

NEJISTOTA STANOVENÍ TEPLoty VZNÍCENÍ HOŘLAVÝCH PLYNŮ A PAR PARABOLICKOU METODOU PODLE ČSN EN 14522

UNCERTAINTY OF DETERMINATION OF THE AUTO-IGNITION TEMPERATURE OF FLAMMABLE GASES OR VAPOURS BY SO- CALLED PARABOLIC METHOD ACCORDING TO THE ČSN EN 14522

Abstrakt

Příspěvek charakterizuje parabolickou metodu stanovení teplot T vznícení podle ČSN EN 14522. Uvádí postup odhadu parametrů a , b parabolické křivky a nejistoty odhadu výsledné teploty vznícení.

Klíčová slova: teplota vznícení (t_v), ČSN EN14522, odhad parametrů paraboly (a , b), odhady rozptylu a intervalu spolehlivosti t_v

Abstract

This article characterizes a parabolic method for determining the auto-ignition temperature according to the ČSN EN 14522. It presents a procedure of estimate of the a , b parameters of a parabolic curve and the uncertainty of estimate of resultant auto-ignition temperature.

Key words: auto-ignition temperature, ČSN EN 14522, estimate of the a , b parameters of a parabolic curve, estimate of variance and confidence interval

Úvod

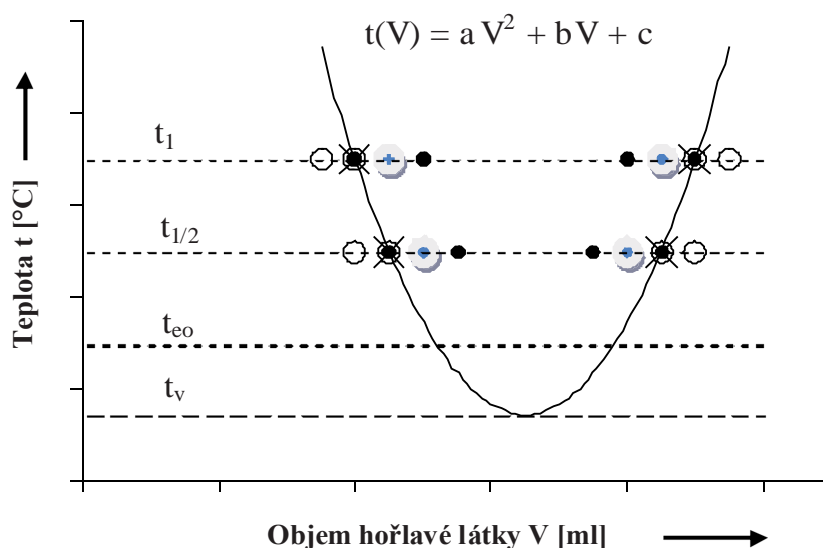
Tento příspěvek navazuje na sérii předchozích příspěvků [1 - 4, 6]. V tomto případě se zabývá odhadem nejistoty stanovení teploty vznícení t_v hořlavých plynů/par podle zkušební normy [5], konkrétně tzv. parabolickou metodou. Normový postup lze charakterizovat takto:

- 1) Zvolíme počáteční teplotu t_i (v elektr. pícce s vloženou 200 ml skleněnou Erlenkou baňkou se zuženým hrdlem) (10 až 20) °C nad odhadovanou teplotu vznícení t_{vo} (např. z tabulek, srovnáním s obdobnými látkami atp), zkušební nádoba je poté zahřívána rychlostí (5 ± 1) °C/min. do doby než se dosáhne vznícení, Teploty se měří termočlánky (TČ) na baňce přes měřicí kartu PC od kterých máme kalibr. listy s nejistotami měřených teplot (TČ a jeho studeného konce),
- 2) zkušební baňku ohřejeme na takto určenou teplotu (teplotu udržuje přesný regulátor el. topení) a vstříkujeme hořlavou látku v krocích po (25 ± 10) µl v případě kapaliny a (10 ± 1) ml v případě plynů až do doby, kdy je nalezena:
 - minimální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které nedošlo ke vznícení (čeká se vždy 5 min),
 - minimální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které došlo ke vznícení,

¹ Ing., Ph.D., MV - GR HZS ČR, Technický ústav PO, Písková 42, 143 01 Praha 4, e-mail: odvorak@mvcv.cz

