

ДОДАТОК 8.С
(інформаційний)

**ПРИКЛАД ОЦІНКИ ВІДПОВІДНОСТІ КОНТРОЛЬНОГО МЕТОДУ ДЛЯ
ХЛОРИДІВ**

8.С.1 Загальні положення

Цей інформаційний додаток містить приклад обчислення загальної невизначеності.

8.С.2 Процес оцінки невизначеності

8.С.2.1 Загальні положення

Методика обчислення невизначеності вимірювання, що наведена нижче, базується на законі поширення невизначеності, викладеному в EN ISO 14956 або ENV 13005. Методика обчислення включає кілька етапів:

8.С.2.2 *Визначення модельного рівняння*

Необхідно визначити вимірювану величину та всі параметри, що впливають на результат вимірювання. Ці параметри, які називають «вхідними величинами», повинні бути чітко визначені.

Далі слід ідентифікувати всі джерела невизначеності, що впливають на будь-яку з вхідних величин або безпосередньо на вимірювану величину.

Після цього необхідно встановити модельне рівняння, тобто зв'язок між вимірюваною величиною та впливними величинами, бажано у вигляді математичного рівняння.

8.С.2.3 *Квантифікація компонентів невизначеності*

Кожне джерело невизначеності оцінюють для встановлення його внеску в загальну невизначеність.

Необхідно використовувати наявні робочі характеристики вимірювальної системи, дані щодо розсіювання повторних вимірювань, а також інформацію, надану в калібрувальних сертифікатах.

Усі компоненти невизначеності (наприклад, робочі характеристики) перетворюють у стандартні невизначеності вхідних та впливних величин.

8.С.2.4 Обчислення комбінованої невизначеності

Потім комбіновану невизначеність u_c обчислюють шляхом об'єднання стандартних невизначеностей відповідно до «закону поширення невизначеності».

Загалом невизначеність, пов'язана з концентрацією, подають у формі загальної невизначеності. Загальна невизначеність U_c відповідає розширеній комбінованій невизначеності, яку отримують шляхом множення на коефіцієнт охоплення k : $U_c = k \times u_c$. Значення коефіцієнта охоплення k вибирають залежно від необхідного рівня довіри. У більшості випадків k приймають рівним 2, що відповідає рівню довіри приблизно 95 %.

У наступних таблицях наведено приклади:

- специфічних умов на об'єкті (таблиця 8.С.1);
- робочих характеристик методу (таблиця 8.С.2), пов'язаних із параметрами, які можуть впливати на результати.

8.С.3 Специфічні умови на об'єкті

Таблиця 8.С.1 – Приклад умов вимірювання

Специфічні умови	Значення/діапазон
Досліджувана концентрація газоподібних хлоридів (граничне значення НСІ для об'єкта, при $O_{2,ref}$)	10 мг/м ³ ^a за стандартних умов температури та тиску, за концентрації O_2 на рівні 11 % відповідає: $m_{chlorides} = 1,02$ мг Cl ⁻ (маса хлоридів, що осідають у поглинальній розчині)
Еталонна концентрація O_2 для об'єкта: $O_{2,ref}$	11 % об'ємна частка
Виміряна концентрація O_2 : $O_{2,meas}$	12,3 % об'ємна частка \pm 6 % відносно ($k = 2$)
Об'єм відібраного газу	0,132 м ³
Середня температура (у Кельвінах (К)) на газовому лічильнику ^b	296,2 К
Середній абсолютний тиск на газовому лічильнику ^c	100281 Па
Аналізування	Іонна хроматографія
Стандартне відхилення аналітичної повторюваності аналізування іонів хлориду для концентрацій $> 10 D_L$ ^a	$\leq 2,5$ % від виміряного значення
^a м ³ : кубічний метр за стандартних умов температури (273 К) і тиску (101,325 кПа). ^b Середню температуру обчислюють на основі даних безперервного вимірювання температури (1 вимірювання кожні 30 секунд = 60 вимірювань за 30 хвилин). Стандартне відхилення середнього значення $O_{meas,T}$ обчислених вимірювань становить 0,854 К. ^c Середній абсолютний тиск обчислюють на основі п'яти вимірювань відносного тиску на газовому лічильнику та одного вимірювання атмосферного тиску під час періоду відбирання проб (100,212 кПа).	

