ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 14956— 2007

КАЧЕСТВО ВОЗДУХА

Оценка применимости методики выполнения измерений на основе степени ее соответствия требованиям к неопределенности измерения

ISO 14956:2002
Air quality — Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty
(IDT)

Издание официальное

БЗ 8—2006/192

Москва
Стандартинформ
2008

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (ОАО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 ноября 2007 г. № 334-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 14956:2002 «Качество воздуха. Оценка применимости методики выполнения измерений на основе степени ее соответствия требованиям к неопределенности измерения» (ISO 14956:2002 «Air quality — Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении Е

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок— в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2008

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Обозначения и сокращения 2
5 Общие положения 4
6 Требования 6
7 Требуемые характеристики, относящиеся к динамическим условиям 6
8 Требуемые характеристики, относящиеся к стационарным условиям 6
9 Проверка в условиях применения 12
10 Протокол испытаний 13
Приложение А (справочное) Принятые области значений влияющих химических веществ 14
Приложение В (справочное) Коэффициенты охвата, полученные на основе эффективных степеней свободы 15
Приложение С (справочное) Пример оценки соответствия УФ-флуоресцентного метода определения содержания SO_2 требованиям по качеству атмосферного воздуха 16
Приложение D (справочное) Примеры программ оценки соответствия установленным требованиям в условиях применения 20
Приложение Е (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных (региональных) стандартов национальным стандартам Российской Федерации 22
Библиография 23

Введение

Целью измерения обычно является получение информации по требуемому качеству результата измерения, которое может быть количественно оценено с помощью неопределенности измерения. Требуемое качество может быть установлено, например, законодательством, органами власти или заинтересованными сторонами.

Качество результата измерений в большей степени зависит от характеристик используемого метода измерений. Настоящий стандарт устанавливает процедуры определения неопределенности измерения единичных результатов измерения, используя соответствующие метрологические характеристики метода измерений, а также проверки ее соответствия требованиям измерительной задачи.

Процедура оценки неопределенности среднего по времени значения для серии отдельных измерений приведена в отдельном стандарте [1].

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КАЧЕСТВО ВОЗДУХА

Оценка применимости методики выполнения измерений на основе степени ее соответствия требованиям к неопределенности измерения

Air quality.
Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty

Дата введения — 2008—08—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает для методик выполнения измерений (далее — МВИ) в области качества воздуха следующее:

- оценку неопределенности измерения на основе действительных или заявленных значений всех важных метрологических характеристик метода в стационарных условиях;
- оценку соответствия установленных значений этих метрологических характеристик требуемому качеству результата измерения при определенном значении измеряемой величины;
- оценку применимости метода измерений, основанную на лабораторном исследовании и подтверждающих испытаниях в условиях применения;
- требования к динамическим характеристикам средств измерений.

Настоящий стандарт может применяться для МВИ, у которых выходной сигнал является усредненным по времени.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующий стандарт:

ИСО 6879:1995 Качество воздуха. Характеристики и соответствующие им понятия, относящиеся к методам измерений качества воздуха

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **динамический режим (работы)** (dynamic condition <of operation>): Режим работы, при котором значение измеряемой величины и/или значение влияющей величины зависят от времени.

3.2 **требование к характеристикам** (performance requirement): Требование к измерению, выраженное предельно допустимыми значениями стандартной неопределенности динамических характеристик, на соответствие которым оценивают пригодность измерительной системы.

Издание официальное

3.3 **стандартная неопределенность** (standard uncertainty): Неопределенность результата измерения, выраженная как стандартное отклонение.

[GUM:1995, 2.3.1] [2]

3.4 **стационарный режим (работы)** (stationary condition <of operation>): Режим работы, при котором значения измеряемой величины и всех влияющих величин постоянны.

3.5 **неопределенность (uncertainty):** Параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений, которые с достаточным обоснованием могут быть приписаны измеряемой величине.

[VIM:1993] [3]

4 Обозначения и сокращения

b_j — коэффициент чувствительности для c по влияющей величине x_j при $C = c_{test}$;

$b_{j,max}$ — максимальное значение b_j;

C — измеряемая величина;

c — результат измерения измеряемой величины;

c_{test} — значение измеряемой величины, при котором задают требуемую неопределенность измерения;

$D(y_i)$ — дрейф результата измерения по входной величине Y_i при $C = c_{test}$;

$f(y_i)_{cal}$ — аналитическая функция; функция входных величин, когда воздействие влияющих величин исключено;

I_j — отношение изменения результата измерения к соответствующему изменению значения влияющей величины x_i при $C = c_{test}$;

I — индекс входных величин Y;

J — индекс влияющих величин X;

K — коэффициент охвата;

n — общее число входных величин;

m — общее число влияющих величин;

p — индекс метрологической характеристики;

p_{max} — максимальное число рассматриваемых метрологических характеристик;

$s[c(x_j)]$ — стандартное отклонение c, обусловленное x_j при $C = c_{test}$;

$s(x_j)$ — стандартное отклонение x_j при $C = c_{test}$;

$s_{inst}(y_i)$ — стандартное отклонение y_i, обусловленное случайной составляющей нестабильности;

$s_r(y_i)$ — стандартное отклонение повторяемости входной величины Y_i при y_i;

$s_R(y_i)$ — стандартное отклонение воспроизводимости входной величины Y_i при y_i;

$s(\hat{y}_i)$ — стандартное отклонение экспериментально определенных градуировочных характеристик (систематическая погрешность, связанная с калибровкой) входной величины Y_i;

$t_{0,975}$ — 97,5 процентиль t-распределения;

U_c — суммарная расширенная неопределенность c при $C = c_{test}$, представленная в виде доверительного интервала с доверительной вероятностью 95 %;

U_{req} — требуемая расширенная неопределенность c при $C = c_{test}$, представленная в виде доверительного интервала с доверительной вероятностью 95 %;

u_c — суммарная стандартная неопределенность c при $C = c_{test}$;

$u(b_j)$ — стандартная неопределенность b_j при $C = c_{test}$;

$u[c(x_j)]$ — составляющая стандартной неопределенности c, обусловленная значением x_j влияющей j-й величины при $C = c_{test}$;

$u(x_j)$, $u(\Delta x_j)$ — стандартная неопределенность разности между измерением x_j и соответствующей градуировочной кривой;

u_p — составляющая стандартной неопределенности источника или группы источников неопределенности, представляемая p-й метрологической характеристикой при $C = c_{test}$;

$u[\hat{c}(\hat{y}_i)]$ — составляющая стандартной неопределенности c, обусловленная неопределенностью экспериментально определенных градуировочных характеристик для входной величины Y_i при y_i, соответствующей $C = c_{test}$;

$u_{fit}[c(y_i)]$ — составляющая стандартной неопределенности c, обусловленная несоответствием градуировочной характеристики для входной величины Y_i при y_i, соответствующая $C = c_{test}$;

$u_{inst}[c_i(y_i)]$ — составляющая стандартной неопределенности c, обусловленная случайной составляющей нестабильности входной величины Y_i при y_i, соответствующая $C = c_{test}$;

$u_r[c(y_j)]$ — составляющая стандартной неопределенности c, обусловленная повторяемостью входной величины Y_i при y_i, соответствующая $C = c_{test}$;

$u_R[c(y_j)]$ — составляющая стандартной неопределенности c, обусловленная воспроизводимостью входной величины Y_i при y_i, соответствующая $C = c_{test}$;

u_{req} — максимально допустимая стандартная неопределенность результата измерения при $C = c_{test}$;

$u(y_j)$ — стандартная неопределенность входной величины Y_i;

w_i — весовой коэффициент входной величины Y_i; первая производная $\frac{\partial f(y_1, \ldots, y_n)}{\partial y_i}$;

X — влияющая величина;

X_j — j-я влияющая величина;

x_j — значение X_j;

$x_{j,cal}$ — значение влияющей величины X_j во время калибровки;

$x_{j,max}$ — максимальное значение влияющей величины X_j;

