

ДОДАТОК 7.F
(довідковий)
ПРИКЛАД ОЦІНКИ ВІДПОВІДНОСТІ СТАНДАРТНОГО ЕТАЛОННОГО
МЕТОДУ

7.F.1 Вступ

Цей довідковий додаток надає приклад розрахунку бюджету невизначеності, складеного для конфігурації відбирання проб з бічного потоку, щоб продемонструвати відповідність встановленим вимогам щодо невизначеності.

Процедура розрахунку невизначеності вимірювання базується на законі поширення невизначеності, як описано в EN ISO 14956 [6] або ISO/IEC Guide 98-3 (GUM) [7]. Індивідуальні стандартні невизначеності, комбінована стандартна невизначеність та розширена невизначеність визначаються відповідно до вимог EN ISO 14956 або ISO/IEC Guide 98-3.

7.F.2 Елементи, необхідні для визначення невизначеності – Модельне рівняння

На першому етапі встановлюється модельне рівняння. Модельне рівняння описує математичний зв'язок між вимірюваною величиною та всіма параметрами, які впливають на результат вимірювання. Ці параметри називаються вхідними величинами. Необхідно чітко визначити вимірювану величину та вхідні величини.

Модельна функція використовується для обчислення результату вимірювання на основі значень, присвоєних вхідним величинам, а також для отримання комбінованої невизначеності результату вимірювання шляхом застосування закону поширення невизначеності.

Розширена невизначеність U_c отримується шляхом множення комбінованої невизначеності u_c на коефіцієнт покриття k . Значення коефіцієнта покриття k обирається відповідно до необхідного рівня довіри. У більшості випадків k приймається рівним 2, що відповідає приблизно 95 % рівню довіри.

7.F.3 Приклад розрахунку невизначеності для системи відбирання проб із бічного потоку

7.F.3.1 Загальні положення

Кроки для визначення рівнянь, що використовуються для розрахунку стандартних невизначеностей та коефіцієнтів чутливості для оцінки комбінованої та розширеної невизначеності, описані в пунктах 7.F.3.2 – 7.F.3.5.

Користувач може безпосередньо застосувати:

— формули (7.F.8), (7.F.10), (7.F.14), (7.F.16), що описують розрахунок комбінованих невизначеностей; та

— розрахунки, наведені в Таблицях 7.F.1, 7.F.4, 7.F.5, 7.F.6 і 7.F.7.

Як описано в розділі 7.6, можуть застосовуватися два типи абсорберних систем: основний потік (main-stream) або бічний потік (side-stream). У системі основного потоку весь відібраний димовий газ проходить через абсорбери, тоді як у системі бічного потоку лише частина відібраного газу проходить через абсорбери.

Вимірювання зазвичай виконуються за бічним потоком, і приклад розрахунку в 7.F.4 описує саме такий випадок. Рівняння для розрахунку під час відбор проб основним потоком наведені в 7.F.5, але повного числового прикладу, як у 7.F.4, не надається.

Увага: Результати наведено з великою кількістю знаків. Хоча бажано не обрізати проміжні результати, щоб уникнути накопичення похибок округлення в подальших розрахунках, немає необхідності подавати результати невизначеності з такою кількістю цифр. У «Посібнику з подання невизначеності вимірювань» зазначено, що зазвичай для звітування достатньо двох

значущих цифр. Більша кількість цифр залишена для користувачів, які хочуть перевірити власні розрахунки за цим прикладом.

Принцип розрахунку невизначеності вимірювань для концентрацій важких металів описано в наступних пунктах. Оскільки граничні значення викидів зазвичай виражаються для двох результатів: (Cd + Tl) та (As + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + Pb + Sb + V), останню суму далі буде позначено як «НМ», невизначеність вимірювання розраховується окремо для обох результатів.

Основний потік, включаючи об'єм газу V1, зафіксований лічильником об'єму газу основної лінії відбору проб, та об'єм газу V2, зафіксований лічильником об'єму газу бічної лінії, проходить через фільтр. Об'єм газу V2, зафіксований лічильником бічного потоку, проходить через імпінгери.

Фазу частинок складають елементи, знайдені на фільтрі та в промивній рідині проби. Газова фаза включає газоподібні компоненти, які аналізуються в абсорбційних розчинах у імпінгерах. Якщо використовується відбір проб основним потоком, це враховується у розрахунках: V2 = V1.

Хімічний аналіз та його невизначеність, надані аналітичною лабораторією, тут вважаються вираженими як розширена невизначеність $U = 2 \times u$.

У випадку вимірювання за бічним потоком концентрація (Cd + Tl) визначається за формулою (7.F.1):

$$C_{Cd+Tl} = C_{Cd} + C_{Tl} = C_{Cd+Tl,g} + C_{Cd+Tl,p} = \frac{v_s(qs_{Cd} + qs_{Tl})}{V2_{m,ref}} + \frac{v_{ss}(qss_{Cd} + qss_{Tl}) + m_{f,Cd} + m_{f,Tl}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \quad (7.F.1)$$

де:	C_{Cd}	загальна концентрацією Cd за стандартних умов температури та тиску NTP (273,15 K, 101,325 kPa), у мг/Нм³;
	C_{Tl}	загальна концентрація Tl (за температури 273,15 K та тиску 101,325 кПа), у мг/Нм³;
	C_{Cd+Tl}	загальна концентрація Cd та Tl (за температури 273,15 K і тиску 101,325 кПа), у мг/Нм³;
	$C_{Cd+Tl,g}$	газоподібна концентрація Cd та Tl (за температури 273,15 K і тиску 101,325 кПа), у мг/Нм³;
	$C_{Cd+Tl,p}$	концентрація Cd та Tl у твердих частинках (за температури 273,15 K і тиску 101,325 кПа), у мг/Нм³;
	v_s	об'єм абсорбційного розчину, у л;
	qs_{Cd}	концентрація Cd в абсорбційному розчині, у мг/л;
	qs_{Tl}	концентрація Tl в абсорбційному розчині, у мг/л;
	$v_s(qs_{Cd} + qs_{Tl})$	маса Cd та Tl в абсорбційному розчині = маса Cd та Tl у газовій фракції, у мг; $v_s(qs_{Cd} + qs_{Tl}) = m_{Cd+Tl,g}$
	v_{ss}	об'єм промивного розчину, у л;
	qss_{Cd}	концентрація Cd у промивному розчині, у мг/л;
	qss_{Tl}	концентрація Tl у промивному розчині, у мг/л;
	$m_{f,Cd}$	маса Cd на фільтрі, у мг;
	$m_{f,Tl}$	маса Tl на фільтрі, у мг;
	$vss(qss_{Cd} + qss_{Tl}) + m_{f,Cd} + m_{f,Tl}$	маса Cd та Tl у твердій (частинковій) фракції; $vss(qss_{Cd} + qss_{Tl}) + m_{f,Cd} + m_{f,Tl} = m_{Cd+Tl,p}$
	$V1_{m,ref}$	об'єм відбраного газу, виміряний газовим лічильником на основній лінії відбору проб, приведений до стандартних умов температури та тиску (273,15 K, 101,325 Па), у Нм³;

$V_{2m,ref}$

об'єм відібраного газу, виміряний газовим лічильником на бічній лінії відбору проб, приведений до стандартних умов температури та тиску (273,15 К, 101,325 Па), у Нм³;

Аналогічно концентрацію НМ визначають за формулою (7.F.2):

$$C_{As} + C_{Co} + C_{Cr} + C_{Cu} + C_{Mn} + C_{Ni} + C_{Pb} + C_{Sb} + C_V = C_{HM}$$

$$= C_{As} + C_{Cr} + C_{Co} + C_{Cu} + C_{Mn} + C_{Ni} + C_{Pb} + C_{Sb} + C_V = C_{HM,g} + C_{HM,p}$$

$$= V_s \frac{(q_{S_{As}} + q_{S_{So}} + q_{S_{Sr}} + q_{S_{Cu}} + q_{S_{Mn}} + q_{S_{Ni}} + q_{S_{Pb}} + q_{S_{Sb}} + q_{S_V})}{V_{2m,ref}} +$$

$$V_{ss} \frac{(q_{SS_{As}} + q_{SS_{So}} + q_{SS_{Sr}} + q_{SS_{Cu}} + q_{SS_{Mn}} + q_{SS_{Ni}} + q_{SS_{Pb}} + q_{SS_{Sb}} + q_{SS_V}) + m_{f,As} + m_{f,Co} + m_{f,Cr} + m_{f,Cu} + m_{f,Mn} + m_{f,Ni} + m_{f,Pb} + m_{f,Sb} + m_{f,V}}{V_{1m,ref} + V_{2m,ref}} \quad (7.F.2)$$

Об'єми відібраного газу, виміряні газовими лічильниками, розраховують за стандартних умов температури та тиску за формулами (7.F.3) та (7.F.4):

$$V_{2m,ref} = V_{2m} \times \frac{273.15}{T_{2m}} \times \frac{P_{2,ref} + P_{atm}}{101325} \quad (7.F.3)$$

$$V_{2m,ref} = V_{2m} \times \frac{273.15}{T_{2m}} \times \frac{P_{2,ref} + P_{atm}}{101325} \quad (8.F.4)$$

- де:
- V_{1m} об'єм відібраного газу, виміряного газовим лічильником на основній лінії відбору проб за фактичних умов температури T_{1m} та абсолютного тиску $P_{1,rel} + P_{atm}$, (м³);
 - V_{2m} об'єм відібраного газу, виміряний газовим лічильником на бічній лінії відбору проб, за фактичних умов роботи лічильника — температури T_{2m} та абсолютного тиску $P_{2,rel} + P_{atm}$, (м³);
 - T_{1m} середня температура на газовому лічильнику основної лінії відбору проб під час відбору проб, (К);
 - T_{2m} середня температура на газовому лічильнику бічної лінії відбору проб під час відбору проб, (К);
 - P_{1m} середній відносний тиск на газовому лічильнику основної лінії відбору проб під час відбору проб, (Па);
 - P_{2m} середній відносний тиск на газовому лічильнику бічної лінії відбору проб під час відбору проб, (Па);
 - P_{atm} атмосферний тиск під час відбору проб, (Па).

