

## ДОДАТОК 3.Е

(інформаційний)

### Приклад розрахунку бюджету невизначеності

#### 3.Е.1 Загальна інформація

У цьому додатку наведено приклад розрахунку бюджету невизначеності, встановленого для демонстрації відповідності заданим вимогам до невизначеності.

Наступна процедура розрахунку невизначеності вимірювання базується на законі поширення невизначеності, як описано в ISO 14956 або в керівництві ISO/IEC 98-3 (GUM). Окремі стандартні невизначеності, сумарна стандартна невизначеність та розширена невизначеність визначаються згідно з вимогами ISO 14956 або керівництва ISO/IEC 98-3.

#### 3.Е.2 Елементи, необхідні для визначення невизначеності

На першому етапі встановлюється рівняння моделі. Рівняння моделі описує математичне співвідношення 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, призначених вхідним величинам, та для отримання комбінованої невизначеності результату вимірювання шляхом застосування закону поширення невизначеності.

Розширену невизначеність,  $U$ , отримують шляхом множенням коефіцієнта охоплення,  $k$ , на комбіновану невизначеність,  $u_c$ . Значення коефіцієнта охоплення,  $k$ , вибирається на основі необхідного довірчого рівня. У більшості випадків  $k$  приймається рівним 2 для довірчого рівня приблизно 95 %.

### 3.Е.3 Приклад розрахунку невизначеності

#### 3.Е.3.1 Задані умови на об'єкті

Таблиця 3.Е.1 містить один приклад заданих умов на об'єкті, тобто значення та діапазон варіації параметрів впливу.

Потік маси однорідний.

**Таблиця 3.Е.1.** — Приклад умов вимірювання

Задані умови	Значення	
Досліджувана концентрація (граничне значення $\text{NH}_3$ для об'єкта) за нормальних умов температури (273 К) і тиску (101,3 кПа), а також за стандартної концентрації кисню 11 %	50 мг/м <sup>3</sup>	
стандартна об'ємна концентрація кисню, $o_{\text{ref}}$	11 %	
Виміряна об'ємна концентрація кисню, $o_m$	12,3 %	
Відносна розширена невизначеність $o_m$ для $k = 2$	6 %	
Об'єм розчину, $V_S$ , використаний для вимірювання (сумарний об'єм у двох абсорберах)	200 мл	
Об'єм, $V_m$ , проби газу за робочих умов	0,049 м <sup>3</sup>	
Середня температура на вимірювачі об'єму газу <sup>a</sup>	296,2 К	
Середній абсолютний тиск на вимірювачі об'єму газу <sup>b</sup>	100,3 кПа	
Аналіз	Іонна хроматографія	
<p>a Середню температуру розраховують із записаних даних постійного вимірювання температури (одне вимірювання за 30 с дає 60 вимірювань за 30 хв). Розраховане стандартне відхилення середнього значення вимірювань дорівнює 0,231 К.</p> <p>b Середній абсолютний тиск розраховується на основі п'яти вимірювань відносного тиску на вимірювачі об'єму газу та одного вимірювання атмосферного тиску впродовж періоду відбору проб.</p>		

Таблиця 3.Е.2 містить один приклад виміряних значень відносного тиску.

**Таблиця 3.Е.2.** — Виміряні значення відносного тиску

Вимірювання	Відносний тиск $p_{\text{rel}}$ на вимірювачі 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	0,287
Барометричний тиск: 100 235 Па	
Середній абсолютний тиск: 100 304 Па	

### 3.Е.3.2 Характеристики ефективності

Таблиця 3.Е.3 містить характеристики ефективності методу, пов'язані з параметрами, які можуть мати вплив.