$x_{j,min}$ — минимальное значение влияющей величины X_j;

Y — входная величина;

Y_i — i-я входная величина;

y_i — значение Y_i;

$y_{i,fit}$ — несоответствие входной величины Y_i при y_i, соответствующей $C = c_{test}$;

$\Delta c(x_j)$ — систематическое отклонение c, обусловленное x_j;

$\Delta c(x_{j,p})$ — изменение c, вызванное максимальным положительным изменением влияющей величины X_j после калибровки; необходимо учитывать знак величины;

$\Delta c(x_{j,n})$ — изменение c, обусловленное максимальным отрицательным изменением влияющей величины X_j после калибровки; необходимо учитывать знак величины;

Δx_j — разность значений x_j влияющей величины при измерении и калибровке;

$x_{j,p}$ — максимальная положительная разность значений x_j влияющей величины при измерении и калибровке;

$x_{j,n}$ — максимальная отрицательная разность значений x_j влияющей величины при измерении и калибровке

5 Общие положения

Метрологические характеристики показывают отклонение от идеального измерения и таким образом вносят вклад в неопределенность результата измерения. В качестве критерия пригодности метода измерений принимается суммарное влияние метрологических характеристик на результат измерения, количественно оцениваемое с помощью неопределенности измерения, а не (влияния) каждой отдельной метрологической характеристики.

Процедура вычисления неопределенности измерения, изложенная ниже, основана на законе распределения неопределенности, приведенном в «Руководстве по выражению неопределенности измерения».

a) Определяют измеряемую величину и находят аналитическую функцию, связывающую результат измерения с входными величинами. В качестве единственной входной величины принимают величину, представляющую ту часть измерительной системы, которая обеспечена калибровкой.

b) Выявляют все (основные) источники неопределенности (влияющие величины), вносящие вклад в любую из входных величин или непосредственно в измеряемую величину.

c) Определяют модельную функцию и функцию дисперсии, сохраняя основные источники неопределенности.

d) Используют доступные метрологические характеристики измерительной системы.

e) Однозначно приписывают все (основные) источники неопределенности характеристикам. Одна характеристика может охватывать несколько источников неопределенности (например, воспроизводимость). Каждый основной источник неопределенности не должен быть приписан более чем одной метрологической характеристике. Если основные источники неопределенности не охвачены доступными метрологическими характеристиками, их неопределенность должна быть количественно оценена отдельно.

f) Преобразуют все компоненты неопределенности (метрологической характеристики) в стандартные неопределенности входных и влияющих величин. Для вычисления соответствующей стандартной неопределенности результата измерения вводят весовой коэффициент w_i, полученный на основе аналитической функции или коэффициента чувствительности b_j и разности Δx_j между значениями влияющей величины x_j во время измерения и соответствующей калибровки.

g) Рассчитывают суммарную стандартную неопределенность и расширенную неопределенность с учетом корреляции.

h) Оценивают пригодность МВИ путем сравнения расширенной неопределенности с заданным значением.

i) Проверяют расширенную неопределенность при испытаниях в условиях применения.

j) Признают или не признают пригодность МВИ для использования.

Блок-схема для оценки пригодности МВИ для использования, относящаяся к режиму работы в стационарных условиях, приведена на рисунке 1.

Динамические характеристики могут вносить вклад в неопределенность измерения. Требования к характеристикам, относящиеся к динамическим условиям работы, исключают из критерия неопределенности. Цель настоящего стандарта — продемонстрировать, что влияние динамической характеристики на неопределенность измерения является незначительным.

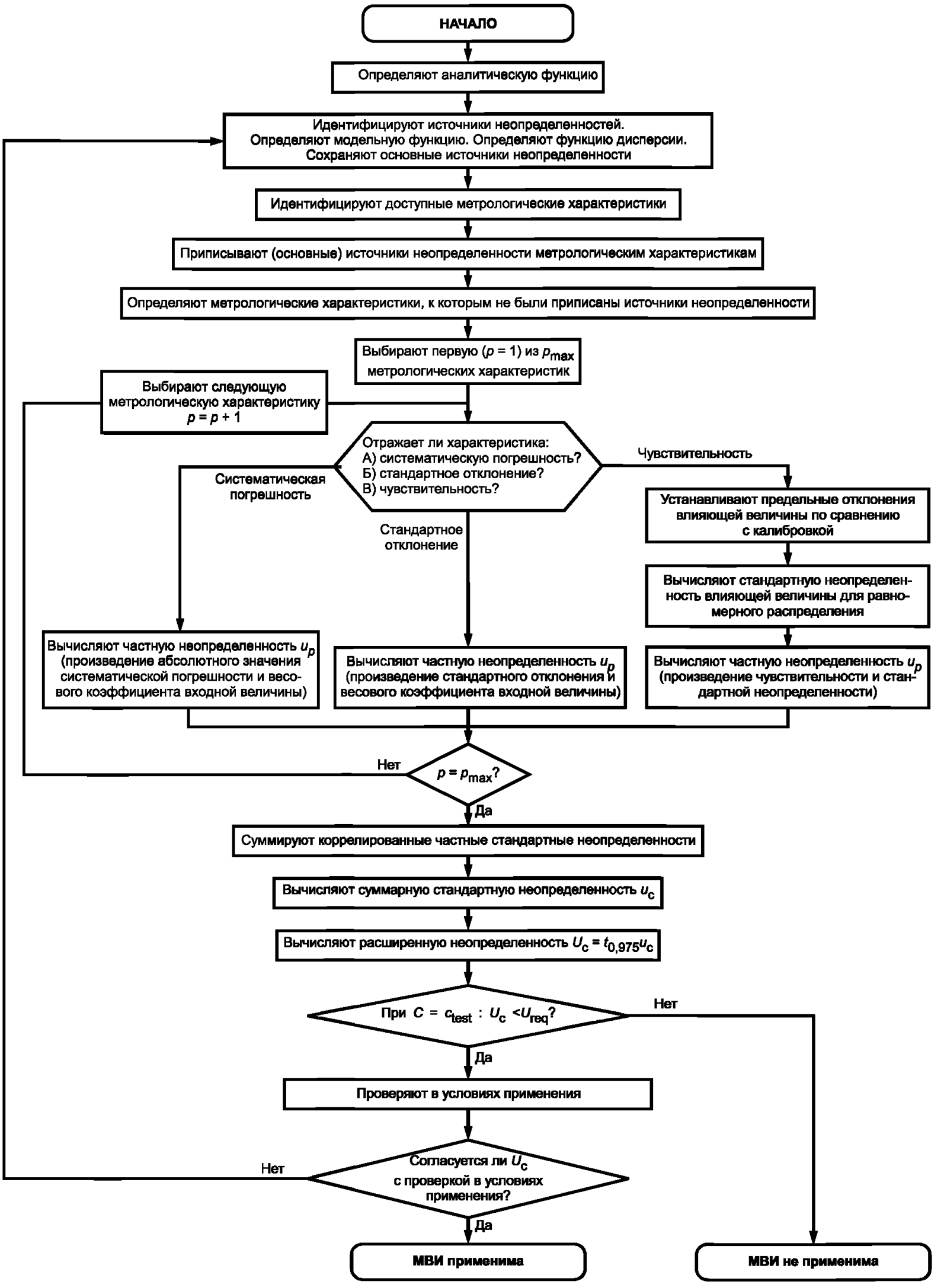

Рисунок 1 — Блок-схема для оценки пригодности МВИ для использования

6 Требования

6.1 Методы и материалы

Убеждаются в том, что измеряемая величина определена однозначно.

Описывают, какие этапы МВИ (такие как отбор проб, анализ, заключительная обработка, калибровка) и какие материалы (такие как образцы сравнения) включены в процедуру оценки неопределенности измерения.

Если выходной сигнал непрерывный, а дополнительное оборудование для получения усредненных по времени значений не включено в оценку, это будет вносить незначительный вклад в неопределенность измерения.

6.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики измерительной системы должны быть доступны.

