

Wzorcowanie analizatorów wydechu za pomocą wytwarzanych *in situ* wilgotnych wzorców gazowych

Calibration of the breath analyzers using *in situ* produced wet gas standards

Piotr Janko, Robert Kordulasiński, Jolanta Wasilewska, Elżbieta Lenard (Główny Urząd Miar)

Analizatory wydechu, przyrządy do pomiaru stężenia masowego alkoholu (etanolu) w powietrzu wydychanym, są wzorcowane w Polsce za pomocą wilgotnych wzorców gazowych wytwarzanych *in situ* w symulatorze wydechu z wodnych roztworów wzorcowych etanolu. W artykule przedyskutowano wpływ rozwiązań konstrukcyjnych stanowisk pomiarowych do badania analizatorów wydechu na niepewność stężenia wytwarzanego wzorca. Przedstawiono szczegółową analizę potencjalnych źródeł niepewności i przykładowe budżety niepewności, dla wartości stężenia masowego etanolu w wilgotnym wzorcu gazowym oraz dla wyznaczonej wartości błędów wskazań analizatora.

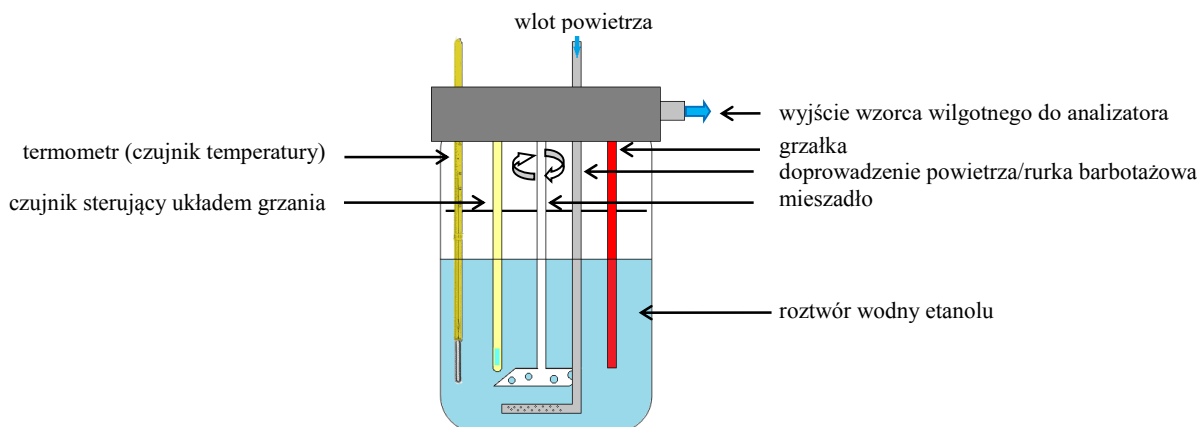
Breath analyzers are instruments for determination of alcohol (ethanol) mass concentration in exhaled air. These instruments are calibrated in Poland by means of wet gas standards produced *in situ* from aqueous standard solutions in breath simulators. The article discusses the influence of design of test benches for testing of breath analyzers on the uncertainty of the concentration of the produced gas standard. A detailed analysis of potential sources of uncertainty and an exemplary uncertainty budgets of mass ethanol concentration in a wet gas standard as well as that of the determined instrument error are presented.

Wprowadzenie

Analizatory wydechu, czyli przyrządy do pomiaru zawartości alkoholu (etanolu) w powietrzu wydychanym przez człowieka, poddawane są okresowemu wzorcowaniu. W Polsce wykonywane jest ono z zastosowaniem wilgotnych wzorców gazowych generowanych *in situ* w symulatorach wydechu z wodnych roztworów wzorcowych etanolu. W poprzedniej pracy [1] przedstawiono pierwszy etap procedury wzorcowania analizatora, metodę wagową sporządzania ciekłych wzorców etanolu, stosowanych następnie do wytwarzania wilgotnych wzorców gazowych *in situ* w symulatorze wydechu, wraz ze

szczegółową analizą źródeł niepewności wyznaczonej zawartości etanolu. Procedura zapewnia spójność pomiarową z państwowymi wzorcami jednostki miary masy i gęstości oraz niewielką niepewność wyznaczonej wartości ułamka masowego etanolu w roztworze wzorcowym. W niniejszej pracy przedstawione zostaną dwa kolejne etapy wzorcowania, które są realizowane jednocześnie:

- wytworzenie *in situ* w symulatorze wydechu wilgotnych wzorców gazowych, wyznaczenie stężenia masowego etanolu we wzorcu c_g wraz z jego niepewnością $u(c_g)$,
- wyznaczenie błędów wskazań analizatora Δc wraz z jego niepewnością $u(\Delta c)$.



Rys. 1. Schemat prostego symulatora wydechu

Tabela 1. Wartości literaturowe stałej Henry'ego etanolu w wodzie

Rok	Pierwszy autor	$k_H \cdot 10^3$	Metoda pomiaru	Publikacja
1950	Harger	0,393	Chemiczna (utl. KMnO_4)	[2]
1979	Dubowski	0,389	Kompilacja danych z lat 1911–1979	[3]
1981	Flores	0,394	BASS (Breath alcohol sampling simulator)	[4]
1983	Jones	0,386	Chromatografia gazowa	[5]
1995	Schoeknecht	0,391	Dynamiczna	[6]
1997	Silverman	0,389	Chemiczna (utl. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	[7]
2002	Montamat	0,394	Dynamiczna	[8]
2005	Gullberg	0,393 (0,390)	Obl. na podst. danych z [2]	[9]
2007	NHTSA	0,393	wg [2]	[10]
2010	Pratzler	0,407	Dynamiczna	[11]
2010	Pratzler	0,400	Dynamiczna	[12]
2001	Staudinger	0,398	Krytyczna kompilacja	[13]
2006	Warneck	0,417 (0,410) (0,399)	Kompilacja	[14]
2013	Brockbank	0,395	Krytyczna kompilacja	[15]
2015	Sander	(0,369–0,496) mediana: 0,400	Krytyczna kompilacja	[16]

Wyposażenie pomiarowe

Najprostsze wyposażenie do wytwarzania wzorca gazowego to tzw. symulator wydechu, którego schemat przedstawiony jest na rys. 1, a przykładowe urządzenie na rys. 2. Nazwa pochodzi od tego, że ma on symulować zjawiska związane z wydechem i wymianą gazową zachodzącą między krwią a powietrzem w płucach człowieka.

W termostatowanym (dla 34 °C) naczyniu barbotażowym następuje nasycenie parą wodną i parami etanolu przepuszczanego strumienia powietrza. Zgodnie z prawem Henry'ego, stężenia etanolu w fazie wodnej c_c i w fazie gazowej c_g w stanie równowagi w danych warunkach pozostają w stałym stosunku:

$$c_g = k_H \cdot c_c \quad (1)$$

gdzie: k_H – stała Henry'ego (współczynnik podziału między fazę gazową i ciekłą).

