

ДОДАТОК 6А

(довідковий)

ПРИКЛАД ОЦІНКИ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ДЛЯ МЕТОДУ ТА ВІДПОВІДНОСТІ ВИМОГАМ ЩОДО НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАННЯ ВИКИДІВ

6.A.1 Загальні положення

Наведена нижче процедура спирається на закон поширення невизначеності, як описано в EN ISO 14956 або ISO/IEC Guide 98-3. Окремі стандартні невизначеності, комбіновану стандартну невизначеність і розширену невизначеність визначають відповідно до вимог EN ISO 14956 або ISO/IEC Guide 98-3.

Приклад бюджету невизначеності наведено на основі синтетичних даних із припущенням, що характеристики системи вимірювання були визначені незалежною лабораторією відповідно до вимог EN 15267-3 (тобто на основі сценарію, за якого П-ABC було випробувано до публікації EN 15267-4).

6.A.2 Елементи, потрібні для визначення невизначеності

6.A.2.1 Модельна функція

Модельна функція описує взаємозв'язок між вихідним значенням y і вхідними величинами x_i :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (6.A.1)$$

Вхідні величини є комбінацією змінних і констант: в ідеалізованих умовах фізичні параметри, такі як тиск і температура навколишнього середовища, залишаються сталими між калібруванням і вимірюванням, а такі змінні, як відгук аналізатора, калібруються й виключаються за допомогою еталонних матеріалів. Однак на практиці це трапляється рідко, оскільки, наприклад, калібрувальний газ (вхідна величина) має певну невизначеність (величину впливу). Отже, потрібно визначити невизначеність (величину впливу) для кожної вхідної величини (джерела невизначеності), а потім об'єднати їх, щоб оцінити невизначеність вихідного значення.

6. A.2.2 Визначення невизначеності

Невизначеність кожного джерела визначають на основі сертифікатів калібрування, повторних вимірювань, вимірювань для визначення величини впливу в заданому діапазоні

або комбінації всіх цих методів.

Стандартну невизначеність, визначену на основі серії повторних вимірювань, обчислюють за такою формулою:

$$u_i = \sqrt{\left(\frac{1}{n-1}\right) \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (6.A.2)$$

де

u_i стандартна невизначеність i -го джерела невизначеності;

q_j j -те повторне показання величини на виході;

q середнє значення всіх показань q_j ;

n кількість повторних вимірювань.

Для джерел невизначеності, для яких відомі верхня та нижня межі відхилення, стандартну невизначеність обчислюють за такою формулою:

$$u_i = \frac{\sqrt{(x_{i,max} - x_{i,adj})^2 + (x_{i,min} - x_{i,adj})(x_{i,max} - x_{i,adj}) + (x_{i,min} - x_{i,adj})^2}}{\sqrt{3}} \quad (6.A.3)$$

де

$x_{i,max}$ максимальне значення i -го джерела невизначеності;

$x_{i,min}$ мінімальне значення i -го джерела невизначеності;

$x_{i,adj}$ номінальне значення i -го джерела невизначеності (зазвичай значення під час калібрування).

У формулі використовується дільник $\sqrt{3}$, отже, припускається прямокутний розподіл імовірностей, тобто рівна ймовірність того, що вхідна величина набуде будь-якого значення в інтервалі між цими граничними показниками. Якщо відхилення від верхнього та нижнього граничних показників однакові ($|x_{i,max} - x_{i,adj}| = |x_{i,min} - x_{i,adj}| = \Delta x_i$), формула (6.A.3) спрощується до такої:

$$u_i = \frac{\Delta x_i}{\sqrt{3}} \quad (6.A.4)$$

або якщо $x_{i,max} = x_{i,adj}$ або $x_{i,min} = x_{i,adj}$, формула (6.A.3) спрощується до такої:

$$u_i = \frac{x_{i,max} - x_{i,min}}{\sqrt{3}} \quad (6.A.5)$$

Дільник у формулах (6.A.3), (6.A.4) і (6.A.5) замінюють на інші значення для альтернативних розподілів імовірності, як зазначено в EN ISO 14956 і ISO/IEC Guide 98-3.