- maximální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které nedošlo ke vznícení,
 - maximální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které došlo ke vznícení,
- 3) rozdíl mezi odhadovanou teplotou vznícení t_{vo} a teplotou t_1 získanou v kroku 2 dělíme dvěma a zkušební baňku ohřejeme na tuto teplotu $t_{1/2} = (t_{vo} - t_1)/2$ a vstříkujeme hořlavou látku v krocích po (25 ± 10) μl v případě kapalin a (10 ± 1) ml v případě plynů až do doby, kdy je nalezena:
- minimální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které nedošlo ke vznícení,
 - minimální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které došlo ke vznícení,
 - maximální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které nedošlo ke vznícení,
 - maximální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které došlo ke vznícení,
- 4) naměřenými hodnotami teploty vznícení t (plné modré puntíky v grafu) k příslušným velikostem zkušebních dávek hořlavé látky V proložíme parabolickou křivku $t(V) = aV^2 + bV + c$; pro proložení křivky musí být použito nejnižších a nejvyšších množství hořlavé kapaliny při teplotách t_1 a $t_{1/2}$,
- 5) z parabolické křivky vypočteme minimum t_v . Koeficienty a , b , c jsou vybrány tak, aby poskytly co nejvyšší shodu mezi body $t(V)$ podle regresní křivky, viz obrázek 1.
- 6) nejméně dvěma pokusnými měřeními (s teplotou o 2 ± 1 °C nižší ověříme, že vypočtené minimum t_v je nejnižší teplota, při které může nastat vznícení bez ohledu na množství hořlavé látky. Do grafu se vyznačí pokusné verifikující teploty při kterých vznícení nenastane (prázdné puntíky).

Postup je patrný z následujícího obrázku 1.



Obrázek 1: Normový postup stanovení teploty vznícení t parabolickou metodou

Norma konstatuje, že s ohledem na podmínky měření nelze metodu podrobit klasické statistické analýze. Aby byly zohledněny všechny možné nejistoty (kalibrace, měření teploty, měření objemu) norma předepisuje, aby určená minim. teplota vznícení byla snížena o 1,5 % se zaokrouhlením na nejbližší vyšší celý stupeň Celsia.

Odhad parametrů a,b paraboly

Předpoklady

1. Pravděpodobnostní teplotní křivka výbušnosti v závislosti na objemu zk. dávky je přibližně parabolická, když:
 - při koncentracích plynů/par ve vzduchu v baňce v tzv. oblasti výbušnosti, tj. nad DMV = dolní mezí výbušnosti a pod HMV = horní mezí výbušnosti je každý zkušební pokus kladný (výbuch nastane, $P = 1$),
 - při koncentracích pod DMV (snižováním) a nad HMV (zvyšováním koncentrace) pravděpodobnosti výbuchu prudce klesají k nule.
2. Výbuch po iniciaci výbušné směsi nastává uvnitř paraboly definované rovnicí

$$t = aV^2 + bV + c \quad (1)$$

když $a > 0$, t je teplota a V je objem zkušební dávky.

3. Teplota vznícení je minimální hodnota t , y -ová souřadnice vrcholu paraboly (1) podle rovnice (2)

$$t_v = c - b^2 / (4a) \quad (2)$$

4. Jsou k dispozici 4 naměřené hodnoty - dvojice (t_i, V_i) , kterými hodláme proložit parabolu, viz tabulka 1.

Tabulka 1: Naměřené hodnoty (t_i, V_i) a funkce q_n

Vlastní postup

měření i	Naměřené hodnoty (t_i, V_i)	Funkce $q_i(\beta)$
1	(t_1, V_1)	$-\sqrt{(\beta_0^2 + (t_1 - \beta_1)\beta_2)}$
2	$(t_{1/2}, V_2)$	$-\sqrt{(\beta_0^2 + (t_{1/2} - \beta_1)\beta_2)}$
3	$(t_{1/2}, V_3)$	$-\sqrt{(\beta_0^2 + (t_{1/2} - \beta_1)\beta_2)}$
4	(t_1, V_4)	$-\sqrt{(\beta_0^2 + (t_1 - \beta_1)\beta_2)}$

Objem zkušební dávky V lze vypočítat z kvadratické rovnice (1) podle vzorce (3)

$$V = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c-t)}}{2a} \quad (3)$$

Jak je patrné, jsou pro každou teplotu dvě řešení kromě vrcholu paraboly, kde je $t = t_v$.

