

ДОДАТОК 4.С

(довідковий)

ПРИКЛАД ОЦІНЮВАННЯ ВІДПОВІДНОСТІ НЕДИСПЕРСІЙНОГО ІНФРАЧЕРВОНОГО ДВОПРОМЕНЕВОГО МЕТОДУ ДЛЯ N₂O ВИМОГАМ ЩОДО ВИМІРЮВАННЯ ВИКИДІВ

4.С.1 Спеціальні умови на місці відбору проб

Дивись таблицю 4.С.1.

Таблиця 4.С.1 – Спеціальні умови на місці відбору проб

Спеціальні умови	Значення / діапазон
Діапазон вимірювань аналізатора (N ₂ O)	від 0 мг/м ³ до 400 мг/м ³
Досліджувана концентрація N ₂ O	< 400 мг/м ³
Умови польових досліджень	
Об'ємна витрата проби	(60 ± 6) дм ³ /год
Температура під час налаштування	285 К
Коливання температури навколишнього середовища під час вимірювань	від 283 К до 308 К
Коливання напруги	від 200 В до 220 В або від 100 В до 110 В
Атмосферний тиск під час налаштування	100 кПа
Коливання атмосферного тиску	< 1 кПа
Коливання концентрації СО в польових умовах	від 14 мг/м ³ до 40 мг/м ³
Коливання об'ємної частки СО ₂ в польових умовах	від 10 % до 13 %
Коливання концентрації NO _x в польових умовах	від 13 мг/м ³ до 56 мг/м ³
Коливання концентрації SO ₂ в польових умовах	від 5 мг/м ³ до 15 мг/м ³
Концентрація N ₂ O у контрольному газі	(320 ± 6,4) мг/м ³

4.С.2 Робочі характеристики методу – результати валідації у випробуваннях

Дивись таблицю 4.С.2.

4.С.3 Обчислення стандартної невизначеності результатів вимірювання, наданих аналізатором

4.С.3.1 Загальні положення

Моделльні рівняння в цьому пункті, а також обчислення часткових невизначеностей стосуються значень, виміряних аналізатором, і виражаються у міліграмах на кубічний метр.

Таблиця 4.С.2 – Робочі характеристики

Робоча характеристика для недисперсійного інфрачервоного двопроменевого методу	Технічні вимоги	Результати випробувань у лабораторних та польових умовах
Час відгуку	200 с	90 с
Межа виявлення	± 2 % діапазону	± 1,5 % діапазону
Невідповідність апроксимації	± 2 % діапазону	± 2 % діапазону
Дрейф нуля за 24 години	± 2 % діапазону	± 1 % діапазону
Дрейф калібрування за 24 години	± 2 % діапазону	± 1 % діапазону
Чутливість до об'ємної витрати проби	2 % діапазону	1 % діапазону
Чутливість до атмосферного тиску	2 % діапазону на 2 кПа	2 % діапазону на 2 кПа
Чутливість до температури навколишнього середовища	2 % діапазону на 10 К	1 % діапазону на 10 К
Чутливість до електричної напруги на калібрувальному рівні	2 % діапазону на 10 В	1 % діапазону на 10 В
Інтерференти	Разом ≤ ± 6 % діапазону CO ₂ при 14 % CO при 300 мг/м ³ NO ₂ при 40 мг/м ³ NO при 320 мг/м ³ SO ₂ при 200 мг/м ³	Разом ≤ ± 6 % діапазону 2,8 % 2,3 % 0,4 % 0,1 % 0,1 %
Втрати та просочування у лінію	2 % виміряного значення	2 % виміряного значення

транспортування проби газу і систему кондиціонування		
Стандартне відхилення повторюваності в лабораторних умовах при нулі	1 % діапазону	0,2 % діапазону
Стандартне відхилення повторюваності в лабораторних умовах на рівні калібрування	2 % діапазону	0,2 % діапазону

4.С.3.2 Складові, потрібні для оцінювання невизначеності

Концентрація N_2O , $[N_2O]$, наприклад у міліграмах на кубічний метр, дорівнює концентрації, визначеній аналізатором, плюс поправки на відхилення, пов'язані з впливними величинами, а також з робочими характеристиками аналізатора. Рівняння (4.С.1) демонструє відповідне статистичне модельне рівняння, що використовується для оцінювання невизначеності:

$$[N_2O] = [read] + [lof] + [d,z] + [d,s] + [rep] + [adj] + [i] + \sum_{j=1}^p [inf,j] \quad (C.1)$$