Якщо невизначеності беруть із сертифікатів, стандартну невизначеність визначають шляхом ділення значення невизначеності на вказаний коефіцієнт покриття k .

6.A.2.3 Комбінована стандартна невизначеність

Відповідно до закону поширення невизначеності, викладеного в EN ISO 14956 і ISO/IEC Guide 98-3, комбіновану невизначеність як функцію вихідної величини у визначають шляхом комбінування невизначеностей як функції x за такою формулою:

$$u_{(c)}(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i)} \quad (6.A.6)$$

де

- u_c комбінована стандартна невизначеність;
- c_i коефіцієнт чутливості i -ї невизначеності;
- N загальна кількість джерел невизначеності.

Коефіцієнт чутливості c_i показує, як невизначеність $u(x_i)$ впливає на вихідну величину y . Часто, особливо коли джерело невизначеності та вихідна величина мають однакові одиниці вимірювання, коефіцієнт набуває значення одиниці. І навпаки, коли одиниці вимірювання не збігаються, коефіцієнт фактично стає множником для перетворення однієї системи одиниць на іншу. В інших випадках коефіцієнт може бути відомим значенням (можливо, визначеним експериментально, наприклад впливом температури навколишнього середовища на вихідну концентрацію) або визначається за частковою похідною модельної функції відносно вхідної величини:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (6.A.7)$$

6.A.2.4 Розширена невизначеність

Комбіновану стандартну невизначеність множать на коефіцієнт покриття k , щоб отримати рівень достовірності близько 95 %. Значення коефіцієнта покриття становить $k_{95} = 2$, якщо є лише одне джерело випадкової невизначеності. У такому разі ефективну кількість ступенів свободи ν_{eff} визначають за формулою Велча – Саттертвейта і використовують таблицю розподілу Стюдента для визначення зміненого коефіцієнта покриття $k_{95} = t_{95}$:

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{\nu_i}} \quad (6.A.8)$$

де

- ν_i ступені свободи i -го джерела невизначеності.

Ступені свободи кожного систематичного джерела невизначеності вважаються нескінченними, а ступінь свободи кожного випадкового джерела визначають за формулою:

$$\nu = n - 1 \quad (6.A.9)$$

де n — кількість повторних вимірювань, виконаних для визначення невизначеності за стандартним відхиленням.

Визначивши ν_{eff} , змінений коефіцієнт покриття t_{95} знаходять у таблиці розподілу Стюдента (таблиця 6.А.1).

Таблиця 6.А.1. Таблиця розподілу Стюдента

ν_{eff}	t_{95}	ν_{eff}	t_{95}	ν_{eff}	t_{95}	ν_{eff}	t_{95}
1	13,97	7	2,43	18	2,15	45	2,06
2	4,53	8	2,37	20	2,13	50	2,05
3	3,31	10	2,28	25	2,11	60	2,04
4	2,87	12	2,23	30	2,09	80	2,03
5	2,65	14	2,20	35	2,07	100	2,02
6	2,52	16	2,17	40	2,06	∞	2,0

6.А.2.5 Шаблон бюджету невизначеності

Рекомендується подавати бюджет невизначеності у форматі таблиці, що містить інформацію щодо джерел невизначеності, розподілу ймовірності, коефіцієнтів чутливості, комбінованої стандартної і розширеної невизначеності (таблиця 6.А.2).

Таблиця 6.А.2. Рекомендований шаблон бюджету невизначеності

Символ	Джерело невизначеності	Значення	Розподіл імовірності	Дільник	c_i	$c_i u(x_i)$	ν_i або ν_{eff}
u_c	Комбінована стандартна невизначеність		норм.			$\sqrt{\sum_{i=1}^N c_i^2 u_i^2(x_i)}$	$\frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_c^4}{\nu_i}}$
U_{95}	Розширена невизначеність		t -розподіл			$k_{95} u_c$	

6.A.3 Приклад бюджету невизначеності

6.A.3.1 Виявлення джерел невизначеності

6.A.3.1.1 Загальні положення

Складають перелік джерел невизначеності, які можуть впливати на вихідну величину (таблиця 6.A.3). Як правило, джерела невизначеності корелюють із робочими характеристиками (п. 6.6, таблиця 6.1). Отже, для систем, затверджених відповідно до EN 15267-3 або EN 15267-4, виданий сертифікат містить інформацію, яку можна використовувати для складання бюджету невизначеності.

