



Emisné merania

– odhad neistoty meraní plynných znečisťujúcich látok

Úvod

Tento článok volne nadväzuje na úvodný príspevok, ktorý čitateľovi ozrejmil problematiku emisných meraní, význam stanovovania neistoty týchto meraní a spôsob vyhodnocovania neistoty merania tuhých znečisťujúcich látok (ZL). V tomto článku opíšeme vyhodnocovanie neistoty merania plynných ZL zo stacionárnych zdrojov znečisťovania ovzdušia. Vhodnou aplikáciou možno postup uplatniť na odhad neistoty merania trvalo inštalovaných automatizovaných meracích systémov.

1. Meranie plynných ZL

Podľa použitých meracích zariadení možno metódy merania plynných ZL rozdeliť na:

- prístrojové metódy,
- manuálne metódy.

Prístrojové metódy sú také, pri ktorých sa stanovovaná plynná ZL meria pomocou analyzátoru plynných látok, pričom hodnotu meranej veličiny možno priamo sledovať na displeji analyzátoru. Merací princíp analyzátorov alebo tiež emisných meracích systémov (EMS) je založený na detekcii fyzikálnych vlastností stanovovanej ZL. Meranie sa realizuje sústavou prevodníkov s koncovým výstupom buď na interný alebo externý datalogger, alebo na PC. Nameraná objemová koncentrácia (zvyčajne v ppm) sa prepočíta pomocou prepočítavacích koeficientov na hmotnostnú koncentráciu c_n (zvyčajne v mg/m³) a potom sa môže prepočítať na referenčný obsah kyslíka c_{nr} .

Pri manuálnych metódach sa stanovovanie plynné ZL realizuje zachytením (adsorpciou alebo absorpciou) plynné ZL na sorbente alebo v ňom a následným analytickým stanovením v laboratóriu.

Medzi základné plynné ZL patria: CO, SO₂, NO_x, TOC (organické plyny a pary vyjadrené ako celkový organický uhlík).

2. Vyhodnotenie neistoty merania plynných ZL

Aj napriek tomu, že pri oboch metódach tak, ako v prípade merania tuhých ZL, ide o nepriame merania, z ich charakteru vyplýva aj určitá odlišnosť, ktorá sa odzrkadľuje vo vyhodnocovaní neistoty merania konkrétnej ZL.

Samotný postup vyhodnocovania neistoty vychádza zo základného dokumentu GUM, resp. ENV 13005 [1] a normy EN ISO 14956 [2]. Postup odhadu neistoty je opísaný v niektorých európskych normách, napr. [3], [4].

Pri hodnotení neistoty merania plynných ZL sa postupuje podľa týchto krokov:

- definovanie meranej veličiny,
- stanovenie modelu merania s identifikáciou zdrojov neistoty,
- kvantifikácia príspevkov jednotlivých zdrojov neistoty,
- výpočet rozšírenej neistoty.

2.1 Meranie plynných ZL analyzátorom plynov (EMS)

Definícia meranej veličiny

Meranou veličinou je objemová koncentrácia plynné látky c_{PZ} (v % obj. alebo ppm (10⁻⁴ % obj.)), resp. po prepočte hmotnostná koncentrácia použitím prepočítavacích koeficientov pre príslušnú plynnú zložku (napr. pre CO: 1 ppm CO = 1,25 mg CO/m³).

Model merania a identifikácia zdrojov neistoty

Koncentrácia plynné zložky sa rovná koncentrácii odčítanej z analyzátoru s pripočítaním korekcie súvisiacej s ovplyvňujúcimi veličinami a pracovnými charakteristikami analyzátoru. Teda model merania možno vyjadriť vzťahom:

$$c_{PZ} = c_{od} + Cor_{lin} + Cor_{dr,0} + Cor_{dr,R} + Cor_{op} + Cor_{RM} + Cor_{int} + \sum_{j=1}^p Cor_{pr} \quad (1)$$

kde c_{PZ} je koncentrácia plynné zložky,
 c_{od} – koncentrácia plynné zložky odčítaná z analyzátoru,
 Cor_{lin} – korekcia linearity,
 $Cor_{dr,0}$ – korekcia driftnu v nulovom bode,
 $Cor_{dr,R}$ – korekcia driftnu v rozsahovom bode,
 Cor_{op} – korekcia opakovateľnosti merania,
 Cor_{RM} – korekcia nastavenia referenčným materiálom,
 Cor_{int} – korekcia interferujúcich látok,
 $\sum_{j=1}^p Cor_{pr}$ – korekcia ovplyvňujúcich veličín (vonkajšia teplota, barometrický tlak a i.).