де $[read]$ – концентрація N_2O , визначена аналізатором;
 $[lof]$ – поправка на невідповідність апроксимації;
 $[d,z]$ – поправка на нульовий дрейф;
 $[d,s]$ – поправка на дрейф калібрування;
 $[rep]$ – поправка на відтворюваність вимірювання;
 $[adj]$ – поправка на налаштування;
 $[i]$ – поправка на інтерференти (наприклад, CO , CO_2 , NO_x , SO_2);
 $[inf,j]$ – поправка на впливні величини (наприклад, температура навколишнього середовища, атмосферний тиск, об'ємна витрата проби, напруга живлення).

Корекції є специфічними для кожного аналізатора. Іноді значення корекції дорівнює нулю. Наприклад, параметри впливу можуть зростати або зменшуватися протягом періоду вимірювань і зазвичай не контролюються. Тому можна вважати, що найкраща корекція, яку слід застосувати, дорівнює нулю.

Незалежно від того, дорівнюють корекції нулю чи ні, невизначеності, пов'язані з цими корекціями, мають враховуватися під час обчислення

невизначеності. Оскільки корекції, наведені в рівнянні (4.С.1), є некорельованими, комбінована стандартна невизначеність, пов'язана з вимірюванням концентрації N_2O , $u(\text{N}_2O)$, визначається як квадратний корінь із суми квадратів окремих внесків у невизначеність, u_i . (4.С.2):

$$u(\text{N}_2O) = \sqrt{u_i^2} = \sqrt{u_{read}^2 + u_{lof}^2 + u_{d,s}^2 + u_{rep}^2 + u_{adj}^2 + u_i^2 + \sum_{j=1}^p u_{inf,j}^2} \quad (C.2)$$

- де u_{read} – невизначеність показів аналізатора;
 u_{lof} – внесок у невизначеність, зумовлений невідповідністю апроксимації;
 $u_{d,z}$ – внесок у невизначеність, зумовлений нульовим дрейфом;
 $u_{d,s}$ – внесок у невизначеність, зумовлений дрейфом калібрування;
 u_{rep} – внесок у невизначеність, зумовлений відтворюваністю вимірювання;
 u_{adj} – внесок у невизначеність, зумовлений налаштування;
 u_i – внесок у невизначеність, зумовлений інтерферентами;
 $u_{inf,j}$ – внесок у невизначеність, зумовлений впливними величинами.

Розширену невизначеність $U(\text{N}_2O)$ розраховують за формулою (4.С.3):

$$U(\text{N}_2O) = 1,96u(\text{N}_2O) \quad (C.3)$$

Для формули (4.С.2), невизначеності визначаються на основі експериментальних даних, де розподіл ймовірностей значень для більшості параметрів вважається прямокутним, а для деяких інших – нормальним. Може застосовуватись коефіцієнт охоплення 1,96, оскільки кількість вимірювань, використаних для оцінки внеску у невизначеність, та відповідна кількість ступенів вільності є достатньо великою, або ж вважається, що розподіл має прямокутну форму.

У випадку прямокутних розподілів, стандартні невизначеності для кожної робочої характеристики обчислюються відповідно до ISO 14956 за формулою (4.С.4).

$$u_i = \sqrt{\frac{(x_{i,max} - x_{i,adj})^2 + (x_{i,min} - x_{i,adj}) \times (x_{i,max} - x_{i,adj}) + (x_{i,min} - x_{i,adj})^2}{3}} \quad (C.4)$$

де $x_{i,min}$ – мінімальне значення середнього показання, на яке впливає робоча характеристика i під час випробування експлуатаційних характеристик;

$x_{i,max}$ – максимальне значення середнього показання, на яке впливає робоча характеристика i під час випробування експлуатаційних характеристик;

$x_{i,adj}$ – значення середнього показання за впливної величини при її номінальному значенні під час випробування експлуатаційних характеристик.