Таблиця 6.A.3. Виявлені джерела невизначеності

№	Джерело невизначеності	Призначений символ
1	Концентрація, показана аналізатором	u_{read}
2	Стандартне відхилення повторюваності в точці діапазону ^a	u_r
3	Невідповідність апроксимації	u_{lof}
4	Короткостроковий дрейф нуля	$u_{d,z}$
5	Короткостроковий дрейф верхньої калібрувальної точки	$u_{d,s}$
6	Вплив температури навколишнього середовища	u_{at}
7	Вплив електричної напруги	u_v
8	Вплив вібрації	u_{vib}
9	Вплив тиску проби газу	u_p
10	Вплив потоку проби газу	u_f
11	Перехресна чутливість	u_{int}
12	Втрати та витoki в системі відбирання проб	u_{loss}
13	Калібрувальний газ	u_{CRM}

^a Як описано вище (див. таблицю 1), для обчислення невизначеності використовують повторюваність, визначену на нульовому рівні або на рівні діапазону.

6.A.3.1.2 Концентрація, показана аналізатором

Невизначеність u_{read} , зумовлена роздільною здатністю аналізатора, вважається незначною і виключається з бюджету невизначеності. Можна виключити будь-яку невизначеність, меншу ніж 5 % від найбільшої невизначеності.

6.A.3.1.3 Джерела невизначеності з прямокутним (рівномовірним) розподілом

імовірності

Якщо взяти приклад відсутності відповідності, є рівна ймовірність того, що значення буде обрано в інтервалі $[-x_{i,\max}; +x_{i,\max}]$. Якщо відхилення від верхнього та нижнього граничних показників однакове, застосовують формулу (6.A.4):

$$u_{\text{lof}} = \frac{x_{\text{lof,max}} - x_{\text{lof,adj}}}{\sqrt{3}} \quad (6.A.4)$$

Інші джерела невизначеності з прямокутним розподілом імовірності охоплюють:

- короткостроковий дрейф нуля $u_{d,z}$;
- короткостроковий дрейф шкали $u_{d,s}$;
- невідповідність апроксимації u_{lof} ;
- вплив температури навколишнього середовища u_t ;
- вплив електричної напруги u_v ;
- вплив вібрації u_{vib} ;
- вплив тиску проби газу u_p ;
- вплив потоку проби газу u_f ;
- втрати та витoki в системі відбирання проб u_{loss} .

Застосовність формул (6.A.3), (6.A.4) і (6.A.5) до зазначених вище джерел невизначеності залежить від того, чи існує однакова ймовірність того, що вхідна величина набуде значення в межах інтервалу невизначеності. Наприклад, для втрат і витоків у системі відбирання проб ймовірність того, що пробу буде отримано або втрачено, не є однаковою. Можна обґрунтовано припустити, що проба може лише втрачатися, і в такому разі застосовується формула (6.A.5), і при цьому $x_{i,\max} = x_i$.

Для деяких характеристик ефективності діапазон, у межах якого визначається вплив, не обов'язково є однаковим відповідно до EN 15267-3 і EN 15267-4. Однак, оскільки значення впливу наводиться для визначеного діапазону, зазвичай можна визначити чутливість до вхідної величини і на основі цього оцінити внесок у бюджет невизначеності. Наприклад, вплив температури навколишнього середовища наводиться для певного діапазону температур, отже, нормалізація до такого діапазону дає чутливість на одиницю температури. Як показано в таблиці 6.A.5, за добутком цього значення на зміну температури навколишнього середовища протягом періоду моніторингу можна оцінити внесок цієї вхідної величини в невизначеність.