6.3 Требуемое качество измерения

При применении настоящего стандарта необходимо иметь следующую информацию:

- требуемую расширенную неопределенность U_{req}, представленную в виде доверительного интервала с доверительной вероятностью 95 %;
- значение c_{test}, при котором оценивают U_{req};
- время усреднения, для которого оценивают неопределенность U_{req}.

Если требуемое качество измерения задают как стандартную неопределенность, расширенную неопределенность получают путем умножения стандартной неопределенности на коэффициент охвата ($k = 2$).

7 Требуемые характеристики, относящиеся к динамическим условиям

7.1 Общие положения

Динамические характеристики рассматривают отдельно от характеристик, относящихся к стационарным условиям. Должно быть продемонстрировано, что влияние динамической характеристики на неопределенность измерения является незначительным.

7.2 Время отклика

Поскольку время отклика является конечным, на результат измерения будут оказывать влияние: предыдущие пробы воздуха, а также процесс отбора проб (например, местонахождение, смешивание, обратимая адсорбция) или процесс измерения (например, электрическая постоянная времени, положение в детекторной ячейке). Действительное влияние зависит от характера изменения измеряемой величины со временем (частоты и амплитуды).

Устанавливают следующие требования:

- время отклика должно составлять менее 25 % времени усреднения, так как в этом случае влияние незначительно;
- при сильно динамических условиях, когда флуктуации измеряемой величины, превышающие значение c_{test}, происходят в пределах 5 % времени усреднения, время отклика должно составлять менее 10 % времени усреднения.

Время отклика применяют для непрерывно работающих измерительных систем. Для измерительных систем, работающих периодически, необходимо принимать во внимание аналогичную характеристику, например время удерживания в системе отбора проб.

Если данное требование не выполняется, режим работы измерительной системы является непригодным.

8 Требуемые характеристики, относящиеся к стационарным условиям

8.1 Аналитическая функция, модельная функция и функция дисперсии

Значение c измеряемой величины получают на основе входных величин y_i, применяя математическое соотношение, называемое аналитической функцией f, по уравнению

$$c = f(y_1, \ldots, y_n). \quad (1)$$

Входные величины могут быть переменными и постоянными. Значения переменных величин получают с помощью (неидеально) откалиброванных систем. До тех пор, пока реальные измерения сходны с калибровкой во всех отношениях, измеряемая величина является функцией только входных величин. Воздействие влияющих величин, например температуры и матрицы пробы, определяют при калибровке.

Обычно реальное измерение неполностью совпадает с калибровкой. Если при измерении могут появляться дополнительные влияющие величины x_j, то значение c измеряемой величины вычисляют, применяя модельную функцию общего вида:

$$c = (t_1, \ldots, y_n)_{\text{cal}} + \sum_{j=1}^{m} b_j \, (x_j - x_{j,\,\text{cal}}). \qquad (2)$$

Размер влияния зависит от чувствительности b_j и несоответствия $(x_j - x_{j,\,\text{cal}})$. Поскольку влияющие величины не являются входными величинами для аналитической функции в ходе эксперимента, не следует вводить поправку на их воздействие.

Функцию дисперсии выводят на основе модельной функции общего вида с применением закона распространения неопределенности в соответствии с «Руководством по выражению неопределенности измерения». Если входные и влияющие величины являются некоррелированными, дисперсию c вычисляют по формуле

$$\text{var}(c) = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial Y_i}\right)^2 \text{var}(y_i) + \sum_j b_j^2 \, \text{var}\,(x_j - x_{j,\,\text{cal}}) + \sum_j \, (x_j - x_{j,\,\text{cal}})^2 \, \text{var}(b_j). \qquad (3)$$

Квадратическая суммарная стандартная неопределенность u_c, полученная по формуле (3), является взвешенной суммой квадратических неопределенностей входных и влияющих величин, которую вычисляют по формуле

$$u_c^2 = \sum_i w_i^2 u^2(y_i) + \sum_j b_j^2 u^2(\Delta x_j). \qquad (4)$$

Если экспериментально полученные значения коэффициентов чувствительности имеют значительную неопределенность, в формулу (4) должен быть включен член $\sum \Delta x_j^2 u^2(b_j)$.

Примечания

1 Неопределенность $u(y_i)$ самой измеренной входной величины возникает из-за «естественных» флуктуаций сигнала («шумов») и калибровки. Источники неопределенности калибровки являются несогласованными из-за того, что неопределенность образцов сравнения и неопределенность градуировочной характеристики обусловлены ограниченным числом точек градуировочного графика.

2 Автоматические измерительные системы напрямую определяют измеряемую величину. В идеале измеряемая величина является единственной входной величиной. Однако если линия отбора проб не охвачена операциями, проводимыми при калибровке, то эффективность передачи этой линией является дополнительной входной величиной. Некоторые лабораторные методики состоят в абсорбции анализируемого вещества жидкостью с последующим анализом раствора в лаборатории. Поскольку калибровка выполняется по растворам, концентрация анализируемого вещества в растворе c' является входной величиной. Другими входными величинами являются объем раствора V_{sol}, эффективность сбора f_{col} и объем воздуха V_{air}. Каждый из весовых коэффициентов w_i напрямую получают как первую производную аналитической функции $c = c' \, V_{\text{sol}}/(V_{\text{air}} \, f_{\text{col}})$.

Экспериментально определенные составляющие в неопределенность измерения также могут быть заданы или вычислены на основе метрологических характеристик. Метрологические характеристики оказывают влияние на неопределенность измерения напрямую или косвенно.

Характеристики систематической погрешности (например, несоответствие и правильность) и характеристики рассеяния (например, повторяемость и воспроизводимость) являются прямыми мерами неопределенности входной или измеряемой величин.

Коэффициенты чувствительности влияющих величин (например, селективность и температурная зависимость) отражают тенденцию влияющей величины воздействовать на неопределенность измерения входной или измеряемой величины. Сам по себе вклад в неопределенность равен произведению коэффициента чувствительности на неопределенность влияющей величины.

Определения метрологических характеристик приведены в ИСО 6879, а соответствующие процедуры испытаний — в ИСО 9169 [4].

8.2 Идентификация источников неопределенности

Не все источники неопределенности нужно включать в расчеты. Любая метрологическая характеристика, стандартная неопределенность которой не превышает 20 % максимальной стандартной неопределенности, может быть исключена из набора.

Идентифицируют все потенциально важные источники неопределенности, относящиеся к калибровке входных величин (переменных). Рассматривают:

- отклонение экспериментально полученной градуировочной характеристики (отклонение от линейности, несоответствие),
- неопределенность градуировочной характеристики, обусловленную ограниченным числом точек градуировочного графика (систематическая погрешность, обусловленная калибровкой),
- неопределенность образцов сравнения или референтного метода,
- дрейф (прибора)/нестабильность.

Идентифицируют все потенциально важные величины, влияющие на входные величины. Рассматривают:

- все компоненты в воздухе, которые могут изменять результат измерения (недостаток селективности),
- все физические величины, которые изменяют результат измерения, такие как температура, давление, излучение, напряжение и частота электросети,
- влияние оператора, химических реагентов.

Идентифицируют все потенциально важные неопределенности явных и неявных постоянных величин:

- эффективность сбора,
- эффективность десорбции,
- эффективность извлечения и передачи в линии отбора проб.

Идентифицируют потенциально важные остаточные источники неопределенности — **шумы**.

8.3 Приписывание источников неопределенности метрологическим характеристикам

Анализируют перечень потенциально важных источников неопределенности, составленный в соответствии с 8.2, и перечень всех доступных метрологических характеристик.

Каждый потенциально важный источник неопределенности приписывают одной характеристике. Избегают приписывания одного источника более чем одной метрологической характеристике.

Примечание — К метрологической характеристике может относиться более одного источника неопределенности. Сходимость включает в себя все неконтролируемые остаточные внутренние источники, но не внешние воздействия. При оценке воспроизводимости учитываются все источники неопределенности сходимости, а также неопределенность градуировочной характеристики и влияния, вызванные действиями операторов, качеством химических реактивов, погодными условиями и дрейфом показаний приборов. Однако воспроизводимость не дает информацию о систематической погрешности, если один или более из указанных источников приводит к ее появлению.

