

ДОДАТОК 2.3.Е (довідковий) Діапазон типових меж виявлення та оцінювання невизначеності кількісних вимірювань рентгенівською дифракцією.

Е.1 Межі виявлення азбесту

Цей додаток визначає процедуру вимірювання та розрахунку масової частки азбесту РПД-методом із застосування поправки на масове поглинання підкладки-стандарту.

Таблиця Е.1 — Типові межі виявлення

Хризотил		
РПД-пік (відбиття)	12,1° (002)	24,3° (004)
Діапазон (мкг/см ²) ^a	Від 2,5 мкг до 5 мкг	Від 5 мкг до 10 мкг
Амфіболовий азбест		
РПД-пік (відбиття)	Ca 10,5° (110) (210 ^b)	Ca 28,4 до 29,0° (310 ^c)
Діапазон (мкг/см ²)	Від 2 мкг до 5 мкг	Від 2,5 мкг до 5 мкг
^a Ефективна площа фільтра становить 2 см ² . ^b Для антофіліту. ^c Залежить від типу азбесту, наприклад (330) для крокидоліту та (610) для антофіліту.		

Е.2 Оцінювання невизначеності

Оцінювання невизначеності на підставі вимірних значень, отриманих у міжлабораторних випробуваннях, що відповідає експериментальному плану типу А7 згідно з ISO 20988:2007.

Е.2.1 Статистичний метод аналізування для оцінювання невизначеності

Інструкції щодо розрахунку невизначеності для цього методу наведено в таблиці Е.2, яка містить посилання на ISO 20988:2007, В.9.

Таблиця Е.2 — Елементи оцінювання невизначеності для міжлабораторного порівняння ідентичних систем

Елемент	Інструкція
Формулювання задачі	
Показник невизначеності	Стандартна невизначеність на рівні $y = 0,1$ мг/10 мг до 2,0 мг/10 мг кількості хризотилу в матриці. Розширена невизначеність 95% на рівні $y = 0,1$ мг/10 мг до 2,0 мг/10 мг кількості хризотилу в матриці
План експерименту	Міжлабораторне порівняння ідентичної вимірювальної системи. Невідомий, але фіксований контрольний зразок хризотилу досліджують $N = 5$ разів у $K = 3$ лабораторіях, кожна з яких використовує одну вимірювальну систему того самого типу
Вхідні дані	Серія спостережень $y(i, j)$, де $j = 1$ до $N = 5$ та $i = 1$ до $K = 3$
Референтні значення	$\bar{y} = \sqrt{\frac{1}{K \times N} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^N y(i, j)^2}$
Додаткова інформація	Референтне значення $\bar{y}$ розглядають як незміщену оцінку істинного значення вимірювання
Репрезентативність	Наведена серія спостережень відображає варіації між лабораторіями, які брали участь у міжлабораторному порівнянні. Кожна лабораторія-учасниця незалежно калібрувала систему РПД перед проведенням випробування

Оброблення даних	
Рівняння моделі	$y(k, j) = \bar{y} + a(i) + e(i, j) \text{ де}$ Залишковий відхил $e(k, j) = y(i, j) - \overline{y(k)}$ Лабораторне зміщення $a(i) = \overline{y(t)} - \bar{y}$ Середні значення лабораторій $\overline{y(t)} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y(i, j)$
Рівняння дисперсії	$\text{var}(y) = u^2(\bar{y}) + u^2(a) + u^2(e)$
Стандартний відхил повторюваності	$u(e) = S_r = \sqrt{\frac{1}{K} \sum_{i=1}^K s^2(k)}$
Стандартний лабораторний відхил	
Елемент	Інструкція
Міжлабораторний відхил	$u(a) = \sqrt{\frac{1}{K} \sum_{i=1}^K (\overline{y(k)} - \bar{y})^2}$
Стандартна невизначеність контрольного значення	$u(\bar{y}) = \sqrt{\frac{1}{K} u^2(a)}$
Результати аналізування невизначеності	
Стандартна невизначеність у	$u(y) = \sqrt{\frac{1}{K-1} \sum_{k=1}^K (\overline{y(t)} - \bar{y})^2 + S_r^2(y)}$
Кількість ступенів свободи	$v \cong K - 1$ оскільки $u(y) \cong u(a)$
Коефіцієнт покриття	$k_{0,95}$ $k=2,0$
Розширена невизначеність у	$U(y) = k_{0,95} \times u(y)$
Сфера застосування	$\min(y) \leq y \leq \max(y)$

