

## Додаток 4.Е

### (довідковий)

# ПРИКЛАД ОЦІНЮВАННЯ ВІДПОВІДНОСТІ РЕФЕРЕНТНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ НГ ВИМОГАМ ЩОДО ВИМІРЮВАННЯ ВИКИДІВ. ДРУГИЙ ВИПАДОК: ВИМІРЮВАНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ Є КОНЦЕНТРАЦІЯ ПЛАВИКОВОЇ КИСЛОТИ ТА ГАЗОПОДІБНИХ ФТОРИДІВ

## 4.Е.1 Процес оцінки невизначеності

### 4.Е.1.1 Загальні положення

Наведена нижче процедура обчислення невизначеності вимірювання ґрунтується на законі поширення невизначеності, як описано в ДСТУ EN ISO 14956 або ДСТУ ISO/IEC Guide 98-3. Процедура обчислення складається з наступних етапів, наведених далі.

### 4.Е.1.2 Визначення модельного рівняння

Чітко визначають вимірювану величину та всі параметри, які впливають на результат вимірювання такі параметри називають «вхідними величинами».

Визначають усі джерела невизначеності, що впливають на вхідні величини або безпосередньо на вимірювану величину.

Складають модельне рівняння, тобто встановлюють взаємозв'язок між вимірюваною величиною і величинами впливу за можливості у вигляді математичного виразу.

### 4.Е.1.3 Кількісне визначення компонентів невизначеності

Кожне визначене джерело невизначеності оцінюють для встановлення його внеску до загальної невизначеності вимірювання.

Використовують наявні робочі характеристики системи вимірювання, дані про розсіювання результатів повторних вимірювань, інформацію наведену в сертифікатах калібрування, тощо.

Перетворюють усі компоненти невизначеності (наприклад, робочі характеристики) на стандартні невизначеності вхідних величин і величин впливу.

### 4.Е.1.4 Обчислення сумарної невизначеності

Сумарну невизначеність  $u_c$  обчислюють шляхом комбінування стандартних невизначеностей відповідно до «закону поширення невизначеності».

Як правило, невизначеність яка відноситься до визначення концентрації, подають як загальну невизначеність. Загальна невизначеність  $U_c$  відповідає розширеній сумарній невизначеності, яку отримують шляхом множення сумарної стандартної невизначеності на коефіцієнт охоплення  $k$ :  $U_c = k \times u_c$ . Значення коефіцієнта охоплення  $k$  обирають залежно від потрібного рівня достовірності. У більшості випадків беруть  $k$ , що дорівнює 2; це відповідає рівню достовірності приблизно 95%.

У таблицях нижче подано приклад:

— конкретних умов у місці вимірювання (таблиці 4.Е.1 і 4.Е.2), тобто значень та діапазонів параметрів впливу і їх зміни;

— робочих характеристик методу (таблиця 4.Е.3), що стосуються параметрів, які впливають на роботу системи відбирання проби, робочих характеристик аналітичного методу

та впливів (наприклад, хімічних перешкод і факторів навколишнього середовища, таких як температура і тиск).