Формула (4.C.4) може бути спрощена у трьох випадках:

— якщо значення $x_{i,adj}$ знаходиться в центрі інтервалу, обмеженого максимальним значенням $x_{i,max}$ і мінімальним значенням $x_{i,min}$ усіх значень x_i , тоді стандартна невизначеність u_i обчислюється за формулою (4.C.5):

$$u_i = \frac{(x_{i,max} - x_{i,min})}{\sqrt{12}} \quad (C.5)$$

— якщо абсолютні значення вимірних відхилень вище та нижче центрального значення є однаковими (див. Формулу (4.C.6)), тоді стандартна невизначеність u_i обчислюється за формулою (4.C.7):

$$|x_{i,max} - x_{i,adj}| = |x_{i,min} - x_{i,adj}| = \Delta x_i \quad (C.6)$$

$$u_i = \frac{\Delta x_i}{\sqrt{3}} \quad (C.7)$$

— Якщо значення $x_{i,adj}$ збігається з $x_{i,min}$ або $x_{i,max}$, тоді стандартна невизначеність u_i обчислюється за формулою (4.C.8).

$$u_i = \frac{(x_{i,max} - x_{i,min})}{\sqrt{3}} \quad (C.8)$$

4.C.3.3 Індивідуальні внески невизначеності

Невизначеність, пов'язана з показниками концентрації, зумовлена роздільною здатністю аналізатора та системи збору даних. Цю невизначеність можна вважати незначною.

Внесок невизначеності, зумовлений невідповідністю апроксимації, визначається за максимальною похибкою $\sigma_{lof,max}$ між вимірним значенням та значенням, отриманим за допомогою лінійної регресії під час лабораторного випробування. Припускаючи, що невідповідність апроксимації має однакову ймовірність прийняти будь-яке значення в інтервалі $[-\sigma_{lof,max}; +\sigma_{lof,max}]$, стандартна невизначеність обчислюється шляхом застосування прямокутного розподілу ймовірності.

Для нульового дрейфу та дрейфу калібрування передбачається, що дрейф має однакову ймовірність приймати будь-яке значення в інтервалах $[-\sigma_{d,z}; +\sigma_{d,z}]$ та $[-\sigma_{d,s}; +\sigma_{d,s}]$. Стандартні невизначеності обчислюються шляхом застосування прямокутного розподілу ймовірності.

Стандартна невизначеність, зумовлена повторюваністю, дорівнює стандартному відхиленню повторюваності, обчисленому за результатами повторних вимірювань. Може бути виконано кілька випробувань за різних концентрацій (щонайменше при нульовому рівні та на рівні калібрування). Лише одне з цих значень включається до оцінки невизначеності. Значення може бути обране, наприклад, на основі передбачуваного діапазону вимірювань, тобто як стандартне відхилення повторюваності, що відповідає найближчій концентрації, вимірній у димовій трубі, або як найбільше стандартне відхилення повторюваності незалежно від вимірної концентрації.

Внесок невизначеності, зумовлений налаштуванням, розраховується з невизначеності калібрувального газу. Загалом, невизначеність, наведена виробником, є розширеною невизначеністю. Якщо розширена невизначеність U_{cal} калібрувального газу виражена у відсотках, то стандартна невизначеність, зумовлена налаштуванням діапазону вимірювання σ_{mr} , обчислюється за формулою (4.С.9):

$$u_{adj} = \frac{U_{cal}}{2} \sigma_{mr} \quad (C.9)$$

Впливні величини, такі як температура навколишнього середовища, атмосферний тиск, об'ємна витрата проби та напруга живлення, перевіряються для одного значення параметра, і вважається, що вплив цих величин є пропорційним

значенню параметра. Корекція впливу величини j , u_{infj} , також пропорційна її зміні (4.С.10):

$$u_{infj} = b_j x_j \quad (C. 10)$$

де x_j – зміна впливної величини j ;

b_j – коефіцієнт чутливості впливної величини j .

Стандартна невизначеність, обумовлена впливною величиною j , обчислюється за формулою (4.С.11):

$$u_{inf,j} = b_j u(x|j) \quad (C. 11)$$

де $u(x|j)$ – невизначеність, пов'язана зі змінною впливної величини j .

Коефіцієнт чутливості впливної величини визначається під час лабораторних випробувань. Стандартну невизначеність, пов'язану зі зміною впливної величини, можна оцінити на основі прямокутного розподілу для значень x_j впливної величини.