W tabeli 1 zestawiono niektóre wartości stałej Henry'ego k_H dla 34 °C, na podstawie danych z różnych źródeł literaturowych.

Zależność wiążącą obie wielkości w funkcji temperatury można w uproszczeniu zapisać w postaci:

$$c_g = A \cdot c_c \cdot e^{B \cdot (t)} \quad (2)$$

gdzie: A , B – współczynniki wyznaczone empirycznie, a $\{t\}$ – wartość liczbową temperatury wyrażonej w °C, co w stałej temperaturze sprowadza się do postaci równania (1).

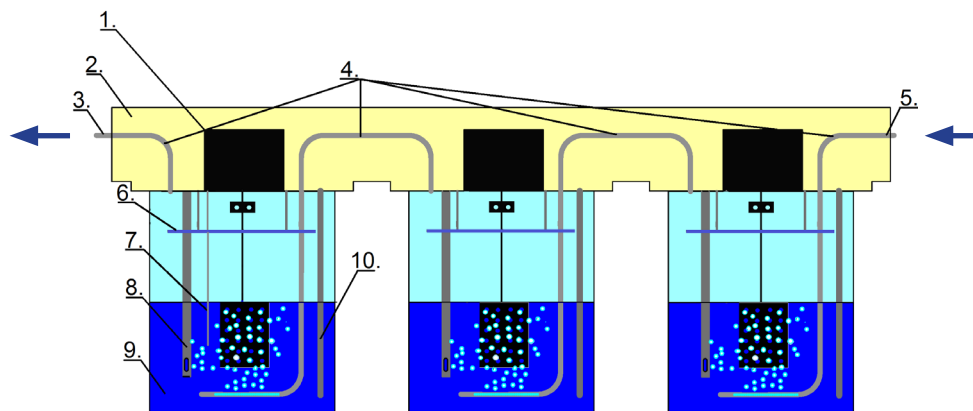


Rys. 2. Przykład komercyjnego analizatora wydechu

Wartości współczynników A i B , podane w różnych publikacjach, różnią się między sobą. Aby wzorcowania wykonywane w różnych laboratoriach były porównywalne, należy przyjąć jednolity sposób postępowania. W Polsce stosuje się równanie Dubowskiego [3], zgodnie z zaleceniem OIML R126:2012 [17]:

$$c_g = 0,04145 \cdot 10^{-3} \cdot c_c \cdot e^{0,06583 \cdot (t)} \quad (3)$$

Współczynniki w równaniu (3) przyjmuje się jako umownie prawdziwe. Nie uwzględnia się ich jako źródeł



- | | |
|---|--|
| 1. Mieszadło szybkoobrotowe | 6. Zabezpieczenie przeciw wydostawaniu się cieczy z układu barbotażowego |
| 2. Komora o kontrolowanej temperaturze 36 °C | 7. Czujnik temperatury układu pomiarowego (ASL F200) |
| 3. Wyjście wzorca etanolowego z generatora | 8. Czujnik temperatury kontrolera |
| 4. Przewody prowadzenia wzorca i do barbotażu | 9. Wzorzec wodny etanolu |
| 5. Wejście gazu nośnego do generatora wzorca wilgotnego | 10. Grzałka o mocy 70 W |

Rys. 3. Schemat kanału (toru) pomiarowego stanowiska GUM

niepewności przy wyznaczaniu niepewności stężenia wzorca gazowego, choć jak wynika z powyższego zestawienia, względna niepewność związana z wyznaczeniem stałej podziału (Henry’ego) może sięgać nawet kilku procent.

Podczas kolejnych pomiarów, gdy przez symulator przepływa powietrze, następuje ubytek z fazy ciekłej etanolu i w mniejszym stopniu także wody. Aby zminimalizować efekt zmiany stężenia etanolu w fazie ciekłej, a co za tym idzie w generowanym wzorcu gazowym, stosuje się układy dwóch lub więcej symulatorów połączonych szeregowo. Rysunek 3 przedstawia schemat układu stosowanego w GUM.

Na rys. 4 przedstawiono teoretyczny przebieg zmian stężenia we wzorcu gazowym w trzech kolejnych naczyniach barbotażowych, będących w stanie równowagi, dla 34 °C.

W naczyniu symulatora, w fazie gazowej, znajduje się etanol w stężeniu wynikającym z równania (3) oraz nasycona para wodna. Stężenie masowe pary wodnej (ρ_v),

dla 34 °C, można obliczyć stosując równanie stanu gazu doskonałego i prawo Raoult’a:

$$\rho_v = \frac{p_w^0 x_w M_w}{RT} \quad (4)$$

gdzie:

- p_w^0 – prężność nasyconej pary wodnej w 34 °C, obliczona z równania Wagnera i Proussa [18], $p_w^0 = 5,3204$ kPa,
- x_w – ułamek molowy wody w roztworze wodnym etanolu (od 0,998 do 1,000),
- M_w – masa molowa wody ($M_w = 18,01528$ g),
- R – uniwersalna stała gazowa ($R = 8,314514598$ J mol⁻¹ K⁻¹),
- T – temperatura bezwzględna ($T = 307,15$ K).

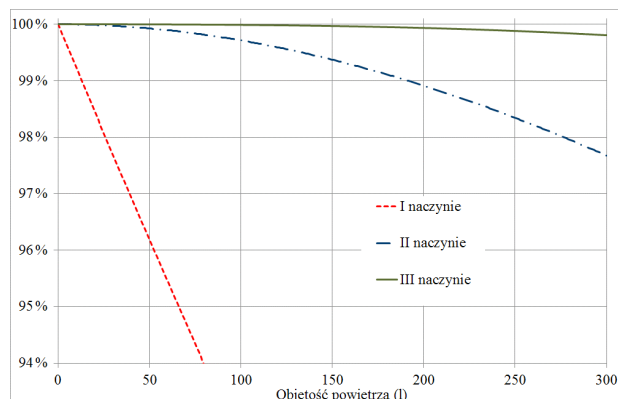
Dla powyższych danych otrzymujemy, na podstawie wzoru (4), wartość $\rho_v = 37$ mg/l. Zastosowanie prawa Raoult’a do obliczenia ciśnienia cząstkowego pary wodnej jest tu uprawnione, mimo że mieszanina wody i alkoholu nie jest mieszaniną doskonałą. Jak widać z wykresu na rys. 5, dla wartości ułamka molowego etanolu bliskiego zera, odchylenie krzywej p_{woda} od linii określającej mieszaninę doskonałą jest zaniedbywalne.

