

## ДОДАТОК 10.C

(довідковий)

### **ПРИКЛАД ОЦІНЮВАННЯ ВІДПОВІДНОСТІ СТАНДАРТНОГО РЕФЕРЕНТНОГО МЕТОДУ ДЛЯ SO<sub>2</sub> ВИМОГАМ ЩОДО ВИМІРЮВАННЯ ВИКИДІВ**

#### **10.C.1 Вступ**

Цей довідковий додаток наводить приклад розрахунку бюджету невизначеності, складеного для конфігурації 1, з метою демонстрації відповідності встановленим вимогам щодо невизначеності.

Наведена нижче процедура розрахунку невизначеності вимірювання ґрунтується на законі поширення невизначеності, як описано в EN ISO 14956 або ISO/IEC Guide 98-3 (GUM). Індивідуальні стандартні невизначеності, об'єднана стандартна невизначеність та розширена невизначеність визначаються відповідно до вимог EN ISO 14956 або ISO/IEC Guide 98-3.

#### **10.C.2 Елементи, необхідні для визначення невизначеності**

На першому етапі встановлюють модельне рівняння. Воно описує математичну залежність між вимірюваною величиною та всіма параметрами, що впливають на результат вимірювання. Ці параметри називають вхідними величинами. Необхідно чітко визначати як вимірювану величину, так і вхідні величини.

Модельну функцію використовують для обчислення результату вимірювання на основі значень, призначених вхідним величинам, та для отримання комбінованої невизначеності результату вимірювання шляхом застосування закону поширення невизначеності.

Розширену невизначеність  $U_c$  одержують шляхом множення коефіцієнта охоплення  $k$  на об'єднану стандартну невизначеність  $u_c$ . Значення коефіцієнта охоплення  $k$  вибирають на основі необхідного рівня довіри. У більшості випадків  $k = 2$ , що відповідає рівню довіри приблизно 95 %.

## 10.С.3 Приклад розрахунку невизначеності

### 10.С.3.1 Специфічні умови на місці відбору проб

У таблиці 10.С.1 наведено приклад специфічних умов на місці відбору проб, а саме – значення та діапазон варіації параметрів впливу.

Потік маси є однорідним.

Таблиця 10.С.1 – Приклад умов вимірювання

Специфічні умови	Значення
Досліджувана концентрація SO <sub>2</sub> (граничне значення SO <sub>2</sub> для місця відбору проб) за стандартних умов – температура (273 К), тиск (101,325 кПа) та при концентрації кисню 11 %	50 мг/м <sup>3</sup> що відповідає $q_s = 14,56$ мг/дм <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> у абсорбційному розчині
Референтна об'ємна концентрація кисню $o_{ref}$	11 %
Виміряна об'ємна концентрація кисню $o_m$	12,3 %
Відносна розширена невизначеність $o_m$ при $k = 2$	6 %
Об'єм розчину $V_s$ , використаного для вимірювання (загальний об'єм у двох абсорберах)	200 см <sup>3</sup>
Об'єм відібраного газу	0,049 м <sup>3</sup>
Середня температура в точці газового лічильника <sup>a</sup>	296,2 К
Середній абсолютний тиск в точці газового лічильника <sup>b</sup>	100,281 кПа
Аналіз	іонна хроматографія
<sup>a</sup> Середню температуру обчислюють за даними безперервного вимірювання температури (одне вимірювання кожні 30 с, тобто 60 вимірювань за 30 хв). Стандартне відхилення середнього значення вимірювань становить 0,231 К. <sup>b</sup> Середній абсолютний тиск обчислюють за п'ятьма вимірюваннями відносного тиску в точці газового лічильника та одним вимірюванням атмосферного тиску протягом періоду відбору проб.	

Таблиця 10.С.2 – Виміряні значення відносного тиску

Вимірювання	Відносний тиск $p_{rel}$ в точці газового лічильника Па
1	70,5
2	68,7
3	69,0
4	68,6
5	69,8
Середнє	69,2
Стандартне відхилення	0,287

Барометричний тиск: 100212 Па

Середній абсолютний тиск: 100281 Па

### 10.C.3.2 Робочі характеристики

У таблиці 10.C.3 наведено робочі характеристики методу, що стосуються параметрів, які можуть впливати на відгук аналізатора.

