проводили вимірювання за допомогою чотирьох П-АВС. Загалом було виконано дванадцять вимірювань. Для визначення відтворюваності використовували повторюваність, визначену під час першого польового випробування.

— 3-тє польове випробування — на вугільній великій спалювальній установці у Сполученому Королівстві.

У польовому випробуванні брали участь дві групи, які одночасно проводили вимірювання за допомогою чотирьох П-АВС. Загалом було виконано дванадцять вимірювань. Для визначення відтворюваності використовували повторюваність, визначену під час першого польового випробування.

Огляд характеристик димового газу наведено в таблиці 2.С.1.

Таблиця 2.С.1 — Характеристики димового газу під час польових випробувань

Польове випробування	Установка	Паливо	Характеристики димового газу						
			T, °C	O ₂ , %	NO _x , мг/м ³	SO ₂ , мг/м ³	CO, мг/м ³	H ₂ O, %	HCl, мг/м ³
1	Випробувальна установка	Суміш газів	≈150	11–13	160–290	30–210	20–215	0,3–20	3–61
2	Установка для спалювання відходів	Побутові відходи	140–150	6,2–7,6	40–100	3–87	0,5–4	17–20	2,5–27
3	Велика спалювальна установка	Вугілля	130–140	5,7–6,2	210–275	150–214	675–1500	10,5–11	3–5

2.С.5 Повторюваність і відтворюваність у польових умовах

Стандартне відхилення повторюваності s_{rj} і стандартне відхилення відтворюваності s_{Rj} визначають за даними, отриманими під час міжлабораторних випробувань на трьох установках. Їх наведено в таблицях 2.С.2–2.С.4 для трьох польових випробувань.

Повторюваність у польових умовах r_j (див. формулу (2.С.1)) та довірчий інтервал повторюваності (див. формулу (2.С.2)) обчислюють відповідно до ISO 5725-2 за результатами парних вимірювань, виконаних однією лабораторією:

$$r_j = \sqrt{2 t_{1 - \frac{\alpha}{2}} \times S_{rj}} \quad (2.С.1)$$

$$Cl_j = \pm t_{1 - \frac{\alpha}{2}} \times S_{rj} \quad (2.С.2)$$

де S_{rj} — стандартне відхилення повторюваності;

x_i — i -й результат вимірювання;

$\bar{X}$ — середнє арифметичне результатів вимірювань x_i ;

$t_{1 - \frac{\alpha}{2}}$ — коефіцієнт Стюдента для довірчої ймовірності 95 % і числа ступенів свободи $n - 1$, де n — кількість парних вимірювань;

r_j — повторюваність у польових умовах, визначена під час валідації методу для рівня концентрації j ;

Cl_{rj} — довірчий інтервал повторюваності;

Стандартне відхилення відтворюваності s_{rj} , яке використовують для оцінювання розширеної невизначеності U (див. формулу (2.С.3)), відтворюваність у польових умовах R_j (див. формулу (2.С.4)) та довірчий інтервал відтворюваності (див. формулу (2.С.5)) обчислюють відповідно до ISO 5725-2 за результатами паралельних вимірювань, виконаних одночасно (див. таблицю

2.C.3):

$$U = t_{1-\frac{\alpha}{2}} \times S_{Rj} \quad (2.C.3)$$

$$R_j = \sqrt{2} \times t_{1-\frac{\alpha}{2}} \times S_{Rj} \quad (2.C.4)$$

$$CI_{Rj} = \pm t_{1-\frac{\alpha}{2}} \times S_{Rj} \quad (2.C.5)$$

$$S_{Rj} = \sqrt{S_{rj}^2 + S_{Lj}^2} \quad (2.C.6)$$

де U — оцінка розширеної невизначеності;

S_{Rj} — стандартне відхилення відтворюваності;

S_{Lj} — міжлабораторне стандартне відхилення;

$t_{1-\frac{\alpha}{2}}$ — коефіцієнт Стюдента для довірчої ймовірності 95 % і числа ступенів свободи $n - 1$, де n — кількість парних вимірювань;

R_j — відтворюваність у польових умовах, визначена під час валідації методу;

CI_{Rj} — довірчий інтервал відтворюваності.