W naczyniu, przez które przepływa powietrze nie zawierające pary wodnej (np. sprężone powietrze z butli), następuje jego nasycenie parą wodną. Ilość ciepła Q , jaka jest konieczna do ogrzania powietrza o objętości V i nasycenia go parą wodną, można obliczyć ze wzoru:

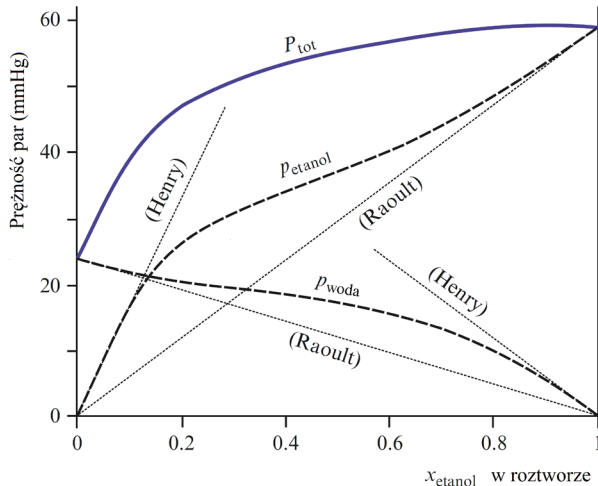
$$Q = C_p \cdot m_p + C_a \cdot m_a \cdot \Delta t \quad (5)$$

podstawiając: $m_p = \rho_v \cdot V \quad (6)$

$$m_a = \rho_a \cdot V \quad (7)$$



Rys. 4. Zmiana stężenia etanolu w trakcie generowania wzorca gazowego



Rys. 5. Zależność prężności par etanolu (p_{etanol}), wody (p_{woda}) i całkowitej (P_{tot}) od ułamka molowego etanolu (x_{etanol}) w roztworze wodnym. Cienką przerywaną linią zaznaczono ciśnienia cząstkowe składników, zgodnie z prawem Raoult'a oraz ciśnienia cząstkowe wg prawa Henry'ego, przy niskich stężeniach obu składników mieszaniny (źródło Fig 7.15 [19]).

$$\text{otrzymujemy: } Q = C_p \cdot \rho_v \cdot V + C_a \cdot \rho_a \cdot \Delta t \cdot V \quad (8)$$

gdzie:

C_p – ciepło parowania wody dla 34 °C ($C_p = 2420$ kJ/kg),

C_a – ciepło właściwe powietrza dla 20 °C ($C_a = 1$ kJ/kg K),

m_p i m_a – masa odparowanej wody i masa powietrza, wyrażone w kg,

ρ_v – stężenie masowe pary wodnej w powietrzu w temperaturze 34 °C i przy wilgotności względnej od 95 % do 100 % ($\rho_v = 0,037$ kg/m³),

ρ_a – gęstość powietrza dla 20 °C ($\rho_a = 1,20$ kg/m³),

Δt – różnica temperatur powietrza na wyjściu i wejściu symulatora ($\Delta t = 14$ K),

V – objętość powietrza która przepłynie przez symulator podczas pomiaru ($V = 0,000267$ m³), w warunkach pomiaru: 20 l/min, czas 8 s.

Dla powyższych danych otrzymujemy $Q = 240$ J. Pobranie takiej ilości ciepła oznaczałoby spadek temperatury roztworu równy:

$$\Delta t_s = \frac{Q}{m_s \cdot C_w} \quad (9)$$

gdzie:

C_w – ciepło właściwe wody dla 34 °C

($C_w = 4,1784$ kJ kg⁻¹ K⁻¹),

m_s – masa roztworu ($m_s = 0,500$ kg).

Dla powyższych danych otrzymujemy: $\Delta t = 0,12$ °C. Oznacza to, że aby ten spadek temperatury nie nastąpił, konieczne jest dostarczenie dodatkowej energii cieplnej. W przypadku grzałki w symulatorze, wymagany jest wzrost jej mocy w czasie pomiaru o 30 W. Z powyższych rozważań widać, że rzeczą trudną jest utrzymanie

stabilności temperatury w pojedynczym naczyniu w trakcie symulowanego wydechu, co jest jeszcze jednym ważnym argumentem za stosowaniem kilku naczyń barbotażowych połączonych szeregowo.

Z równania (2) wynika, że kluczowym czynnikiem mającym wpływ na wynik i jego niepewność jest ścisła kontrola temperatury generowanego wzorca. W naczyniu barbotażowym musi być zapewnione odpowiednie mieszanie roztworu i jak najmniejsza bezwładność czujnika temperatury i grzałki układu sterującego. Ważnym zadaniem symulatora jest zapewnienie równowagi fazy gazowej i ciekłej podczas trwania pomiaru. Aby uzyskać skuteczną wymianę międzyfazową, należy zastosować odpowiednio intensywne mieszanie i barbotaż, maksymalizujące powierzchnię kontaktu obu faz.

Kolejnym zjawiskiem, które powinna uwzględnić konstrukcja stanowiska pomiarowego do generowania wilgotnych wzorców gazowych, jest zminimalizowanie nadciśnienia w symulatorze na skutek oporów przepływu powietrza. Większa wartość strumienia objętości powietrza Q_a skutkuje obniżeniem stężenia etanolu w generowanym wzorcu gazowym. Wynika to z faktu, że ustalenie równowagi ciecz–gaz następuje przy ciśnieniu ($p + \Delta p$), wyższym od atmosferycznego (p), więc gaz wychodzący z symulatora, ulegając rozprężaniu, zwiększa swoją objętość. Wychodząc z równania stanu gazu doskonałego (prawo Boyle'a–Mariotte'a):

$$p \cdot V_1 = (p + \Delta p) \cdot V_s \quad (10)$$

oraz z zależności dla stężeń etanolu w fazie gazowej w symulatorze c_s i gazie wychodzącym z symulatora c_1 :

$$c_s = \frac{m_e}{V_s} \quad (11)$$

$$c_1 = \frac{m_e}{V_1} \quad (12)$$

$$\text{otrzymujemy: } \frac{c_1}{c_s} = \frac{p}{p + \Delta p} \quad (13)$$

czyli zmiana stężenia etanolu Δc_p we wzorcu gazowym wynosi:

$$\Delta c_p = c_1 - c_s = c_s \cdot \frac{-\Delta p}{p + \Delta p} \quad (14)$$

gdzie:

m_e – masa etanolu,

V_s i V_1 – objętość wzorca gazowego w symulatorze i po wyjściu z symulatora.

Zgodnie z prawem Hageny–Poiseuille'a [20], w przypadku przepływu laminarnego natężenie przepływu Q_a jest związane ze spadkiem ciśnienia Δp zależnością:

$$Q_a = \frac{\pi r^4}{8 \eta l} \cdot \Delta p \quad (15)$$

albo
$$\Delta p = \frac{8\eta l}{\pi r^4} \cdot Q_a \quad (16)$$

Stąd, jeżeli $\Delta p \ll p$

$$\Delta c_p \approx \frac{-c_s}{p} \cdot \frac{8\eta l}{\pi r^4} \cdot Q_a \quad (17)$$

gdzie:

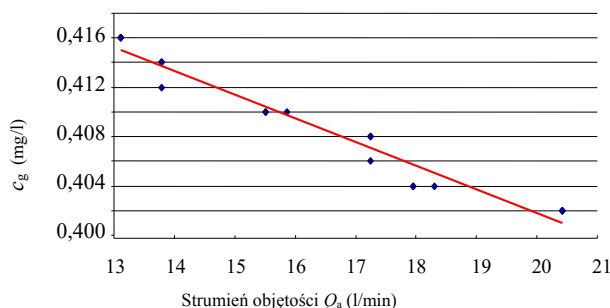
η – lepkość dynamiczna,

l – długość przewodu,

r – promień przekroju przewodu,

$\frac{8\eta l}{\pi r^4}$ – opór przepływu.

