

Додаток 9.В (довідковий) Невизначеність вимірювання

9.В.1 Загальні положення

У цьому довідковому додатку наведено приклад обчислення бюджету невизначеності, установленого для демонстрації відповідності вимогам щодо невизначеності.

Наведена нижче процедура обчислення невизначеності вимірювання спирається на закон поширення невизначеності, як описано в EN ISO 14956 або ISO/IEC Guide 98-3. Окремі стандартні невизначеності, комбінована стандартна невизначеність і розширена невизначеність визначаються відповідно до вимог EN ISO 14956 або ISO/IEC Guide 98-3.

9.В.2 Елементи, потрібні для визначення невизначеності

На першому етапі встановлюється модельне рівняння. Модельне рівняння описує математичний зв'язок між величиною, що вимірюється, і всіма параметрами, які впливають на результат вимірювання. Такі параметри називають вхідними величинами. Потрібно чітко визначити величину, що вимірюється, і вхідні величини.

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

Розширену невизначеність U_c отримують шляхом множення коефіцієнта покриття k на комбіновану невизначеність u_c . Значення коефіцієнта покриття k обирають залежно від потрібного рівня достовірності. У більшості випадків беруть k , що дорівнює 2, – це відповідає рівню достовірності приблизно 95 %.

9.В.3 Приклад обчислення невизначеності

9.В.3.1 Конкретні умови під час польових випробувань

У таблиці 9.В.1 наведено приклад конкретних умов на місці, тобто значення й діапазон варіації параметрів середовища. Масовий потік є однорідним.

Таблиця 9.В.1 Приклад умов вимірювання

Конкретні умови	Значення/діапазо н
Досліджувана концентрація формальдегіду (граничне значення формальдегіду для цього об'єкта за $O_{2,ref}$)	$c_F = 14,5 \text{ мг/м}^3$ за стандартних умов температури (273 К) і тиску (101,325 кПа) і за фактичної концентрації O_2 , - відповідає стандартним умовам температури й тиску, і за концентрації O_2 15 %, до $c_{F,O2ref} = 10,0 \text{ мг/м}^3$, - відповідає $m_{HCHO} = 1,75 \text{ мг}$, уловленого в розчині для поглинання
Еталонна концентрація O_2 для цього об'єкта: $O_{2,ref}$	15 % об'єму
Виміряна концентрація O_2 : $O_{2,meas}$	12,3 % об'єму ± 6 % відносно ($k=2$)
Об'єм газу, відібраного	0,120 м ³
Середня температура на газовому лічильнику ^a	296,2 К
Середнє абсолютне значення тиску	100 281 Па

на газовому лічильнику ^b	
Лінія відбирання проб	Основна підігріта лінія, вторинна холодна лінія: 2 промивні колби, 1 насос, 1 лічильник сухого газу за атмосферного тиску
Вимірювана величина	Формальдегід-2,4-динітрофенілгідразон
Аналіз	H ₂ O / H ⁺
Аналіз	1) Дериватизація ДНФГ 2) ВЕРХ / УФ
^a Середню температуру обчислюють на основі даних безперервного вимірювання температури (одне вимірювання кожні 30 с, що дає 60 вимірювань за 30 хв): Стандартне відхилення середнього значення $\sigma_{\text{mean,T}}$ обчислених вимірювань дорівнює 0,854 К. ^b 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)	

У таблиці 9.В.2 наведено приклад виміряних значень відносного тиску.

Таблиця 9.В.2 Виміряні значення відносного тиску

Вимірювання	Відносний тиск p_{rel} на лічильнику об'єму газу Па
1	70,0
2	68,7
3	69,0
4	68,6
5	69,8
Середнє значення	69,2
Стандартне відхилення	0,29

Барометричний тиск: 100 212 Па

Середній абсолютний тиск: 100 281 Па

9.В.3.2 Характеристики ефективності методу

У таблиці 9.В.3 наведено характеристики ефективності методу, що стосуються параметрів, які можуть впливати на аналіз.