Таблиця 10.C.3 – Приклад робочих характеристик

Робочі характеристики	Критерій придатності	Результати, отримані в лабораторії або в польових умовах
<b>Об'єм абсорбційного розчину:</b> Розширена невизначеність Загальний об'єм розчину визначається за допомогою мірного циліндра: – похибка мірного циліндра – зчитування	$\leq 2,0$ % від об'єму розчину	$\pm 1,4 \text{ см}^3$ $2 \text{ см}^3$
<b>Об'єм відібраного газу:</b> Розширена невизначеність: – розширена невизначеність калібрування – дрейф між двома калібруваннями – зчитування	$\leq 5,0$ % від виміряного значення	1,5 % від виміряного значення 1,0 % від виміряного значення 0,002 м <sup>3</sup>
<b>Температура в точці газового лічильника:</b> Розширена невизначеність: – розширена невизначеність калібрування – середньоквадратичне відхилення (середнє значення) – дрейф між двома налаштуваннями – роздільна здатність	$\leq 2,0$ % від абсолютної температури	1,0 К 0,231 К 0,2 К 0,1 К
<b>Абсолютний тиск в точці газового лічильника:</b> Розширена невизначеність Відносний тиск в точці газового лічильника; шкала манометра: 0-200 Па – розширена невизначеність калібрування – роздільна здатність – стандартне відхилення (середнє значення) – дрейф між двома калібруваннями Атмосферний тиск: – розширена невизначеність калібрування – дрейф між двома калібруваннями – роздільна здатність	$\leq 2,0$ % від виміряного значення	1,5 Па 0,1 Па 0,3 Па 0,5 Па 170 Па 60 Па 10 Па
<b>Ефективність поглинання в першому абсорбері</b>	$> 95,0$ %	98 %

<b>Концентрація <math>q_s</math> у абсорбційному розчині:</b> – стандартне відхилення повторюваності аналізу	$\leq 2,5$ % від виміряного значення	2,0 % від виміряного значення
---	--------------------------------------	-------------------------------

### 10.С.3.3 Розрахункове рівняння та застосування правила поширення невизначеності

#### 10.С.3.3.1 Концентрація $SO_2$

Виміряна концентрація  $SO_2$  обчислюється за формулою (10.С.1):

$$C_m = \frac{q_s \times v_s \times \frac{64,1}{96,1}}{V_{m,ref}} \quad (C.1)$$

де  $V_{m,ref}$  обчислюється за формулою (10.С.2):

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

де  $q_s$  – масова концентрація сульфату, відібраного в абсорбційному розчині проби, у мг/дм<sup>3</sup>;

$v_s$  – об'єм абсорбційного розчину проби, у дм<sup>3</sup>;

$V_{m,ref}$  – вимірний об'єм сухого газу, приведений до стандартних умов, у м<sup>3</sup>;

$V_m$  – відібраний об'єм газу, розрахований як різниця між об'ємом газу на початку та в кінці періоду відбору проб, у м<sup>3</sup> (значення на початку періоду відбору відповідає показанню індикатора; значення в кінці періоду відбору відповідає результату вимірювання);

$T_m$  – середня температура відібраного газу у точці газового лічильника, у К;

$T_{ref}$  – стандартна температура, 273 К;

$p_m$  – абсолютний тиск у точці газового лічильника, який дорівнює сумі відносного тиску, виміряного у точці газового лічильника, та атмосферного тиску, у кПа;

$p_{rel}$  – відносний тиск у точці газового лічильника, у кПа;

$p_{atm}$  – атмосферний тиск, у кПа;

$p_{ref}$  – стандартний тиск, 101,325 кПа.

Перерахунок концентрації SO<sub>2</sub> за довідкової концентрації кисню обчислюється за формулою (10.C.3):

$$C_{m,corr} = \frac{21\% - o_{ref}}{21\% - o_m} \times C_m \quad (C.3)$$

де  $C_{m,corr}$  – концентрація SO<sub>2</sub> за довідкової концентрації кисню, у мг/м<sup>3</sup>;  
 $C_m$  – концентрація SO<sub>2</sub> за вимірної концентрації кисню в димоході, у мг/м<sup>3</sup>;  
 $o_{ref}$  – довідкова об'ємна концентрація кисню, у %;  
 $o_m$  – виміряна об'ємна концентрація кисню в димоході, у %.