Jak wynika z równania (17), opór przepływu maleje, gdy maleje wartość l i rośnie wartość r (dwukrotny wzrost średnicy przewodu powoduje 16-krotne zmniejszenie oporu). Wpływ strumienia objętości Q_a na stężenie etanolu w generowanym wzorcu gazowym w jednym z komercyjnych symulatorów starszego typu przedstawia rys. 6.

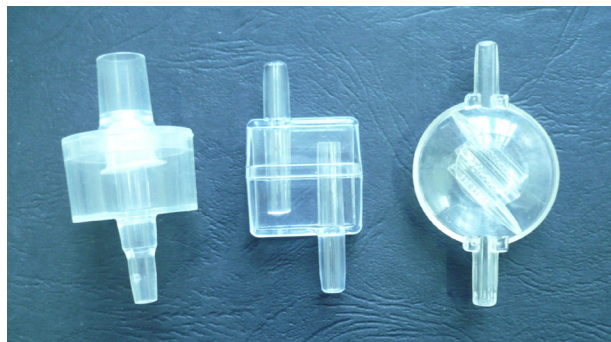


Rys. 6. Przykład zależności c_g od Q_a [21]

Jest to czynnik mogący znacząco wpływać na wynik wzorcowania i należy rozważyć potrzebę stosowania odpowiedniej poprawki i/lub uwzględnienie tego wpływu w budżecie niepewności, o ile konstrukcja symulatora na to wskazuje. W symulatorze wydechu stosowanym w GUM (rys. 3) wpływ ten zminimalizowano poprzez zastosowanie zwiększonej średnicy przewodów prowadzących wzorzec.

Zastosowanie na wyjściu z symulatora łapaczy kropeł, montowanych pomiędzy symulatorem a analizatorem wydechu, w celu zabezpieczenia przed dostawaniem się kropeł roztworu wzorcowego do analizatora wydechu, może powodować dodatkowy opór przepływu. Przykłady łapaczy kropeł przedstawia rys. 7.

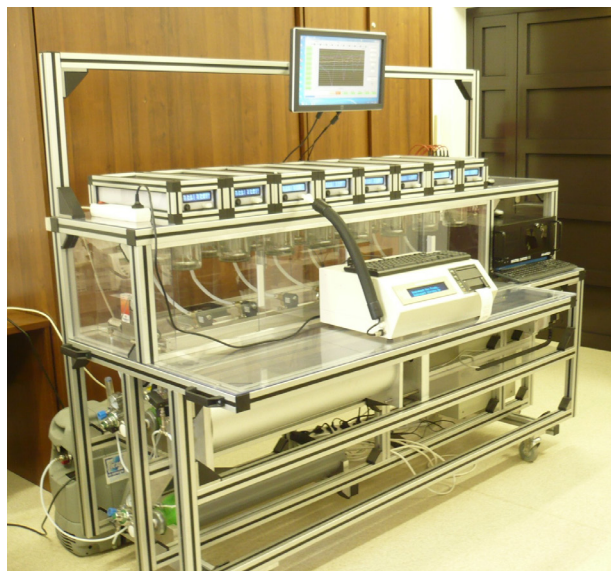
Długi przewód łączący wyjście z symulatora z analizatorem, podobnie jak zastosowanie łapacza kropeł, powodują kolejne niekorzystne zjawisko – skraplanie pary wodnej i obniżanie stężenia etanolu we wzorcu gazowym. Należy stosować tylko ustniki przewidziane do stosowania z danym analizatorem (takie same, jak stosowane do pomiarów przez użytkownika), bez dodatkowego łapacza



Rys. 7. Przykłady łapaczy kropeł

kropeł, czy dodatkowego przewodu na wyjściu z symulatora. Ustnik należy wymieniać na suchy przed każdym pomiarem.

Ośmiokanałowe stanowisko pomiarowe do badania i wzorcowania analizatorów wydechu stosowane w GUM [22] przedstawia rys. 8.



Rys. 8. Stanowisko pomiarowe analizatorów wydechu GUM

Stężenie masowe etanolu we wzorcu ciekłym w temperaturze pomiaru t wynosi:

$$c_c = w \cdot \rho_c \quad (18)$$

Po podstawieniu równania (16) do równania (3) otrzymuje się:

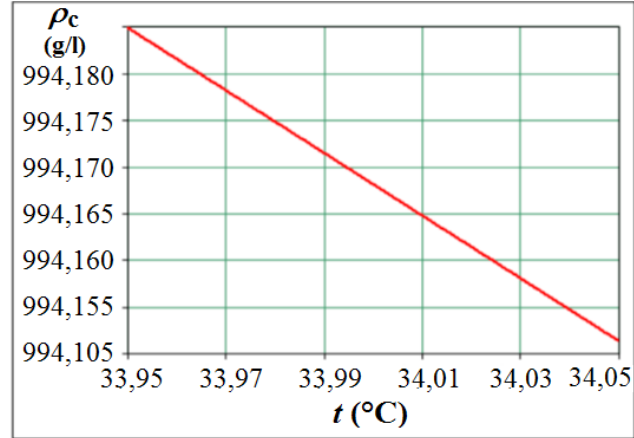
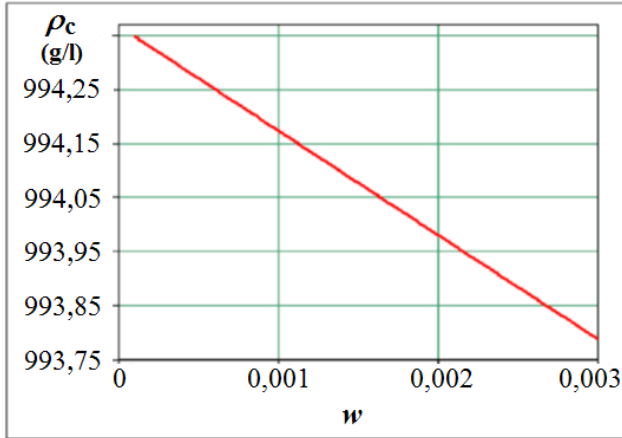
$$c_g = 0,04145 \cdot 10^{-3} \cdot w \cdot \rho_c \cdot e^{0,06583 \cdot t} \quad (19)$$

gdzie:

w – ułamek masowy etanolu w roztworze wodnym,

$\{t\}$ – wartość liczbową temperatury wyrażonej w $^{\circ}\text{C}$,

ρ_c – gęstość roztworu wzorcowego etanolu w temperaturze t , obliczona ze wzoru na podstawie rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r.:



Rys. 9. Zależności gęstości wzorca ciekłego od ułamka masowego i temperatury

$$\rho_c = A_1 + \sum_{k=2}^{12} A_k \cdot w^{(k-1)} + \sum_{k=1}^6 B_k \cdot (t-20)^k + \left(\sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^{11} C_{j,k} \cdot w^k \cdot (t-20)^j \right), \text{ g/l} \quad (20)$$

gdzie: $A_k, B_k, C_{j,k}$ to współczynniki liczbowe [23].