7.F.3.3 Рівняння для розрахунку комбінованих невизначеностей об'ємів газу, відібраного за стандартизованих умов

Відповідно до формули (7.3):

$$u^2(V_{1m,ref}) = \left(\frac{\partial V_{1m,ref}}{\partial V_{1m}} \right)^2 \times u^2(V_{1m}) + \left(\frac{\partial V_{1m,ref}}{\partial T_{1m}} \right)^2 \times u^2(T_{1m}) + \left(\frac{\partial V_{1m,ref}}{\partial P_{1,ref}} \right)^2 \times u^2(P_{1,ref}) + \left(\frac{\partial V_{1m,ref}}{\partial P_{atm}} \right)^2 \times u^2(P_{atm}) \quad (7.F.5)$$

Відповідно до формули (7.F.4):

$$u^2(V_{2m,ref}) = \left(\frac{\partial V_{2m,ref}}{\partial V_{2m}} \right)^2 \times u^2(V_{2m}) + \left(\frac{\partial V_{2m,ref}}{\partial T_{2m}} \right)^2 \times u^2(T_{2m}) + \left(\frac{\partial V_{2m,ref}}{\partial P_{2,ref}} \right)^2 \times u^2(P_{2,ref}) + \left(\frac{\partial V_{2m,ref}}{\partial P_{atm}} \right)^2 \times u^2(P_{atm}) \quad (7.F.6)$$

Розрахунок коефіцієнтів чутливості:

$$\frac{\partial V_{1m,ref}}{\partial V_{1m}} = \frac{273.15}{T_{1m}} \times \frac{P_{1,ref} + P_{atm}}{101325} = \frac{V_{1m,ref}}{V_{1m}}$$

$$\frac{\partial V_{1m,ref}}{\partial T_{1m}} = \frac{-V_{1m} \times 273.15 \times (P_{1,ref} + P_{atm}) \times 101.325}{(T_{1m} \times 101325)^2} = \frac{V_{1m,ref}}{T_{1m}}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial V_{1,m,ref}}{\partial P_{1,m}} &= \frac{V_{1,m} \times 273.15}{T_{1,m} \times 101325} = \frac{V_{1,m,ref}}{P_{1,rel} + P_{atm}} \\
\frac{\partial V_{1,m,ref}}{\partial P_{atm}} &= \frac{V_{1,m} \times 273.15}{T_{1,m} \times 101325} = \frac{V_{1,m,ref}}{P_{1,rel} + P_{atm}} \\
\frac{\partial V_{2,m,ref}}{\partial V_{2,m}} &= \frac{273.15}{T_{2,m}} \times \frac{P_{2,rel} + P_{atm}}{101325} = \frac{V_{2,m,ref}}{V_{2,m}} \\
\frac{\partial V_{2,m,ref}}{\partial T_{2,m}} &= \frac{-V_{2,m} \times 273.15 \times (P_{2,rel} + P_{atm})}{(T_{2,m} \times 101325)^2} = \frac{V_{2,m,ref}}{T_{2,m}} \\
\frac{\partial V_{2,m,ref}}{\partial P_{2,rel}} &= \frac{V_{2,m} \times 273.15}{T_{2,m} \times 101325} = \frac{V_{2,m,ref}}{P_{2,rel} + P_{atm}} \\
\frac{\partial V_{2,m,ref}}{\partial P_{atm}} &= \frac{V_{2,m} \times 273.15}{T_{2,m} \times 101325} = \frac{V_{2,m,ref}}{P_{2,rel} + P_{atm}}
\end{aligned}$$

Формула (7.F.5) тотожна:

$$\frac{u^2(V_{1,m,ref})}{(V_{1,m,ref})^2} = \frac{u^2(V_{1,m})}{(V_{1,m})^2} + \frac{u^2(T_{1,m})}{(T_{1,m})^2} + \frac{u^2(P_{1,rel})}{(P_{1,rel} + P_{atm})^2} + \frac{u^2(P_{atm})}{(P_{1,rel} + P_{atm})^2} \quad (7.F.7)$$

$$u(V_{1,m,ref}) = (V_{1,m,ref}) \times \sqrt{\frac{u^2(V_{1,m})}{(V_{1,m})^2} + \frac{u^2(T_{1,m})}{(T_{1,m})^2} + \frac{u^2(P_{1,rel})}{(P_{1,rel} + P_{atm})^2} + \frac{u^2(P_{atm})}{(P_{1,rel} + P_{atm})^2}} \quad (7.F.8)$$

Формула (F.6) тотожна:

$$\frac{u^2(V_{2,m,ref})}{(V_{2,m,ref})^2} = \frac{u^2(V_{2,m})}{(V_{2,m})^2} + \frac{u^2(T_{2,m})}{(T_{2,m})^2} + \frac{u^2(P_{2,rel})}{(P_{2,rel} + P_{atm})^2} + \frac{u^2(P_{atm})}{(P_{2,rel} + P_{atm})^2} \quad (7.F.9)$$

$$u(V_{2,m,ref}) = (V_{2,m,ref}) \times \sqrt{\frac{u^2(V_{2,m})}{(V_{2,m})^2} + \frac{u^2(T_{2,m})}{(T_{2,m})^2} + \frac{u^2(P_{2,rel})}{(P_{2,rel} + P_{atm})^2} + \frac{u^2(P_{atm})}{(P_{2,rel} + P_{atm})^2}} \quad (7.F.10)$$

7.F.3.4 Рівняння для розрахунку комбінованих невизначеностей концентрацій

Відповідно до формули (7.F.1):

$$\begin{aligned}
u^2(C_{Cd+Tl}) &= \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial v_s} \right)^2 \times u^2(v_s) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q_{s_{Cd}}} \right)^2 \times u^2(q_{s_{Cd}}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q_{s_{Tl}}} \right)^2 \times u^2(q_{s_{Tl}}) + \\
&\left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial v_{ss}} \right)^2 \times u^2(v_{ss}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q_{ss_{Cd}}} \right)^2 \times u^2(q_{ss_{Cd}}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q_{ss_{Tl}}} \right)^2 \times u^2(q_{ss_{Tl}}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial m_{f,Cd}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Cd}) + \\
&\left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial m_{f,Tl}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Tl}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial V_{1,m,ref}} \right)^2 \times u^2(V_{1,m,ref}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial V_{2,m,ref}} \right)^2 \times u^2(V_{2,m,ref})
\end{aligned}$$

(7.F.11)

Відповідно до формули (7.F.2):

$$\begin{aligned}
u^2(C_{HM}) = & \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial v_s} \right)^2 \times u^2(v_s) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{As}} \right)^2 \times u^2(qs_{As}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Co}} \right)^2 \times u^2(qs_{Co}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Cr}} \right)^2 \times \\
& u^2(qs_{Cr}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Cu}} \right)^2 \times u^2(qs_{Cu}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Mn}} \right)^2 \times u^2(qs_{Mn}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Ni}} \right)^2 \times u^2(qs_{Ni}) + \\
& \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Pb}} \right)^2 \times u^2(qs_{Pb}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Sb}} \right)^2 \times u^2(qs_{Sb}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_v} \right)^2 \times u^2(qs_v) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{ss}} \right)^2 \times u^2(v_{ss}) + \\
& \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{As}} \right)^2 \times u^2(qss_{As}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Co}} \right)^2 \times u^2(qss_{Co}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Cr}} \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Cu}} \right)^2 \times \\
& u^2(qss_{Cu}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Mn}} \right)^2 \times u^2(qss_{Mn}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Ni}} \right)^2 \times u^2(qss_{Ni}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Pb}} \right)^2 \times u^2(qss_{Pb}) + \\
& \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Sb}} \right)^2 \times u^2(qss_{Sb}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_v} \right)^2 \times u^2(qss_v) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,As}} \right)^2 \times u^2(m_{f,As}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Co}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Co}) + \\
& \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Cr}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Cr}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Cu}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Cu}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Mn}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Mn}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Ni}} \right)^2 \times \\
& u^2(m_{f,Ni}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Pb}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Pb}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Sb}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Sb}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,v}} \right)^2 \times u^2(m_{f,v}) + \\
& \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial V1_{m,ref}} \right)^2 \times u^2(V1_{m,ref}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial V2_{m,ref}} \right)^2 \times u^2(V2_{m,ref})
\end{aligned} \tag{7.F.12}$$