Таблиця 8.С.2 – Приклад вимірних значень відносного тиску

Повний діапазон вимірювань приладу для вимірювання тиску: від 0 до 200

Па

Вимірювання	1	2	3	4	5	Середнє значення	Стандартне відхилення середнього значення $\sigma_{meas,PreI}$ Па
Відносний тиск на газовому лічильнику (Па)	70,0	68,7	69,0	68,6	69,8	69,2	0,287

Середній абсолютний тиск: $P = 100,281$ кПа

8.С.4 Робочі характеристики методу

Таблиця 8.С.3 – Приклад умов вимірювання

Робочі характеристики контрольного методу	Робочий критерій	Результати лабораторних або польових випробувань
<p>Об'єм відібраного газу V_{std}:</p> <ul style="list-style-type: none"> — Загальна невизначеність калібрування — Стандартне відхилення повторюваності вимірювань — Зміщення між двома налаштуваннями — Зчитування 	Розширена невизначеність калібрування $\leq 2,0$ % від вимірюного значення	<p>1,4 % від вимірюного значення</p> <p>0,3 % від вимірюного значення</p> <p>1,0 % від вимірюного значення</p> <p>0,0002 м³</p>
<p>Температура на газовому лічильнику:</p> <ul style="list-style-type: none"> — Загальна невизначеність калібрування — Зміщення між двома налаштуваннями — Роздільна здатність 	Розширена невизначеність калібрування $\leq 2,5$ К	<p>1,0 К</p> <p>1,0 К</p> <p>0,1 К</p>
<p>Абсолютний тиск на газовому лічильнику</p> <p>Відносний тиск на газовому лічильнику (діапазон манометра: від 0 до 200 Па)</p> <ul style="list-style-type: none"> — Загальна невизначеність калібрування — Роздільна здатність — Невідповідність — Зміщення між двома налаштуваннями — Атмосферний тиск — Максимально допустима похибка — Зчитування 	Розширена невизначеність калібрування $\leq 1,0$ % від вимірюного значення	<p>$\pm 0,6$ Па</p> <p>0,01 Па</p> <p>1,4 % від повного діапазону (ПД)</p> <p>1,0 % від ПД</p> <p>± 300 Па</p> <p>20 Па</p>
Ефективність абсорбції в першому абсорбері	$> 95,0$ %	98 %
<p>Кількість газоподібних хлоридів у поглинальному розчині</p> <p>$m_{chlorides(Cl)}$</p> <ul style="list-style-type: none"> — Стандартне відхилення аналітичної повторюваності 	$\leq 2,5$ % від вимірюного значення	2,1 % від вимірюного значення

8.С.5 Обчислення стандартної невизначеності вимірюної концентрації

8.С.5.1 Модельне рівняння та застосування правила поширення невизначеності

$$C_{chlorides(HCl)} = C_{chlorides(Cl)} \times \frac{M_{HCl}}{M_{Cl}} = \frac{m_{chlorides}}{V_{std}} \times \frac{M_{HCl}}{M_{Cl}} \quad (8.С.1)$$

$$\text{із} \quad V_{std} = V_{T,P} \frac{T_{std}}{T} \times \frac{P}{P_{std}} \quad (8.C.2)$$

де $C_{chlorides(HCl)}$ – масова концентрація газоподібних хлоридів за стандартних умов температури та тиску, подана як HCl (в мг HCl/м³);

$C_{chlorides(Cl)}$ – масова концентрація газоподібних хлоридів за стандартних умов температури та тиску, подана як хлориди (в мг Cl/м³);