Gęstość jest skorelowana z pozostałymi wielkościami wejściowymi w równaniu (19), ponieważ też jest funkcją w i t . Zależność ρ_c od t (dla $w=0,0010352$) i w (dla $t=34^\circ\text{C}$) przedstawia rys. 9.

Współczynniki korelacji w obu przypadkach (w zakresach przedstawionych na wykresach) są zbliżone do -1 (odpowiednio -0,99999994 i -0,99999898).

Dokument EA-4/02 M:2013 (p. 4.6) [24] i przewodnik wyznaczania niepewności (p. 5.2) [25] wymagają w przypadku skorelowanych wielkości wejściowych, aby uwzględniać również ich kowariancję. W p. 4.7 dokumentu [24] znajduje się też wskazówka, że korelacje można wyeliminować poprzez wybór odpowiedniej funkcji modelu pomiaru. Tak więc możliwe są dwa warianty postępowania, oba prowadzą do uzyskania identycznej wartości standardowej niepewności złożonej $u_c(c_g)$:

1. Uwzględnienie kowariancji, zgodnie z równaniem 16 w rozdz. 5.2.2 Przewodnika [25]:

$$u_c^2(c_g) = \left(\frac{\partial c_g}{\partial \rho_c} \cdot u(\rho_c) \right)^2 + \left(\frac{\partial c_g}{\partial w} \cdot u(w) \right)^2 + \left(\frac{\partial c_g}{\partial t} \cdot u(t) \right)^2 + 2 \left[\frac{\partial c_g}{\partial \rho_c} \cdot \frac{\partial c_g}{\partial w} \cdot u(\rho_c) \cdot u(w) \cdot r(\rho_c, w) + \frac{\partial c_g}{\partial \rho_c} \cdot \frac{\partial c_g}{\partial t} \cdot u(\rho_c) \cdot u(t) \cdot r(\rho_c, t) \right] \quad (21)$$

2. Przekształcenie równania pomiaru w taki sposób, aby zawierało tylko wielkości niezależne.

Po podstawieniu równania (20) do równania (19) otrzymuje się równanie (22) będące funkcją dwóch zmiennych niezależnych:

$$c_g = 0,04145 \cdot w \cdot \left[A_1 + \sum_{k=2}^{12} A_k \cdot w^{(k-1)} + \sum_{k=1}^6 B_k \cdot (t-20)^k + \left(\sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^{11} C_{j,k} \cdot w^k \cdot (t-20)^j \right) \right] \cdot e^{0,00683(t)} \text{ mg/l} \quad (22)$$

Przedstawione dalej obliczenia wykonano w programie Mathcad 2000, wg sposobu 2.

Wyznaczenie niepewności wartości stężenia wilgotnego wzorca gazowego etanolu

Niepewność wyznaczono zgodnie z wymaganiami dokumentu EA-4/02 M:2013 [24]. Równanie (22), po uzupełnieniu o poprawki uwzględniające wpływy przedstawionych wyżej wielkości, stanowi równanie pomiaru:

$$c_g = 0,04145 \cdot w \cdot \left[A_1 + \sum_{k=2}^{12} A_k \cdot w^{(k-1)} + \sum_{k=1}^6 B_k \cdot (t-20)^k + \left(\sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^{11} C_{j,k} \cdot w^k \cdot (t-20)^j \right) \right] \cdot f_c \cdot f_p \cdot e^{0,00683(t)} + \delta \rho_{\text{Tab}} \quad (23)$$

Równanie niepewności stężenia masowego etanolu we wzorcu gazowym:

$$u_c(c_g) = \sqrt{\left(\frac{\partial c_g}{\partial w} \cdot u(w) \right)^2 + \left(\frac{\partial c_g}{\partial t} \cdot u(t) \right)^2 + \left(\frac{\partial c_g}{\partial \delta \rho_{\text{Tab}}} \cdot u(\delta \rho_{\text{Tab}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial c_g}{\partial f_c} \cdot u(f_c) \right)^2 + \left(\frac{\partial c_g}{\partial f_p} \cdot u(f_p) \right)^2} \quad (24)$$

W tabeli 2 zestawiono wielkości wejściowe.

Tabela 2. Wielkości wejściowe

Wielkość wejściowa	Symbol
Ułamek masowy etanolu we wzorcu wodnym	w
Temperatura pomiaru, °C	t
Poprawka uwzględniająca niepewność tablic	$\delta \rho_{\text{Tab}}$
Poprawka uwzględniająca spadek stężenia wzorca ciekłego w czasie pomiarów	f_c
Poprawka uwzględniająca wpływ nadciśnienia w symulatorze na stężenie wzorca ciekłego w czasie pomiarów	f_p

Przykładowy budżet niepewności wyznaczono dla poniższych danych wejściowych:

$$w = 0,00103521, t = 34^\circ\text{C}, \rho_{\text{wz(c)}} = 994,168 \text{ g/l}, \delta \rho_{\text{Tab}} = 0 \text{ g/l}, f_c = 1 \text{ i } f_p = 1.$$



- Składowa niepewności związana z wyznaczeniem ułamka masowego etanolu w roztworze wodnym. Niepewność standardowa wyznaczenia ułamka masowego zgodnie z procedurą opisaną w [1] wynosi $u(w) = 5,77 \cdot 10^{-7}$.

- Składowa niepewności związana z wyznaczeniem temperatury pomiaru.

Równanie pomiaru temperatury:

$$t = \bar{t} + \delta t_r + \delta t_s + \delta t_1 \quad (25)$$

gdzie:

\bar{t} – średnia temperatura w czasie pomiaru,

δt_r – poprawka uwzględniająca niepewność związaną z rozdzielczością termometru,

δt_s – poprawka uwzględniająca błąd wskazań wraz z jego niepewnością (ze świadectwa wzorcowania termometru),

δt_1 – poprawka uwzględniająca niepewność wynikającą ze stabilności temperatury symulatora wydechu i bezwładność reakcji termometru w warunkach dynamicznych podczas przepływu powietrza oraz z możliwym dryfem termometru pomiędzy wzorcowaniami.