Розрахунок коефіцієнтів чутливості формули (7.F.11):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial v_s} &= \frac{(qs_{Cd} + qs_{Tl})}{V2_{m,ref}} = \frac{\sum_i qs_i}{V2_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial qs_{Cd}} &= \frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial qs_{Tl}} = \frac{v_s}{V2_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial qs_{Cd}} &= \frac{(qss_{Cd} + qss_{Tl})}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} = \frac{\sum_i qss_i}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial qss_{Cd}} &= \frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial qss_{Tl}} = \frac{v_{ss}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial m_{f,Cd}} &= \frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial m_{f,Tl}} = \frac{1}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial V1_{m,ref}} &= \frac{-(v_{ss}(qs_{Cd} + qss_{Tl}) + m_{f,Cd} + m_{f,Tl})}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} = \frac{-m_{Cd+Tl,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})} \\
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial V2_{m,ref}} &= \frac{-(v_s(qs_{Cd} + qs_{Tl}))}{(V2_{m,ref})^2} + \frac{-(v_{ss}(qss_{Cd} + qss_{Tl}) + m_{f,Cd} + m_{f,Tl})}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})} \\
&= \frac{-m_{Cd+Tl,g}}{(V2_{m,ref})^2} + \frac{-m_{Cd+Tl,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2}
\end{aligned}$$

Розрахунок коефіцієнтів чутливості за формулою (7.F.12):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_{HM}}{\partial v_s} &= \frac{(q_{s_{As}} + q_{s_{Co}} + q_{s_{Cr}} + q_{s_{Cu}} + q_{s_{Mn}} + q_{s_{Ni}} + q_{s_{Pb}} + q_{s_{Sb}} + q_{s_V})}{V2_{m,ref}} = \frac{\sum_i q_{s_i}}{V2_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{As}}} &= \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Co}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Cr}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Cu}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Mn}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Ni}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{As}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Pb}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Sb}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_V}} = \frac{v_s}{V2_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{HM}}{\partial v_{ss}} &= \frac{(q_{ss_{As}} + q_{ss_{Co}} + q_{ss_{Cr}} + q_{ss_{Cu}} + q_{ss_{Mn}} + q_{ss_{Ni}} + q_{ss_{Pb}} + q_{ss_{Sb}} + q_{ss_V})}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \\
&= \frac{\sum_i q_{ss_i}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{As}}} &= \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Co}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Cr}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Cu}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Mn}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Ni}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{As}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Pb}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Sb}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_V}} \\
&= \frac{v_{ss}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,As}} &= \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Co}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Cr}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Cu}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Mn}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Ni}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Pb}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Sb}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,V}} \\
&= \frac{1}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{HM}}{\partial V1_{m,ref}} &= \frac{-\left(v_{ss} (q_{ss_{As}} + q_{ss_{Co}} + q_{ss_{Cr}} + q_{ss_{Cu}} + q_{ss_{Mn}} + q_{ss_{Ni}} + q_{ss_{Pb}} + q_{ss_{Sb}} + q_{ss_V}) \right.}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} \\
&\quad \left. + m_{f,As} + m_{f,Co} + m_{f,Cr} + m_{f,Cu} + m_{f,Mn} + m_{f,Ni} + m_{f,Pb} + m_{f,Sb} + m_{f,V} \right) \\
&= \frac{-m_{HM,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} \\
\frac{\partial C_{HM}}{\partial V2_{m,ref}} &= \frac{-(v_s (q_{s_{As}} + q_{s_{Co}} + q_{s_{Cr}} + q_{s_{Cu}} + q_{s_{Mn}} + q_{s_{Ni}} + q_{s_{Pb}} + q_{s_{Sb}} + q_{s_V}))}{(V2_{m,ref})^2} \\
&\quad - \left(v_{ss} (q_{ss_{As}} + q_{ss_{Co}} + q_{ss_{Cr}} + q_{ss_{Cu}} + q_{ss_{Mn}} + q_{ss_{Ni}} + q_{ss_{Pb}} + q_{ss_{Sb}} + q_{ss_V}) \right. \\
&\quad \left. + m_{f,As} + m_{f,Co} + m_{f,Cr} + m_{f,Cu} + m_{f,Mn} + m_{f,Ni} + m_{f,Pb} + m_{f,Sb} + m_{f,V} \right) \\
&\quad \left. (V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2 \right) \\
&= \frac{-m_{HM,p}}{(V2_{m,ref})^2} + \frac{-m_{HM,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2}
\end{aligned}$$

Формула (7.F.11) еквівалентна:

$$\begin{aligned}
u^2(C_{Cd+Tl}) &= \left(\frac{\sum_i q_{s_i}}{V2_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_s) + \left(\frac{v_s}{V2_{m,ref}} \right)^2 (u^2(q_{s_{Sd}}) + u^2(q_{s_{Tl}})) + \left(\frac{\sum_i q_{ss_i}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_{ss}) + \\
&\quad \left(\frac{v_{ss}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \right)^2 (u^2(q_{ss_{Sd}}) + u^2(q_{ss_{Tl}})) + \left(\frac{1}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \right)^2 (u^2(m_{f,Cd}) + u^2(m_{f,Tl})) + \\
&\quad \left(\frac{-m_{Cd+Tl,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V1_{m,ref}) + \left(\frac{-m_{Cd+Tl,g}}{(V2_{m,ref})^2} + \frac{-m_{Cd+Tl,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V2_{m,ref})
\end{aligned}$$

(7.F13)

$$\begin{aligned}
u^2(C_{Cd+Tl}) = & \left(\frac{\sum_i q_{s_i}}{V2_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_s) + \left(\frac{v_s}{V2_{m,ref}} \right)^2 \left(\sum_i u^2(q_{s_i}) \right) + \left(\frac{\sum_i q_{ss_i}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_{ss}) + \\
& \left(\frac{v_{ss}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \right)^2 \left(\sum_i u^2(q_{ss_i}) \right) + \left(\frac{1}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \right)^2 \left(\sum_i u^2(m_{f,i}) \right) + \\
& \left(\frac{-m_{Cd+Tl,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V1_{m,ref}) + \left(\frac{-m_{Cd+Tl,g}}{(V2_{m,ref})^2} + \frac{-m_{Cd+Tl,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V2_{m,ref})
\end{aligned} \tag{7.F.14}$$

Формула (7.F.12) еквівалентна:

$$\begin{aligned}
u^2(C_{HM}) = & \left(\frac{\sum_i q_{s_i}}{V2_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_s) + \left(\frac{v_s}{V2_{m,ref}} \right)^2 (u^2(q_{s_{As}}) + u^2(q_{s_{Co}}) + u^2(q_{s_{Cr}}) + u^2(q_{s_{Cu}}) + u^2(q_{s_{Mn}}) + \\
& u^2(q_{s_{Ni}}) + u^2(q_{s_{Pb}}) + u^2(q_{s_{Sb}}) + u^2(q_{s_V})) + \left(\frac{\sum_i q_{ss_i}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_{ss}) + \\
& \left(\frac{v_{ss}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \right)^2 (u^2(q_{ss_{As}}) + u^2(q_{ss_{Co}}) + u^2(q_{ss_{Cr}}) + u^2(q_{ss_{Cu}}) + u^2(q_{ss_{Mn}}) + \\
& u^2(q_{ss_{Ni}}) + u^2(q_{ss_{Pb}}) + u^2(q_{ss_{Sb}}) + u^2(q_{ss_V})) + \left(\frac{1}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \right)^2 (u^2(m_{f,As}) + u^2(m_{f,Co}) + \\
& u^2(m_{f,Cr}) + u^2(m_{f,Cu}) + u^2(m_{f,Mn}) + u^2(m_{f,Ni}) + u^2(m_{f,Pb}) + u^2(m_{f,Sb}) + u^2(m_{f,V})) + \\
& \left(\frac{-m_{HM,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V1_{m,ref}) + \left(\frac{-m_{HM,g}}{(V2_{m,ref})^2} + \frac{-m_{HM,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V2_{m,ref})
\end{aligned} \tag{7.F.15}$$

$$\begin{aligned}
u^2(C_{HM}) = & \left(\frac{\sum_i q_{s_i}}{V2_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_s) + \left(\frac{v_s}{V2_{m,ref}} \right)^2 \left(\sum_i u^2(q_{s_i}) \right) + \left(\frac{\sum_i q_{ss_i}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \right)^2 (u^2(v_{ss}) + \\
& \left(\frac{v_{ss}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} \right)^2 \left(\sum_i u^2(q_{ss_i}) \right) + \\
& \left(\frac{-m_{HM,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V1_{m,ref}) + \left(\frac{-m_{HM,p}}{(V2_{m,ref})^2} + \frac{-m_{HM,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V2_{m,ref})
\end{aligned} \tag{7.F.16}$$