$m_{chlorides}$ – масова концентрація газоподібних хлоридів (у міліграмах (мг)), зібраних у поглинальному розчині;

V_{std} – відібраний об'єм газу, приведений до сухого стану та стандартних умов (у м³);

T – середня температура (у Кельвінах (К)) відібраного газу на газовому лічильнику;

T_{std} – стандартна температура, 273 К;

$P = P_{rel} + P_{atm}$ – абсолютний тиск (у кілопаскалях (кПа)) на газовому лічильнику; P дорівнює сумі відносного тиску, виміряного на газовому лічильнику P_{rel} та атмосферного тиску P_{atm} ;

P_{std} – стандартний тиск, 101325 кПа;

$V_{T,P}$ – об'єм відібраного газу (у м³), визначений як різниця між показаннями газового лічильника на початку та в кінці періоду відбирання проб. Значення на початку періоду відбирання проб відповідає показанню індикатора, а значення в кінці періоду відбирання проб відповідає показанню виміряного значення.

Обчислення концентрації:

$$V_{std} = 0,132 \frac{273}{296,2} \times \frac{100,281}{101,325} = 0,120 \text{ м}^3 \quad (8.C.3)$$

Масова концентрація за стандартних умов температури і тиску та за вимірної концентрації O₂ дорівнює:

$$C_{chlorides(HCl)} = \frac{m_{chlorides}}{V_{std}} \times \frac{M_{HCl}}{M_{Cl}} = \frac{1,020}{0,120} \times \frac{36,5}{35,5} = 8,71 \text{ мг HCl/м}^3 \quad (8.C.4)$$

Вираз для обчислення комбінованої невизначеності $C_{chlorides(HCl)}$:

$$\frac{u^2(C_{chlorides(HCl)})}{(C_{chlorides(HCl)})^2} = \frac{u^2(m_{chlorides})}{(m_{chlorides})^2} + \frac{u^2(V_{std})}{(V_{std})^2} + \frac{u^2(M_{HCl})}{(M_{HCl})^2} + \frac{u^2(M_{Cl})}{(M_{Cl})^2} \quad (8.C.5)$$

Невизначеність, пов'язану з молярною масою, можна знехтувати, тому рівняння спрощують до:

$$\frac{u^2(C_{chlorides(HCl)})}{(C_{chlorides(HCl)})^2} = \frac{u^2(m_{chlorides})}{(m_{chlorides})^2} + \frac{u^2(V_{std})}{(V_{std})^2} \quad (8.C.6)$$

Обчислення комбінованої невизначеності V_{std} :

$$V_{std} = V_{T,P} \frac{T_{std}}{T} \times \frac{P}{P_{std}} = V_{T,P} \frac{T_{std}}{T} \times \frac{P_{rel+Patm}}{P_{std}} \quad (8.C.7)$$

Гіпотеза: вважають, що невизначеності T_{std} та P_{std} є незначними.

$$u^2(V_{std})^2 = \left(\frac{\partial V_{std}}{\partial V_{T,P}}\right)^2 \times u^2(V_{T,P}) + \left(\frac{\partial V_{std}}{\partial T}\right)^2 \times u^2(T) + \left(\frac{\partial V_{std}}{\partial P_{rel}}\right)^2 \times u^2(P_{rel}) + \left(\frac{\partial V_{std}}{\partial P_{atm}}\right)^2 + u^2(P_{atm}) \quad (8.C.8)$$