Równanie niepewności pomiaru temperatury ma zatem postać:

$$u_c(t) = \sqrt{u(\bar{t})^2 + u(\delta t_s)^2 + u(\delta t_r)^2 + u(\delta t_1)^2} \quad (26)$$

gdzie:

$u(\bar{t})$ – maksymalne dopuszczalne odchylenie standardowe średniej temperatury podczas pomiaru wynikające z przyjętego kryterium akceptacji pomiaru (0,01 °C),

$u(\delta t_r)$ – niepewność związana z rozdzielczością wskazań termometru,

$$u(\delta t_r) = \frac{0,001}{2\sqrt{3}} = 0,00029 \text{ °C}$$

$u(\delta t_s)$ – niepewność wyznaczenia błędów wskazań (ze świadectwa wzorcowania),

$$u(\delta t_s) = \frac{U}{2} = \frac{0,010}{2} = 0,005 \text{ °C}$$

$u(\delta t_1)$ – niepewność związana ze stabilnością temperatury symulatora wydechu i bezwładnością reakcji termometru w warunkach dynamicznych podczas przepływu powietrza oraz z możliwym dryfem termometru pomiędzy wzorcowaniami,

$$u(\delta t_1) = 0,05 \text{ °C}$$

- Składowa niepewności związana ze stosowanymi tablicami alkoholometrycznymi.

Składowa niepewności wyznaczenia gęstości, wynikająca z niepewności równania tablic alkoholometrycznych, została przyjęta na podstawie rozdzielczości, z jaką podawane są dane w tablicach i wynosi:

$$u(\delta \rho_{\text{Tab}}) = \frac{0,01}{2\sqrt{3}} = 0,0029 \text{ g/l}$$

- Składowa niepewności związana ze zmianą stężenia wzorca ciekłego w czasie pomiarów.

Niepewność standardową mnożnika poprawkowego f_c , uwzględniającego zachodzące w czasie pomiarów zmiany stężenia masowego w roztworze ciekłym $u(f_c)$, przyjęto jako 0,0025, na podstawie zależności pokazanej na rys. 4 i maksymalnej ilości użytego wzorca gazowego ≤ 300 l.

- Składowa niepewności związana ze spadkiem stężenia generowanego wzorca gazowego na skutek oporu przepływu w symulatorze.

Niepewność standardową mnożnika poprawkowego f_p , uwzględniającego spadek stężenia wzorca gazowego na skutek oporu przepływu w symulatorze stosowanym w GUM (rys. 3), $u(f_p)$, przyjęto jako, na podstawie równania (14) i wyznaczonego Δp przy strumieniu objętości powietrza (24 ± 6) l/min.

Standardowa niepewność złożona wynosi $u_c(c_g) = 0,0018$ mg/l. Niepewność rozszerzoną oblicza się według wzoru $U = k \cdot u_c$, przy poziomie ufności ok. 95 % (przyjmując współczynnik rozszerzenia $k = 2$):

$$U = 0,0036 \text{ mg/l}$$

Stężenie masowe etanolu we wzorcu gazowym z przykładu powyżej wynosi:

$$c_g = (0,4000 \pm 0,0036) \text{ mg/l}$$

Tabela 3. Budżet niepewności stężenia wzorca gazowego etanolu

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności (mg/l)	Udział % w niepewności złożonej
w	$1,0352 \cdot 10^{-4}$	$5,766 \cdot 10^{-7}$	normalny	386,317 mg/l	0,0002228	1,65 %
t	34	0,0512 °C	normalny	0,026197 mg/(l · °C)	$1,34 \cdot 10^{-3}$	59,83 %
$\delta \rho_{\text{Tab}}$	0	0,0029 g/l	prostokątny	$4,023 \cdot 10^{-4}$ mg/g	$1,1615 \cdot 10^{-6}$	0,00004 %
f_c	1	0,0025	normalny	0,4000 mg/l	0,001	33,21 %
f_p	1	0,001	normalny	0,4000 mg/l	0,0004	5,31 %
c_g	0,4000 mg/l		Niepewność złożona		0,00174	100 %



Wyznaczenie błędu wskazań analizatora za pomocą wzorca gazowego etanolu

Ostatnim etapem przedstawionej procedury wzorcowania analizatora wydechu jest wyznaczenie błędu wskazań na podstawie serii n pomiarów z zastosowaniem wilgotnego wzorca gazowego generowanego na stanowisku pomiarowym, przedstawionym na rys. 7. Równanie pomiaru:

$$\Delta c = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - c_{\text{ref}_i})}{n} + \delta c_r \quad (27)$$

gdzie:

Δc – wyznaczony błąd wskazań analizatora (średnia z różnic $\Delta c_i = x_i - c_{\text{ref}_i}$),

x_i – wyniki kolejnych pomiarów odczytane na analizatorze,

δc_r – poprawka uwzględniająca rozdzielczość wskazań analizatora c_r ,

$c_{\text{ref}_i} = c_g$ – stężenie wzorca odniesienia (gazowego wzorca etanolu) podczas i -tego pomiaru, obliczone z równania (23), dla temperatury t_i ,

n – liczba wykonanych pomiarów (np. $n = 10$).

Równanie niepewności wyznaczonego błędu wskazań:

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\Delta c_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta c_i \right)^2}{n \cdot (n-1)}} + u(\delta c_r)^2 + u_c(c_g)^2 =$$

$$= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta c_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \Delta c_i \right)^2}{n \cdot (n-1)}} + \left(\frac{c_r}{2\sqrt{3}} \right)^2 + u_c(c_g)^2 \quad (28)$$

gdzie:

$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta c_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \Delta c_i \right)^2}{n \cdot (n-1)}}$ – niepewność standardowa średniego błędu wskazań analizatora,

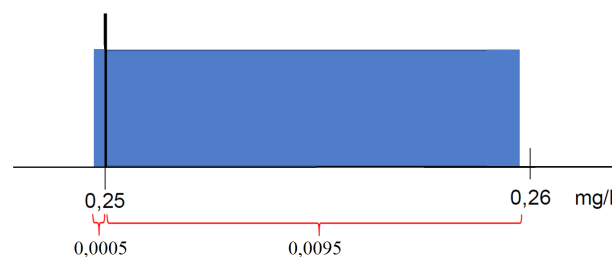
$u_c(c_g)$ – złożona niepewność standardowa stężenia etanolu we wzorcu gazowym, obliczona powyżej wg wzoru (24),

$u(\delta c_r)$ – niepewność standardowa związana z rozdzielczością c_r wskazań analizatora.