7.F.3.5 Кількісна оцінка складових стандартної невизначеності

7.F.3.5.1 Стандартні невизначеності параметрів, враховані при розрахунку невизначеності об'єму газу

Примітка. У випадку невизначеності об'єму газу, невизначеність роздільної здатності лічильника враховується двічі, оскільки показання газоміра знімаються двічі (до та після вимірювання).

$$u^2(V_s) = u_{tol}^2(V_s) + u_{res}^2(V_s) \tag{7.F.17}$$

$$u^2(V_m) = u_{cal}^2(V_m) + u_{dr}^2(V_m) + 2u_{read}^2(V_m) \tag{7.F.18}$$

$$u^2(T_m) = u_{cal}^2(T_m) + u_{dr}^2(T_m) + u_{res}^2(T_m) + u_{mean}^2(T_m) \tag{7.F.19}$$

$$u^2(p_{rel}) = u_{cal}^2(p_{rel}) + u_{dr}^2(p_{rel}) + u_{res}^2(p_{rel}) + u_{mean}^2(p_{rel}) \tag{7.F.20}$$

$$u^2(p_{atm}) = u_{cal}^2(p_{atm}) + u_{dr}^2(p_{atm}) + u_{res}^2(p_{atm}) \quad (7.F.21)$$

7.F.3.5.2 Стандартні невизначеності аналізу

Невизначеність концентрації в абсорбційному розчині $u(qs)$, приклад для Cd та Tl: хімічний аналіз та відповідні невизначеності вимірювань, надані аналітичною лабораторією, тут приймаються як відносна розширена невизначеність U_{rel} з коефіцієнтом покриття, рівним 2 ($U_{rel}=2 \times U_{rel}$).

Для сум Cd+Tl та HM обчислюються зважені середні значення невизначеностей концентрацій.

$$u(qs_{Cd}) = \frac{U_{rel}(qs_{Cd})}{2 \times 100} \times qs_{Cd} \quad (7.F.22)$$

$$u(qs_{Tl}) = \frac{U_{rel}(qs_{Tl})}{2 \times 100} \times qs_{Tl} \quad (7.F.23)$$

де:

- $u(qs_{Cd})$ стандартна невизначеність аналізу кадмію в абсорбційному розчині, (мг/л);
- $u(qs_{Tl})$ стандартна невизначеність аналізу талію в абсорбційному розчині, (мг/л);
- $U_{rel}(qs_{Cd})$ відносна розширена невизначеність аналізу кадмію в абсорбційному розчині, вираженою за $k = 2$, (%);
- $U_{rel}(qs_{Tl})$ відносна розширена невизначеність аналізу талію в абсорбційному розчині, вираженою за $k = 2$, (%);
- qs_{Cd} концентрація кадмію в абсорбційному розчині, (мг/л);
- qs_{Tl} концентрація талію в абсорбційному розчині, (мг/л).

Невизначеності аналізу маси фільтра ($u(m_{f,Cd})$, $u(m_{f,Tl})$) та аналізу промивної рідини проби ($u(qss_{Cd})$, $u(qss_{Tl})$) розраховуються аналогічним чином, виходячи з відносних розширених невизначеностей, наданих аналітичною лабораторією, а також мас на фільтрі та вмісту в промивній рідині.

7.F.3.5.3 Дані для прикладу розрахунку невизначеності

Хімічний аналіз та відповідні невизначеності вимірювань (приклади):

Таблиця 7.F.1 — Результати аналізу та відповідні невизначеності

Важкі метали, газова фаза, з бічного потоку V2:				
	Концентрація qs_i	$u_{rel}(qs_i)$ $k=2$	$u(qs_i)$ $k=2$	$u^2(qs_i)$
	µg/l	%	mg/l	(mg/l)²
Cd	0,90	20	1,80E-04	8,1E-09
Tl	0,10	15	1,50E-05	5,63E-11
As	4,00	15	6,00E-04	9,00E-08
Pb	2,00	20	4,00E-04	4,00E-08
Cr	0,30	15	4,50E-05	5,06E-10
Co	1,00	15	1,50E-04	5,63E-09
Cu	0,02	20	4,000E-06	4,00E-12
Mn	0,03	15	4,50E-06	5,06E-12
Ni	0,02	15	3,00E-06	2,25E-12
Sb	0,50	15	7,50E-05	1,41E-09
V	0,13	15	1,95E-05	9,51E-11
	$\sum_i qs_i$			$\sum_i u^2(qs_i)$
	mg/l			(mg/l)²
Cd+Tl	0,0010			8,16E-09

HM	0,0080			1,38E-07
Важкі метали, тверда фаза, з основного потоку V1:				
А) Промивання зонда:				
	Концентрація qss_i	u_{rel}(qss_i) (k=2)	u(qss_i) (k=2)	u²(qss_i)
	µg/l	%	mg/l	(mg/l)²
Cd	2,5	15	3,75E-04	3,52E-04
Tl	2,5	15	3,75E-04	3,52E-04
As	2,5	15	3,75E-04	3,52E-04
Pb	2,5	15	3,75E-04	3,52E-04
Cr	2,5	15	3,75E-04	3,52E-04
Co	2,5	15	3,75E-04	3,52E-04
Cu	2,5	15	3,75E-04	3,52E-04
Mn	2,5	15	3,75E-04	3,52E-04
Ni	2,5	15	3,75E-04	3,52E-04
Sb	2,5	15	3,75E-04	3,52E-04
V	2,5	15	3,75E-04	3,52E-04
	$\sum_i qss_i$			$\sum_i u^2(qss_i)$
	mg/l			(mg/l)²
Cd+Tl	0,0050			7,03E-08
HM	0,0225			3,16E-07
В) Маса важкого металу з фільтра:				
	Маса, m_{f,i}	u_{rel}(m_{f,i}) (k=2)	u(m_{f,i}) (k=2)	u²(m_{f,i})
	µg/l	%	mg	(mg)²
Cd	0,10	25	2,50E-05	1,56E-10
Tl	0,02	25	5,00E-06	6,25E-12
As	0,30	25	7,50E-05	1,41E-09
Pb	0,05	25	1,25E-05	3,91E-11
Cr	0,25	25	7,50E-05	1,41E-09
Co	0,70	25	2,10E-04	1,10E-08
Cu	0,07	25	1,75E-05	7,66E-11
Mn	0,01	25	2,50E-06	1,56E-12
Ni	0,02	25	5,00E-06	6,25E-12
Sb	0,06	25	1,50E-05	5,63E-11
V	0,04	25	1,00E-05	2,50E-11
	$\sum_i m_{f,i}$			$\sum_i u^2(m_{f,i})$
	mg			mg²
Cd+Tl	0,00012			1,63E-10
HM	0,00150			1,40E-08

Умови вимірювання та експлуатаційні характеристики пробовідбірної обладнання (приклади):

Таблиця 7.Е.2 — Приклад умов вимірювання та експлуатаційних характеристик

Результати вимірювання	Виміряне значення	Значення	Одиниця вимірювання
Об'єм абсорбційного розчину	200		ml
Граничне допустиме відхилення трубки		1,4	ml
Роздільна здатність		2	ml
Об'єм розчину для промивання зонду	50		ml
Роздільна здатність		1,4	ml
Об'єм відібраного газу, основний потік V_{1m}		2	ml
Калібрування, розширена невизначеність	0,952		m ³
Дрейф між двома регулюваннями		1,5	±% виміряного значення
Показник		0,0002	m ³
Об'єм відібраного газу, бічний потік V_{1m}	0,049		m ³
Калібрування, розширена невизначеність		1,5	±% виміряного значення
Дрейф між двома регулюваннями		1	±% виміряного значення
Показник		0,0002	m ³
Температура T_{1m} під час вимірювань на газовому лічильнику, основний потік	299,1		К
Стандартне відхилення температури		0,231	К
Калібрування		1	К
Дрейф між двома регулюваннями		0,2	К
Роздільна здатність		0,1	К
Температура T_{2m} під час вимірювань на газовому лічильнику, бічний потік	296,2		К
Стандартне відхилення температури		0,231	К
Калібрування		1	К
Дрейф між двома налаштуваннями		0,2	К
Роздільна здатність		0,1	К
Відносний тиск P_{1m} на газовому лічильнику, головний потік	73		Pa
Стандартне відхилення відносно тиску		0,404	Pa
Калібрування		1,5	±Pa
Показник		0,01	Pa
Дрейф між двома регулюваннями		0,5	Pa
Відносний тиск P_{2m} на газовому лічильнику, бічний потік	69		Pa
Стандартне відхилення відносного тиску		0,269	Pa
Калібрування		1,5	±Pa
Показник		0,01	Pa
Дрейф між двома регулюваннями		0,5	Pa
Атмосферний тиск	100212		Pa
Калібрування		170	±Pa
Показник		10	Pa
Дрейф між двома регулюваннями		60	Pa

Ефективність поглинання (1 пляшка)	98		%
Еталонна концентрація O ₂	11		tit-%
Вимірний O ₂ та його похибка вимірювання	12,3	6	±%(k=2)