V niektorých prípadoch sa hodnota korekcie rovná nule. Napríklad ovplyvňujúca veličina (okolitá teplota, atmosférický tlak a interferujúce látky) môže rásť alebo klesať počas merania a vo všeobecnosti sa nemonitoruje; preto sa môže za najlepšiu korekciu považovať hodnota rovnajúca sa nule. Jednotlivé vstupné veličiny sa označujú tiež ako pracovné charakteristiky.

Každý jednotlivý emisný systém vrátane odberovej aparatury a príslušenstva pri konkrétnom meraní môže vykazovať aj iné zdroje neistoty, ktoré treba identifikovať. Ak nebudú významné, nemusíme ich vo výpočte ďalej zohľadňovať. Príklady: netesnosť aparatury, straty v odberovej trase, vplyv miesta merania, vplyv odberového bodu, vplyv operátora a i.

Medzi ďalšie zdroje neistoty možno zaradiť vplyv miesta merania a umiestnenie odberového bodu v meracom priereze. Vplyv týchto faktorov možno účinne eliminovať správnym postupom vo fáze plánovania a prípravy merania. Ak sa predpokladá nerovnomerný koncentračný profil odberovej roviny, treba zistiť polohu reprezentatívneho odberového bodu. Postup zistenia tohto bodu je opísaný v EN 15259 [5].

Kvantifikácia príspevkov jednotlivých zdrojov neistoty

Cieľom identifikácie každého zdroja neistoty je, aby sa jeho príspevok zahrnul do výpočtu odhadu celkovej neistoty, pritom sa použijú všetky relevantné informácie týkajúce sa pracovných charakteristík analyzátoru, údaje o rozptyle opakovaných meraní, údaje výrobcu, údaje z kalibrácie, údaje z noriem, výsledky medzilaboratórnych skúšok a pod.

Podľa pravidiel zlučovania neistôt je kombinovaná štandardná neistota $u(c_{PZ})$ merania plynné zložky daná vzťahom:

$$u^2(c_{PZ}) = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial c_{PZ}}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \right] \quad (2)$$

kde $u(c_{PZ})$ je kombinovaná štandardná neistota merania plynné zložky (x_i , $i = 1$ až N sú vstupné veličiny),

$\frac{\partial c_{PZ}}{\partial x_i}$ – koeficient citlivosti c_i podľa x_i modelovej funkcie,

$u(x_i)$ – štandardná neistota vstupnej veličiny x_i ,



$$\frac{\partial c_{PZ}}{\partial x_i} u(x_i) \quad - \quad \text{čiastková neistota vstupnej veličiny } x_i.$$

Pre zvolený model merania budú koeficienty citlivosti c_i jednotkové. Na výpočet štandardných neistôt vstupných veličín sa použijú hodnoty maximálnych odchýlok príslušných pracovných charakteristík, zistené zvyčajne z experimentálnych skúšok. Pre väčšinu vstupných veličín sa štandardná neistota vypočíta podľa vzťahu:

$$u(x_i) = \frac{\Delta x_i}{\sqrt{3}} \tag{3}$$

kde $u(x_i)$ je štandardná neistota vstupnej veličiny x_i ,
 Δx_i – maximálna odchýlka vstupnej veličiny x_i .

Štandardná neistota ovplyvňujúcich veličín je daná vzťahom:

$$u[c(x_j)] = |b_j| \cdot u(x_j) \tag{4}$$

kde $u[c(x_j)]$ je štandardná neistota ovplyvňujúcej veličiny x_j ,
 b_j – koeficient citlivosti ovplyvňujúcej veličiny x_j ,
 $u(x_j)$ – štandardná neistota ovplyvňujúcej veličiny x_j vypočítaná podľa vzťahu (3).

Koeficient citlivosti b_j vyjadruje mieru zmeny meranej hodnoty c_{PZ} v dôsledku zmeny ovplyvňujúcej veličiny x_j .