6.A.3.1.4 Перехресна чутливість

Під час випробування на перехресну чутливість усі позитивні й негативні відхилення від нульової точки та контрольної точки вимірюваної величини, спричинені кожним потенційним інтерферентом, переліченим у додатку 6.B до EN 15267-4:2017, сумують, отримуючи чотири значення. Максимальне абсолютне значення із цих чотирьох беруть як значення експлуатаційної характеристики перехресної чутливості.

Отже, найпростіший підхід до цього джерела невизначеності полягає у використанні цього значення та припущенні прямокутного розподілу ймовірностей (тобто застосовується формула (6.A.4)).

Якщо доступна достатня інформація (наприклад, із сертифіката), невизначеність можна визначити, поєднавши знання про індивідуальну чутливість до кожного інтерферента з максимальною концентрацією, досягнутою кожним інтерферентом протягом періоду моніторингу. За такого підходу всі позитивні й негативні відхилення, що перевищують 0,5 % від контрольної точки, сумують для нульової і контрольної точок, а найбільше абсолютне значення із чотирьох беруть як невизначеність для використання в бюджеті невизначеності.

У наведеному нижче прикладі використано перший підхід.

6.A.3.1.5 Джерела невизначеності з нормальним розподілом ймовірності

Стандартне відхилення повторюваності в контрольній точці визначають шляхом повторних вимірювань, тому розподіл ймовірностей є нормальним, що призводить до використання дільника, рівного одиниці.

Невизначеність калібрувального газу має нормальний розподіл ймовірностей із рівнем достовірності 95 %, $k = 2$ (тобто розширена невизначеність). Стандартну невизначеність визначають шляхом ділення розширеної невизначеності на вказаний коефіцієнт покриття.

6.A.3.2 Конкретні умови в місці вимірювання

6.A.3.2.1 Загальні положення

Таблиця 6.A.4. Конкретні умови в місці вимірювання

Конкретні умови	Значення/діапазон
Діапазон аналізатора	0–75 мг/м ³ (0–26 × 10 ⁻⁶)
Досліджувана концентрація SO ₂ : граничне значення SO ₂ для місця з еталонною об'ємною концентрацією кисню	50 мг/м ³
Умови на місці	

Потік проби під час коригування	60 л/год
Зміна потоку проби під час моніторингу	55–65 л/год
Тиск проби під час коригування	100 кПа
Зміна тиску проби під час моніторингу	97,5–102,5 кПа
Температура навколишнього середовища під час коригування	285 К
Зміна температури навколишнього середовища під час моніторингу	283–308 К
Напруга під час налаштування ^a	110 В
Зміна напруги під час моніторингу	107–115,5 В
Еталонна об'ємна концентрація кисню: O _{2,ref}	11 %
Калібрувальний газ	$26 \times 10^{-6} \times (1 \pm 2 \%), k=2$
Показання калібрувального газу під час перевірки системи відбирання проб SO ₂ у N ₂ , без інтерферента	$25,7 \times 10^{-6}$
^a У прикладі використано напругу 110 В, оскільки це типове значення живлення для багатьох нафтопереробних заводів у Європі. На інших установках напруга живлення може відрізнятися.	

6.A.3.2.2 Результат прикладу розрахунку невизначеності

Часткові похідні не потрібні для визначення коефіцієнтів чутливості c_i , оскільки дані беруть із сертифіката (хоча ці дані є синтетичними й фактичного сертифіката не існує), який дає дані про прямий вплив кожного джерела невизначеності на результат. Отже, оскільки чутливість уже врахована в значенні (наприклад, для впливу температури навколишнього середовища 0,2 % / 10 К), коефіцієнти чутливості для більшості джерел невизначеності використовуються для перетворення відносного значення (тобто значень у відсотках від сертифікованого діапазону) на абсолютну невизначеність (ppm).