Розрахунок об'ємів газу, відібраного за стандартизованих умов, та концентрацій

Таблиця 7.Е.3 — Розрахунок концентрацій

Об'єм відібраного газу в основному потоці V1 _{m,ref}	0,860	Nm ³
Об'єм відібраного газу в бічному потоці V2 _{m,ref}	0,0447	Nm ³
Маса (Cd+Tl) у твердій фазі m _{Cd+Tl,p}	0,00037	mg
Концентрація (Cd+Tl) у твердій фазі за NTP, C _{Cd+Tl,p}	0,00041	mg/Nm ³
Маса (Cd+Tl) у газоподібній фазі m _{Cd+Tl,g}	0,00020	mg
Концентрація (Cd+Tl) у твердій фазі за NTP, C _{Cd+Tl,g}	0,00447	mg/Nm ³
Загальна концентрація (Cd+Tl) за NTP за фактичної концентрації O ₂ C _{Cd+Tl}	0,0049	mg/Nm ³
Загальна концентрація (Cd+Tl) за NTP за фактичної концентрації O ₂ C _{Cd+Tl,corr}	0,0056	mg/Nm ³ , O _{2 ref}
Маса важких металів у твердій фазі	0,00263	mg
Концентрація важких металів у твердій фазі за NTP C _{HM,p}	0,00290	mg/Nm ³
Маса важких металів у газоподібній фазі	0,00160	mg
Концентрація важких металів у твердій фазі за NTP C _{HM,g}	0,03580	mg/Nm ³
Загальна концентрація важких металів за NTP за фактичної концентрації O ₂ C _{HM}	0,0387	mg/Nm ³
Загальна концентрація важких металів за NTP за фактичної концентрації O ₂ C _{HM,corr}	0,4045	mg/Nm ³ , O _{2 ref}

Розрахунок коефіцієнтів чутливості:

Таблиця 7.Е.4 — Значення коефіцієнтів чутливості

Вимірювання Cd + Tl		
$\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial v_s} = \frac{\sum_i q s_i}{V2_{m,ref}} = \frac{0,0010}{0,0447}$	0,0224	(mg/l)Nm ³
$\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q s_{Cd}} = \frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q s_{Tl}} = \frac{v_s}{V2_{m,ref}} = \frac{0,200}{0,0447}$	4,4746	l/Nm ³
$\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial v_{ss}} = \frac{\sum_i q s s_i}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} = \frac{0,0050}{0,860+0,0447}$	0,0055	(mg/l)Nm ³
$\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q s s_{Cd}} = \frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q s s_{Tl}} = \frac{v_{ss}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} = \frac{0,050}{0,860+0,0447}$	0,0553	l/Nm ³
$\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial m_{f,Cd}} = \frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial m_{f,Tl}} = \frac{1}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} = \frac{1}{0,860+0,0447}$	1,1053	l/Nm ³
$\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial V1_{m,ref}} = \frac{-m_{p,Cd+Tl}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} = \frac{-0,00037}{(0,860+0,0447)^2}$	-0,0005	mg/Nm ³

$\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial V2_{m,ref}} = \frac{-m_{g,Cd+Tl}}{(V2_{m,ref})^2} + \frac{-m_{p,Cd+Tl}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2}$ $= \frac{-0,00020}{(0,0447)^2} + \frac{-0,00037}{(0,860 + 0,0447)^2}$	-0,1006	mg/Nm ³
Вимірювання важких металів (НМ)		
$\frac{\partial C_{HM}}{\partial v_s} = \frac{\sum_i q s_i}{V2_{m,ref}} = \frac{0,0080}{0,0447}$	0,1790	(mg/l)Nm ³
$\frac{\partial C_{HM}}{\partial q s_{As}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s_{Co}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s_{Cr}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s_{Cu}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s_{Mn}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s_{Ni}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s_{Pb}} =$ $\frac{\partial C_{HM}}{\partial q s_{Sb}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s_V} = \frac{v_s}{V2_{m,ref}} = \frac{0,200}{0,0447}$	4,4746	l/Nm ³
$\frac{\partial C_{HM}}{\partial v_{ss}} = \frac{\sum_i q s s_i}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}} = \frac{0,0225}{0,860+0,0447}$	0,0249	(mg/l)Nm ³
$\frac{\partial C_{HM}}{\partial q s s_{As}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s s_{Co}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s s_{Cr}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s s_{Cu}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s s_{Mn}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s s_{Ni}} =$ $= \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s s_{Pb}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s s_{Sb}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q s s_V}$	0,0553	l/Nm ³
$\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,As}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Co}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Cr}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Cu}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Mn}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Ni}} =$ $= \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Pb}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Sb}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,V}} = \frac{1}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}}$ $= \frac{1}{0,860+0,0447}$	1,1053	l/Nm ³
$\frac{\partial C_{HM}}{\partial V1_{m,ref}} = \frac{-m_{HM,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2} = \frac{-0,00263}{(0,860+0,0447)^2}$	-0,0032	mg/Nm ³
$\frac{\partial C_{HM}}{\partial V2_{m,ref}} = \frac{-m_{HM,g}}{(V2_{m,ref})^2} = \frac{-m_{HM,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2}$ $\frac{-0,00160}{(0,0447)^2} + \frac{-0,00263}{(0,860+0,0447)^2}$	-0,8041	mg/Nm ³

Розрахунок стандартних невизначеностей, пов'язаних з параметрами відбирання проб

Таблиця 7.Е.5 — Розрахунок невизначеностей, пов'язаних з параметрами відбирання проб

Характеристика функціонування	Стандартна невизначеність u(xi)	u(xi)/(xi)
Об'єм абсорбційного розчину v _s	$u(vs) = \sqrt{u_{tol}^2(vs) + u_{res}^2(vs)} = \sqrt{\left(\frac{1,4}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2}{2\sqrt{3}}\right)^2} = 0,993 \text{ ml} = 9,93 \text{ E-}04 \text{ l}$	$\frac{u(vs)}{vs} = \frac{0,993}{200} = 0,005$

Об'єм розчину для промивання зонда V_{ss}	$u(vs) = \sqrt{u_{tol}^2(vss) + u_{res}^2(vss)} = \sqrt{\left(\frac{1,4}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2}{2\sqrt{3}}\right)^2} = 0,993 \text{ ml} = 9,93 \text{E-}04 \text{ l}$	$\frac{u(vss)}{vss} = \frac{0,993}{50} = 0,020$
Об'єм відібраного газу, основний потік, $V1_m$	$u(V1_m) = \sqrt{u_{cal}^2(V1_m) + u_{dr}^2(V1_m) + u_{ref}^2(V1_m)} = \sqrt{\left(\frac{1,5\% - 0,952}{2}\right)^2 + \left(\frac{1\% - 0,952}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2\left(\frac{0,0002}{2\sqrt{3}}\right)^2} = 0,00901 \text{ m}^3$	$\frac{u(V1_m)}{V1_m} = \frac{0,00901}{0,952} = 0,0095$
Об'єм відібраного газу, бічний потік $V2_m$	$u(V2_m) = \sqrt{u_{cal}^2(V2_m) + u_{dr}^2(V2_m) + u_{ref}^2(V2_m)} = \sqrt{\left(\frac{1,5\% - 0,049}{2}\right)^2 + \left(\frac{1\% - 0,049}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2\left(\frac{0,0002}{2\sqrt{3}}\right)^2} = 0,00047 \text{ m}^3$	$\frac{u(V2_m)}{V2_m} = \frac{0,00047}{0,049} = 0,0096$
Температура $T1_m$ на газовому лічильнику, основний потік	$u(T1_m) = \sqrt{u_{cal}^2(T1_m) + u_{dr}^2(T1_m) + u_{ref}^2(N1_m) + u_{mean}^2(T1_m)}$ $= \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{2\sqrt{3}}\right)^2} + 0,231^2 = 0,563 \text{ K}$	$\frac{u(T1_m)}{T1_m} = \frac{0,563}{299,1} = 0,0019$
Температура $T2_m$ на газовому лічильнику, бічний потік	$u(T2_m) = \sqrt{u_{cal}^2(T2_m) + u_{dr}^2(T2_m) + u_{ref}^2(T2_m) + u_{mean}^2(T2_m)}$ $= \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{2\sqrt{3}}\right)^2} + 0,231^2 = 0,563 \text{ K}$	$\frac{u(T2_m)}{T2_m} = \frac{0,563}{296,2} = 0,0019$
Відносний тиск $P1_m$ на газовому лічильнику, основний потік	$u(P1_{rel}) = \sqrt{u_{cal}^2(P1_{rel}) + u_{dr}^2(P1_{rel}) + u_{res}^2(P1_{rel}) + u_{mean}^2(P1_{rel})}$ $= \sqrt{\left(\frac{1,5}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{2\sqrt{3}}\right)^2} + 0,404^2 = 0,899 \text{ Pa}$	$\frac{u(P1_{rel})}{P1_{rel} + P_{atm}} = \frac{0,899}{100285} = 8,97 \text{E-}06$
Відносний тиск $P2_m$ на газовому лічильнику, бічний потік	$u(P2_{rel}) = \sqrt{u_{cal}^2(P2_{rel}) + u_{dr}^2(P2_{rel}) + u_{res}^2(P2_{rel}) + u_{mean}^2(P2_{rel})}$ $= \sqrt{\left(\frac{1,5}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{2\sqrt{3}}\right)^2} + 0,269^2 = 0,847 \text{ Pa}$	$\frac{u(P2_{rel})}{P2_{rel} + P_{atm}} = \frac{0,847}{100281} = 8,45 \text{E-}06$
Атмосферний тиск	$u(P_{atm}) = \sqrt{u_{cal}^2(P_{atm}) + u_{dr}^2(P_{atm}) + u_{res}^2(P_{atm})} = \sqrt{\left(\frac{170}{2}\right)^2 + \left(\frac{60}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{10}{2\sqrt{3}}\right)^2}$ $= 91,8 \text{ Pa}$	$\frac{u(P_{atm})}{P1_{rel} + P_{atm}} = \frac{91,8}{100285} = 9,16 \text{E-}04$ $\frac{u(P_{atm})}{P2_{atm} + P_{atm}} = \frac{91,8}{100281} = 9,16 \text{E-}04$