Odhad neistoty spojený s umiestnením odberového bodu sa vypočíta zo smerodajnej odchýlky meraní v odberovej rovine:

$$U_{bod} = t_{0,95,n-1} \times S_{bod} \tag{5}$$

kde U_{bod} je rozšírená neistota umiestnenia odberového bodu,
 $t_{0,95,n-1}$ – studentov koeficient pre 95 % spoľahlivosť a $n - 1$ stupne volnosti,
 S_{bod} – smerodajná odchýlka umiestnenia odberového bodu.

Smerodajná odchýlka S_{bod} sa vypočíta podľa vzťahu:

$$S_{bod} = \sqrt{S_{obd}^2 - S_{ref}^2} \tag{6}$$

kde S_{obd} je smerodajná odchýlka meraní v odberových bodoch v odberovej rovine,
 S_{ref} – smerodajná odchýlka meraní v referenčnom (pevnom) bode.

Smerodajná odchýlka vyjadruje štandardnú neistotu umiestnenia odberového bodu $S_{bod} = u_{bod}$.

Kombinovaná štandardná neistota pre zvolený model merania (1) sa vypočíta zlúčením všetkých čiastkových štandardných neistôt vstupných a ovplyvňujúcich veličín podľa vzťahu (2).

Rozšírená neistota

Rozšírená neistota merania hmotnostnej koncentrácie plyných ZL analyzátorom sa vypočíta podľa vzťahu:

$$U = k \times u(c_{PZ}) \tag{7}$$

2.2 Neistota hmotnostnej koncentrácie plyných ZL korigovanej na referenčný obsah kyslíka a neistota hmotnostného toku ZL

Postup pri výpočte neistoty merania hmotnostnej koncentrácie plyných ZL po korekciu na referenčný obsah kyslíka a stanovovanie hmotnostného toku ZL je podrobne opísaný v predchádzajúcom príspevku.

2.3 Meranie plyných ZL manuálnymi metódami

Stanovovanie hmotnostnej koncentrácie plyných organických a anorganických ZL manuálnou metódou sa skladá z odberu vzorky plynu (tuhý sorbent, absorpčný roztok) a analytického stanovovania zachytenej ZL.

Definícia meranej veličiny

Meranou veličinou je hmotnostná koncentrácia plynnej látky c_{ZL} (v mg ZL/m³).

Model merania a identifikácia zdrojov neistoty

Hmotnostná koncentrácia plynnej látky c_{ZL} sa vypočíta podľa vzťahu:

$$c_{ZL} = \frac{m}{V_{vz(std)}} = \frac{m}{V_{vz}} \times \frac{101325 \cdot (t_{ply} + 273,15)}{p_{abs} \cdot 273,15} \tag{8}$$

kde c_{ZL} je hmotnostná koncentrácia ZL (suchý plyn, štandardné podmienky) mg/m³,
 m – hmotnosť ZL zachytená v/na sorbente (mg),
 $V_{vz(std)}$ – objem odsatej vzorky suchého plynu pri štandardných podmienkach (m³),
 V_{vz} – objem odsatej vzorky suchého plynu (m³),
 p_{abs} – absolútny tlak (Pa), $p_{abs} = p_{atm} + p_{rel}$,
 t_{ply} – teplota vzorky plynu v plynomere (°C).

Z hľadiska vplyvu na neistotu merania sa ohodnotí najmä:

- miesto merania,
- teplota odpadového plynu,
- prítomnosť aerosólu kvapalín,
- prítomnosť interferujúcich látok,
- očakávaná koncentrácia ZL a jej časové zmeny v závislosti od charakteru technológie,
- objem, čas a rýchlosť odberu vzorky,
- skladovanie a preprava vzoriek,
- čas do vykonania analýzy.

Kvantifikácia príspevkov jednotlivých zdrojov neistoty

Podobne ako pri meraní plyných ZL prístrojovou metódou, aj pri manuálnych metódach sa kombinovaná štandardná neistota určí podľa vzťahu (2).