Розрахунок виміряного об'єму за стандартних умов температури та тиску:

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

Концентрація SO<sub>2</sub> за стандартних умов температури та тиску, при вимірній концентрації кисню, дорівнює:

$$C_m = \frac{14,56 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3} \times 2001 \times \frac{64,1}{96,1}}{0,045\text{м}^3} = 43,4 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

Концентрація SO<sub>2</sub> за стандартних умов температури та тиску, за довідкової концентрації кисню, дорівнює:

$$C_{m,corr} = 43,4 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3} \times \frac{21\% - 11\%}{21\% - 12,3\%} = 49,9 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

#### 10.C.3.3.2 Обчислення комбінованої невизначеності $V_{m,ref}$ та $C_m$

На підставі формули (10.C.1), комбінована невизначеність  $C_m$  може бути обчислена за формулою (10.C.4):

$$\frac{u^2(C_m)}{(C_m)^2} = \frac{u^2(q_s)}{(q_s)^2} + \frac{u^2(v_s)}{(v_s)^2} + \frac{u^2(V_{m,ref})}{(V_{m,ref})^2} \quad (C.4)$$

На підставі формули (10.C.2) та за припущенням, що невизначеності  $T_{ref}$  та  $p_{ref}$  є незначними, комбінована невизначеність  $V_{m,ref}$  може бути обчислена за формулою (10.C.5):

$$\begin{aligned}
u^2(V_{ref}) &= \left(\frac{\partial V_{m,ref}}{\partial V_m}\right)^2 \times u^2(V_m) + \left(\frac{\partial V_{m,ref}}{\partial T_m}\right)^2 \times u^2(T_m) \\
&+ \left(\frac{\partial V_{m,ref}}{\partial p_{rel}}\right)^2 \times u^2(p_{rel}) + \left(\frac{\partial V_{m,ref}}{\partial p_{atm}}\right)^2 \times u^2(p_{atm})
\end{aligned}
\tag{C.5}$$

### 10.С.3.3.3 Обчислення коефіцієнтів чутливості

Коефіцієнти чутливості обчислюються за формулами (10.С.6)-(10.С.9):

$$\frac{\partial V_{m,ref}}{\partial V_m} = \frac{T_{ref}}{T_m} \times \frac{p_m}{p_{ref}} = \frac{V_{m,ref}}{V_m}
\tag{C.6}$$

$$\frac{\partial V_{m,ref}}{\partial T_m} = -V_m \times T_{ref} \times \frac{p_m}{p_{ref}} \times \frac{1}{T_m^2} = \frac{-V_{m,ref}}{T_m}
\tag{C.7}$$

$$\frac{\partial V_{m,ref}}{\partial p_{rel}} = V_m \times \frac{T_{ref}}{T_m} \times \frac{1}{p_{ref}} = \frac{V_{m,ref}}{p_{rel} + p_{atm}} = \frac{V_{m,ref}}{p_m}
\tag{C.8}$$

$$\frac{\partial V_{m,ref}}{\partial p_{atm}} = V_m \times \frac{T_{ref}}{T_m} \times \frac{1}{p_{ref}} = \frac{V_{m,ref}}{p_{rel} + p_{atm}} = \frac{V_{m,ref}}{p_m}
\tag{C.9}$$

Формула (10.С.5) еквівалентна формулі (10.С.10):

$$\frac{u^2(V_{m,ref})}{(V_{m,ref})^2} = \frac{u^2(V_m)}{(V_m)^2} + \frac{u^2(T_m)}{(T_m)^2} + \frac{u^2(p_{rel})}{(p_{rel} + p_{atm})^2} + \frac{u^2(p_{atm})}{(p_{rel} + p_{atm})^2}
\tag{C.10}$$

Формула (10.С.4) еквівалентна формулі (10.С.11):

$$\begin{aligned}
\frac{u^2(C_m)}{(C_m)^2} &= \frac{u^2(q_s)}{(q_s)^2} + \frac{u^2(v_s)}{(v_s)^2} + \frac{u^2(V_m)}{(V_m)^2} + \frac{u^2(T_m)}{(T_m)^2} \\
&+ \frac{u^2(p_{rel})}{(p_{rel} + p_{atm})^2} + \frac{u^2(p_{atm})}{(p_{rel} + p_{atm})^2}
\end{aligned}
\tag{C.11}$$

### 10.С.3.3.4 Результати обчислення стандартних невизначеностей

Обчислення стандартних невизначеностей у таблиці 10.С.4 здійснюється за формулами (10.С.12 — 10.С.17):

$$u^2(v_s) = u_{tol}^2(v_s) + u_{res}^2(v_s) \quad (C.12)$$

$$u^2(q_s) = u_{rep}^2(q_s) \quad (C.13)$$

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

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

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

$$u^2(p_{atm}) = u_{cal}^2(p_{atm}) + u_{dr}^2(p_{atm}) + u_{res}^2(p_{atm}) \quad (C.17)$$