Parametry paraboly určíme minimalizací následujícího výrazu (4) - součtu čtverců rozdílů naměřených hodnot V_i a velikostí V podle rovnice (3) vždy pro danou teplotu t_i a pro všechny a, b, c parametry [7],

$$\sum_{i=1}^4 \left(V_i + \frac{b}{2a} \mp \sqrt{\frac{b^2}{4a^2} - \frac{c - t_i}{a}} \right)^2 \quad (4)$$

Pro zjednodušení zápisu si definujeme nové parametry $\beta = (\beta_0, \beta_1, \beta_2)$ takto:

$$\beta_0 = \frac{-b}{2a} \quad (5)$$

$$\beta_1 = c \quad (6)$$

$$\beta_2 = 1/a \quad (7)$$

Po dosazení nových parametrů do rovnice (4) a nezbytné úpravě budeme minimalizovat následující výraz (8) pro všechny parametry $\beta_0, \beta_1, \beta_2$

$$\sum_{i=1}^4 (V_i - \beta_0 - q_i(\beta))^2 \quad (8)$$

kde

$q_i(\beta)$ nově zavedená funkce podle tab. č. 1

Minimalizaci výrazu (8) provedeme numerickým řešením následujících třech odvozených rovnic (9) až (11) o třech neznámých odvozením odhadů $\beta = (\beta_0, \beta_1, \beta_2)$, resp. určením $\beta = (\beta_0, \beta_1, \beta_2)$ (soustavu nelze řešit explicitně).

$$\sum_{i=1}^4 (V_i - \beta_0 - q_i(\beta)) \left(1 + \frac{\beta_0}{q_i(\beta)} \right) = 0 \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^4 (V_i - \beta_0 - q_i(\beta)) \left(1 + \frac{\beta_2}{2q_i(\beta)} \right) = 0 \quad (10)$$

$$\sum_{i=1}^4 (V_i - \beta_0 - q_i(\beta)) \left(\frac{t_k - \beta_1}{2q_i(\beta)} \right) = 0 \quad (11)$$

Závěr

Výslednou teplotu vznícení lze vypočítat z rovnice (12)

$$t_v = \beta_1 - \beta_0^2 / \beta_2 \quad \text{nebo z jejich odhadů podle} \quad \hat{t}_v = \hat{\beta}_1 - \hat{\beta}_0^2 / \hat{\beta}_2 \quad (12)$$

Je zřejmé, že nejistota odhadu konstant a, b se promítá i do nejistoty odhadu výsledné teploty vznícení. Rozptyl odhadu s_v^2 lze odhadnout pro t_v podle vztahu (13) a příslušný interval spolehlivosti s 95 % spolehlivostí podle (14).

$$s_v^2 = 4\hat{\beta}_0^2 \sum_{i=1}^4 \left(1 + \frac{\hat{\beta}_0}{q_i(\beta)}\right)^2 + 4\hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^4 \left(1 + \frac{\hat{\beta}_0}{q_i(\beta)}\right) \cdot \frac{\hat{\beta}_2}{2q_i(\beta)} + \sum_{i=1}^4 \left(\frac{\hat{\beta}_2}{2q_i(\hat{\beta})}\right)^2 + u_{c,kal,v}^2 + u_{c,kal,t}^2 \quad (13)$$

$$\hat{t}_v - 1,96 \cdot \sqrt{s_v^2} < t_v < \hat{t}_v + 1,96 \cdot \sqrt{s_v^2} \quad (14)$$

když význam jednotlivých symbolů je zřejmý.

Z časových důvodů nebyl proveden numerický pokus na známých naměřených datech v porovnání s nejistotou podle platné normy a s výpočtem parabolické regrese v Excelu na PC. Výpočet/porovnání budou uvedeny v následném článku.

Použitá literatura

- [1] Dvořák, O.: Alternativní postup při normovém stanovení maximálního výbuchového tlaku hořlavých plynů a par. In *Požární ochrana 2001*. Ostrava: VŠB-TUO, 2001. s. 123-128.
- [2] DVOŘÁK, O.: Statistické vyhodnocení zkušebních metod stanovení KMV plynů a par podle ČSN 650322 a pr. EN1839. In *Požární ochrana 2002*. Ostrava: VŠB-TUO, 2002. s. 100-108.
- [3] Dvořák, O.: Možnosti statistického vyhodnocení výsledků laboratorních stanovení jakostních parametrů technických prostředků PO a hasiv pro potřeby certifikace. In *Požární ochrana 2005*. Ostrava: VŠB-TUO, 2005. s. 115-119.
- [4] Dvořák, O.: Statistické testy významnosti výsledků laboratorních zkoušek. In *Požární ochrana 2009*. Ostrava: VŠB-TUO, 2009. s. 107-115.
- [5] ČSN EN 14522:2006 Stanovení teploty vznícení plynů a par.
- [6] Dvořák, O. a kol: *Výzkumná zpráva o výsledcích řešení dílčího výzkumného úkolu DVÚ č. 5 v r. 2009*. Praha: Technický ústav PO, 2009.
- [7] ANDĚL, J.: *Matematická statistika*. Praha: SNTL.