Если потенциально важный источник неопределенности не охвачен ни одной из доступных метрологических характеристик, его вклад в неопределенность измерения должен быть количественно оценен экспериментально или расчетным путем.

Сохраняют все метрологические характеристики, однозначно связанные со всеми потенциально важными источниками неопределенности. Для тех характеристик, которые количественно определяют чувствительность источника неопределенности, перед оценкой их воздействия на результат измерения изучают условия эксплуатации измерительной системы.

8.4 Определение и количественная оценка влияния условий эксплуатации измерительной системы

8.4.1 Общие положения

Для каждой важной влияющей величины определяют максимальные положительное и отрицательное отклонения от ее значения, имевшего место при калибровке, для количественной оценки несоответствия между условиями проведения калибровки и измерений (см. 8.4.2 — 8.4.4).

Примечание — Условия калибровки играют важную роль при установлении размера воздействия влияющих величин на результат измерения. Каждый раз при калибровке по входной величине новая калибровка относится к значениям параметров к окружающим условиям, в которых она проводилась. Любое изменение окружающих условий во время последующих измерений будет являться причиной отклонения до тех пор, пока не будет выполнена новая калибровка (несоответствие).

Если калибровку выполняют через регулярные интервалы времени в ходе измерений, то должно быть определено изменение влияющей величины в период измерений между последовательными калибровками, но не изменение ее за весь период измерения.

8.4.2 Влияющие химические величины

Приписывают $x_{j,\,max}$ максимальное значение x_j химической влияющей величины X_j, которое может быть получено в условиях применения. Если надежная информация об этом значении отсутствует, используют максимальное значение, приведенное в приложении А.

Приписывают минимальное значение $x_{j,\,min}$, которое может наблюдаться. Обычно это значение равно нулю.

Приписывают заданное значение для градуировочного образца $x_{j,\,cal}$.

Если калибровку выполняют путем сравнения результатов измерений с результатами измерений, полученных параллельно референтным методом, для исключения общего систематического воздействия химических влияющих величин в качестве опорного значения для $x_{j,\,cal}$ используют среднее для ожидаемых максимального и минимального значений ($x_{j,\,max}$ и $x_{j,\,min}$ соответственно) j-й влияющей величины. Использование референтного метода может приводить к дополнительному источнику неопределенности. Это может быть сведено к минимуму посредством проведения повторных измерений.

Для наиболее точного воспроизведения матрицы пробы иногда в поток пробы мгновенно вводят известные количества измеряемого компонента. В подобном случае значение влияющей химической величины во время последующих калибровок не будет постоянным. Напрямую оценивают максимальные положительное и отрицательное отклонения химической влияющей величины, которые могут возникнуть между последовательными калибровками из-за динамики процесса.

8.4.3 Влияющие физические величины

Если значение x_j физической влияющей величины X_j (например, температура и давление) остается одним и тем же каждый раз, когда выполняется калибровка, принимают это значение в качестве $x_{j,\,cal}$, а для $x_{j,\,max}$ и $x_{j\,,\,min}$ используют максимальное и минимальное значения влияющей величины в период измерений между калибровками.

Если значение влияющей величины во время калибровки не является подобной оценкой, берут непосредственно максимальное положительное и отрицательное отклонения, которые могут возникать во время измерения до выполнения следующей калибровки, т. е. $x_{j,\,max} - x_{j,\,cal}$ и $x_{j,\,min} - x_{j,\,cal}$ соответственно (при этом следует учитывать знак).

В качестве предельных изменений физических влияющих величин используют значения, представительные для условий применения.

8.5 Количественная оценка воздействия выбранных метрологических характеристик, выраженная через составляющие стандартной неопределенности

8.5.1 Общие положения

Метрологическая характеристика может быть либо задана (в руководстве по эксплуатации/паспорте), либо определена экспериментально (см. ИСО 9169 [4]). Любое из этих значений может быть использовано при определении соответствия требуемому качеству измерения. Используемые в этой процедуре значения должны быть представительными для МВИ.

Для любого значения метрологических характеристик, которые могут вносить вклад в неопределенность измерения, влияние должно оцениваться только на уровне испытания при $C = c_{test}$.

Воздействие метрологической характеристики (например, влияющей величины X_j) может быть количественно оценено через систематическое отклонение $\Delta c\,(x_j)$ и стандартное отклонение $s\,[\Delta c(x_j)]$. В «Руководстве по выражению неопределенности измерения» рекомендуется всегда вносить поправку на систематические отклонения. Обычно при использовании стандартизованного метода измерений поправку вводить не требуется, например, в случае мешающих веществ. В качестве меры стандартной неопределенности применяют квадратный корень из средней квадратической погрешности. Эта мера является эквивалентной соотношению, представленному формулой

$$u[c(x_j)] = \sqrt{\Delta c^2(x_j) + s^2[c(x_j)]}\,. \qquad (5)$$

Неопределенность влияющей величины вычисляют по формуле

$$u(x_j) = \sqrt{\Delta x_j^2 + s^2(x_j)}. \qquad (6)$$

Если верхний и нижний пределы отклонений влияющей величины известны, стандартную неопределенность $u(x_j)$ вычисляют по формуле

$$u(x_j) = \sqrt{\frac{\Delta x_{j,\mathrm{p}}^2 + (\Delta x_{j,\mathrm{p}})(\Delta x_{j,\mathrm{n}}) + \Delta x_{j,\mathrm{n}}^2}{3}} \quad (7)$$

Здесь принимается, что распределение вероятностей величины, например температуры, является постоянным (прямоугольным), при этом следует учитывать знак $\Delta x_{j,\,\mathrm{p}}$ и $\Delta x_{j,\,\mathrm{n}}$.

Если пределы симметричны относительно нуля, формула (7) может быть преобразована в формулу

$$u(x_j) = \frac{\Delta x_{j,\mathrm{p}}}{\sqrt{3}}. \quad (8)$$

Обычно значение метрологической характеристики является результатом экспериментальных испытаний. Неопределенность, связанная с этим определением, должна рассматриваться как дополнительный вклад в процедуру, кроме вклада оцениваемого как незначительный.

8.5.2 Сходимость и воспроизводимость

При оценке воспроизводимости входной величины могут учитываться несколько источников неопределенности, таких как шум, неопределенность калибровки, нестабильность/дрейф, действия оператора и влияющие величины, связанные с окружающей средой.

При оценке воспроизводимости проявляются только случайные составляющие влияния источников неопределенности. Систематические составляющие влияния одного и того же источника должны рассматриваться отдельно.

Убеждаются в том, что вклад источника неопределенности в воспроизводимость является представительным для этого же источника в условиях применения, например флуктуации температуры во время эксперимента по оценке воспроизводимости должны быть аналогичны флуктуациям в условиях применения. Если вклад будет малым, этот источник неопределенности рассматривают отдельно.

Стандартную неопределенность воспроизводимости $[u_R[c(y_i)]$ вычисляют при $C = c_{\mathrm{test}}$ на основе стандартного отклонения воспроизводимости $s_R(y_i)$ входной величины y_i по формуле

$$u_R[c(y_i)] = w_i \cdot s_R(y_i). \quad (9)$$

Если в качестве метрологической характеристики выбрана сходимость, все источники неопределенности, которые могут оказывать влияние на воспроизводимость (кроме шумов), должны быть рассмотрены в процедуре оценки отдельно.

Стандартную неопределенность сходимости $u_r(c)$ вычисляют при $C = c_{\mathrm{test}}$ на основе стандартного отклонения сходимости $s_r(y_i)$ входной величины i по формуле

$$u_r[c(y_i)] = w_i \cdot s_r(y_i). \quad (10)$$

Поскольку оценка воспроизводимости включает в себя оценку сходимости, никогда не выбирают обе характеристики.