Ak predpokladáme, že vstupné veličiny sú nekorelované, je kombinovaná štandardná neistota pre zvolený model merania daná vzťahom:

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{\partial c_{ZL}}{\partial m}\right)^2 u_m^2 + \left(\frac{\partial c_{ZL}}{\partial V_{vz}}\right)^2 u_{V_{vz}}^2 + \left(\frac{\partial c_{ZL}}{\partial p_{abs}}\right)^2 u_{p_{abs}}^2 + \left(\frac{\partial c_{ZL}}{\partial t_{ply}}\right)^2 u_{t_{ply}}^2} \tag{9}$$

kde u_c je kombinovaná štandardná neistota,
 u_m – štandardná neistota stanovovania hmotnosti ZL,
 $u_{V_{vz}}$ – štandardná neistota merania objemu vzorky,
 $u_{p_{abs}}$ – štandardná neistota merania absolútneho tlaku,
 $u_{t_{ply}}$ – štandardná neistota merania teploty plynu v plynomere,

parciálne derivácie vyjadrujú príspevky vstupných veličín.

Príspevok stanovovania hmotnosti zachytenej ZL:

$$\frac{\partial c_{ZL}}{\partial m} = \frac{c_{ZL}}{m} \tag{10}$$

Príspevok merania objemu odobranej vzorky plynu:

$$\frac{\partial c_{ZL}}{\partial V_{vz}} = -\frac{c_{ZL}}{V_{vz}} \tag{11}$$

Príspevok merania absolútneho tlaku:

$$\frac{\partial c_{ZL}}{\partial p_{abs}} = -\frac{c_{ZL}}{p_{abs}} \tag{12}$$

Príspevok merania teploty:

$$\frac{\partial c_{ZL}}{\partial t_{ply}} = -\frac{c_{ZL}}{p_{abs}} \tag{13}$$

Štandardné neistoty jednotlivých vstupných veličín majú charakter kombinovanej neistoty. Tieto neistoty sa vypočítajú aplikáciou zákona šírenia neistôt zlúčením neistôt typu A a typu B. Ak predpokladáme, že neexistuje žiadna závislosť medzi zdrojmi neistôt vyhodnotenými metódou A a metódou B, potom pre kombinovanú štandardnú neistotu vstupných veličín platí:



$$u_C^2 = u_A^2 + u_B^2 \quad (14)$$

kde u_C je kombinovaná štandardná neistota,
 u_A – štandardná neistota typu A,
 u_B – štandardná neistota typu B.

Hodnota štandardnej neistoty analytického stanovovania analytu (ZL) v odobratej vzorke „ u_m “ je uvedená v protokole o analytickom stanovovaní (protokol o skúške).

Kombinovaná štandardná neistota pre zvolený model merania (8) sa vypočíta zlúčením všetkých čiastkových štandardných neistôt vstupných veličín podľa vzťahu (9), kde sa za parciálne derivácie dosadia príspevky jednotlivých vstupných veličín.

Rozšírená neistota

Rozšírená neistota stanovovania hmotnostnej koncentrácie plyných ZL manuálnymi metódami sa vypočíta podľa vzťahu:

$$U = k \times u(c_{PZ}) \quad (15)$$

kde U je rozšírená neistota,
 k – koeficient rozšírenia, zvyčajne $k = 2$,
 $u(c_{PZ})$ – kombinovaná štandardná neistota.

Literatúra

[1] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML. Prvé vydanie 1993, revidované vydanie 1995, ISBN 92-67-10188-9, 1995.

[2] STN EN ISO 14956 – Ochrana ovzdušia. Hodnotenie vhodnosti meracieho postupu porovnaním s požadovanou neistotou merania.

[3] STN EN 15058 – Meranie hmotnostnej koncentrácie oxidu uhoľnatého (CO). Referenčná metóda – nedisperzívna infračervená spektrometria.

[4] STN EN 14789 – Ochrana ovzdušia. Stacionárne zdroje emisií. Meranie objemovej koncentrácie kyslíka (O₂). Referenčná metóda: paramagnetizmus.

[5] STN EN 15259 – Ochrana ovzdušia. Meranie emisií zo stacionárnych zdrojov. Požiadavky na miesta a úseky merania a na cieľ merania, plán merania a správu z merania. 2008.

Ing. Jozef Nigut
Ing. Miloš Varga

31

EKO-TERM SERVIS s. r. o., Košice
Meranie emisií, kalibrácie, funkčné skúšky AMS
 e-mail: nigut@ets-ke.sk
varga@ets-ke.sk