Обчислення коефіцієнтів чутливості:

$$\frac{\partial V_{std}}{\partial V_{T,P}} = \frac{T_{std}}{T} \times \frac{P_{rel+Patm}}{P_{std}} = \frac{V_{std}}{V_{T,P}} \quad (8.C.9)$$

$$\frac{\partial V_{std}}{\partial T} = -V_{T,P} \times \frac{T_{std}}{T^2} \times \frac{P_{rel+Patm}}{P_{std}} = \frac{V_{std}}{T} \quad (8.C.10)$$

$$\frac{\partial V_{std}}{\partial P_{rel}} = V_{T,P} \times \frac{T_{std}}{T} \times \frac{1}{P_{std}} = \frac{V_{std}}{P_{rel+patm}} = \frac{V_{std}}{P} \quad (8.C.11)$$

$$\frac{\partial V_{std}}{\partial P_{atm}} = V_{T,P} \times \frac{T_{std}}{T} \times \frac{1}{P_{std}} = \frac{V_{std}}{P_{rel+patm}} = \frac{V_{std}}{P} \quad (8.C.12)$$

Рівняння (8.C.8) є еквівалентним до:

$$u^2(V_{std})^2 = \left(\frac{V_{std}}{V_{T,P}}\right)^2 \times u^2(V_{T,P}) + \left(\frac{-V_{std}}{T}\right)^2 \times u^2(T) + \left(\frac{V_{std}}{P}\right)^2 \times u^2(P_{rel}) + \left(\frac{\partial V_{std}}{\partial P}\right)^2 + u^2(P_{atm}) \quad (8.C.13)$$

Рівняння (C.6) є еквівалентним до:

$$\frac{u^2(C_{chlorides(HCl)})}{(C_{chlorides(HCl)})^2} = \frac{u^2(m_{chlorides})}{(m_{chlorides})^2} + \frac{u^2(V_{T,P})}{(V_{T,P})^2} + \frac{u^2(T)}{(T)^2} + \frac{u^2(P_{rel})}{(P_{rel})^2} + \frac{u^2(P_{atm})}{(P_{atm})^2} \quad (8.C.14)$$

8.C.5.2 Результати обчислень стандартної невизначеності

Таблиця 8.C.4 – Результати обчислень стандартної невизначеності

Робоча характеристика	Значення стандартної невизначеності при граничному значенні	Відносна стандартна невизначеність
-----------------------	---	------------------------------------

Визначення кількості газоподібних хлоридів $m_{chlorides}$ у поглинальному розчині	$u(m_{chlorides}) = \frac{2,10}{100} \times 1,02$ $= 0,0214 \text{мгCl}^-$	$\frac{u(m_{chlorides})}{(m_{chlorides})}$ $= 0,021$
Об'єм відібраного газу	$u^2(V_{T,P}) = u^2(cal, V_{T,P}) + u^2(rep, V_{T,P}) + u^2(drift, V_{T,P}) + u^2(resol, V_{T,P})$ $u(V_{T,P}) =$ $\sqrt{\left(\frac{1,4 \times 0,132}{2 \times 100}\right)^2 + \left(\frac{0,3 \times 0,132}{100}\right)^2 + \left(\frac{1/100 \times 0,13}{\sqrt{3}}\right)^2}$ $0,0013 \text{м}^3$	$\frac{u(V_{T,P})}{(V_{T,P})} = 0,0096$
Об'єм відібраного газу	$u^2(V_{T,P}) = u^2(cal, V_{T,P}) + u^2(rep, V_{T,P}) + u^2(drift, V_{T,P}) + u^2(resol, V_{T,P})$ $u(V_{T,P}) =$ $\sqrt{\left(\frac{1,4 \times 0,132}{2 \times 100}\right)^2 + \left(\frac{0,3 \times 0,132}{100}\right)^2 + \left(\frac{1/100 \times 0,13}{\sqrt{3}}\right)^2}$ $0,0013 \text{м}^3$	$\frac{u(V_{T,P})}{(V_{T,P})} = 0,0096$
Температура на газовому лічильнику	$u^2(T) = u^2(cal, T) + u^2(rep, T) + u^2(drift, T) + (\sigma_{mean,T})^2$ $u(T) =$ $\sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,854} =$ $1,146 \text{K}$	$\frac{u(T)}{(T)} = 0,0039$
Відносний тиск на газовому лічильнику	$u^2(P_{rel}) = u^2(cal, P_{rel}) + u^2(rep, P_{rel}) + u^2(lfit, P_{rel}) + u^2(drift, P_{rel}) + (\sigma_{mean,P_{rel}})^2$ $u(P_{rel}) =$ $\sqrt{\left(\frac{0,6}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1,4/100 \times 200}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2 \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2}$ $2,030 \text{Па}$	$\frac{u(P_{rel})}{(P)} = 2,1 \cdot 10^{-5}$
Атмосферний тиск	$u^2(P_{atm}) = u^2(MPE, P_{atm}) + u^2(resol, P_{atm})$	$\frac{u(P_{atm})}{(P)}$ $= 0,00173$