#### 4.Е.2 Конкретні умови під час польових випробувань

**Таблиця 4.Е.1. – Приклад умов виконання вимірювання**

| Конкретні умови                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Значення/діапазон                                                                                                                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Досліджувана концентрація газоподібних фторидів (ГДВ приведені $O_{2,ref}$ )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 5 мг/м <sup>3</sup> <sup>a)</sup> за стандартних умов температури і тиску та концентрації $O_2$ 11%, що відповідає: $m_{\text{фторидів}} = 0,51\text{мг} \times F^-$ вловлених у розчині для поглинання |
| Стандартна концентрація $O_2$ : $O_{2,ref}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 11% об'єму                                                                                                                                                                                              |
| Виміряна концентрація $O_2$ : $O_{2,mes}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 12,3% від об'єму $\pm 6\%$ відн. ( $k = 2$ )                                                                                                                                                            |
| Об'єм проби газу                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 0,132 м <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                    |
| Середня температура на газовому лічильнику <sup>b</sup> , К                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 296,2 К – $\sigma_{mean,temp} = 0,23$ К                                                                                                                                                                 |
| Середнє відносне значення тиску та відповідне стандартне відхилення на газовому лічильнику                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 69,2 Па – $\sigma_{mean,temp} = 0,269$ Па                                                                                                                                                               |
| Середнє абсолютне значення тиску на газовому лічильнику <sup>c</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 100 281 Па                                                                                                                                                                                              |
| Аналіз                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | іонна хроматографія                                                                                                                                                                                     |
| <p>a) м<sup>3</sup> — кубічний метр за стандартних умов температури (273 К) і тиску (101,325 кПа)</p> <p>b) Середню температуру обчислюють на основі даних безперервного вимірювання температури (1 вимірювання/ 30 с = 60 вимірювань за 30 хв)</p> <p>Стандартне відхилення середнього значення <math>\sigma_{mean,T}</math> обчислених показників дорівнює 0,854 К</p> <p>c) Середнє абсолютне значення тиску обчислюють на основі п'яти вимірювань відносного тиску на газовому лічильнику й одного вимірювання атмосферного тиску протягом періоду відбирання проб (100,212 кПа)</p> |                                                                                                                                                                                                         |

#### 4.Е.3 Робочі характеристики методу

Таблиця 4.Е.2. – Приклад робочих характеристик

| Робочі характеристики референтного методу                                             | Критерії ефективності                                                      | Результати лабораторних або польових випробувань |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| <b>Об'єм проби газу <math>V_{std}</math>:</b>                                         | Розширена невизначеність калібрування $\leq 2,0\%$ від виміряного значення |                                                  |
| — розширена невизначеність калібрування;                                              |                                                                            | 1,4% від виміряного значення                     |
| — стандартне відхилення повторюваності вимірювання;                                   |                                                                            | 0,3% від виміряного значення                     |
| — дрейф між двома коригуваннями                                                       |                                                                            | 1,0% від виміряного значення                     |
| — показання                                                                           |                                                                            | 0,002 м <sup>3</sup>                             |
| <b>Температура на лічильнику об'єму газу</b>                                          | Розширена невизначеність калібрування $\leq 2,5$ К                         |                                                  |
| — розширена невизначеність калібрування                                               |                                                                            | 1,0 К                                            |
| — дрейф між двома коригуваннями                                                       |                                                                            | 1,0 К                                            |
| — дискретність                                                                        |                                                                            | 0,1 К                                            |
| <b>Абсолютний тиск на лічильнику об'єму газу</b>                                      |                                                                            |                                                  |
| <b>Відносний тиск, виміряний на лічильнику об'єму газу; шкала манометра: 0-200 Па</b> | Розширена невизначеність калібрування $\leq 1,0\%$ від виміряного значення |                                                  |
| — загальна невизначеність калібрування                                                |                                                                            | $\pm 0,6$ Па                                     |
| — дискретність                                                                        |                                                                            | 0,01 Па                                          |
| — невідповідність                                                                     |                                                                            | 1,4% від повного діапазону                       |
| — дрейф між двома коригуваннями                                                       |                                                                            | 1,0% від повного діапазону                       |
| <b>Атмосферний тиск</b>                                                               |                                                                            |                                                  |
| — максимально допустима похибка                                                       |                                                                            | $\pm 300$ Па                                     |
| — похибка зчитування                                                                  |                                                                            | 20 Па                                            |
| <b>Ефективність поглинання першого поглинача</b>                                      | $> 95,0 \%$                                                                | 98 %                                             |

|                                                                        |                                                              |                               |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Кількість $Q_{HF,I}$ визначена шляхом застосування аналітичного методу | Розширена невизначеність $\leq 37\%$ від виміряного значення | 8,3 % від виміряного значення |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------|