**Таблиця 3.Е.3. — Приклад характеристик ефективності**

Характеристики ефективності	Критерій ефективності	Результати, отримані в лабораторії або на об'єкті
<b>Об'єм абсорбційного розчину:</b> Розширена невизначеність Загальний об'єм розчину визначають градуйованим мірним циліндром: — допуск для циліндра — показання — стандартне відхилення повторюваності	$\leq 1,0$ % об'єму розчину	$\pm 1,4$ мл 2 мл 0,5 мл
<b>Відібраний об'єм газу:</b> Розширена невизначеність — розширена невизначеність калібрування — стандартне відхилення повторюваності — дрейф між двома калібруваннями — показання	$\leq 2,5$ % виміряного значення	1,5 % виміряного значення 0,3 % виміряного значення 1,0 % виміряного значення 0,002 м <sup>3</sup>
<b>Температура на вимірювачі об'єму газу:</b> Розширена невизначеність — розширена невизначеність калібрування — дрейф між двома регулюваннями — роздільна здатність — стандартне відхилення (середнє значення)	$\leq 1,0$ % абсолютної температури	1,0 К 0,2 К 0,1 К 0 231 К
<b>Абсолютний тиск на вимірювачі об'єму газу:</b> Розширена невизначеність Відносний тиск на вимірювачі об'єму газу; шкала манометра: від 0 Па до -200 Па — розширена невизначеність калібрування — роздільна здатність — відсутність узгодженості — дрейф між двома калібруваннями Атмосферний тиск — розширена невизначеність калібрування — показання	$\leq 1,0$ % виміряного значення	0,6 Па 0,01 Па 1,4 % діапазону вимірювання 1,0 % діапазону вимірювання 300 Па 20 Па
Ефективність поглинання першого абсорбера	>95,0 %	98 %
<b>Концентрація <math>\beta_S</math> в абсорбційному розчині:</b> стандартне відхилення повторюваності аналізу	$\leq 5,0$ % виміряного значення	5,0 % виміряного значення

### 3.Е.3.3 Рівняння моделі та застосування правила поширення невизначеності

#### 3.Е.3.3.1 Концентрація NH<sub>3</sub>

Виміряна масова концентрація NH<sub>3</sub>  $c_m$  обчислюється за формулою (3.Е.1):

$$c_m = \frac{\beta_s \times v_s \times \frac{17}{18}}{V_{m,ref}} \quad (3.Е.1)$$

де об'єм  $V_{m,ref}$  задається формулою (3.Е.2):

$$V_{m,ref} = V_m \times \frac{T_{ref}}{T_m} \times \frac{p_m}{p_{ref}} = V_m \times \frac{T_{ref}}{T_m} \times \frac{p_{rel} + p_{atm}}{p_{ref}} \quad (3.Е.2)$$

де

$\beta_s$  масова концентрація NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в розчині абсорбції проби, в мг/л;

$v_s$  об'єм розчину абсорбції проби, в л I;

$V_{m,ref}$  виміряний об'єм проби газу за нормальних умов, в м<sup>3</sup>;

$V_m$  виміряний об'єм проби газу в робочих умовах, розрахований як різниця між об'ємом газу в кінці та на початку періоду відбору проб, в м<sup>3</sup> (значення на початку періоду відбору проб відповідає показанню індикатора; значення в кінці періоду відбору проб відповідає показанню виміряного значення);

$T_m$  температура проби газу на вимірювачі об'єму газу, в К.

$T_{ref}$  нормальна температура, 273 К;

$p_m$  абсолютний тиск на вимірювачі об'єму газу (який дорівнює сумі відносного тиску, виміряного на лічильнику об'єму газу, та атмосферного тиску), в кПа;

$p_{rel}$  відносний тиск, виміряний на вимірювачі об'єму газу, в кПа;

$p_{atm}$  атмосферний тиск на місці вимірювання, в кПа;

$p_{ref}$  нормальний тиск, 101,2 кПа.