Таблиця 2.C.2 — Характеристики димового газу під час польових випробувань

Середня концентрація HCl, мг/м ³ (за вологих умов за 273 К і 101325 Па)	9,0	10,0	10,2	4,7	3,0	2,7	6,2	59,4	40,6	32,3	20,9	20,5	12,0
S_{rj}	0,774	0,515	0,570	0,126	0,259	0,124	0,305	2,026	1,723	1,285	1,102	1,091	1,468
S_{Lj}	0,516	0,576	0,570	1,333	0,923	1,151	15,18	3,134	2,257	0,784	0,000	0,000	4,731
S_{Rj}	0,930	0,810	0,570	1,339	0,930	0,959	15,18	4,161	2,863	1,681	1,102	1,091	4,858
$t_{1-\alpha/2}$	4,303	3,182	4,303	3,182	3,182	3,182	3,182	3,182	3,182	3,182	4,303	4,303	3,182
CI_{rj} відносно(y %) = ±	37	16	24	9	28	15	16	11	13	13	23	23	39
CI_{Rj} (y %) = ±	44	25	24	91	100	114	80	22	22	17	23	23	129
r відносно (%) = ±	52	23	34	12	39	21	22	15	19	18	32	32	55
R (y %) = ±	63	35	34	129	141	161	112	31	32	23	32	32	183

Таблиця 2.С.3 — Повторюваність і відтворюваність у польових умовах (установка для спалювання відходів)

Середня концентрація HCl, мг/м ³ (за вологих умов за 273 К і 101325 Па)	4,2	5,5	4,8	3,8	2,6	2,3	2,0	4,2	10,3	12,3	10,9	23,8
Кількість результатів	4	4	4	4	4	5	5	5	4	4	4	4
S_{Tj} (6,3 % відносно) ^a	0,26 3	0,34 6	0,30 1	0,23 8	0,16 2	0,14 4	0,12 6	0,26 6	0,65 1	0,77 7	0,68 7	1,50 0
S_{Lj}	0,63 3	0,82 9	0,60 6	0,36 4	0,40 5	0,26 2	0,66 0	1,45 9	0,50 0	1,10 4	0,55 0	1,13 6
S_{Rj}	0,68 5	0,89 9	0,67 7	0,43 5	0,43 6	0,29 9	0,67 2	1,48 3	0,82 1	1,35 0	0,88 0	1,88 1
$t_{1-\alpha/2}$	3,18 2	3,18 2	3,18 2	3,18 2	3,18 2	2,77 6	2,77 6	2,77 6	2,77 6	3,18 2	3,18 2	3,18 2
CI_{Tj} відносно(y %) = ±	20	20	20	20	20	17	17	17	17	20	20	20
CI_{Rj} відносно (y %) = ±	52	52	45	37	54	36	93	98	22	35	26	25
r відносно (%) = ±	28	28	28	28	28	25	25	25	25	28	28	28
R (y %) = ±	74	74	64	52	76	51	132	138	31	49	36	36

^a Під час обчислення відтворюваності П-АВС використано дані щодо повторюваності, отримані на випробувальній установці NPL.

Таблиця 2.С.4 — Повторюваність і відтворюваність у польових умовах (установка для спалювання відходів)

Середня концентрація HCl, мг/м ³ (за вологих умов за 273 К і 101325 Па)	3,3	3,0	2,8	2,7	2,5	2,4	2,4	3,0	2,8	3,2	3,8	3,4
Кількість результатів	3	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4
S_{Tj} (6,3 % відносно) ^a	0,20 5	0,18 9	0,17 4	0,17 2	0,15 7	0,15 1	0,15 4	0,18 8	0,17 3	0,19 9	0,24 1	0,21 2
S_{Lj}	0,64 9	0,67 4	0,90 1	0,76 3	0,74 5	0,61 1	0,67 6	0,53 2	0,61 4	1,08 4	1,46 6	0,94 7
S_{Rj}	0,68 1	0,70 0	0,91 7	0,78 2	0,76 2	0,62 9	0,69 4	0,56 4	0,63 8	1,10 2	1,48 5	0,97 1
$t_{1-\alpha/2}$	4,30 3	3,18 2	3,18 2	3,18 2	3,18 2	3,18 2	3,18 2	4,30 3	3,18 2	3,18 2	3,18 2	3,18 2
CI_{Tj} відносно(y %) = ±	27	20	20	20	20	20	20	27	20	20	20	20
CI_{Rj} відносно (y %) = ±	90	74	106	91	97	84	90	81	74	111	124	92
r відносно (%) = ±	38	28	28	28	28	28	28	38	28	28	28	28
R (y %) = ±	127	105	149	129	138	118	128	115	104	157	175	130

^a Під час обчислення відтворюваності П-АВС використано дані щодо повторюваності, отримані на випробувальній установці NPL.

Оцінку розширеної невизначеності можна визначити за даними таблиць 2.С.2–2.С.4 (див. рисунок 2.С.1).