#### 4.Е.4 Обчислення стандартної невизначеності виміряної концентрації

##### 4.Е.4.1 Модельне рівняння та застосування правила поширення невизначеності

$$C_{fluorides(HCl)} = C_{fluorides(Cl)} \times \frac{M_{HCl}}{M_{Cl}} = \frac{m_{fluorides}}{V_{std}} \times \frac{M_{HCl}}{M_{Cl}} \quad (4. E. 1)$$

$$\text{де } V_{std} = V_{T,P} \times \frac{T_{std}}{T} \times \frac{P}{P_{std}} \quad (4. E. 2)$$

$C_{fluorides(HF)}$  — масова концентрація газоподібних фторидів у перерахунку на HF за стандартних умов температури й тиску, мг/м<sup>3</sup>;

$C_{fluorides(F)}$  — масова концентрація газоподібних фторидів, за стандартних умов температури й тиску, мг/м<sup>3</sup>;

$m_{fluorides}$  — масова концентрація газоподібних фторидів зібраних у розчині для поглинання проби, мг;

$V_{std}$  — об'єм сухого газу, зафіксований газовим лічильником за стандартних умов, м<sup>3</sup>;

$T$  — середня температура газу, зафіксована газовим лічильником, К;

$T_{std}$  — стандартна температура, 273 К;

$P = P_{rel} + P_{atm}$  — абсолютний тиск, зафіксований лічильником об'єму газу, кПа.  $P$  дорівнює сумі відносного тиску, виміряного на лічильнику об'єму газу  $P_{rel}$  і атмосферного тиску  $P_{atm}$ ;

$P_{std}$  — стандартний тиск, 101 325 кПа;

$V_{T,P}$  — об'єм проби газу, що визначається як різниця між показаннями лічильника об'єму газу наприкінці та на початку періоду відбирання проб, м<sup>3</sup>. Значення на початку періоду відбирання відповідає показанню індикатора, значення наприкінці періоду відбирання відповідає показанню виміряного значення.

Обчислення концентрації:

$$V_{std} = 0.132 \times \frac{273}{296,2} \times \frac{100,281}{101,325} = 0,120 \text{ м}^3$$

Масова концентрація фторидів за стандартних умов температури і тиску та за виміряної концентрації  $O_2$  становить:

$$C_{fluorides(HF)} = \frac{m_{fluorides}}{V_{std}} \times \frac{M_F}{M_F} = \frac{0,51}{120} \times \frac{20}{19} = 4,47 \text{ мг/м}^3$$

Формула для обчислення комбінованої невизначеності  $C_{fluorides(HF)}$ :

$$\frac{u^2(C_{fluorides(HF)})}{(C_{fluorides(HF)})^2} = \frac{u^2(m_{fluorides})}{(m_{fluorides})^2} + \frac{u^2(V_{std})}{(V_{std})^2} + \frac{u^2(M_{HF})}{(M_{HF})^2} + \frac{u^2(M_F)}{(M_F)^2} \quad (4. E. 3)$$

Невизначеністю, пов'язаною з молярною масою, можна знехтувати:

$$\frac{u^2(C_{fluorides(HF)})}{(C_{fluorides(HF)})^2} = \frac{u^2(m_{fluorides})}{(m_{fluorides})^2} + \frac{u^2(V_{std})}{(V_{std})^2} \quad (4. E. 4)$$

Обчислення сумарної невизначеності  $V_{std}$ :

$$V_{std} = V_{T,P} \frac{T_{std}}{T} \times \frac{P}{P_{std}} = V_{T,P} \frac{T_{std}}{T} \times \frac{P_{rel} + P_{atm}}{P_{std}} \quad (4. E. 5)$$

Гіпотеза. Вважаємо, що невизначеностями  $T_{std}$  і  $P_{std}$  можна знехтувати:

$$u^2(V_{std}) = \left( \frac{\partial V_{std}}{\partial V_{T,P}} \right)^2 \times u^2(V_{T,P}) + \left( \frac{\partial V_{std}}{\partial T} \right)^2 \times u^2(T) + \left( \frac{\partial V_{std}}{\partial P_{rel}} \right)^2 \times u^2(P_{rel}) + \left( \frac{\partial V_{std}}{\partial P_{atm}} \right)^2 \times u^2(P_{atm}) \quad (4. E. 6)$$