8.5.3 Несоответствие

Если применяемая градуировочная характеристика, например прямая линия, не соответствует действительной градуировочной характеристике, то существует несоответствие, например нелинейность. Мерой несоответствия при измерении входной величины Y_i при $Y_i = y_{i,\,\mathrm{test}}$, соответствующей условию $C = c_{\mathrm{test}}$, является разность $\Delta y_{i,\,\mathrm{fit}}$ между результатом измерения Y_i, полученным с использованием градуировочной характеристики и $y_{i,\,\mathrm{test}}$.

Соответствующую составляющую стандартной неопределенности $u_{\mathrm{fit}}[c(y_i)]$ результата измерения c вычисляют по формуле

$$u_{\mathrm{fit}}[c(y_i)] = w\Delta y_{i,\mathrm{fit}}. \quad (11)$$

Если несоответствие устанавливают в виде симметричных верхней и нижней границ, применяют формулу, эквивалентную формуле (8).

8.5.4 Неопределенность градуировочной характеристики (или систематическая погрешность, вызванная калибровкой)

Экспериментальную градуировочную функцию получают на основе измерений. Ввиду ограниченного числа измерений (эффект усреднения) применяемая градуировочная функция всегда будет содержать неисключенную неопределенность.

Определяют неопределенность градуировочной характеристики входной величины Y_i при $Y_i = y_{i,\,\mathrm{test}}$, соответствующей условию $C = c_{\mathrm{test}}$, через стандартное отклонение $s(\hat{y}_i)$. Соответствующую составляющую стандартной неопределенности $u[c(\hat{y}_i)]$ результата измерения c вычисляют по формуле

$$u[c(\hat{y}_i)] = w_i \cdot s(\hat{y}_i). \quad (12)$$

8.5.5 Нестабильность/дрейф

В соответствии с ИСО 9169 изменение во времени результата измерения входной величины Y_i при $Y_i = y_{i,\text{test}}$, соответствующей условию $C = c_{\text{test}}$, выражается через нестабильность, состоящую из систематической составляющей, называемой дрейфом $D(y_i)$, и случайной составляющей, задаваемой $s_{\text{inst}}(y_i)$. Соответствующую составляющую стандартной неопределенности результата измерения c вычисляют по формуле

$$u_{\text{inst}}[c(y_i)] = w_i \sqrt{\frac{D^2(y_i) + s^2_{\text{inst}}(y_i)}{3}}. \qquad (13)$$

Примечание — Дрейф определяют как изменение результата измерения по истечении установленного интервала времени. Как показано в ИСО 9169, этот интервал должен быть промежутком времени между последовательными периодическими калибровками. Если это соблюдается, то распределение отклонения всех результатов измерений между последовательными калибровками является равномерным распределением с предельными значениями 0 и D. С помощью формулы (7) соответствующая стандартная неопределенность задается как первый член в формуле (13). Величина $s_{\text{inst}}(y_i)$ рассматривается аналогично.

Если нестабильность (дрейф) задают в виде симметричных верхней и нижней границ для получения стандартной неопределенности, применяют формулу, эквивалентную формуле (8).

8.5.6 Селективность

Селективность l_j показывает изменение результата измерения c, обусловленное изменением значения влияющей величины x_j (см. ИСО 9169). Она эквивалентна коэффициенту чувствительности b_j.

Для каждой j-й из выбранных химических и физических влияющих величин при $C = c_{\text{test}}$ вычисляют максимальные положительное и отрицательное отклонения, обусловленные недостатком селективности: $x_{j,\text{p}} = x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{cal}}$ и $x_{j,\text{n}} = x_{j,\text{min}} - x_{j,\text{cal}}$ соответственно, и учитывают полученный знак. Используют области значений химических влияющих величин, приведенные в приложении А, если не установлены другие.

Вычисляют коэффициенты чувствительности (селективности) b_j для всех влияющих величин X_j при $C = c_{\text{test}}$.

Частную стандартную неопределенность $u[c(x_j)]$ вычисляют по формуле

$$u[c(x_j)] = |b_j| u(x_j), \qquad (14)$$

где $u(x_j)$ вычисляют по формулам (7) или (8).

В том случае, если селективность установлена не через постоянное значение, а через (симметричную) область значений или через меньшее значение, чем максимальное, берут максимальное значение $b_{j,\text{max}}$ и вычисляют составляющую стандартной неопределенности $u[c(x_j)]$ по формуле

$$u[c(x_j)] = \frac{b_{j,\text{max}}}{\sqrt{3}} u(x_j). \qquad (15)$$

Этот подход следует использовать и для физических влияющих величин.

Отклонения, создаваемые различными влияющими величинами (особенно химическими загрязнителями), происходят в то же время и в той же пропорции, то есть стандартные неопределенности, обусловленные этими веществами, коррелированны. Во избежание занижения оценки аддитивных эффектов и завышения оценки эффектов компенсации выполняют следующее:

- вычисляют стандартные неопределенности всех коррелированных влияющих величин;
- суммируют все стандартные неопределенности влияющих величин с положительным влиянием на результат измерения;
- суммируют все стандартные неопределенности влияющих величин с отрицательным влиянием на результат измерения;
- сохраняют наибольшую сумму в качестве представительного значения для всех влияющих величин.

Некоррелированные влияющие величины рассматривают индивидуально.

8.6 Оценка суммарной стандартной неопределенности

Суммарную стандартную неопределенность $u_c(c)$ вычисляют при $C = c_{\text{test}}$ на основе всех составляющих стандартной неопределенности u_p по формуле

$$u_c = \sqrt{\sum_p u_p^2} \ . \qquad (16)$$

8.7 Оценка расширенной неопределенности

Расширенную неопределенность $U_c(c)$, соответствующую доверительной вероятности приблизительно 95 %, вычисляют по формуле

$$U_c = k \cdot u_c \ , \qquad (17)$$

где k, равное 2, применяют, если стандартная неопределенность имеет достаточную достоверность, то есть все основные вклады неопределенности были получены с помощью экспериментального исследования, основанного на не менее чем десяти наблюдений. В противном случае k вычисляют в соответствии с приложением В.

8.8 Оценка соответствия требуемому качеству измерения

Сравнивают вычисленную расширенную неопределенность с требуемым значением. Принимают значения предварительно определенного набора метрологических характеристик, если выполняется неравенство

$$U_c < U_{req}. \qquad (18)$$

Если неравенство не выполняется, пригодность МВИ для использования признают недоказанной. В этом случае проверку в условиях применения не выполняют. После модификации метода он может быть оценен как новый метод.

Пример оценки соответствия требуемому качеству приведен в приложении С.

9 Проверка в условиях применения

Перед тем, как окончательно признать набор метрологических характеристик удовлетворяющим уравнению (1), метод должен быть испытан в условиях применения для проверки соответствия его технических данных и рассчитанной неопределенности измерения результатам, полученным в условиях применения. Схема такого испытания в условиях применения может зависеть от условий эксплуатации, пригодности оборудования для испытаний и опыта применения подобной измерительной техники в этих условиях. Проверка в условиях применения может включать в себя:

- использование одного и того же метода параллельно для проверки воспроизводимости и различий дрейфа;

- сравнение с принятым референтным методом для проверки неопределенности измерения и различных других метрологических характеристик;

- периодические проверки с использованием контрольных проб для проверки воспроизводимости;

- дополнительные измерения влияющих величин (например, температуры) для изучения их влияния.

Примечание — Пример рабочей процедуры проверки инструментальных методов в условиях применения приведен в приложении D.

Оценивают данные, полученные в условиях применения.

Характеристики МВИ принимают, если расширенная неопределенность измерения, полученная при проверке в условиях применения, меньше, чем значение, вычисленное по формуле (17).

Если несоответствие обусловлено выбранной метрологической характеристикой, ее значение подбирают и окончательно вычисляют оценку неопределенности. Если несоответствие не обусловлено выбранной метрологической характеристикой, идентифицируют источник неопределенности, характеризуют его количественно и окончательно вычисляют оценку неопределенности.