Zgodnie z zaleceniem OIML [17], przy pomiarach w ramach prawnej kontroli metrologicznej analizator powinien pracować w tzw. trybie serwisowym (maintenance mode), zwanym też trybem metrologicznym lub kontrolnym, który zapewnia uzyskanie wyniku z rozdzielczością 0,001 mg/l. W obliczeniach niepewności, w niniejszym przykładzie uwzględniono właśnie taką sytuację, przyjmując prostokątny rozkład prawdopodobieństwa (tab. 4), czyli:

$$u(\delta c_r) = \frac{0,001}{2\sqrt{3}} = 0,00029 \text{ mg/l}$$

Wartość wielkości mierzonej podawana przez analizatory wydechu pracujące w trybie roboczym, stosowanym w rutynowych pomiarach, jest zaokrąglana w dół do drugiego miejsca dziesiętnego, tj. np.: dla wartości mierzonej 0,259 mg/l uzyskany wynik wynosi 0,25 mg/l. Jeżeli wzorcowanie analizatora jest wykonywane w trybie roboczym analizatora, obliczenie składowej niepewności wynikającej z rozdzielczości wskazań nieco się komplikuje. Należy przyjąć niesymetryczny rozkład prostokątny prawdopodobieństwa. Jeżeli założymy, że przyrząd mierzy z rozdzielczością 0,001 mg/l, to dla wskazania $x_i = 0,25$ mg/l wartość mierzona leży w przedziale lewostronnie domkniętym: [0,2495, 0,2595] (rys. 10).



Rys. 10. Przedział możliwych wartości odpowiadających wskazaniu przyrządu: 0,25 mg/l

Dla uzyskania poprawniejszej od x_i estymaty X_i można zastosować poprawkę równą: 0,01/2, aby ta nowa estymata leżała w środku przedziału (patrz Uwaga 1 do p. 4.3.8 w [25]). Wówczas składowa $u(\delta c_r)$ wynikająca z zaokrąglenia wskazań wyniesie:

$$u(\delta c_r) = \frac{0,01}{2\sqrt{3}} = 0,0029 \text{ mg/l}$$

Jeżeli jako estymatę wielkości mierzonej przyjmie się nieskorygowane jw. wskazanie przyrządu, to składową niepewności, wynikającą z zaokrąglenia, lepiej jest obliczyć na podstawie szerokości całego przedziału, a nie jego połowy:

$$u(\delta c_r) = \frac{0,01}{\sqrt{3}} = 0,0058 \text{ mg/l}$$

Standardowa niepewność złożona wynosi:

$$u_c(\Delta C) = 0,0020 \text{ mg/l}$$

Niepewność rozszerzoną oblicza się ze wzoru: $U = k \cdot u_c$, przy poziomie ufności ok. 95 %, przyjmując współczynnik rozszerzenia $k = 2$. Niepewność rozszerzona wynosi:

$$U = 0,0040 \text{ mg/l}$$

Wynik pomiaru: błąd wskazania przyrządu wyznaczony, jako wynik pomiarów dla przykładu powyżej (wzorca gazowego o stężeniu 0,400 mg/l), wynosi:

$$\Delta C = (0,000 \pm 0,004) \text{ mg/l}$$

Tabela 4. Budżet niepewności wyznaczenia błędu wskazań analizatora wydechu

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności	Udział % w niepewności złożonej
$\overline{\Delta c}_i$	0	0,001 mg/l	normalny	1	0,001 mg/l	24,42 %
c_g	0,400	0,0017 mg/l	normalny	1	0,0017 mg/l	73,54 %
δc_r	0	0,00029 mg/l	prostokątny	1	0,00029 mg/l	2,04 %
Δc	0,000 mg/l		Niepewność złożona		0,0020 mg/l	100 %

Zapewnienie spójności pomiarowej

Wyniki pomiarów zostały odniesione do państwowych wzorców masy, temperatury i gęstości, co przedstawiono na rys. 10 w postaci schematu spójności pomiarowej, stanowiącego podsumowanie trzech etapów procedury wzorcowania z uwzględnieniem opisanego w [1] etapu sporządzenia wodnych roztworów wzorcowych.

Podsumowanie

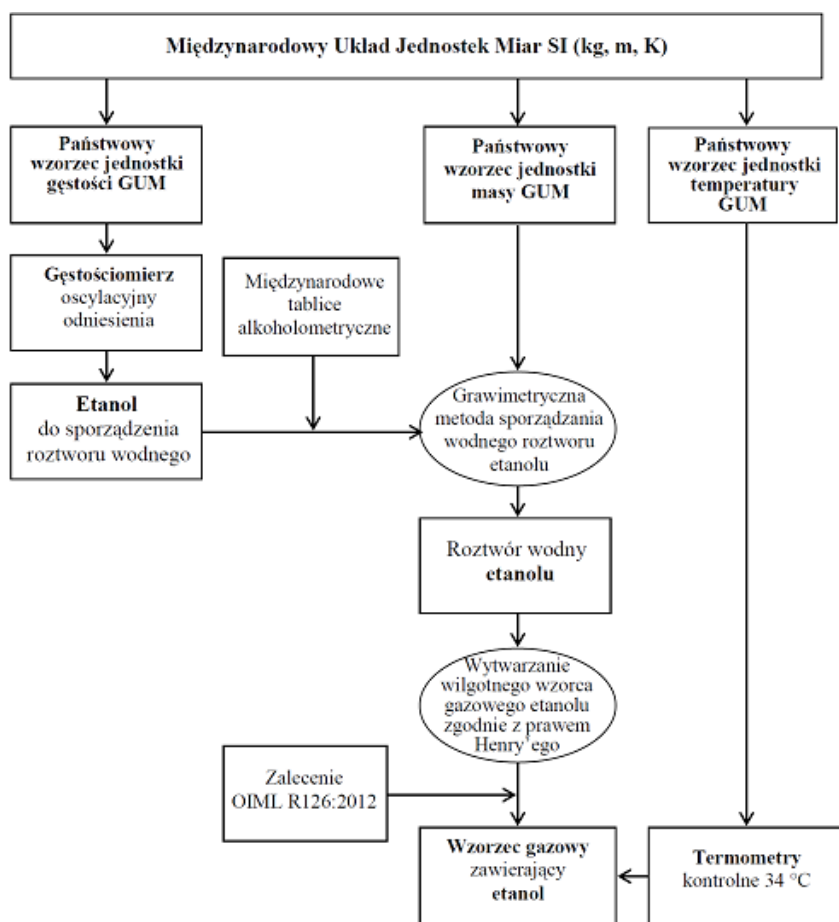
Przedstawiono, stosowaną w Pracowni Analizatorów Wydechu Samodzielnego Laboratorium Masy w Głównym Urzędzie Miar, procedurę wytwarzania wilgotnych

wzorców gazowych *in situ* w symulatorze wydechu. Dokonano szczegółowej analizy źródeł niepewności wyznaczonej wartości stężenia wzorca gazowego oraz wyznaczonego w wyniku wzorcowania błędu wskazań analizatora. Procedura zapewnia spójność pomiarową oraz niewielką niepewność wyznaczonej wartości stężenia wzorca gazowego wytworzonego w symulatorze. Przy wytwarzaniu wzorca gazowego zwrócono szczególną uwagę na czynniki związane z budową stanowiska pomiarowego i sposób ich uwzględnienia w szacowaniu niepewności. Największy udział w całkowitej niepewności ma składowa związana z temperaturą wytwarzania w warunkach dynamicznych wzorca gazowego w opisywanym stanowisku. Wyznaczona niepewność stężenia wzorca generowanego na stanowisku spełnia wymagania określone w międzynarodowym zaleceniu OIML R126:2012, jako 1/3 wartości maksymalnego dopuszczalnego błędu analizatora wydechu.