	$u(P_{atm}) = \sqrt{\left(\frac{300}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{20}{2\sqrt{3}}\right)^2}$ $= 173,3\text{Па}$	
--	--	--

8.С.5.3 Оцінка комбінованої невизначеності

Невизначеність, пов'язана з $C_{chlorides(HCl)}$.

Результат обчислення комбінованої невизначеності відповідно до рівняння (8.С.14):

Стандартна невизначеність: $u(C_{chlorides(HCl)}) = 0,21 \text{ мг HCl/м}^3$

8.С.6 Обчислення загальної (або розширеної) невизначеності

Загальна невизначеність: $U(C_{chlorides(HCl)}) = \pm 0,41 \text{ мг HCl/м}^3 (k = 2)$;

$U_{rel}(C_{chlorides(HCl)}) = \pm 4,7 \% (k = 2)$.

8.С.7 Невизначеність, пов'язана з масовою концентрацією газоподібних хлоридів за контрольної концентрації O_2

Масову концентрацію газоподібних хлоридів за контрольної концентрації O_2 обчислюють за формулою:

$$C_{chlorides(HCl),O_2,ref} = C_{chlorides(HCl)} \times \frac{21 - O_{2,ref}}{21 - O_{2,meas}} \quad (8.С.15)$$

де $C_{chlorides(HCl),O_2,ref}$ – масова концентрація за референтної концентрації O_2 (мг/м³);

$C_{chlorides(HCl)}$ – масова концентрація за вимірної концентрації O_2 у газовому каналі (мг/м³);

$O_{2,ref}$ – референтна концентрація O_2 (у % об.);

$O_{2,meas}$ – вимірня концентрація O_2 у газовому каналі (у % об.).

Невизначеність, пов'язана з цією концентрацією, обчислюють за рівнянням (8.С.16):

$$u^2(C_{chlorides(HCl),O_2,ref}) = (C_{chlorides(HCl),O_2,ref})^2 \times \quad (8.С.16)$$

де $u^2(C_{chlorides(HCl),O_2,ref})$ – невизначеність, пов’язана з масовою концентрацією за контрольної концентрації O_2 ;

u – невизначеність, пов’язана з вимірною концентрацією O_2 ;

Масова концентрація за стандартних умов температури і тиску, а також за контрольної концентрації O_2 дорівнює:

$$C_{chlorides(HCl),O_2,ref} = 8,71 \times \frac{21-11}{21-12,3} = 10,01 \text{ мг HCl/м}^3 \quad (8.C.17)$$

Сумарна стандартна невизначеність є еквівалентною до:

$$u(C_{chlorides(HCl),O_2,ref}) = \sqrt{10,01^2 \times \left(\frac{0,204^2}{8,71^2} + \frac{\left(\frac{6}{2 \times 100} \times 12,3\right)^2}{(21-12,3)^2} \right)} \quad (8.C.17)$$

Загальна невизначеність:

$$U(C_{chlorides(HCl),O_2,ref}) = \pm 0,97 \text{ мг HCl/м}^3 (k = 2);$$

$$U_{rel}(C_{chlorides(HCl),O_2,ref}) = \pm 9,7 \% (k = 2);$$