Таблиця 6.А.5. Обчислення бюджету невизначеності

Позначення	Джерело невизначеності	Значення	Розподіл імовірності	Дільник d	c_i	$c_i u(x_i)$	V_i або V_{eff} $n - 1$
u_r	Стандартне відхилення повторюваності в точці діапазону	0,35 %	нормальний	1	$\frac{R}{100}$	$c_r \frac{0,35}{d_r}$	$n - 1$
u_{lof}	Невідповідність апроксимації	0,4 %	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{R}{100}$	$c_{lof} \frac{0,4}{d_{lof}}$	∞
$u_{d,z}$	Нульовий дрейф	0,01 %	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{R}{100}$	$c_{d,z} \frac{0,01}{d_{d,z}}$	∞
$u_{d,s}$	Дрейф діапазону	0,5 %	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{R}{100}$	$c_{d,s} \frac{0,5}{d_{d,s}}$	∞
u_{at}	Вплив температури навколишнього середовища	0,2 % / 10 K	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{1}{10} \frac{R}{100}$	$c_{at} \frac{0,2 \sqrt{(t_{max} - t_{adj})^2 + (t_{min} - t_{adj})(t_{max} - t_{adj}) + (t_{min} - t_{adj})^2}}{d_{at}}}{}$	∞
u_v	Вплив електричної напруги	0,12 % / 10 V	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{1}{10} \frac{R}{100}$	$c_v \frac{0,12 \sqrt{(v_{max} - v_{adj})^2 + (v_{min} - v_{adj})(v_{max} - v_{adj}) + (v_{min} - v_{adj})^2}}{d_v}}{}$	∞
u_{vib}	Вплив вібрації	0,4 %	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{R}{100}$	$c_{vib} \frac{0,4}{d_{vib}}$	∞
u_p	Вплив тиску пробного газу	1,0 % / 3 kPa	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{1}{3} \frac{R}{100}$	$c_p \frac{1,0(p_{max} - p_{adj})}{d_p}$	∞
u_f	Вплив витрати пробного газу	0,2 % / 10 l.h ⁻¹	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{1}{10} \frac{R}{100}$	$c_f \frac{0,2(f_{max} - f_{adj})}{d_f}$	∞
u_{int}	Перехресна чутливість	1,4 %	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{R}{100}$	$c_{int} \frac{1,4}{d_{int}}$	∞
u_{loss}	Втрати та витоки у системі відбору проб	0,3 ppm	прямокутний	$\sqrt{3}$	1	$c_{loss} \frac{l_{max} - l_{min}}{d_{loss}}$	∞
u_{CRM}	Калібрувальний газ	0,5 ppm, $k = 2$	нормальний	2	1	$c_{CRM} \frac{0,5}{d_{CRM}}$	∞
u_c	Сумарна стандартна невизначеність		нормальний			$\sqrt{\sum_{i=1}^N c_i^2 u_i^2(x_i)}$	$\frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{v_i}}$
U_{95}	Розширена невизначеність		t-розподіл			$k_{95} u_c$	