Об'єм відібрано го газу за нормальн их умов (NPT), основний потік, V1 _{m,ref}	$u(V1_{m,ref})=V1_{m,ref} \times \sqrt{\left(\frac{u(V1_m)}{V1_m}\right)^2 + \left(\frac{u(T1_m)}{T1_m}\right)^2 + \left(\frac{u(P1_{rel})}{P1_{rel}+P_{atm}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{atm})}{P1_{rel}+P_{atm}}\right)^2} =$ $0,860 \times \sqrt{0,0095^2 + 0,0019^2 + 8,97E-04^2} = 0,0083Nm^3$	$\frac{u(V1_{m,ref})}{V1_{m,ref}} = \frac{0,00834}{0,860}$
Об'єм відібрано го газу за нормальн их умов температу ри та тиску, бічний потік, V2 _{m,ref}	$u(V2_{m,ref})=V2_{m,ref} \times \sqrt{\left(\frac{u(V2_m)}{V2_m}\right)^2 + \left(\frac{u(T2_m)}{T2_m}\right)^2 + \left(\frac{u(P2_{rel})}{P2_{rel}+P_{atm}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{atm})}{P2_{rel}+P_{atm}}\right)^2} =$ $0,0447 \times \sqrt{0,0096^2 + 0,0019^2 + 8,45E-06^2 + 9,1E-04^2} = 0,00044Nm^3$	$\frac{u(V2_{m,ref})}{V2_{m,ref}} = \frac{0,00044}{0,0447}$ $= 9,84E-03$

Таблиця 7.F.6 — Невизначеності, пов'язані з концентрацією Cd+Tl

Cd+Tl		
Концентрація Cd+Tl за нормальних умов температури та тиску — C _{Cd+Tl}	0,0049	mg/Nm ₃
Комбінована стандартна невизначеність	$u(C_{Cd+Tl}) = \sqrt{\left(\frac{\sum_i q_{s_i}}{V2_{m,ref}}\right)^2 u^2(v_s) + \left(\frac{v_s}{V2_{m,ref}}\right)^2 \left(\sum_i u^2(q_{s_i})\right) + \left(\frac{\sum_i q_{ss_i}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}}\right)^2 u^2(v_{ss}) + \left(\frac{v_{ss}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}}\right)^2 \left(\sum_i u^2(q_{ss_i})\right) + \left(\frac{1}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}}\right)^2 \left(\sum_i u^2(m_{f,i})\right) + \left(\frac{-m_{Cd+Tl,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2}\right)^2 u^2(V1_{m,ref}) + \left(\frac{-m_{Cd+Tl,g}}{(V2_{m,ref})^2} + \frac{-m_{Cd+Tl,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2}\right)^2 u^2(V2_{m,ref})}$ $u(C_{Cd+Tl}) = \sqrt{(0,0224)^2 \times (9,93E-04)^2 + (4,4746)^2 \times 8,16E-09 + (0,0055)^2 \times (9,93E-04)^2 + (0,0553)^2 \times 7,03E-08 + (1,1053)^2 \times 1,63E-10 + (-0,0005)^2 \times (0,0083)^2 + (-0,1006)^2 \times (0,00044)^2} = 4,08E-04$	mg/Nm ₃
Розширена невизначеність 95 % (k=2)	U(C _{Cd+Tl})=2×u(C _{Cd+Tl})=2×4,08E-04=8,16E-04	mg/Nm ₃
Відносна розширена невизначеність , 95 % (k=2)	U _{rel} (C _{Cd+Tl})= $\frac{U(C_{Cd+Tl})}{C_{Cd+Tl}} \times 100 = \frac{8,16E-04}{0,0049} \times 100 = 166$	%
(Cd+Tl) за стандартного	C _{Cd+Tl,cor} =C _{Cd+Tl} $\frac{21-02_{ref}}{21-02_m} = 0,0049 \times \frac{21-11}{21-12,3} = 0,0056$	mg/Nm, O ₂ ref

вмісту O ₂ — C _{Cd+Tl,corr}		
Комбінована невизначеність за стандартного вмісту O ₂	$u(C_{Cd+Tl,corr}) = C_{Cd+Tl,corr} \times \sqrt{\left(\frac{u(C_{Cd+Tl})}{C_{Cd+Tl}}\right)^2 + \left(\frac{U_{rel}(O_{2m}) \times 0,02_m}{2 \times 100 \times 21 - 0,02_m}\right)^2} = 0,0056 \times \sqrt{\left(\frac{4,08E-04}{0,0049}\right)^2 + \left(\frac{0,03 \times 12,3}{21 - 12,3}\right)^2}$ $= 5,26E-04$	mg/Nm, O ₂ ref
Розширена невизначеність за стандартного вмісту O ₂ , 95 % (k=2k)	$U(C_{Cd+Tl,corr}) = 2 \times u(C_{Cd+Tl,corr}) = 2 \times 5,26E-04 = 0,0011$	mg/Nm, O ₂ ref
Відносна розширена невизначеність за стандартного вмісту O ₂ , 95 % (k=2k)	$U_{rel}(C_{Cd+Tl,corr}) = \frac{U(C_{Cd+Tl,corr})}{C_{Cd+Tl,corr}} \times 100 = \frac{0,0011}{0,0056} \times 100 = 18,7$	%

Таблиця 7.F.7 — Невизначеності, пов'язані з концентрацією
As+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+V

НМ (As+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+V)		
Концентрація важких металів за нормальних умов — C _{НМ}	0,0387	mg/Nm ³ , O ₂ ref
Сумарна стандартна невизначеність	$u(C_{HM}) = \sqrt{\left(\frac{\sum_i q_{s_i}}{V2_{m,ref}}\right)^2 u^2(v_s) + \left(\frac{v_s}{V2_{m,ref}}\right)^2 \left(\sum_i u^2(q_{s_i})\right) + \left(\frac{\sum_i q_{ss_i}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}}\right)^2 u^2(v_{ss}) + \left(\frac{v_{ss}}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}}\right)^2 \left(\sum_i u^2(q_{ss_i})\right) + \left(\frac{1}{V1_{m,ref} + V2_{m,ref}}\right)^2 \left(\sum_i u^2(m_{f,i})\right) + \left(\frac{-m_{HM,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2}\right)^2 u^2(V1_{m,ref}) + \left(\frac{-m_{HM,g}}{(V2_{m,ref})^2} + \frac{-m_{HM,p}}{(V1_{m,ref} + V2_{m,ref})^2}\right)^2 u^2(V2_{m,ref})}$ $u(C_{HM}) = \sqrt{(0,1790)^2 \times (9,93E-04)^2 + (4,4746)^2 \times 1,38E-07 + (0,0249)^2 \times (9,93E-04)^2 + (0,0553)^2 \times 3,16E-07 + (1,1053)^2 \times 1,40E-08 + (-0,0032)^2 \times (0,0083)^2 + (-0,18041)^2 \times (0,00044)^2} = 1,71E-03$	mg/Nm ³ , O ₂ ref
Розширена невизначеність 95 % (k = 2)	$U(C_{HM}) = 2 \times u(C_{HM}) = 2 \times 1,71E-03 = 0,00342$	mg/Nm ³ , O ₂ ref
Відносна розширена невизначеність , 95 % (k = 2)	$U_{rel}(C_{HM}) = \frac{U(C_{HM})}{C_{HM}} \times 100 = \frac{0,00342}{0,0387} \times 100 = 8,8$	%
Невизначеність, пов'язана з масовими концентраціями, наведеними до референтного вмісту кисню		