Если природа источника неопределенности не установлена, метод может быть принят, если влияние неизвестного источника неопределенности не приводит к превышению требуемой расширенной неопределенности U_{req}.

10 Протокол испытаний

Протокол должен содержать, по крайней мере, следующую информацию:

- полное описание оцениваемой измерительной процедуры. Если проверяют только часть всей измерительной процедуры, это подробно указывают;
- полученный результат испытания и требуемое качество этого результата;
- аналитическую функцию и перечень входных величин;
- модель и функцию дисперсии, а также перечень влияющих величин, включая величины, не учитываемые в соответствии с 8.2;
- перечень установленных источников неопределенности рабочих характеристик;
- значения используемых метрологических характеристик со ссылкой на их происхождение;
- рабочие условия применения, в которых проводится оценка неопределенности;
- определение и оценку расширенной неопределенности;
- проводимую проверку в условиях применения и ее результаты;
- ссылку на настоящий стандарт.

Приложение А
(справочное)

Принятые области значений влияющих химических веществ

Таблица А.1 — Принятые области значений и минимальные значения, применяемые для вычисления влияния химических веществ в окружающем воздухе и в воздухе жилых помещений

Компонент	Единица измерения	Содержание в окружающем воздухе	Содержание в воздухе жилых помещений
H_2O	%	От 30 до 90	От 30 до 90
O_3	мкг/м^3	От 0 до 250	От 0 до 200
CO	мг/м^3	От 0 до 30	От 0 до 50
CO_2	мг/м^3	От 600 до 1 000	600
CH_4	мг/м^3	От 1,2 до 2,0	1,2
C_2H_4	мкг/м^3	От 0 до 200	
C_6H_6	мкг/м^3	От 0 до 30	От 0 до 60
NO	мкг/м^3	От 0 до 100[a)]	
NO_2	мкг/м^3	От 0 до 200	
NH_3	мкг/м^3	От 0 до 20	
H_2S	мкг/м^3	От 0 до 30	
SO_2	мкг/м^3	От 0 до 400	

[a)] На проезжей части от 0 до 1000 мкг/м^3.

Таблица А.2 — Принятые области значений, применяемые для вычисления влияния химических веществ в отходящих газах стационарных источников (процессы горения)

Компонент	Единица измерения	Содержание в отходящем газе
O_2	%	От 3 до 21
H_2O	%	От 1 до 30
CO	мг/м^3	От 0 до 300
CO_2	%	От 0 до 15
CH_4	мг/м^3	От 0 до 50
N_2O	мг/м^3	От 0 до 20
N_2O (горение в псевдоожиженном слое)	мг/м^3	От 0 до 100
NO	мг/м^3	От 0 до 300
NO_2	мг/м^3	От 0 до 30
NH_3	мг/м^3	От 0 до 20
SO_2	мг/м^3	От 0 до 200
SO_2 от электростанций, работающих на угле (без десульфуризации)	мг/м^3	От 0 до 1000
HCl	мг/м^3	От 0 до 50
HCl от электростанций, работающих на угле	мг/м^3	От 0 до 200

Приложение В
(справочное)

Коэффициенты охвата, полученные на основе эффективных степеней свободы

При коэффициенте охвата, соответствующем 95 %-ной доверительной вероятности, учитывают достоверность стандартной неопределенности. Этого можно достичь, если основной вклад в неопределенность получают при экспериментальном исследовании, основанном не менее чем на десяти наблюдениях.

Подходящей мерой достоверности суммарной стандартной неопределенности является ее эффективное число степеней свободы ν_{eff}, оцениваемое по формуле Уэлча-Саттеруэйта

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_p \frac{u_p^4}{\nu_p}}, \qquad (B.1)$$

где u_c — суммарная стандартная неопределенность;

u_p — составляющая стандартной неопределенности; стандартная неопределенность результата измерения, обусловленная метрологической характеристикой p;

ν_p — число степеней свободы вклада частной стандартной неопределенности u_p.

Число степеней свободы частной стандартной неопределенности ν_p, полученное на основе n повторных наблюдений, задают как $\nu_p = n - 1$.

При допущении о равномерном распределении влияющей величины число степеней свободы бесконечно. Здесь допускается, что неопределенность экспериментально определенного коэффициента чувствительности незначительна.

Для 95 %-ного доверительного интервала используют коэффициент охвата, вычисляемый по формуле

$$k = t_{0,975}(\nu_{eff}), \qquad (B.2)$$

где $t_{0,975}(\nu_{eff})$ — 97,5 процентиль t-распределения для ν_{eff} степеней свободы.

Приложение С
(справочное)

Пример оценки соответствия УФ-флуоресцентного метода определения содержания SO_2 требованиям по качеству атмосферного воздуха

Подраздел 6.1 Методы и материалы (описание измеряемой величины и измерительной системы)
Подлежит измерению: массовая концентрация SO_2 в воздухе, выраженная в микрограммах на кубический метр, при нормальных температуре и давлении. Измерительная система: используется метод УФ-флуоресценции. Измерительная процедура приведена в стандартизованной Методике выполнения измерений (МВИ). Все операции производят в строгом соответствии с МВИ. Все этапы процедуры, включая отбор проб, анализ, получасовое усреднение данных и калибровку, являются предметом исследования на неопределенность.

Подраздел 6.2 Метрологические характеристики	
Выбранные метрологические характеристики для УФ-флуоресцентного метода	Полученное значение метрологической характеристики
Время отклика	2,0 мин
Нелинейность при 400 мкг/м^3, менее	0,5 %
Стандартное отклонение воспроизводимости при 400 мкг/м^3 (n = 15)	12 мкг/м^3
Нестабильность при 400 мкг/м^3, менее	8 мкг/м^3 за 14 дней
Зависимость от давления при 400 мкг/м^3	+ 0,7 %/кПа
Зависимость от температуры при 400 мкг/м^3	–0,4 мкг/(м^3 · К)
Селективность: добавление компонента при 400 мкг/м^3 SO_2	Изменение значения массовой концентрации SO_2
30 мг/м^3 CO	–0,8 мкг/м^3 SO_2
30 мкг/м^3 H_2S	+ 1,4 мкг/м^3 SO_2
20 мкг/м^3 NH_3, менее	0,4 мкг/м^3 SO_2
30 мкг/м^3 C_6H_6, менее	0,4 мкг/м^3 SO_2
200 мкг/м^3 C_2H_4, менее	0,4 мкг/м^3 SO_2
100 мкг/м^3 NO, менее	0,4 мкг/м^3 SO_2
200 мкг/м^3 NO_2	+ 4,6 мкг/м^3 SO_2
2,0 мг/м^3 CH_4, менее	1,0 мкг/м^3 SO_2
1000 мг/м^3 CO_2	–2,3 мкг/м^3 SO_2
Влага 90 % (относительная влажность)	–14 мкг/м^3 SO_2
Потери SO_2 в линии отбора проб при 400 мкг/м^3, менее	1,0 %

Подраздел 6.3 Требуемое качество измерения	
Регламентируемый параметр	Требование
Массовая концентрация SO_2 в контрольном образце	400 мкг/м^3
Время усреднения показаний	30 мин
Доверительный интервал 95 % для результатов измерения	15 % (эквивалентен стандартной неопределенности 7,5 %)

Раздел 7 Требуемый режим работы, связанный с динамическими условиями	
Требование, предъявляемое ко времени отклика при средних динамических условиях	25 % от 30 мин составляет 7,5 мин
Измеренное время отклика	2,0 мин
Заключение	Требование выполняется

Подраздел 8.1 Аналитическая функция, модельная функция и функция дисперсии

Вся измерительная система охвачена калибровкой, исключая входную часть линии отбора проб. Калибровку измерительной системы проводят по величине c'. Измерению подлежит массовая концентрация c на входе в линию отбора проб. Число влияющих величин — m.