Таблиця 6.А.6. Заповнений бюджет невизначеності

Позначення	Джерело невизначеності	Значення	Розподіл імовірності	Дільник d	c_i	$c_i u(x_i)$	i або $_{\text{eff}}$
u_r	Стандартне відхилення повторюваності в точці діапазону	0,35 %	нормальний	1	$\frac{26}{100} = 0,260$	$0,260 \frac{0,35}{1} = 0,091$	19
u_{lof}	Невідповідність апроксимації	0,4 %	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{26}{100} = 0,260$	$0,260 \frac{0,4}{\sqrt{3}} = 0,060$	∞
$u_{d,z}$	Нульовий дрейф	0,01 %	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{26}{100} = 0,260$	$0,260 \frac{0,01}{\sqrt{3}} = 0,002$	∞
$u_{d,s}$	Дрейф діапазону	0,5 %	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{26}{100} = 0,260$	$0,260 \frac{0,5}{\sqrt{3}} = 0,075$	∞
u_{at}	Вплив температури навколишнього середовища	0,2 % / 10 K	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{1}{10} \frac{26}{100} = 0,026$	$0,026 \frac{0,2 \sqrt{\frac{(308-285)^2}{3} + (283-285)(308-285) + (283-285)^2}}{\sqrt{3}} = 0,066$	∞
u_v	Вплив електричної напруги	0,12 % / 10 V	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{1}{10} \frac{26}{100} = 0,026$	$0,026 \frac{\sqrt{\frac{(115,5-110)^2}{3} + (107-110)(115,5-110) + (107-110)^2}}{\sqrt{3}} = 0,009$	∞
u_{vib}	Вплив вібрації	0,4 %	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{26}{100} = 0,260$	$0,260 \frac{0,4}{\sqrt{3}} = 0,060$	∞
u_p	Вплив тиску пробного газу	1,0 % / 3 kPa	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{1}{3} \frac{26}{100} = 0,087$	$0,087 \frac{1,0(102,5-100)}{\sqrt{3}} = 0,125$	∞
u_t	Вплив витрати пробного газу	0,2 % / 10 l/h	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{1}{10} \frac{26}{100} = 0,026$	$0,026 \frac{0,2(65-60)}{\sqrt{3}} = 0,015$	∞
u_{int}	Перехресна чутливість	1,4 %	прямокутний	$\sqrt{3}$	$\frac{26}{100} = 0,260$	$0,260 \frac{1,4}{\sqrt{3}} = 0,210$	∞
u_{loss}	Втрати та витоки у системі відбору проб	$0,3 \times 10^{-6}$	прямокутний	$\sqrt{3}$	1	$1 \frac{0,3}{\sqrt{3}} = 0,173$	∞
u_{CRM}	Калібрувальний газ	$0,5 \times 10^{-6}$ $k = 2$	нормальний	2	1	$1 \frac{0,5}{2} = 0,250$	∞
u_c	Сумарна стандартна невизначеність (10^{-6})		нормальний			0,419	n/a
U_{95}	Розширена невизначеність (10^{-6})		$k = 2$			0,838	

6.A.4 Оцінка відповідності вимогам щодо невизначеності вимірювання

Використовуючи формулу (6.2), розширену невизначеність перетворюють на масову концентрацію, що дає:

$$U_{95} = 2,394 \text{ мг/м}^3$$

Примітка 1 Невизначеності, пов'язані з M_{mol} і V_{mol} , є незначними порівняно з іншими джерелами, наведеними в бюджеті невизначеностей, і тому ними нехтують.

На прикладі сміттєспалювальних установок: відповідно до Директиви про промислові викиди, розширена невизначеність із рівнем достовірності 95 % для одного вимірюваного результату на сухій основі не перевищувала 20 % від добового граничного значення викидів. Крім того, якщо метод використовується як альтернатива СКМ, потрібно продемонструвати, що невизначеність АМ не перевищує невизначеність СКМ. В EN 14791 визначено розширену невизначеність, що становить 20 % від добового ГЗВ, тобто відповідає вимогам директиви. Однак за вимогами цього технічного стандарту потрібно продемонструвати розширену невизначеність на рівні 15 % від добового ГЗВ, що є найсуворішою з трьох вимог. Отже, дотримання вимоги щодо невизначеності цього технічного стандарту демонструє відповідність усім вимогам.

Примітка 2 Усі значення невизначеності наведені для сухих умов і до приведення до еталонної концентрації O_2 .

Добове граничне значення викидів SO_2 для процесів спалювання відходів становить 50 мг/м^3 , отже:

$$U_{\text{req}} = 50 \times \frac{15}{100} \text{ мг/м}^3 = 7,5 \text{ мг/м}^3$$

$$U_{95} = 2,394 \text{ мг/м}^3$$

$$U_{95} \leq U_{\text{req}}$$

Розширена невизначеність відповідає встановленим вимогам щодо невизначеності.

Якщо інструментальна техніка вимірює вологу пробу, потрібно враховувати додаткову невизначеність, оскільки визначена розширена невизначеність вимірювання має порівнюватися з відповідною вимогою на сухій основі та до корекції до еталонних умов кисню. У додатку 6.C наведено метод оцінки невизначеності для вимірювань, коли потрібно перерахувати результат вимірювання на суху основу.