Концентрація важких металів (НМ) за нормальних умов, приведена до референтного вмісту кисню — $C_{\text{HM,cor}}$	$C_{\text{HM,cor}} = C_{\text{HM}} \frac{21-02_{\text{ref}}}{21-02_{\text{m}}} = 0,0387 \times \frac{21-11}{21-12,3} = 0,0445$	mg/Nm ³ , O ₂ ref
Сумарна невизначеність за референтного вмісту O ₂	$u(C_{\text{HM,cor}}) = C_{\text{HM,cor}} \times \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{HM}})}{C_{\text{HM}}}\right)^2 + \left(\frac{\frac{U_{\text{rel}}(02_{\text{m}}) \times 02_{\text{m}}}{2 \times 100}}{21-02_{\text{m}}}\right)^2} = 0,0445 \times \sqrt{\left(\frac{1,71\text{E-}03}{0,0387}\right)^2 + \left(\frac{0,03 \times 12,3}{21-12,3}\right)^2} = 2,73\text{E-}03$	mg/Nm ³ , O ₂ ref
Розширена невизначеність за референтного вмісту O ₂ , 95 % (k = 2)	$U(C_{\text{HM,cor}}) = 2 \times u(C_{\text{HM,cor}}) = 2 \times 2,73\text{E-}03 = 0,0055$	mg/Nm ³ , O ₂ ref
Відносна розширена невизначеність за референтного вмісту O ₂ , 95 % (k = 2)	$U_{\text{rel}}(C_{\text{HM,cor}}) = \frac{U(C_{\text{HM,cor}})}{(C_{\text{HM,cor}})} \times 100 = \frac{0,0055}{0,0387} \times 100 = 12,3$	%

7.F.4 Розрахунок невизначеності вимірювань у системі відбору проб основного потоку

7.F.4.1 Загальні положення

Кроки для визначення рівнянь, що використовуються для розрахунку стандартних невизначеностей та коефіцієнтів чутливості для оцінки комбінованої та розширеної невизначеності, описані в пунктах 7.F.4.2 – 7.F.4.4.

Користувач може безпосередньо застосувати формули (7.F.27), (7.F.31) та (7.F.33), що описують розрахунок комбінованих невизначеностей.

7.F.4.2 Визначення модельних рівнянь

Концентрація (Cd+Tl) розраховується за формулою (7.F.24), а об'єм відібраного газу, виміряний лічильником об'єму газу, приводиться до стандартизованих умов температури та тиску за формулою (7.F.25).

$$C_{\text{Cd}} + C_{\text{Tl}} = C_{\text{Cd+Tl}} = C_{\text{Cd+Tl,g}} + C_{\text{Cd+Tl,p}} = \frac{v_s(qs_{\text{Cd}} + qs_{\text{Tl}}) + v_{ss}(qss_{\text{Cd}} + qss_{\text{Tl}}) + m_{f,\text{Cd}} + m_{f,\text{Tl}}}{V_{\text{m,ref}}} \quad (7.F.24)$$

$$V_{\text{m,ref}} = V_{\text{m}} \times \frac{273,15}{T_{\text{m}}} \times \frac{P_{\text{ref}} + P_{\text{atm}}}{101325} \quad (7.F.25)$$

де: C_{Cd} загальна концентрація кадмію за стандартних умов температури і тиску (NTP: 273,15 K, 101,325 Pa), (мг/Нм³);
 C_{Tl} загальна концентрація талію за стандартних умов температури і тиску (273,15 K, 101,325 Pa), (мг/Нм³);

C_{Cd+Tl}	загальна концентрація кадмію та талію за стандартних умов температури і тиску (273,15 К, 101,325 Па), у (мг/Нм ³);
$C_{Cd+Tl,g}$	газова концентрація кадмію та талію за стандартних умов температури і тиску (273,15 К, 101,325 Па), у (мг/Нм ³);
$C_{Tl+Tl,p}$	газова концентрація кадмію та талію за стандартних умов температури і тиску (273,15 К, 101,325 Па), у (мг/Нм ³);
v_s	об'єм абсорбційного розчину, (л);
q_{SCd}	концентрація кадмію в абсорбційному розчині, (мг/л);
q_{STl}	концентрація талію в абсорбційному розчині, (мг/л);
$v_s(q_{SCd} + q_{STl})$	маса кадмію та талію в абсорбційному розчині = маса кадмію та талію в газовій фракції, (мг).
	$v_s(q_{SCd} + q_{STl}) + m_{f,Cd} + Tl_g$

де:	v_{ss}	об'єм промивного розчину, (л);
	q_{SSCd}	концентрація кадмію в промивному розчині, (мг/л);
	q_{SSTl}	концентрація талію в промивному розчині, (мг/л);
	$m_{f,Cd}$	маса кадмію на фільтрі, (мг);
	$m_{f,Tl}$	маса талію на фільтрі, (мг);
	$v_{ss}(q_{SSCd} + q_{SSTl}) + m_{f,Cd} + m_{f,Tl}$	маса кадмію та талію у твердих частинках (твердій фракції).

$$v_{ss}(q_{SSCd} + q_{SSTl}) + m_{f,Cd} + m_{f,Tl} = m_{Cd+Tl,p}$$

де:	$V_{m,ref}$	Об'єм відібраного газу, виміряний газовим лічильником за стандартних умов температури і тиску (273,15 К, 101,325 кПа), (Нм ³);
	V_m	об'єм відібраного газу, виміряний газовим лічильником за фактичних умов (температура T_m та абсолютний тиск $P_{rel} + P_{atm}$), (М ³);
	T_m	середня температура на газовому лічильнику під час відбору проб, (К);
	P_m	середній надлишковий (відносний) тиск на газовому лічильнику під час відбору проб, (Па);
	P_{atm}	атмосферний тиск під час відбору проб, (Па).

Аналогічно, концентрація НМ визначається за формулою (7.F.26):

$$C_{As} + C_{Co} + C_{Cr} + C_{Cu} + C_{Mn} + C_{Ni} + C_{Pb} + C_{Sb} + C_V = C_{HM}$$

$$= C_{As+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+V,g} + C_{As+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+V,p} = C_{HM,g} + C_{HM,p} =$$

$$\frac{v_s \sum_i q_{Si} + v_{ss} \sum_i q_{SSi} + \sum_i m_{f,i}}{V_{m,ref}} \quad (7.F.26)$$

7.F.4.3 Рівняння для розрахунку комбінованих невизначеностей об'ємів газу, відібраного за стандартизованих умов

Рівняння та розрахунки для оцінювання стандартної невизначеності, пов'язаної з $V_{m,ref}$, є такими ж, як і для $V_{m1,ref}$ або $V_{m2,ref}$ (див. 7.F.3.3).

Стандартну невизначеність, пов'язану з $V_{m,ref}$, обчислюють згідно з формулою (7.F.27).

$$u(V_{m,ref}) = (V_{m,ref}) \times \sqrt{\frac{u^2(V_m)}{(V_m)^2} + \frac{u^2(T_m)}{(T_m)^2} + \frac{u^2(P_{rel})}{(P_{rel} + P_{atm})^2} + \frac{u^2(P_{atm})}{(P_{rel} + P_{atm})^2}} \quad (7.F 27)$$

7.F.4.4 Рівняння для розрахунку комбінованих невизначеностей концентрацій

Відповідно до формули (7.F.24):

$$\begin{aligned} u^2(C_{Cd+Tl}) = & \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial v_s} \right)^2 \times u^2(v_s) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial qs_{Cd}} \right)^2 \times u^2(qs_{Cd}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial qs_{Tl}} \right)^2 \times u^2(qs_{Tl}) + \\ & \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial v_{ss}} \right)^2 \times u^2(v_{ss}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial qss_{Cd}} \right)^2 \times u^2(qss_{Cd}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial qss_{Tl}} \right)^2 \times u^2(qss_{Tl}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial m_{f,Cd}} \right)^2 \times \\ & u^2(m_{f,Cd}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial m_{f,Tl}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Tl}) + \left(\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial V_{m,ref}} \right)^2 \times u^2(V_{m,ref}) \end{aligned} \quad (7.F 28)$$

Відповідно до формули (7.F.26):

$$\begin{aligned} u^2(C_{HM}) = & \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial v_s} \right)^2 \times u^2(v_s) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{As}} \right)^2 \times u^2(qs_{As}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Co}} \right)^2 \times u^2(qs_{Co}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Cr}} \right)^2 \times u^2(qs_{Cr}) + \\ & \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Cu}} \right)^2 \times u^2(qs_{Cu}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Mn}} \right)^2 \times u^2(qs_{Mn}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Ni}} \right)^2 \times u^2(qs_{Ni}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Pb}} \right)^2 \times u^2(qs_{Pb}) + \\ & \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_{Sb}} \right)^2 \times u^2(qs_{Sb}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qs_v} \right)^2 \times u^2(qs_v) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial v_{ss}} \right)^2 \times u^2(v_{ss}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{As}} \right)^2 \times u^2(qss_{As}) + \\ & \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Co}} \right)^2 \times u^2(qss_{Co}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Cr}} \right)^2 \times u^2(qss_{Cr}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Cu}} \right)^2 \times u^2(qss_{Cu}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Mn}} \right)^2 \times u^2(qss_{Mn}) + \\ & \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Ni}} \right)^2 \times u^2(qss_{Ni}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Pb}} \right)^2 \times u^2(qss_{Pb}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_{Sb}} \right)^2 \times u^2(qss_{Sb}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial qss_v} \right)^2 \times u^2(qss_v) + \\ & \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,As}} \right)^2 \times u^2(m_{f,As}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Co}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Co}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Cr}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Cr}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Cu}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Cu}) + \\ & \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Mn}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Mn}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Ni}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Ni}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Pb}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Pb}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Sb}} \right)^2 \times u^2(m_{f,Sb}) + \\ & \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,v}} \right)^2 \times u^2(m_{f,v}) + \left(\frac{\partial C_{HM}}{\partial V_{m,ref}} \right)^2 \times u^2(V_{m,ref})^2 \end{aligned} \quad (7.F 29)$$

