

ДОДАТОК 5.А

(довідковий)

ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДУ В ПОЛЬОВИХ УМОВАХ

5.А.1 Загальні положення

Метод було валідовано під час шести польових випробувань на установках для спалювання відходів, сумісного спалювання та великих спалювальних установках. Кожне випробування виконували щонайменше чотирма різними європейськими групами виконавців вимірювань з 10 країн.

6.А.2 Характеристики установок

Було виконано такі польові випробування:

— Перше польове випробування: випробувальний стенд INERIS у Верней-ан-Алатт (Франція). Стенд імітує димові гази, що утворюються під час спалювання відходів. У першому польовому випробуванні брали участь п'ять груп виконавців вимірювань. Подвійні вимірювання проводили не одночасно, а послідовно. Було створено п'ять різних матриць димових газів. У межах кожної матриці проводили два послідовні вимірювання. Додатково виконували ще два послідовні вимірювання для матриць димових газів у яких концентрації компонентів димових газів змінювалися. Загалом усіма групами було виконано 12 вимірювань.

— Друге польове випробування: сміттєспалювальний завод у Данії. У польовому випробуванні взяли участь чотири групи виконавців вимірювань, які виконували подвійні вимірювання одночасно. Загалом усіма групами було виконано 16 вимірювань.

— Третє польове випробування: сміттєспалювальний завод в Італії. У польовому випробуванні брали участь чотири групи виконавців вимірювань. Дві пари груп (по дві групи в кожній) проводили подвійні вимірювання синхронно, тоді як усі чотири групи одночасно виконували одноразові вимірювання. Загалом кожна пара груп виконала шість подвійних вимірювань, а всі групи разом — 12 одиничних вимірювань.

— Четверте польове випробування: когенераційна установка сумісного спалювання в Швеції. Котли з киплячим шаром працювали на паливній суміші із деревної тріски, будівельних відходів, торфу та вугілля. Дві пари груп проводили подвійні вимірювання синхронно, тоді як усі чотири групи одночасно виконували одиничні вимірювання. Загалом кожна пара груп виконала шість подвійних вимірювань, а всі групи разом — 12 одиничних вимірювань.

— П'яте польове випробування: цементний завод з сумісним спалюванням відходів у Німеччині. Як паливо використовували вугілля, мазут і вторинне паливо (наприклад, папір, пластик, текстиль і шини). У польовому випробуванні брали участь чотири групи виконавців вимірювань, які виконували подвійні вимірювання одночасно. Загалом усі групи виконали 16 подвійних вимірювань.

— Шосте польове випробування: вугільна електростанція в Німеччині. Чотири групи виконували подвійні вимірювання одночасно. Загалом усі групи виконали 12 подвійних вимірювань.

Огляд характеристик димових газів подано в таблиці 5.А.1.

Таблиця 5.А.1 — Характеристики димових газів під час польових випробувань

№ польового випробування	Установка	Паливо	Характеристики димових газів						
			T °C	O ₂ %	NO _x мг/м ³	SO ₂ мг/м ³	CO мг/м ³	H ₂ O %	PM мг/м ³
1	Теплова електростанція ^а	Природний газ	< 150	3—13	10—1 300	10—2 000	20—400	10—21	< 1
2	Установка спалювання відходів	Комунальні відходи	90—110	8—11	180—250	25—250	5—15	13—19	1—5
3	Установка спалювання відходів	Комунальні відходи	85—105	16-18	61—78	5—50	0—2	8—12	1—5
4	Установка сумісного спалювання відходів	Дерева, відходи, вугілля	70—80	4-6	4—70	0—10	50—150	8—12	0—20
5	Установка сумісного спалювання відходів	Вугілля, нафта, відходи	140—170	4-6	440—1 060	60—170	260—740	23—26	5—10
6	Теплова електростанція	Вугілля	130—140	8,9-9,2	110—140	1 000—1 130	3—6	5,5—8	< 50
^а Імітація димових газів на стенді.									

5.А.3 Повторюваність і відтворюваність у польових умовах

5.А.3.1 Загальні положення

Стандартний відхил повторюваності s_r і стандартний відхил відтворюваності s_R визначають на основі даних, отриманих під час міжлабораторних випробувань на установках, описаних у 5.А.2.

Стандартний відхил повторюваності s_r (див. формула (5.А.1)) та повторюваність у польових умовах r (див. формула (5.А.2)) обчислюють згідно з ISO 5725-2 та ISO 5725-6 за результатами подвійних вимірювань, виконаних тією самою лабораторією (див. таблицю 5.А.2):

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (5.А.1)$$

$$r = \sqrt{2} t_{0,95;n-1} s_r \quad (5.А.2)$$

де s_r — стандартний відхил повторюваності;
 x_i — i -те вимірне значення сигналу;
 $\bar{x}$ — середнє арифметичне значення вимірних сигналів x_i ;
 $t_{0,95;n-1}$ — коефіцієнт Стюдента для рівня довіри 95 % і ступеня свободи $n-1$, де n — кількість подвійних вимірювань;
 r — повторюваність у польових умовах.