Перетворення масової концентрації NH<sub>3</sub> в стандартну концентрацію кисню виконується за Формулою (3.Е.3):

$$c_{corr} = \frac{21\% - o_{ref}}{21\% - o_m} \times c_m \quad (3.Е.3)$$

де

$c_{corr}$  масова концентрація NH<sub>3</sub> з поправкою на стандартну об'ємну концентрацію кисню, в мг/м<sup>3</sup>;

$c_m$  масова концентрація NH<sub>3</sub> за нормальних умов (з виміряною об'ємною концентрацією кисню в каналі), в мг/м<sup>3</sup>;

$o_{ref}$  стандартна об'ємна концентрація кисню, в %;

$o_m$  виміряна об'ємна концентрація кисню в каналі, в %.

Розрахунок виміряного об'єму за нормальних умов температури і тиску дає:

$$V_{m,ref} = 0,049 \text{ м}^3 \times \frac{273}{296,2} \times \frac{100,281}{101,325} = 0,045 \text{ м}^3$$

Концентрація  $\text{NH}_3$  за нормальних умов температури і тиску, а також при вимірній концентрації кисню дорівнює:

$$c_m = \frac{14,56 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \times 200\text{l} \times \frac{17}{18}}{0,045\text{m}^3} = 61,52 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

Концентрація  $\text{NH}_3$  за нормальних умов температури і тиску, а також при стандартній концентрації кисню дорівнює:

$$c_{\text{corr}} = 61,52 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{21\% - 11\%}{21\% - 12,3\%} = 70,71 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

### 3.Е.3.3.2 Розрахунок комбінованої невизначеності $V_{m,\text{ref}}$ і $c_m$

На основі формули (3.Е.1) комбінована невизначеність  $c_m$  може бути виражена формулою (3.Е.4):

$$\frac{u^2(c_m)}{(c_m)^2} = \frac{u^2(\beta_s)}{(\beta_s)^2} + \frac{u^2(v_s)}{(v_s)^2} + \frac{u^2(V_{m,\text{ref}})}{(V_{m,\text{ref}})^2} \quad (3.Е.4)$$

Виходячи з формули (3.Е.2) і з припущенням, що невизначеності  $T_{\text{ref}}$  і  $p_{\text{ref}}$  є несуттєвими, комбінована невизначеність  $V_{m,\text{ref}}$  може бути виражена формулою (3.Е.5):

$$u^2(V_{m,\text{ref}}) = \left(\frac{\partial V_{m,\text{ref}}}{\partial V_m}\right)^2 \times u^2(V_m) + \left(\frac{\partial V_{m,\text{ref}}}{\partial T_m}\right)^2 \times u^2(T_m) + \left(\frac{\partial V_{m,\text{ref}}}{\partial p_{\text{rel}}}\right)^2 \times u^2(p_{\text{rel}}) + \left(\frac{\partial V_{m,\text{ref}}}{\partial p_{\text{atm}}}\right)^2 \times u^2(p_{\text{atm}}) \quad (3.Е.5)$$

### 3.Е.3.3.3 Розрахунок коефіцієнтів чутливості

Коефіцієнти чутливості задаються формулами (3.Е.6) — (3.Е.9):

$$\frac{\partial V_{m,\text{ref}}}{\partial V_m} = \frac{T_{\text{ref}}}{T_m} + \frac{p_m}{p_{\text{ref}}} = \frac{V_{m,\text{ref}}}{V_m} \quad (3.Е.6)$$

$$\frac{\partial V_{m,\text{ref}}}{\partial T_m} = -V_m \times T_{\text{ref}} \times \frac{p_m}{p_{\text{ref}}} \times \frac{1}{T_m^2} = \frac{V_{m,\text{ref}}}{T_m} \quad (3.Е.7)$$

$$\frac{\partial V_{m,\text{ref}}}{\partial p_m} = -V_m \times \frac{T_{\text{ref}}}{T_m} \times \frac{1}{p_{\text{ref}}} = \frac{V_{m,\text{ref}}}{p_{\text{rel}} + p_{\text{atm}}} = \frac{V_{m,\text{ref}}}{p_m} \quad (3.Е.8)$$

$$\frac{\partial V_{m,\text{ref}}}{\partial p_{\text{atm}}} = V_m \times \frac{T_{\text{ref}}}{T_m} \times \frac{1}{p_{\text{ref}}} = \frac{V_{m,\text{ref}}}{p_{\text{rel}} + p_{\text{atm}}} = \frac{V_{m,\text{ref}}}{p_m} \quad (3.Е.9)$$