Обчислення коефіцієнтів чутливості:

$$\frac{\partial V_{std}}{\partial V_{T,P}} = \left( \frac{T_{std}}{T} \right) \times \left( \frac{P_{rel} + P_{atm}}{P_{std}} \right) = \frac{V_{std}}{V_{T,P}} \quad (4. E. 7)$$

$$\frac{\partial V_{std}}{\partial T} = -V_{T,P} \times \left( \frac{T_{std}}{T^2} \right) \times \left( \frac{P_{rel} + P_{atm}}{P_{std}} \right) = \frac{-V_{std}}{T} \quad (4. E. 8)$$

$$\frac{\partial V_{std}}{\partial P_{rel}} = V_{T,P} \times \left( \frac{T_{std}}{T} \right) \times \left( \frac{1}{P_{std}} \right) = \frac{V_{std}}{(P_{rel} + P_{atm})} = \frac{V_{std}}{P} \quad (4. E. 9)$$

$$\frac{\partial V_{std}}{\partial P_{atm}} = V_{T,P} \times \left( \frac{T_{std}}{T} \right) \times \left( \frac{1}{P_{std}} \right) = \frac{V_{std}}{(P_{rel} + P_{atm})} = \frac{V_{std}}{P} \quad (4. E. 10)$$

Формула (4.Е.6) еквівалентна такій:

$$u^2(V_{std}) = \left( \frac{V_{std}}{V_{T,P}} \right)^2 \times u^2(V_{T,P}) + \left( \frac{-V_{std}}{T} \right)^2 \times u^2(T) + \left( \frac{V_{std}}{P} \right)^2 \times u^2(P_{rel}) + \left( \frac{V_{std}}{P} \right)^2 \times u^2(P_{atm}) \quad (4. E. 11)$$

Формула (4.Е.4) еквівалентна такій:

$$\frac{u^2(C_{fluorides(HF)})}{(C_{fluorides(HF)})^2} = u^2 \frac{m(\text{fluorides})}{(m_{fluorides})^2} + \frac{u^2(V_{T,P})}{(V_{T,P})^2} + \frac{u^2(T)}{(T)^2} + \frac{u^2(P_{rel})}{(P_{rel})^2} + \frac{u^2(P_{atm})}{(P_{atm})^2} \quad (4. E. 12)$$

#### 4.Е.4.2 Результати обчислення стандартної невизначеності

Таблиця 4.Е.3. – Результати обчислення стандартної невизначеності

| Робоча характеристика                                                               | Значення стандартної невизначеності за ГРВ                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Відносна стандартна невизначеність                |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Визначення кількості газоподібних фторидів $m_{fluorides}$ у розчині для поглинання | $u(m_{fluorides}) = \left(\frac{8,3}{100}\right) \times 0,51 = 0,0423 \text{ мг F}$                                                                                                                                                                                                                                                    | $\frac{u(m_{fluorides})}{m_{fluorides}} = 0,083$  |
| Об'єм проби газу                                                                    | $u^2(V_{T,P}) = u^2(cal, V_{T,P}) + u^2(rep, V_{T,P}) + u^2(drift, V_{T,P}) + u^2(resol, V_{T,P})$ $u(V_{T,P}) = \sqrt{\left(\frac{1,4 \times 0,132}{2 \times 100}\right)^2 + \left(\frac{0,3 \times 0,132}{100}\right)^2 + \left(\frac{1}{100} \times \sqrt{\frac{1}{3}}\right)^2} = 0,0015 \text{ м}^3$                              | $\frac{u(V_{T,P})}{(V_{T,P})} = 0,0114$           |
| Температура на лічильнику об'єму газу                                               | $u^2(T) = (cal, T) + u^2(resol, T) + u^2(drift, T) + (\sigma_{mean}, T)^2$ $u(T) = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,23^2} = 0,798 \text{ K}$                                                                                                            | $\frac{u(T)}{(T)} = 0,0027$                       |
| Відносний тиск на газовому лічильнику                                               | $u^2(P_{rel}) = u^2(cal, P_{rel}) + u^2(resol, P_{rel}) + u^2(lift, P_{rel}) + u^2(drift, P_{rel}) + (\sigma_{mean}, P_{rel})^2$ $u(P_{rel}) = \sqrt{\left(\frac{0,6}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1,4}{100} \times \frac{200}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,00173$ | $\frac{u(P_{rel})}{P_{ml}} = 2,08 \times 10^{-5}$ |
| Атмосферний тиск:                                                                   | $u^2(P_{atm}) = u^2(MPE, P_{atm}) + u^2(resol, P_{atm})$ $u(P_{rel}) = \sqrt{\left(\frac{300}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{20}{2\sqrt{3}}\right)^2} = 173,3 \text{ Па}$                                                                                                                                                            | $\frac{u(P_{atm})}{P} = 0,00173$                  |