Biorąc pod uwagę wymagania laboratoriów wzorcujących oraz wymagania zalecenia OIML:R126, uzyskana niepewność pomiaru jest wystarczająca do wykonywania:

- badań najdokładniejszych przyrządów pomiarowych,
- porównań międzylaboratoryjnych [26-28],
- prac badawczo-rozwojowych.

Analiza źródeł niepewności wykazała, że w niektórych przypadkach ich udział w wyznaczonej niepewności jest nieistotny, co daje możliwość wprowadzenia pewnych uproszczeń w procedurze i obliczeniach niepewności. Jednak w przypadku stanowiska pomiarowego o innej konstrukcji, ich udział może być bardziej istotny.



Rys. 11. Schemat spójności pomiarowej wyników wzorcowania analizatora wydechu w GUM



Literatura

- [1] Janko P., Kordulasiński R., Wasilewska J., Lenard E., Wodne roztwory wzorcowe etanolu do wzorcowania analizatorów wydechu sporządzane metodą wagową, *Biuletyn GUM* (2017), nr 3-4, s. 17-27.
- [2] Harger R. N., Raney B. B., Bridwell E. G., Kitchel M. F., The partition ratio of alcohol between air and water, urine and blood; estimation and identification of alcohol in these liquids from analysis of air equilibrated with them, *J. Biol. Chem.* (1950), vol. 183, nr 1, s. 197-213.
- [3] Dubowski K. M., Breath-Alcohol Simulators: Scientific Basis and Actual Performance, *J. Anal. Toxicol.* (1979), vol. 3, nr 5, s. 177-182.
- [4] Flores A., Eliason L. K., and Wu Y. C., Breath alcohol sampling simulator (BASS) for qualification testing of breath alcohol measurement devices. NBS special publication 480-41. US National Bureau of Standards, 1981.
- [5] Jones A. W., The relationship between blood alcohol concentration (BAC) and breath alcohol concentration (BrAC): a review of the evidence, Department for Transport, London, no. 15, 2010.
- [6] Schoknecht G., Barduhn B., Atemalkohol-Messgeräte: Grundlagen der Kalibrierung, *Blutalkohol* (1995), vol. 32, s. 74-82.
- [7] Silverman L. D., Wong K., Miller S., Confirmation of ethanol compressed gas standard concentrations by an NIST-traceable, absolute chemical method and comparison with wet breath alcohol simulators, *J. Anal. Toxicol.* (1997), vol. 21, nr 5, s. 369-372.
- [8] Montamat M., Traceability and evidential breath analyser. Presented at the 16th International Conference on Alcohol, Drugs and Traffic Safety (T2002), Montreal, 2002.
- [9] Gullberg R. G., Determining the Air/Water Partition Coefficient to Employ when Calibrating Forensic Breath Alcohol Test Instruments. *Can. Soc. Forensic Sci. J.* (2005) vol. 38, nr 4, s. 205-212.
- [10] DOT NHTSA, Highway Safety Programs; Model Specifications for Calibrating Units for Breath Alcohol Testers; Conforming Products List of Calibrating Units for Breath Alcohol Testers., *Federal Register* (2007), vol. 72, nr 121.
- [11] Pratzler S., Knopf D., Ulbig P., Scholl S., Preparation of calibration gas mixtures for the measurement of breath alcohol concentration, *J. Breath Res.* (2010), vol. 4, nr 3, s. 036004.
- [12] Pratzler S., Knopf D., Ulbig P., Scholl S., Aufbau eines Generators zur dynamisch-gravimetrischen Herstellung von Atemalkohol-Kalibriergasgemischen, *Chem. Ing. Tech.* (2010), vol. 82, no. 10, s. 1753-1762.
- [13] Staudinger J., Roberts P. V., A critical compilation of Henry's Law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions, *Chemosphere* (2001), vol. 44, s. 561-576.
- [14] Warneck P., A note on the temperature dependence of Henry's Law coefficients for methanol and ethanol. *Atmos. Environ.* (2006), vol. 40, nr 37, s. 7146-7151.
- [15] Brockbank S. A., Aqueous Henry's Law Constants, Infinite Dilution Activity Coefficients, and Water Solubility: Critically Evaluated Database, *Experimental Analysis and Prediction Methods*, 2013.
- [16] Sander R., Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chem. Phys.* (2015), vol. 15, nr 8, s. 4399-4981.
- [17] International Recommendations. Evidential breath analyzers. OIML R126:2012, OIML, 2012.
- [18] Wagner W., Pruss A., International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance. Revised according to the International Temperature Scale of 1990, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1993), vol. 22 no. 3, s. 783-787.
- [19] Keszei E., *Chemical Thermodynamics*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [20] Sutura S. P., Skalak R., The history of Poiseuille's law, *Annu. Rev. Fluid Mech.* (1993) vol. 25, nr 1, s. 1-20.
- [21] Kordulasiński R., Wasilewska J., Lenard E., Opracowanie i weryfikacja metod wzorcowania analizatorów wydechu w celu dostosowywania procedur pomiarowych i obliczeniowych do nowelizowanego zalecenia OIML R126. Etap III. Sprawozdanie, GUM, 2011.
- [22] Kordulasiński R., Wasilewska J., Kolasiński P., Lenard E., Janko P. and Ochman G., Measuring facilities for testing breath analyzers in Poland, *OIML Bulletin* (2016), vol. LVII, nr 3, s. 12-15.
- [23] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody, *Dz. U. z 2006 r. Nr 106, poz. 716*.
- [24] EA-4/02M. Wyznaczanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu, EA, 2013.
- [25] Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections), *JCGM 100:2008, JCGM*, 2008.
- [26] Janko P., Kordulasiński R., Wasilewska J., Lenard E., Zastosowanie unikatowego stanowiska do badania analizatorów wydechu do przeprowadzenia porównań międzylaboratoryjnych w latach 2014-2015, VII Kongres metrologii, Lublin-Nałęczów, 2016.
- [27] Janko P., Kordulasiński R., Wasilewska J., Lenard E., Krajowe porównania międzylaboratoryjne w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu, *Biuletyn GUM* (2016), nr 3-4, s. 14-28.
- [28] Janko P., Kordulasiński R., Wasilewska J., Lenard E., National interlaboratory comparisons in the field of breath alcohol analyzers calibration, performed in Poland 2014-2016. *Accred. Qual. Assur.* (2017), vol 22, nr 6, s. 335-345.