Стандартний відхил відтворюваності s_R , що використовують для оцінювання розширеної невизначеності U (див. формулу (5.А.3)), а також відтворюваність у польових умовах R (див.

формулу (5.A.4)), обчислюють згідно з ISO 5725-2 за результатами паралельних вимірювань, виконаних одночасно кількома лабораторіями (див. таблицю 5.A.3):

$$U = t_{0,95;np-1} S_R \quad (5.A.3)$$

$$R = \sqrt{2} t_{0,95;np-1} S_R \quad (5.A.4)$$

де U — оцінка розширеної невизначеності;
 S_R — стандартний відхил відтворюваності;
 $t_{0,95;np-1}$ — коефіцієнт Стюдента для рівня довіри 95 % і ступеня свободи $np - 1$, де n — кількість вимірювань, а p — кількість лабораторій;
 R — відтворюваність за польових умов.

5.A.3.2 Повторюваність

Таблиця 5.A.2 – Повторюваність у польових умовах

Польове випробування	Об'ємна концентрація		Кількість груп	Кількість подвійних вимірювань	Стандартний відхил повторюваності S_r	Повторюваність	
	Діапазон %	Середнє значення %				Абсолютна %	Відносна %
1A	8,9–10,9	9,7	5	2	0,43	1,4	14
1B	7,3–9,1	8,4	5	2	0,36	1,1	13
1C	10,7–13,1	11,8	5	2	0,55	1,8	15
1D	13,1–16,0	14,4	5	2	0,69	2,2	15
1E	22,0–25,1	22,7	5	2	1,17	3,7	16
1F	15,4–20,3	17,7	5	1	0,88	3,5	20
1G	15,0–20,3	17,2	5	1	0,86	3,4	20
2	13,9–18,2	17,0	4	16	0,81	2,5	14
3	8,2–11,7	10,4	4	12	0,57	1,8	17
4	8,5–11,6	9,6	4	12	0,56	1,7	18
5	21,2–25,7	22,5	3	12	0,56	1,8	8
6	5,5–7,8	6,0	3	12	0,16	0,5	8

Визначено такі функції, виражені як об'ємна концентрації у відсотках:

$$s_r(C) = 0,0218C + 0,247\%$$

(5.A.5)

$$s_{r,limit}(C) = 0,0262C + 0,30\%$$

(5.A.6)

$$r(C) = 0,071C + 0,7\%$$

(5.A.7)

де C — об'ємна концентрація, у %.

5.А.3.3 Відтворюваність

Таблиця 5.А.3 – Відтворюваність у польових умовах

Польове випробування	Об'ємна концентрація		Кількість груп	Кількість подвійних вимірювань	Стандартний відхил відтворюваності s_R %	Оцінка розширеної невизначеності U		Відтворюваність R	
	Діапазон %	Середнє значення %				Абсолютна %	Відносна %	Абсолютна %	Відносна %
1A	8,9–10,9	9,7	5	2	0,83	1,9	19,6	2,7	27
1B	7,3–9,1	8,4	5	2	0,55	1,2	14,3	1,8	21
1C	10,7–13,1	11,8	5	2	0,77	1,7	14,4	2,5	21
1D	13,1–16,0	14,4	5	2	1,00	2,4	16,7	3,4	23
1E	22,0–25,1	22,7	5	2	1,70	3,8	16,8	5,4	24
1F	15,4–20,3	17,7	5	1	2,00	5,4	30,5	7,7	44
1G	15,0–20,3	17,2	5	1	2,10	5,8	33,8	8,3	48
2	13,9–18,2	17,0	4	16	0,99	2,1	12,4	3,0	18
3	8,2–11,7	10,4	4	12	0,67	1,5	14,4	2,1	20
4	8,5–11,6	10,1	4	12	0,72	1,6	15,8	2,3	22
5	21,2–25,7	22,5	3	12	0,96	2,1	9,3	3,0	13
6	5,5–7,8	6,0	3	12	0,48	1,1	18,3	1,5	25

Визначено такі функції, виражені як об'ємна концентрації у відсотках:

$$s_R(C) = 0,03C + 0,367\%$$

(5. А. 8)

$$U(C) = 0,066C + 0,9\%$$

(5. А. 9)

$$R(C) = 0,093C + 1,27\%$$

(5. А. 10)

де C – об'ємна концентрація, у %.