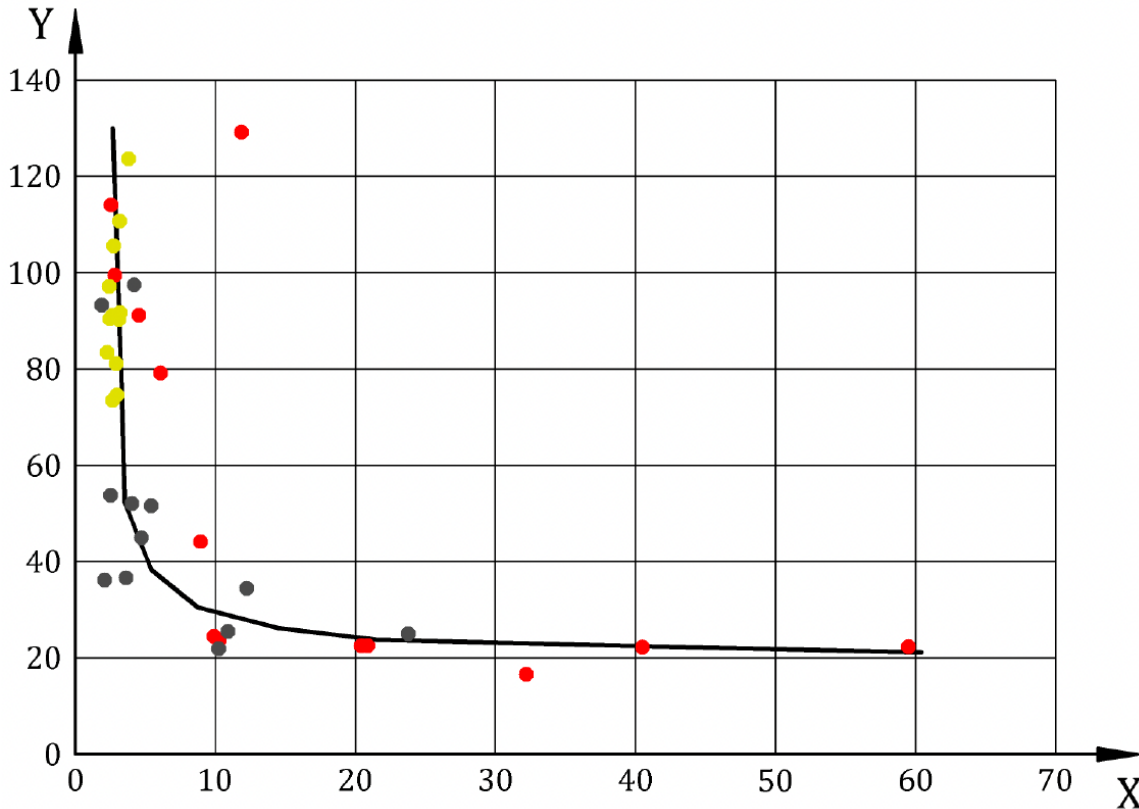
У діапазоні концентрацій від 0 мг/м³ до 10 мг/м³ оцінки розширеної невизначеності істотно відрізняються залежно від установки. Це можна пояснити кількома причинами:

— кількість наявних П-АВС істотно впливає на рівень невизначеності. На випробувальній установці NPL було доступно сім наборів даних, на установці для спалювання відходів — п'ять, а на великій спалювальній установці, що працює на вугіллі — чотири. Коефіцієнт Стьюдента, який використовували для обчислення розширеної невизначеності, відрізнявся для різних кампаній: $t = 3,182$ або $4,303$ для першого польового випробування, $t = 2,776$ або $3,182$ для другого польового випробування та $t = 3,182$ або $4,303$ для третього польового випробування;

— використання даних ще від двох П-АВС (однієї FTIR і однієї TDLAS), що експлуатувалися лабораторією, відповідальною за контроль на установці, зменшило значення коефіцієнта t

приблизно на 40 % (порівняно між великою спалювальною установкою, що працює на вугіллі, та установкою для спалювання відходів);

— вищі концентрації газів-інтерферентів на великій спалювальній установці та під час деяких випробувань на випробувальній установці NPL порівняно з газовим середовищем установки для спалювання відходів.



Умовні позначки:

Мітка сірого кольору – установка для спалювання відходів;

Мітка червоного кольору – випробувальна установка NPL;

Мітка жовтого кольору – велика спалювальна установка, що працює на вугіллі;

X – концентрація HCl, мг/м³, у вологому газі;

Y – розширена невизначеність U, %;

Рисунок 2.С.1 – Оцінка розширеної невизначеності, визначена за результатами трьох кампаній польових випробувань