Формула (3.Е.5) еквівалентна формулі (3.Е.10):

$$\frac{u^2(V_{m,\text{ref}})}{(V_{m,\text{ref}})^2} = \frac{u^2(V_m)}{(V_m)^2} + \frac{u^2(T_m)}{(T_m)^2} + \frac{u^2(p_{\text{rel}})}{(p_{\text{rel}} + p_{\text{atm}})^2} + \frac{u^2(p_{\text{atm}})}{(p_{\text{rel}} + p_{\text{atm}})^2} \quad (3.Е.10)$$

Формула (3.Е.4) еквівалентна формулі (3.Е.11):

$$\frac{u^2(c_m)}{(c_m)^2} = \frac{u^2(\beta_s)}{(\beta_s)^2} + \frac{u^2(v_s)}{(v_s)^2} + \frac{u^2(V_m)}{(V_m)^2} + \frac{u^2(T_m)}{(T_m)^2} + \frac{u^2(p_{rel})}{(p_{rel}+p_{atm})^2} + \frac{u^2(p_{atm})}{(p_{rel}+p_{atm})^2} \quad (3.Е.11)$$

#### **3.Е.3.3.4    *Результати розрахунків стандартної невизначеності***

Розрахунок стандартної невизначеності в таблиці 3.Е.4 оснований на формулах (3.Е.12) — (3.Е.17):

$$u^2(v_s) = u_{tol}^2(v_s) + u_{read}^2(v_s) + u_{rep}^2(v_s) \quad (3.Е.12)$$

$$u^2(\beta_s) = u_{rep}^2(\beta_s) \quad (3.Е.13)$$

$$u^2(V_m) = u_{cal}^2(V_m) + u_{rep}^2(V_m) + u_{dr}^2(V_m) + 2u_{read}^2(V_m) \quad (3.Е.14)$$

$$u^2(T_m) = u_{cal}^2(T_m) + u_{dr}^2(T_m) + u_{res}^2(T_m) + u_{mean}^2(T_m) \quad (3.Е.15)$$

$$u^2(p_{rel}) = u_{cal}^2(p_{rel}) + u_{dr}^2(p_{rel}) + u_{res}^2(p_{rel}) + u_{mean}^2(p_{rel}) \quad (3.Е.16)$$

$$u^2(p_{atm}) = u_{cal}^2(p_{atm}) + u_{dr}^2(p_{atm}) + u_{read}^2(p_{atm}) \quad (3.Е.17)$$

Таблиця 3.Е.4. — Результати розрахунків стандартної невизначеності

Характеристики ефективності	Формула	Стандартна невизначеність	Відносна стандартна невизначеність
<b>Об'єм абсорбційного розчину</b>	Формула (3.Е.12)	$u(v_s)$	
— допуск для циліндра		$u_{tol}(v_s) = \frac{1,4ml}{\sqrt{\square}}$	
— показання		$u_{read}(v_s) = \frac{2ml}{2\sqrt{\square}}$	
— стандартне відхилення повторюваності		$u_{rep}(v_s) = 0,5ml$	
		$u(v_s) = 1,112ml$	$\frac{u(v_s)}{v_s} = 0,006$
<b>Концентрація в абсорбційному розчині</b>	Формула (3.Е.13)	$u(\beta_s)$	
— стандартне відхилення повторюваності		$u_{rep}(\beta_s) = \frac{5}{100}$ $= 14,56 \frac{mg}{l}$	
		$u(\beta_s) = 0,728 \frac{mg}{l}$	$\frac{u(\beta_s)}{\beta_s} = 0,05$
<b>Об'єм проби газу</b>	Формула (3.Е.14)	$u(V_m)$	
— калібрування		$u_{cal}(V_m)$ $= \frac{1,5}{100} \times 0,049m^3$ $= \frac{2}{2}$ $= 3,675 \times 10^{-4}m^3$	
— стандартне відхилення повторюваності		$u_{rep}(V_m)$ $= \frac{0,3}{100} \times 0,049m^3$ $= 1,470 \times 10^{-4}m^3$	
— дрейф		$u_{dr}(V_m)$ $= \frac{1}{100} \times 0,049m^3$ $= \frac{\square}{\sqrt{\square}}$	
— показання		$u_{read}(V_m)$ $\times 0,002m^3$ $= \frac{\square}{2\sqrt{\square}}$	
		$u(V_m)$ $= 9,5 \times 10^{-4}m^3$	$\frac{u(V_m)}{V_m} = 0,020$
<b>Температура на вимірювачі об'єму газу</b>	Формула (3.Е.15)	$u(T_m)$	