Таблиця 9.В.3 Приклад характеристик ефективності

Характеристика ефективності	Критерій ефективності	Результати лабораторних або польових випробувань
-----------------------------	--------------------------	--

<u>Об'єм проби газу</u> — Розширена невизначеність калібрування — Стандартне відхилення повторюваності вимірювання — Дрейф між двома коригуваннями — Показання	Розширена невизначеність $\leq 5,0 \%$ від виміряного значення	1,4 % від виміряного значення 0,3 % від виміряного значення 1,0 % від виміряного значення 0,000 2 м ³
<u>Температура на лічильнику об'єму газу</u> — Розширена невизначеність калібрування — Дрейф між двома коригуваннями — Дискретність	Розширена невизначеність $\leq 2,0 \%$ від абсолютного значення температури	1,0 K 1,0 K 0,1 K
<u>Абсолютне значення тиску на лічильнику об'єму газу</u> Відносний тиск на лічильнику об'єму газу; шкала манометра: 0–200 Па — Розширена невизначеність калібрування — Дискретність — Відсутність відповідності — Дрейф між двома коригуваннями — Атмосферний тиск: — Максимально допустима похибка — Показання	Розширена невизначеність $\leq 2,0 \%$ від виміряного значення	$\pm 0,6$ Па 0,01 Па 1,4 % від повної шкали 1,0 % від повної шкали ± 300 Па 20 Па
Ефективність поглинання першого поглинача	$> 95,0 \%$	98 %
<u>Кількість газоподібного формальдегіду в розчині для поглинання m_F</u> (ISO 11352)* — Компонент невизначеності для внутрішньолaboratorної відтворюваності: u_{Rw} — Компонент невизначеності, пов'язаний похибкою методу та лабораторії: u_{bias}	$\leq X$ % від виміряного значення	2,1 % від виміряного значення 10 % від виміряного значення
* У стандарті ISO 11352 [11] описано 3 методи оцінювання аналітичної невизначеності: — Метод 1. Оцінювання невизначеності вимірювань із використанням еталонного матеріалу. — Метод 2. Оцінювання невизначеності вимірювання на основі даних міжlaboratorних порівнянь. — Метод 3. Оцінювання невизначеності вимірювань із використанням стандартного розчину як зразка для контролю якості та експериментів із відновленням.		

9.В.3.3 Модельне рівняння та застосування правила поширення невизначеності

9.В.3.3.1 Концентрація формальдегіду

$$c_F = \frac{m_F}{V_{std}} \quad (9.В.1)$$

$$V_{std} = \frac{\frac{V_{T,p} * T_{std}}{T} * p}{p_{std}} = \frac{\frac{V_{T,p} * T_{std}}{T} * p_{rel} + p_{atm}}{p_{std}} \quad (9.В.2)$$

де

c_F	масова концентрація формальдегіду за стандартних умов тиску й температури, у перерахунку на сухий газ, у мг/см ³ ;
m_F	маса формальдегіду, зібраного в пристрої для відбирання проб, у мг;
V_{std}	об'єм сухого газу, зафіксований газовим лічильником за стандартних умов, у м ³ ;
T	середня абсолютна температура відібраного газу на лічильнику об'єму газу, у К;
T_{std}	стандартна температура (273 К);
P	абсолютне значення тиску на лічильнику об'єму газу, у кПа;
p_{std}	стандартний тиск (101 325 кПа);
p_{rel}	відносний тиск на лічильнику об'єму газу, у кПа;
p_{atm}	атмосферний тиск, у кПа;
$V_{T,p}$	об'єм проби газу (у м ³), що визначається як різниця між показаннями лічильника об'єму газу наприкінці та на початку періоду відбирання проб. Значення на початку періоду відбирання відповідає показанню індикатора; значення наприкінці періоду відбирання відповідає показанню вимірюного значення.

Відповідно до формули (9.В.2) V_{std} обчислюють так:

$$V_{std} = \frac{\frac{0,132 * 273}{296,2} * 100281}{101325} = 0,12 \text{ м}^3$$

Масову концентрацію за стандартних умов температури й тиску та за вимірної концентрації O₂ обчислюють за формулою (9.В.1):

$$c_F = \frac{m_F}{V_{std}}$$

9.В.3.3.2 Обчислення комбінованої невизначеності C_m і V_{std}

На основі формули (9.В.1) комбіновану невизначеність c_F можна подати за формулою (9.В.3):

$$\frac{u^2(c_F)}{c_F^2} = \frac{u^2(m_F)}{m_F^2} + \frac{u^2(V_{std})}{V_{std}^2} \quad (9.В.3)$$

Спираючись на формулу (9.В.2) і припущення, що невизначеностями T_{ref} і p_{ref} можна знехтувати, комбіновану невизначеність V_{std} можна подати за допомогою формули (9.В.4):

$$u^2(V_{std}) = \left(\frac{\delta V_{std}}{\delta V_{T,p}} \right) \times u^2(V_{T,p}) + \left(\frac{\delta V_{std}}{\delta T} \right) \times u^2(T) + \left(\frac{\delta V_{std}}{\delta p_{rel}} \right) \times u^2(p_{rel}) + \left(\frac{\delta V_{std}}{\delta p_{atm}} \right) \times u^2(p_{atm}) \quad (9.В.4)$$