Е.2.2 Результати міжлабораторних випробувань з використанням контрольних зразків та оцінювання невизначеності вимірювань

Контрольні зразки підготовлено змішуванням визначених кількостей хризотилу з порошком польового шпату (мікрокліну) як матрицею. Матрицю з мікрокліну, обрану для контрольних зразків, підібрано для моделювання коефіцієнта масового поглинання рентгенівських променів, аналогічного коефіцієнту матриці, що зазвичай залишається після зменшення матриці у реальних об'ємних матеріалах. Під час застосування методу зменшення матриці до будівельних матеріалів деякі компоненти, такі як мінеральна вата, цемент, карбонат кальцію тощо, розчиняються під дією мурашиної метанової кислоти. Основними залишковими матеріалами залишаються кварц, силікатні мінерали та деякі аморфні матеріали. Коефіцієнти масового поглинання рентгенівських променів цих залишкових матеріалів менші, ніж у цементу чи карбонату кальцію, які розчинені, й порівнянні з коефіцієнтами силікатних мінералів. Тому порошок польового шпату (мікрокліну) обрано як відповідна матриця для представлення цих силікатних мінералів.

Аліквоти хризотилу об'ємом 0,1 мг, 0,2 мг, 0,5 мг, 1,0 мг та 2,0 мг відповідно змішані з 10 мг порошку мікрокліну, й ці суміші перенесені на фільтри для проведення вимірювань РПД-методом. Для цих зразків метод зменшення матриці не застосовували для моделювання ситуації, коли метод зменшення матриці неефективний і 100 % зразка залишається, тобто коефіцієнт залишку становить 100 %. Кожний із цих п'яти контрольних зразків вимірювали п'ять разів у трьох лабораторіях. Статистичний метод розрахунку невизначеності та результати міжлабораторних випробувань наведено в таблицях Е.3 та Е.4.

Таблиця Е.3 — Результати вимірювань контрольних зразків методом РПД

Рівень концентрації (j) (мг/10 мг)	Лабораторії (i)		
	1	2	3
0,1	0,11	0,07	0,12
	0,09	0,08	0,10
	0,10	0,08	0,10
	0,11	0,08	0,12
	0,09	0,06	0,11
0,2	0,21	0,17	0,18
	0,18	0,16	0,16
	0,24	0,17	0,17
	0,21	0,16	0,16
	0,26	0,18	0,18
0,5	0,59	0,47	0,45
	0,59	0,47	0,46
	0,54	0,43	0,44
	0,63	0,48	0,46
	0,62	0,45	0,45
1,0	1,11	0,84	0,93
	1,13	0,92	0,98
	1,18	0,96	1,03
	1,14	0,89	0,97
	1,23	0,95	1,05
2,0	2,09	1,73	1,84
	2,26	1,77	1,85
	2,17	1,85	1,95
	2,44	1,96	2,04
	2,23	1,78	1,84

Таблиця Е.4 — Результати оцінювання стандартних невизначеностей під час вимірювання контрольних зразків

Рівень концентрації (i)	Середнє значення (мг/10 мг)	Стандартний відхил повторюваності (мг/10 мг)	Лабораторна варіація (мг/10 мг)	Стандартна невизначеність $u(i)$ (мг/10 мг)	Розширена невизначеність (i) (мг/10 мг)
1	0,09	0,010	0,015	0,020 (20 %)	0,040 (44 %)
2	0,19	0,019	0,024	0,034 (18 %)	0,068 (36 %)
3	0,50	0,024	0,065	0,079 (16 %)	0,158 (31 %)
4	1,02	0,048	0,102	0,128 (13 %)	0,255 (25 %)
5	1,99	0,105	0,181	0,234 (12 %)	0,468 (24 %)

Стандартну невизначеність оцінено в межах від 12 % до 20 % у діапазоні масової частки від 0,1 мг/10 мг (1 %) до 2 мг/10 мг (20 %). Розширена невизначеність 95 % становить від 24 % до 44 % у діапазоні масової частки від 0,1 мг/10 мг (1 %) до 2 мг/10 мг (20 %).