Аналитическую функцию задают формулой:

$$c = c'.$$

Модельную зависимость задают формулой:

$$c = c' + \sum_{j=1}^{m} b_j (x_j - x_{j,\,\mathrm{cal}}).$$

Функцию дисперсии задают формулой:

$$\mathrm{var}(c) = \mathrm{var}(c') + \sum_{j=1}^{m} b_j^2 \, \mathrm{var}(x_j - x_{j,\,\mathrm{cal}}).$$

Подраздел 8.2 Идентификация источников неопределенности

Источник неопределенности
1 Нелинейность
2 Систематическая погрешность, обусловленная калибровкой
3 Дрейф/нестабильность
4 Мешающие компоненты: CO, H_2S, NO_2, CH_4, CO_2 (содержание NH_3, C_2H_4, C_6H_6 и NO незначительно)
5 Мешающий компонент: влага
6 Температура окружающей среды
7 Атмосферное давление
8 Потери SO_2 во входной части линии отбора проб
9 Неконтролируемые остаточные источники неопределенности
10 Неопределенность калибровочного газа[1)]
[1)] Калибровочный газ (calibration gas) в области газового анализа в Российской Федерации принято называть градуировочным газом или поверочной газовой смесью (ПГС).

Подраздел 8.3 Приписывание источников неопределенности метрологическим характеристикам

Метрологическая характеристика	Источник неопределенности
Нелинейность	Нелинейность
Нестабильность/дрейф	Нестабильность/дрейф калибровки (охвачены воспроизводимостью)
Зависимость от давления	Атмосферное давление (охвачено воспроизводимостью)
Зависимость от температуры	Атмосферная температура
Селективность по отношению к CO, H_2S, NO_2 , CH_4, CO_2, влаге	Мешающие компоненты: CO, H_2S, NO_2 , CH_4, CO_2, влага
Эффективность передачи	Потеря SO_2 во входной части линии отбора проб

Метрологическая характеристика	Источник неопределенности
Воспроизводимость в лабораторных условиях (испытуемый воздух при практически постоянной температуре)	Неконтролируемые остаточные источники: повторяемость результата измерения; систематическая погрешность, обусловленная калибровкой; нестабильность/дрейф калибровки; атмосферное давление
Неопределенность калибровочного газа[a), b)]	Калибровочный газ, неопределенность: ± 3 % (паспортные данные)

[a)] Воспроизводимость в лабораторных условиях и неопределенность калибровочного газа вносят вклад в дисперсию результата калибровки c', вычисляемую по формуле

$$\mathrm{var}(c') = u_R^2 + u_{\mathrm{cal}}^2.$$

[b)] Неопределенность калибровочного газа является «внешней» метрологической характеристикой измерительной процедуры.

Подраздел 8.4 Определение и количественная оценка условий применения МВИ

Измерения выполняют в производственной среде, где в закрытом помещении отклонения температуры от температуры при калибровке составляют не более 15 °С, отклонения давления — не более 5 кПа и где производится техническое обслуживание (калибровка), осуществляемая каждые 14 дней. Калибровочный газ сухой и не содержит каких-либо мешающих веществ, кроме 700 мг/м^3 CO_2. По паспортным данным установлено, что неопределенность массовой концентрации SO_2 в калибровочном газе составляет 3 %. Выходной сигнал преобразуется в усредненные за каждые 30 мин значения. Диапазоны содержания мешающих компонентов взяты из приложения А.

Подраздел 8.5 Количественная оценка влияния выбранных метрологических характеристик через их стандартные неопределенности

Метрологическая характеристика	Формула	Составляющая неопределенности	Значение составляющей неопределенности, мкг/м^3
Нелинейность (несоответствие)	(8)	u_{fit}	$1\dfrac{0{,}005\times400}{\sqrt{3}} = 1{,}2$
Зависимость от окружающей температуры	(8)/(15)	u_{temp}	$\lvert-0{,}4\rvert\dfrac{15}{\sqrt{3}} = 3{,}5$
Селективность по отношению к CO[a)]	(7)/(14)	u_{CO}	$\left\lvert\dfrac{-0{,}8}{30}\right\rvert\sqrt{\dfrac{30^2 + (30\times0) + 0^2}{3}} = 0{,}5$
Селективность по отношению к H_2S[a)]	(7)/(14)	$u_{\mathrm{H_2S}}$	$\left\lvert\dfrac{+1{,}4}{30}\right\rvert\sqrt{\dfrac{30^2 + (30\times0) + 0^2}{3}} = 0{,}8$
Селективность по отношению к NO_2[a)]	(8)/(14)	$u_{\mathrm{NO_2}}$	$\left\lvert\dfrac{+4{,}6}{200}\right\rvert\dfrac{200}{\sqrt{3}} = 2{,}7$
Селективность по отношению к CH_4[a)]	(8)/(15)	$u_{\mathrm{CH_4}}$	$\left\lvert\dfrac{\pm1{,}0}{2{,}0}\right\rvert\dfrac{1}{3}\sqrt{2^2 + (2\times1{,}2) + 1{,}2^2} = 0{,}5$
Селективность по отношению к CO_2[a)]	(7)/(14)	$u_{\mathrm{CO_2}}$	$\left\lvert\dfrac{-2{,}3}{1000}\right\rvert\sqrt{\dfrac{1000^2 + (1000\times600) + 600^2}{3}} = 1{,}9$
Селективность по отношению к влаге[b)]	(7)/(14)	$u_{\mathrm{H_2O}}$	$\left\lvert\dfrac{-14}{90}\right\rvert\sqrt{\dfrac{90^2 + (90\times30) + 30^2}{3}} = 9{,}7$
Передача (потери) в линии отбора проб	(8)/(14)	U_{loss}	$1\dfrac{0{,}01\times400}{\sqrt{3}} = 2{,}3$

Метрологическая характеристика	Формула	Составляющая неопределенности	Значение составляющей неопределенности, мкг/м^3
Стандартное отклонение воспроизводимости	(9)	u_R	1×12
Неопределенность калибровочного газа	(8)/(14)	u_{cal}	$1\frac{0,03 \times 400}{\sqrt{3}} = 6,9$

[a] Суммарная неопределенность с положительным воздействием ($u_{H_2S} + u_{NO_2} + u_{CH_4}$) больше суммарной неопределенности с отрицательным воздействием ($u_{CO} + u_{CO_2} + u_{CH_4}$).

[b] Мешающее влияние влаги рассматривают как некоррелированное с мешающим влиянием загрязнителей (см. 8.5.6).

Подраздел 8.6 Оценка суммарной неопределенности (при 400 мкг/м^3)

Применяют формулу (16):

$$u_c = \sqrt{1,2^2 + 12^2 + 3,5^2 (0,8 + 2,7 + 0,5)^2 + 9,7^2 + 6,9^2 + 2,3^2} = 17,9 \frac{\text{мкг}}{\text{м}^3}.$$

Подраздел 8.7 Оценка расширенной неопределенности (при 400 мкг/м^3)

Применяют формулу (17), преобразовав ее для получения неопределенности в относительных единицах:

$$\frac{U_c}{c_{test}} = \frac{2 \times 17,9}{400} = 0,089 = 8,9\ \%.$$

Подраздел 8.8 Оценка соответствия требуемому качеству измерения (8.8)

Применяют формулу (18), преобразовав ее для получения неопределенности в относительных единицах:

$$\frac{U_c}{c_{test}} < \frac{U_{req}}{c_{test}} = 0,15 = 15\ \%.$$

Требование выполняется.

Раздел 9 Проверка в условиях применения

Окончательное заключение о соответствии делают после проведения проверки в условиях применения.

Приложение D
(справочное)

Примеры программ оценки соответствия установленным требованиям в условиях применения

D.1 Общие положения

Настоящее приложение содержит в качестве примеров процедуры оценки соответствия установленным требованиям в условиях применения, используемые в национальных целях в Соединенном Королевстве и Германии. В приложении обращено внимание на элементы, полезные при наладке программы проверки соответствия в условиях применения для исследования пригодности вычисленной неопределенности измерения.

D.2 Оценка соответствия в условиях применения приборов непрерывного контроля источников выбросов в Соединенном Королевстве

Испытания в условиях применения составляют ключевую часть оценки соответствия характеристик приборов непрерывного контроля источников выбросов установленным требованиям перед их установкой для постоянной работы в Соединенном Королевстве.