9.В.3.3.3 Обчислення коефіцієнтів чутливості

Коефіцієнти чутливості обчислюють за формулами (9.В.5)–(9.В.8):

$$\frac{\delta V_{std}}{\delta V_{T,P}} = \frac{T_{std}}{T} \times \frac{P_{rel} + P_{atm}}{P_{std}} = \frac{V_{std}}{V_{T,P}} \quad (9.B.5)$$

$$\frac{\delta V_{std}}{\delta V_{T,P}} = -V_{T,P} \times T_{std} \times \frac{P_{rel} + P_{atm}}{P_{std}} \times \frac{1}{T^2} = \frac{-V_{std}}{T} \quad (9.B.6)$$

$$\frac{\delta V_{std}}{\delta P_{rel}} = V_{T,P} \times \frac{T_{std}}{T} \times \frac{1}{P_{std}} = \frac{V_{std}}{P_{rel} + P_{atm}} = \frac{V_{std}}{P} \quad (9.B.7)$$

$$\frac{\delta V_{std}}{\delta P_{atm}} = V_{T,P} \times \frac{T_{std}}{T} \times \frac{1}{P_{std}} = \frac{V_{std}}{P_{rel} + P_{atm}} = \frac{V_{std}}{P} \quad (9.B.8)$$

Формула (9.B.4) еквівалентна такій:

$$u^2(V_{std}) = \left(\frac{V_{std}}{V_{T,P}} \right)^2 \times u^2(V_{T,P}) + \left(\frac{-V_{std}}{V_T} \right)^2 \times u^2(T) + \left(\frac{V_{std}}{P} \right)^2 \times u^2(P_{rel}) + \left(\frac{V_{std}}{P} \right)^2 \times u^2(P_{atm}) \quad (9.B.9)$$

Формула (9.B.3) еквівалентна такій:

$$\frac{u^2(c_F)}{c_F^2} = \frac{u^2(m_F)}{m_F^2} + \frac{u^2(V_{T,P})}{V_{T,P}^2} + \frac{u^2(T)}{T^2} + \frac{u^2(p_{rel})}{p^2} + \frac{u^2(p_{atm})}{p^2} \quad (9.B.10)$$

9.B.3.3.4 Результати обчислення стандартної невизначеності

У таблиці 9.B.4 наведено результати обчислення стандартної невизначеності.

Таблиця 9.В.4 Результати обчислення стандартної невизначеності

Характеристика ефективності	Значення стандартної невизначеності за граничного значення	Відносна стандартна невизначеність
Визначення кількості формальдегіду в розчині для поглинання	$u(m_F) = \sqrt{u^2(R_w) + u^2(\text{bias})}$ $u(m_F) = 10, 2 \% \text{ від проаналізованої маси формальдегіду}$	$\frac{u(m_F)}{m_F} = 0,1$
Об'єм проби газу	$u^2(V_{T,p}) = u^2(cal, V_{T,p}) + u^2(rep, V_{T,p}) + u^2(drift, V_{T,p}) + u^2(resol, V_{T,p})$ $u(V_{T,p}) = \sqrt{\left(\frac{1,4 \cdot 0,132}{2 \cdot 100}\right)^2 + \left(\frac{0,3 \cdot 0,132}{100}\right)^2 + \left(\frac{1 / 100 \cdot 0,132}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0,0002}{2 \cdot \sqrt{3}}\right)^2} = 0,$	$\frac{u(V_{T,p})}{V_{T,p}} = 0$
Температура на лічильнику об'єму газу	$u^2(T) = u^2(cal, T) + u^2(resol, T) + u^2(drift, T) + u^2(mean, T)$ $u(T) = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{2 \cdot \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,854^2} =$	$\frac{u(T)}{T} = 0,0$
Відносний тиск на газовому лічильнику	$u^2(P_{rel}) = u^2(cal, P_{rel}) + u^2(resol, P_{rel}) + u^2(lfit, P_{rel}) + u^2(drift, P_{rel}) + \sigma_{mean, P_{rel}}^2$ $u(P_{rel}) = \sqrt{\left(\frac{0,6}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{2 \cdot \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1,4 / 100 \cdot 200}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1 / 100 \cdot 200}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,287^2}$	$\frac{u(P_{rel})}{P} = 2$
Атмосферний тиск:	$u^2(P_{atm}) = u^2(MPE, P_{atm}) + u^2(resol, P_{atm})$ $u(P_{atm}) = \sqrt{\left(\frac{300}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{20}{2 \cdot \sqrt{3}}\right)^2} = 173,3 \text{ Па}$	$\frac{u(P_{atm})}{P} =$

9.В.3.4 Оцінка комбінованої невизначеності

Результат обчислення комбінованої невизначеності за формулою (9.В.10) такий:
Стандартна невизначеність: $u(c_F) = 1,49 \text{ мг/м}^3$.