#### 4.Е.4.3 Оцінка сумарної невизначеності

Результат обчислення сумарної невизначеності за формулою (4.С.12):

Стандартна невизначеність:  $u(C_{fluorides(HF)}) = 0,252 \text{ мг/м}^3$

#### 4.Е.5 Обчислення загальної (або розширеної) невизначеності

Розширена невизначеність:  $U(C_{fluorides(HF)}) = 0,505 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3 (k=2)}$

$$U_{rel}(C_{fluorides(HF)}) = 11,92\% (k = 2)$$

#### 4.Е.6 Невизначеність, пов'язана з масовою концентрацією газоподібних фторидів за референтної концентрації $O_2$

Масова концентрація газоподібного фториду за референтної концентрації  $O_2$  обчислюють так:

$$C_{fluorides(HF),O_2,ref} = C_{fluorides(HF)} \times \frac{21 - O_{2,ref}}{21 - O_{2,meas}} \quad (4. E. 13)$$

де:  $C_{fluorides(HF),O_2,ref}$  – масова концентрація за референтної концентрації  $O_2$ , мг/м<sup>3</sup>;

$C_{fluorides(HF),O_2,ref}$  – масова концентрація за вимірною концентрації  $O_2$  в газоподі, мг/м<sup>3</sup>;

$O_{2,ref}$  – референтна концентрація  $O_2$ , % об.

$O_{2,meas}$  – виміряна концентрація  $O_2$  в газоподі, % об.

Невизначеність, пов'язану із цією концентрацією, обчислюють за формулою (4.С.14):

$$u^2(C|fluorides(HF), O_2, ref) = (C_{fluorides(HF),O_2,ref})^2 \times$$

де  $u^2(C|fluorides(HF), O_2, ref)$  – невизначеність, пов'язана з масовою концентрацією за референтної концентрації  $O_2$ ;

$u^2((O_{2,meas})_{dry})$  – невизначеність, пов'язана з вимірною концентрацією  $O_2$ .

Масова концентрація за стандартних умов температури й тиску та за референтної концентрації  $O_2$  становить:

$$(C|fluorides(HF), O_2, ref) = 4,47 \times \left( 21 - \frac{11}{21 - 12,3} \right) = 4,87 \text{ мг/м}^3$$

Сумарна стандартна невизначеність дорівнює:

$$u(C|fluorides(HF), O_2, ref) = \sqrt{4,87^2 \times \left( \frac{0,2^2}{4,47^2} + \frac{\left( \frac{6}{2 \times 100} \times 12,3 \right)^2}{(21 - 12,3)^2} \right)} = 0,357 \text{ мг/м}^3$$

Розширена невизначеність:

$$U(C|fluorides(HF), O_2, ref) = 0,715 \text{ мг/м}^3$$

$$U(C|fluorides(HF), O_2, ref) = 14,7\% (k = 2)$$