**Таблиця 10.С.4 – Результати обчислення стандартних невизначеностей**

Характеристика показників	Формула	Стандартна невизначеність	Відносна стандартна невизначеність
<b>Об'єм абсорбційного розчину</b>	(10.С.12)	$u(v_s)$	
– похибка мірного циліндра		$u_{tol}(v_s) = \frac{1,4\text{см}^3}{\sqrt{3}} = 0,808\text{см}^3$	
– роздільна здатність		$u_{res}(v_s) = \frac{2\text{см}^3}{2\sqrt{3}} = 0,577\text{см}^3$	
		$u(v_s) = 0,993\text{см}^3$	$\frac{u(v_s)}{v_s} = 0,005$
<b>Концентрація у абсорбційному розчині</b>	(10.С.13)	$u(q_s)$	
– стандартне відхилення повторюваності		$u_{rep}(q_s) = \frac{2}{100} \times 14,56 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3} = 0,291 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$	
		$u(q_s) = 0,291 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$	$\frac{u(q_s)}{q_s} = 0,02$
<b>Об'єм відібраного газу</b>	(10.С.14)	$u(V_m)$	

– калібрування		$u_{cal}(V_m) = \frac{1,5}{100} \times 0,049 \text{ м}^3$ $3,675 \times 10^{-4} \text{ м}^3$	
– дрейф		$u_{dr}(V_m) = \frac{1}{100} \times 0,049 \text{ м}^3$ $2,829 \times 10^{-4} \text{ м}^3$	
– зчитування		$u_{res}(V_m) = \frac{0,002 \text{ м}^3}{2\sqrt{3}}$ $5,774 \times 10^{-4} \text{ м}^3$	
		$u(V_m) = 9,39 \times 10^{-4} \text{ м}^3$	$\frac{u(V_m)}{V_m}$ $= \frac{9,39 \times 10^{-4}}{0,049}$ $0,0192$

Кінець таблиці 10.С.4

Характеристика показників	Формула	Стандартна невизначеність	Відносна стандартна невизначеність
<b>Температура в точці газового лічильника</b>	(10.С.15)	$u(T_m)$	
– калібрування		$u_{cal}(T_m) = \frac{1K}{2} = 0,5K$	
– дрейф		$u_{dr}(T_m) = \frac{0,2K}{\sqrt{3}} = 0,115K$	
– роздільна здатність		$u_{res}(T_m) = \frac{0,1K}{2\sqrt{3}} = 0,03K$	
– 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 в точці газового лічильника</b>	(10.С.16)	$u(p_{rel})$	
– калібрування манометра		$u_{cal}(p_{rel}) = \frac{1,5 \text{ Па}}{2}$ $= 0,75 \text{ Па}$	
– дрейф		$u_{dr}(p_{rel}) = \frac{0,5 \text{ Па}}{\sqrt{3}}$ $= 0,289 \text{ Па}$	

– роздільна здатність манометра		$u_{res}(p_{rel}) = \frac{0,1\text{Па}}{2\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-2}\text{Па}$	
– стандартне відхилення середнього значення		$u_{mean}(p_{rel}) = 0,3\text{Па}$	
		$u(p_{rel}) = 0,858\text{Па}$	$\frac{u(p_{rel})}{p_m} = 8,55 \times 10^{-6}$
<b>Атмосферний тиск</b>	(10.C.17)	$u(p_{atm})$	
– калібрування		$u_{cal}(p_{atm}) = \frac{170\text{Па}}{2} = 85\text{Па}$	
– дрейф		$u_{dr}(p_{atm}) = \frac{60\text{Па}}{\sqrt{3}} = 34,6\text{Па}$	
– роздільна здатність		$u_{res}(p_{atm}) = \frac{10\text{Па}}{2\sqrt{3}} = 2,89\text{Па}$	
		$u(p_{atm}) = 91,8\text{Па}$	$\frac{u(p_{atm})}{p_m} = 9,15 \times 10^{-4}$

#### 10.C.3.4 Оцінювання комбінованої невизначеності

Результат обчислення комбінованої невизначеності за формулою (10.C.11):

- стандартна невизначеність:  $u(C_m) = 1,48 \text{ мг/м}^3$
- відносна стандартна невизначеність:  $u_{rel}(C_m) = 2,97\%$
- розширена невизначеність ( $k = 2$ ):  $U(C_m) = 2,97 \text{ мг/м}^3$
- відносна розширена невизначеність ( $k = 2$ ):  $U_{rel}(C_m) = 5,94\%$