Характеристики ефективності	Формула	Стандартна невизначеність	Відносна стандартна невизначеність
— калібрування		$u_{cal}(T_m) = \frac{1K}{2}$ $= 0,5K$	
— дрейф		$u_{dr}(T_m) = \frac{0,2K}{\sqrt{\square}}$	
— роздільна здатність		$u_{res}(T_m) = \frac{0,1K}{2\sqrt{\square}}$	
— стандартне відхилення середнього значення		$u_{mean}(T_m) = 0,231K$	
		$u(T_m) = 0,566K$	$\frac{u(T_m)}{T_m} = 1,9 \times 10^{-3}$
<b>Відносний тиск на вимірювачі об'єму газу</b>	Формула (3.Е.16)	$u(p_{rel})$	
— калібрування манометра		$u_{cal}(p_{rel}) = \frac{0,6Pa}{2}$ $= 0,3Pa$	
— роздільна здатність манометра		$u_{res}(p_{rel}) = \frac{0,01Pa}{2\sqrt{\square}}$	
— дрейф		$u_{dr}(p_{rel})$ $= \frac{1,0}{100} \times 200Pa$ $= \frac{\quad}{\sqrt{\square}}$	
— відсутність узгодженості		$u_{dr}(p_{rel})$ $= \frac{1,4}{100} \times 200Pa$ $= \frac{\quad}{\sqrt{\square}}$	
— стандартне відхилення середнього значення		$u_{mean}(p_{rel})$ $= 0,287Pa$	
		$u(p_{rel}) = 2.030Pa$	$\frac{u(p_{rel})}{p_m} = 2,1 \times 10^{-5}$
<b>Атмосферний тиск</b>	Формула (3.Е.17)	$u(p_{atm})$	
— калібрування		$u_{cal}(p_{atm}) = \frac{300Pa}{\sqrt{\square}}$	
— показання		$u_{read}(p_{atm}) = \frac{20Pa}{\sqrt{\square}}$	
		$u(p_{atm}) = 173.3Pa$	$\frac{u(p_{atm})}{p_m} = 1,73 \times 10^{-3}$

### 3.Е.3.4 Оцінка комбінованої невизначеності

Результатом розрахунку комбінованої невизначеності за формулою (3.Е.11) є:

стандартна невизначеність:  $u(c_m) = 3,33 \text{ мг/м}^3$ ;

відносна стандартна невизначеність:  $u_{\text{rel}}(c_m) = 3,4 \%$ ;

розширена невизначеність ( $k = 2$ ):  $u_{0,95}(c_m) = 6,65 \text{ мг/м}^3$ ;

відносна розширена невизначеність ( $k = 2$ ):  $u_{\text{rel}, 0,95}(c_m) = 10,8 \%$ .

Відносні невизначеності наведені для масової концентрації  $\text{NH}_3$   $c_m = 61,52 \text{ мг/м}^3$  за нормальних умов температури й тиску (дивіться 3.Е.3.3.1).