Випадок інтерферентів подібний до випадку впливних величин. Вплив інтерферентів перевіряється для однієї концентрації інтерферента і, ймовірно, є пропорційним значенню параметра, тобто корекція впливу інтерферента є пропорційною його зміні.

4.С.3.4 Результати розрахунку невизначеності

Таблиця 4.С.3 – Результати розрахунку невизначеності

Робоча характеристика	Стандартна невизначеність	Значення стандартної невизначеності на верхній межі найнижчого використовуваного діапазону вимірювання мг/м ³
Невідповідність апроксимації	u_{lof}	$\frac{\left(\frac{2}{100}\right) \times 400}{\sqrt{3}} = 4,62$
Нульовий дрейф	$u_{d,z}$	$\frac{\left(\frac{1}{100}\right) \times 400}{\sqrt{3}} = 2,31$
Дрейф калібрування	$u_{d,s}$	$\frac{\left(\frac{1}{100}\right) \times 400}{\sqrt{3}} = 2,31$

Стандартне відхилення повторюваності в лабораторних умовах при нулі	u_{rep}	$\left(\frac{2}{100}\right) \times 400 = 0,8$
Невизначеність контрольного газу	u_{adj}	$\frac{\left(\frac{2}{100}\right) \times 320}{2} = 3,2$
Інтерференти	u_{i,CO^2}	$\frac{2,8}{14} \times \frac{14}{\sqrt{3}} = 1,62$
	$u_{i,CO}$	$\frac{2,3}{300} \times \frac{300}{\sqrt{3}} = 1,33$
	u_{i,NO^2}	$\frac{0,4}{40} \times \frac{40}{\sqrt{3}} = 0,23$
	$u_{i,NO}$	$\frac{0,1}{320} \times \frac{320}{\sqrt{3}} = 0,06$
	u_{i,SO^2}	$\frac{0,1}{200} \times \frac{200}{\sqrt{3}} = 0,06$
Чутливість до об'ємної витрати проби	$u_{inf,svf}$	$\frac{\left(\frac{1}{100}\right) \times 400}{\sqrt{3}} = 2,31$
Чутливість до атмосферного тиску	$u_{inf,ap}$	$\frac{\left(\frac{2}{100}\right) \times 400}{\sqrt{3}} = 4,62$
Чутливість до температури навколишнього середовища	$u_{inf,at}$	$\frac{\left(\frac{1}{100}\right)}{10} \times 400$ $\times \sqrt{\frac{(23)^2 + (23)(-2) + (-2)^2}{3}}$ $= 5,04$
Чутливість до електричної напруги на калібрувальному рівні	$u_{inf,v}$	$\frac{\left(\frac{1}{100}\right)}{10} \times 400 \times \frac{(220 - 200)}{\sqrt{3}}$ $= 4,62$

4.С.3.5 Комбінована невизначеність

Комбінована невизначеність, $U(\text{N}_2\text{O})$, у міліграмах на кубічний метр, обчислюється за формулою (4.С.12):

$$U(\overset{\circ}{\circ}N_2O) = \sqrt{u_i^2} = 10,5 \text{ (C.12)}$$

4.С.3.6 Розширена невизначеність

Розширена невизначеність, $U(\overset{\circ}{\circ}N_2O)$, у міліграмах на кубічний метр, обчислюється за формулою (4.С.13):

$$U(\overset{\circ}{\circ}N_2O) = 1,96u(\overset{\circ}{\circ}N_2O) = 20,6 \text{ (C.13)}$$

4.С.4 Оцінювання відповідності вимогам якості вимірювань

Сума впливів інтерферентів із позитивним ефектом обчислюється (4.С.14):

$$S = 2,8\% + 2,3\% + 0,4\% + 0,1\% + 0,1\% = 5,7\% \text{ (C.14)}$$

Ця сума є меншою за критерій робочих характеристик, що становить 6 % діапазону.

Отримані комбінована стандартна невизначеність та розширена невизначеність, становлять 10,5 мг/м³ та 20,6 мг/м³ відповідно, що є меншими за 18,1 мг/м³ та 36,2 мг/м³ відповідно, які обчислюються із використанням значень технічних вимог, наведених у таблиці 4.1 (розділ 4 посібника).

Значення робочих характеристик, отриманих під час загального випробування у лабораторних та польових умовах під час експлуатації, відповідають вимогам.

Висновок: метод вимірювань відповідає вимогам.