Розрахунок коефіцієнтів чутливості для формули (7.F.28):

$$\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial v_s} = \frac{(qs_{Cd} + qs_{Tl})}{V_{m,ref}} = \frac{\sum_i qs_i}{V_{m,ref}} \quad (7.F 30)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q_{s_{Cd}}} &= \frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q_{s_{Tl}}} = \frac{v_s}{V_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial v_{ss}} &= \frac{(q_{ss_{Cd}} + q_{ss_{Tl}})}{V_{m,ref}} = \frac{\sum_i q_{ss_i}}{V_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q_{ss_{Cd}}} &= \frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial q_{ss_{Tl}}} = \frac{v_{ss}}{V_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial m_{f,Cd}} &= \frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial m_{f,Tl}} = \frac{1}{V_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{Cd+Tl}}{\partial V_{m,ref}} &= \frac{-(v_s(q_{s_{Cd}} + q_{s_{Tl}}) + v_{ss}(q_{ss_{Cd}} + q_{ss_{Tl}}) + m_{f,Cd} + m_{f,Tl})}{(V_{m,ref})^2} = \frac{-(m_{Cd+Tl,g} + m_{Cd+Tl,p})}{(V_{m,ref})^2}
\end{aligned} \tag{7.F 31}$$

Розрахунок коефіцієнтів чутливості для формули (7.F.29):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_{HM}}{\partial v_s} &= \frac{(q_{s_{As}} + q_{s_{Co}} + q_{s_{Cr}} + q_{s_{Cu}} + q_{s_{Mn}} + q_{s_{Ni}} + q_{s_{Pb}} + q_{s_{Sb}} + q_{s_V})}{V_{m,ref}} = \frac{\sum_i q_{s_i}}{V_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{As}}} &= \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Co}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Cr}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Cu}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Mn}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Ni}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Pb}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_{Sb}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{s_V}} = \frac{v_s}{V_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{HM}}{\partial v_{ss}} &= \frac{(q_{ss_{As}} + q_{ss_{Co}} + q_{ss_{Cr}} + q_{ss_{Cu}} + q_{ss_{Mn}} + q_{ss_{Ni}} + q_{ss_{Pb}} + q_{ss_{Sb}} + q_{ss_V})}{V_{m,ref}} \\
&= \frac{\sum_i q_{ss_i}}{V_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{As}}} &= \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Co}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Cr}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Cu}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Mn}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Ni}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Pb}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_{Sb}}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial q_{ss_V}} \\
&= \frac{v_{ss}}{V_{m,ref}} \\
\frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,As}} &= \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Co}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Cr}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Cu}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Mn}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Ni}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Pb}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,Sb}} = \frac{\partial C_{HM}}{\partial m_{f,V}} \\
&= \frac{1}{V_{m,ref}}
\end{aligned} \tag{7.F 32}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial C_{HM}}{\partial V_{m,ref}} \\
& - \frac{\left(\begin{aligned} & v_s (qs_{As} + qs_{Co} + qs_{Cr} + qs_{Cu} + qs_{Mn} + qs_{Ni} + qs_{Pb} + qs_{Sb} + qs_V) \\ & + v_{ss} (qss_{As} + qss_{Co} + qss_{Cr} + qss_{Cu} + qss_{Mn} + qss_{Ni} + qss_{Pb} + qss_{Sb} + qss_V) \\ & + m_{f,As} + m_{f,Co} + m_{f,Cr} + m_{f,Cu} + m_{f,Mn} + m_{f,Ni} + m_{f,Pb} + m_{f,Sb} + m_{f,V} \end{aligned} \right)}{(V_{m,ref})^2} \\
& = \frac{-(v_s \sum_i qs_i + v_{ss} \sum_i qss_i + \sum_i m_{f,i})}{(V_{m,ref})^2} = \frac{-(m_{HM,g} + m_{HM,p})}{(V_{m,ref})^2}
\end{aligned}$$

Формулу (7.F.28) можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned}
u^2(C_{Cd+Tl}) = & \left(\frac{\sum_i qs_i}{V_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_s) + \left(\frac{v_s}{V_{m,ref}} \right)^2 (u^2(qs_{Cd}) + u^2(qs_{Tl})) + \left(\frac{\sum_i qss_i}{V_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_{ss}) + \\
& \left(\frac{v_{ss}}{V_{m,ref}} \right)^2 (u^2(qs_{Cd}) + u^2(qs_{Tl})) + \left(\frac{1}{V_{m,ref}} \right)^2 (u^2(m_{f,Cd}) + u^2(m_{f,Tl})) + \\
& \left(\frac{-(m_{Cd+Tl,g} + m_{Cd+Tl,p})}{(V_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V_{m,ref})
\end{aligned} \tag{7.F 30}$$

$$\begin{aligned}
u^2(C_{Cd+Tl}) = & \left(\frac{\sum_i qs_i}{V_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_s) + \left(\frac{v_s}{V_{m,ref}} \right)^2 (\sum_i u^2(qs_i)) + \left(\frac{\sum_i qss_i}{V_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_{ss}) + \\
& \left(\frac{v_{ss}}{V_{m,ref}} \right)^2 (\sum_i u^2(qss_i)) + \left(\frac{1}{V_{m,ref}} \right)^2 (\sum_i u^2(m_{f,i})) + \left(\frac{-(m_{Cd+Tl,g} + m_{Cd+Tl,p})}{(V_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V_{m,ref})
\end{aligned} \tag{7.F 31}$$

Формулу (7.F.29) можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned}
u^2(C_{HM}) = & \left(\frac{\sum_i q_{s_i}}{V_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_s) + \left(\frac{v_s}{V_{m,ref}} \right)^2 (u^2(q_{s_{As}}) + u^2(q_{s_{Co}}) + u^2(q_{s_{Cr}}) + u^2(q_{s_{Cu}}) + u^2(q_{s_{Mn}}) + \\
& u^2(q_{s_{Ni}}) + u^2(q_{s_{Pb}}) + u^2(q_{s_{Sb}}) + u^2(q_{s_V})) + \left(\frac{\sum_i q_{ss_i}}{V_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_{ss}) + \left(\frac{v_{ss}}{V_{m,ref}} \right)^2 (u^2(q_{ss_{As}}) + \\
& u^2(q_{ss_{Co}}) + u^2(q_{ss_{Cr}}) + u^2(q_{ss_{Cu}}) + u^2(q_{ss_{Mn}}) + u^2(q_{ss_{Ni}}) + u^2(q_{ss_{Pb}}) + u^2(q_{ss_{Sb}}) + \\
& u^2(q_{ss_V})) + \left(\frac{1}{V_{m,ref}} \right)^2 (u^2(m_{f,As}) + u^2(m_{f,Co}) + u^2(m_{f,Cr}) + u^2(m_{f,Cu}) + u^2(m_{f,Mn}) + \\
& + u^2(m_{f,Ni}) + u^2(m_{f,Pb}) + u^2(m_{f,Sb}) + u^2(m_{f,V})) + \left(\frac{-(m_{HM,g} + m_{HM,p})}{(V_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V_{m,ref})
\end{aligned} \tag{7.F 32}$$

$$\begin{aligned}
u^2(C_{HM}) = & \left(\frac{\sum_i q_{s_i}}{V_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_s) + \left(\frac{v_s}{V_{m,ref}} \right)^2 \left(\sum_i u^2(q_{s_i}) \right) + \left(\frac{\sum_i q_{ss_i}}{V_{m,ref}} \right)^2 u^2(v_{ss}) + \left(\frac{v_{ss}}{V_{m,ref}} \right)^2 \left(\sum_i u^2(q_{ss_i}) \right) + \\
& \left(\frac{1}{V_{m,ref}} \right)^2 \left(\sum_i u^2(m_{f,i}) \right) + \left(\frac{-m_{HM,p}}{(V_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V_{m,ref}) + \left(\frac{-m_{HM,g} + m_{HM,p}}{(V_{m,ref})^2} \right)^2 u^2(V_{m,ref})
\end{aligned} \tag{7.F 33}$$

Невизначеність, пов'язана з польовим контролем (field blank), у цих розрахунках не враховувалася. Рекомендується використовувати невизначеність польових контрольних зразків як інструмент забезпечення якості. Це може слугувати, але не обмежується: для визначення, чи слід збільшити об'єм відібраних проб; для виявлення неприпустимого зростання забруднення поверхонь обладнання для відбирання проб; для контролю якості реактивів.

Може бути впроваджена відповідна контрольна діаграма або подібний інструмент на постійній основі, щоб підвищити якість вимірювань.