9.В.3.5 Обчислення розширеної невизначеності

Загалом невизначеність, пов'язану з концентрацією, подають у вигляді розширеної невизначеності. Розширена невизначеність U_c відповідає розширеній комбінованій невизначеності, яку отримують шляхом множення на коефіцієнт покриття k : $U_c = k \cdot u_c$. Значення коефіцієнта покриття k обирають залежно від потрібного рівня достовірності. У більшості випадків беруть k рівним 2, що відповідає рівню достовірності приблизно 95 %.

Розширена невизначеність: $U(c_F) = \pm 2,98 \text{ мг/м}^3$ ($k = 2$).
 $U_{\text{rel}}(c_F) = \pm 20,5 \%$ ($k = 2$)

9.В.3.6 Невизначеність, пов'язана з масовою концентрацією формальдегіду за еталонної концентрації O_2

Масову концентрацію формальдегіду за еталонної концентрації O_2 обчислюють за формулою:

$$c_{F,O_2\text{ref}} = c_F \times \frac{21 - O_{2,\text{ref}}}{21 - O_{2,\text{meas}}} \quad (9.В.11)$$

де

$c_{F,O_2\text{ref}}$	масова концентрація формальдегіду за стандартних умов тиску й температури, у перерахунку на сухий газ, у мг/см^3 ;
c_F	маса формальдегіду, зібраного в пристрої для відбирання проб, у мг;
$O_{2,\text{ref}}$	об'єм сухого газу, зафіксований газовим лічильником за стандартних умов, у м^3 ;
$O_{2,\text{meas}}$	середня абсолютна температура відібраного газу на лічильнику об'єму газу, у К;

Невизначеність, пов'язану із цією концентрацією, обчислюють за формулою (9.В.12):

$$u^2(c_{F,O_2\text{ref}}) = (c_{F,O_2\text{ref}})^2 \times \left(\frac{u^2(c_F)}{c_F^2} + \frac{u^2(O_{2,\text{meas}})}{(21 - O_{2,\text{meas}})^2} \right) \quad (9.В.12)$$

де

$u(c_{F,O_2\text{ref}})$	невизначеність, пов'язана з масовою концентрацією за еталонної концентрації O_2 ;
$u(O_{2,\text{meas}})$	невизначеність, пов'язана з виміряною концентрацією O_2 ;
u_{cF}	невизначеність, пов'язана з масовою концентрацією за виміряної концентрації O_2 в газопроводі (мг/м^3);

Використовують такі дані:

- $u(c_F) = 1,49 \text{ мг/м}^3$ (див. 9.В.3.4)
- $c_F = 14,5 \text{ мг/м}^3$ (див. таблицю 9.В.1)
- $O_{2,\text{meas}} = 12,3 \% \text{ об'єму}$ (див. таблицю 9.В.1)
- Невизначеність, пов'язана з виміряною концентрацією O_2 :

$$O_{2,\text{meas}} \pm 2 \times u(O_{2,\text{meas}}) = 12,3\% \pm 6\% \text{ відносно. } (k = 2),$$

$$\text{див. Табл. 9. В. 1} \Rightarrow u(O_{2,\text{meas}}) = \left(\frac{6}{2 \times 100} \times 12,3 \right)$$

Нижче наведено результат обчислення масової концентрації за стандартних умов температури й тиску та за еталонної концентрації O_2 .

Використовуючи формулу (9.В.12), комбіновану стандартну невизначеність обчислюють так:

$$u(c_{F,O_2ref}) = \sqrt{10^2 \times \left[\left(\frac{1,49^2}{14,50^2} \right) + \frac{\left(\frac{6}{2 \times 100} \times 12,3 \right)^2}{(21 - 12,3)^2} \right]} = 1,11 \text{ мг/м}^3$$

Розширена невизначеність: $U(c_{F,O2ref}) = \pm 2,22 \text{ мг/м}^3$ ($k = 2$)

$U_{rel}(c_{F,O2ref}) = \pm 22,2 \%$ ($k = 2$).