Результаты испытаний применяют для конкретного испытуемого прибора и предприятия, на котором проводятся испытания. Международные стандарты, например ИСО 7935 [5], используют при установлении процедур испытаний непрерывно работающие датчики. Если международные стандарты отсутствуют, используют европейские стандарты вместе с другими принятыми стандартами.

Процедура испытания в условиях применения начинается с того, что производитель прибора устанавливает определяемые компоненты, диапазоны измерений и тип предприятия, на котором необходима проверка установки системы. Периодические процедуры для проверки дрейфов нуля и показаний, зависящих от времени, точности прибора, воспроизводимости (для датчиков твердых частиц), а также удобства доступа к прибору и интервала между циклами технического обслуживания согласуются с организацией, проводящей испытания; также согласуются необходимое усреднение данных, время интегрирования и протоколы для передачи данных для сравнения с референтными методами.

Предприятие-изготовитель устанавливает и вводит в эксплуатацию прибор на месте его применения. После ввода в эксплуатацию организация, проводящая испытания, контролирует характеристики прибора в течение по крайней мере трех месяцев в соответствии с набором процедур, основанных на стандартах ИСО/СЕН[1)], которые применяют для определяемых компонентов. Контроль включает сравнение испытуемого прибора со стандартным референтным методом (далее — СРМ) или другим прибором непрерывного контроля источников выбросов, который был предварительно поверен в соответствии с СРМ и который основан на принципе детектирования, отличающемся от принципа детектирования испытуемого прибора. Неопределенность результатов определяется путем сравнения усредненных по времени выходных сигналов испытуемого прибора (по крайней мере 30-минутное усреднение в зависимости от стандарта для определяемого компонента) с соответствующими измерениями стандартным референтным методом Для газоанализаторов вычисляют интегральную характеристику (например, в соответствии с ИСО 7935) обычно по двадцати наборам данных, полученным по крайней мере два раза в течение трехмесячного испытания на месте применения. Для твердых частиц получают девять наборов данных, обычно три раза в месяц во время трехмесячного испытания в условиях применения, и оценивают аналитическую функцию.

Сравнение данных испытуемого прибора и стандартного референтного метода делают непосредственно после проведения измерений. Основной особенностью сравнения является то, что отдельное испытание на наличие систематической погрешности применяют вместе с требованием к интегральной характеристике/аналитической функции, которая должна находиться в установленных пределах.

Производитель устанавливает на испытуемом приборе оборудование для фиксирования выходной информации по нулевым и контрольным показаниям таким способом, чтобы иметь возможность проводить еженедельный контроль зависящего от времени дрейфа. Значения нуля и контрольных показаний заносятся в протокол организацией, проводящей испытания в течение трехмесячного периода испытания. Интервал между циклами технического обслуживания, устанавливаемый для прибора, монтируемого на газоход, представляет собой время, в течение которого дрейф нуля и контрольных показаний остаются в установленных пределах.

Установленный прибор должен за трехмесячный период испытаний достичь коэффициента готовности по крайней мере 95 %. Определение коэффициента готовности, взятое из стандартов ИСО, задается как доля времени от всего доступного времени, в течение которого получают пригодные для использования данные контроля. Этот показатель контролирует организация, проводящая испытание, путем непрерывной регистрации прибором концентрации определяемых компонентов.

[1)] CEN — Comité Européen de Normalisation в переводе ЕКС — Европейская Комиссия по стандартизации.

D.3 Проверка в условиях применения непрерывно работающих приборов контроля окружающего воздуха в Германии

Непрерывно работающие измерительные средства контроля атмосферного воздуха должны успешно пройти испытания на пригодность. Это испытание проводят компетентные и уполномоченные на это учреждения. Испытания на пригодность включают лабораторные и как минимум трехмесячные испытания в условиях применения. Опыт показал, что во время практического испытания часто встречаются трудности, не возникающие в лабораторных условиях.

Испытание в условиях применения проводят как непрерывное испытание в течение трех месяцев. Образцы приборов должны подвергаться воздействию воздуха, отобранного с использованием обычной системы. Объемный расход общего устройства для отбора проб должен превышать приблизительно в десять раз расход при отборе проб в самом приборе.

Каждые 23 или 25 ч на вход испытуемого прибора вместо окружающего воздуха подают испытательные газы с нулевой и известными концентрациями определяемого компонента, погрешности которых известны. Длительность процедуры калибровки составляет 30 мин для каждого уровня концентрации. Если калибровочные газы не могут быть поданы автоматически, должно быть выполнено по крайней мере восемь отдельных калибровок, распределенных как можно более равномерно по периоду непрерывного испытания. Концентрацию калибровочных газов определяют один раз в месяц с использованием референтной методики. Регистрируют временной дрейф нулевой точки и чувствительности.

Коэффициент готовности прибора определяют при непрерывном испытании, продолжающемся по крайней мере три месяца. Для этого правильность функционирования средства измерения должна проверяться в начале каждого обычного рабочего дня (проверка правдоподобия результатов измерений путем записи на диаграммной ленте, проверка сигналов состояния прибора и, если возможно, регистрация этих сигналов). Регистрируют время, длительность и характер отказов. Если отказы происходят регулярно во время периода испытания, но могут быть устранены при техническом обслуживании, интервал между таким обслуживанием должен быть уменьшен по сравнению с установленным производителем.

Если происходит смена места контроля (например, одного поста на другой или во время мобильной работы в автофургоне для мониторинга), должны быть приведены время подготовки к выполнению измерений и время выхода на режим.

Во время таких испытаний данные по измерениям и условиям испытаний регистрируют в соответствующих протоколах. Должны быть приведены статистические формулы, используемые при оценке. Должна быть возможность пересчета результатов, полученных на основе результатов измерений.

Результаты исследований должны быть сведены в таблицу и сравнены с установленными требованиями. Отчет должен содержать информацию о ссылках на любые испытания на безопасность, проводимые от имени производителя. Из отчета об испытании и заявки на сертификацию должно быть ясно, что прибор был испытан для использования в составе передвижных станций.

Приложение Е
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных (региональных) стандартов национальным стандартам Российской Федерации

Таблица Е.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 6879:1995	ГОСТ Р ИСО 6879—2005 Качество воздуха. Характеристики и соответствующие им понятия, относящиеся к методам измерения качества воздуха
ИСО 7935:1992	*
ИСО 9169:1994	ГОСТ Р ИСО 9169—2006 Качество воздуха. Определение характеристик методов измерений
ИСО 11222:2002	ГОСТ Р ИСО 11222—2006 Качество воздуха. Оценка неопределенности измерений характеристик качества воздуха, полученных усреднением по времени
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.	

Библиография

[1] ИСО 11222:2002 Качество воздуха — Оценка неопределенности измерений характеристик качества воздуха, полученных усреднением по времени

[2] GUM:1995 GUM, Guide to the expression of uncertainty in measurement, second edn., BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1993[1)]

[3] VIM:1993 VIM, International vocabulary of basic and general terms in metrology, second edn., BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1993

[4] ИСО 9169:1994 Качество воздуха — Определение рабочих характеристик методов измерений

[5] ИСО 7935:1992 Выбросы стационарных источников — Определение массовой концентрации диоксида серы — Характеристики автоматических методов измерения

[6] Quantifying uncertainty in analytical measurement. Second edn., EURACHEM, 2000[2)]

[1)] Руководство по выражению неопределенности измерения. Под редакцией проф. Слаева В.А. — СПб, Изд-во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999.

[2)] Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-е издание, Руководство ЕИРФХИМ/СИТАК. — ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, С-Петербург, 2002

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040 Т58

Ключевые слова: качество воздуха, применимость метода измерений, неопределенность измерения, динамический режим, стационарный режим

Редактор *Р.Г. Говердовская*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 14.01.2008. Подписано в печать 05.02.2008. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,60. Тираж 373 экз. Зак. 60.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru