

ДОДАТОК 5.2.G (обов'язковий). Розрахунок результатів.

G.1 Загальні положення

Розрахунок результатів виконують за процедурами, наведеними нижче. Результати можуть бути зручно розраховані за допомогою комп'ютерної програми.

G.2 Перевіряння рівномірності розподілу волокнистих структур на сітках TEM

Для багатьох аналізів, виконаних згідно з цим аналітичним методом, кількість виявлених волокнистих структур настільки мала, що статистичні тести на рівномірність на основі окремих отворів сітки ненадійні. Відповідно, потрібно виконувати перевірку узгодженості між навантаженням волокон на окремих сітках TEM.

Потрібно розрахувати середню кількість первинних структур на квадратний міліметр (щільність структур) та загальну кількість підрахованих первинних структур, використовуючи всі дані з усіх досліджених сіток. Використовуючи таблицю G.1, потрібно розрахувати 95-відсотковий довірчий інтервал для кількості первинних структур на квадратний міліметр. Потрібно розрахувати кількість первинних структур на квадратний міліметр для кожної з сіток TEM, що беруть участь у вимірюванні.

Якщо кількість первинних структур на квадратний міліметр на кожній із сіток TEM, що беруть участь у вимірюванні, міститься в межах 95 % інтервалу для загального середнього значення, підрахунок структур вважають прийнятним. Якщо результат для окремої сітки виходить за межі загального 95-відсоткового довірчого інтервалу, результати з цієї сітки потрібно відхилити, а підрахунок структур виконати на додатковій сітці.

G.3 Розрахунок аналітичної чутливості

Аналітичну чутливість S , у структурах/літр, розраховують за допомогою такої формули:

$$S = \frac{(A_a \cdot V_d)}{(k \cdot A_g \cdot V_f \cdot F_a \cdot V_s)}, \quad (G.1)$$

де A_a — активна площа аналітичного фільтра, мм²;

V_d — об'єм води, мл, використаний для диспергування залишкового попелу;

k — кількість досліджених отворів сітки;

A_g — площа отвору сітки зразка TEM, мм²;

V_f — об'єм відфільтрованої водної дисперсії, мл;

F_a — частка фільтра для відбирання проб, яка прожарена;

V_s — об'єм відібраного повітря, л.

Таблиця G.1 — Верхні та нижні межі пуассонівського 95-відсоткового довірчого інтервалу підрахунку

Кількість структур	Нижня межа	Верхня межа	Кількість структур	Нижня межа	Верхня межа	Кількість структур	Нижня межа	Верхня межа
0	0	3,689 ^a	46	33,678	61,358	92	74,164	112,83
1	0,025	5,572	47	34,534	62,501	93	75,061	113,94
2	0,242	7,225	48	35,392	63,642	94	75,959	115,04
3	0,619	8,767	49	36,251	64,781	95	76,858	116,14
4	1,090	10,242	50	37,112	65,919	96	77,757	117,24
5	1,624	11,669	51	37,973	67,056	97	78,657	118,34
6	2,202	13,060	52	38,837	68,192	98	79,557	119,44
7	2,814	14,423	53	39,701	69,326	99	80,458	120,53
8	3,454	15,764	54	40,567	70,459	100	81,360	121,66
9	4,115	17,085	55	41,433	71,591	110	90,400	132,61
10	4,795	18,391	56	42,301	72,721	120	99,490	143,52
11	5,491	19,683	57	43,171	73,851	130	108,61	154,39
12	6,201	20,962	58	44,041	74,979	140	117,77	165,23
13	6,922	22,231	59	44,912	76,106	150	126,96	176,04
14	7,654	23,490	60	45,785	77,232	160	136,17	186,83
15	8,396	24,741	61	46,658	78,357	170	145,41	197,59
16	9,146	25,983	62	47,533	79,482	180	154,66	208,33
17	9,904	27,219	63	48,409	80,605	190	163,94	219,05
18	10,668	28,448	64	49,286	81,727	200	173,24	229,75
19	11,440	29,671	65	50,164	82,848	210	182,56	240,43
20	12,217	30,889	66	51,042	83,969	220	191,89	251,10
21	13,000	32,101	67	51,922	85,088	230	201,24	261,75
22	13,788	33,309	68	52,803	86,207	240	210,60	272,39
23	14,581	34,512	69	53,685	87,324	250	219,97	283,01
24	15,378	35,711	70	54,567	88,441	260	229,36	293,62
25	16,178	36,905	71	55,451	89,557	270	238,75	304,23
26	16,983	38,097	72	56,335	90,673	280	248,16	314,82
27	17,793	39,284	73	57,220	91,787	290	257,58	325,39

28	18,606	40,468	74	58,106	92,901	300	267,01	335,96
29	19,422	41,649	75	58,993	94,014	310	276,45	346,52
30	20,241	42,827	76	59,880	95,126	320	285,90	357,08
31	21,063	44,002	77	60,768	96,237	330	295,36	367,62
32	21,888	45,175	78	61,657	97,348	340	304,82	378,15
33	22,715	46,345	79	62,547	98,458	350	314,29	388,68
34	23,545	47,512	80	63,437	99,567	360	323,77	399,20
35	24,378	48,677	81	64,328	100,68	370	333,26	409,71
36	25,213	49,840	82	65,219	101,79	380	342,75	420,22
37	26,050	51,000	83	66,111	102,90	390	352,25	430,72
38	26,890	52,158	84	67,003	104,00	400	361,76	441,21
39	27,732	53,315	85	67,897	105,11	410	371,27	451,69
40	28,575	54,469	86	68,790	106,21	420	380,79	462,18
41	29,421	55,622	87	69,684	107,32	430	390,32	472,65
42	30,269	56,772	88	70,579	108,42	440	399,85	483,12
43	31,119	57,921	89	71,474	109,53	450	409,38	493,58
44	31,970	59,068	90	72,370	110,63	460	418,92	504,04
45	32,823	60,214	91	73,267	111,73	470	428,47	514,50

^{a)} Однобічна верхня 95-відсоткова довірча межа для 0 структур становить 2,99.

G.4 Розрахунок середнього значення та довірчого інтервалу концентрації структур

G.4.1 Загальні положення

Під час підрахунку структур, виконаного згідно з цим стандартом, певну кількість отворів сітки відібрано з усієї сукупності отворів, і потрібно визначити середню кількість структур на отвір сітки для всієї сукупності на основі цієї малої вибірки. Також потрібно визначити інтервал навколо середнього вибіркового значення, який із 95-відсотковою довірою містить середнє значення для всієї сукупності.

G.4.2 Розрахунок середньої концентрації структур
Середню концентрацію структур C , у структурах/літр, потрібно обчислювати за такою формулою:

$$C = S \cdot n, \quad (G.2)$$

де S — аналітична чутливість, виражена в кількості структур на літр;
 n — загальна кількість структур, знайдених у всіх досліджених отворах сітки.

G.4.3 Розрахунок довірчих інтервалів

Розподіл структур по отворах сітки теоретично повинен наближатися до розподілу Пуассона. Однак через агрегацію волокон та ефекти ідентифікації, залежні від розміру, фактичні дані підрахунку структур часто не відповідають розподілу Пуассона, особливо за великої кількості структур.

Припущення, що дані підрахунку структур розподілені згідно з розподілом Пуассона, може призводити до довірчих інтервалів вузких, ніж це виправдано фактичними даними. Крім того, якщо припустити розподіл Пуассона, дисперсія пов'язана лише із загальною кількістю підрахованих структур. Отже, певну кількість структур, підрахованих в одному отворі сітки, вважають такою, що має той самий довірчий інтервал, як і така сама кількість структур, знайдених у багатьох отворах.

Проте площа зразка, фактично підрахована, дуже мала порівняно з загальною площею фільтра. Тому потрібно підраховувати структури щонайменше на чотирьох отворах сітки, відібраних з різних ділянок фільтра, щоб забезпечити репрезентативну оцінку відкладень.

За високих кількостей структур, коли є достатня кількість структур на отвір сітки для отримання вибіркової оцінки дисперсії, розподіл можна апроксимувати нормальним (Гаусовим), використовуючи незалежні значення для середнього та дисперсії. Якщо вибіркова оцінка дисперсії перевищує значення, передбачене пуассонівським припущенням, застосування гаусової статистики з дисперсією, визначеною фактичними даними, є найбільш консервативним підходом до обчислення довірчих інтервалів. За низьких кількостей структур не можливо отримати надійну вибірку оцінку дисперсії, і розподіл стає асиметричним, але не обов'язково пуассонівським. Для 30 структур і менше розподіл стає настільки асиметричним, що апроксимація гаусовим розподілом більше не є обґрунтованою, а оцінки вибіркової дисперсії — ненадійними. Відповідно, для підрахунків менше ніж 31 структури для обчислення довірчих інтервалів потрібно використовувати припущення про розподіл Пуассона.

G.4.4 Приклад розрахунку пуассонівських 95-відсоткових довірчих інтервалів

Для загальної кількості структур менше ніж чотири, нижня межа 95-відсоткового довірчого інтервалу відповідає значенню, меншому за одну структуру. Тому для підрахунків менше ніж чотири недоцільно наводити нижні межі довірчих інтервалів, і результат потрібно зазначати як «менше ніж» відповідна однобічна верхня межа 95-відсоткового довірчого інтервалу розподілу Пуассона, а саме:

- 0 структур: 2,99 × аналітична чутливість;
- 1 структура: 4,74 × аналітична чутливість;
- 2 структури: 6,30 × аналітична чутливість;
- 3 структури: 7,75 × аналітична чутливість.

Для загальної кількості структур, що перевищує 4, 95-відсотковий довірчий інтервал потрібно розраховувати з використанням значень, наведених у таблиці G.1. Таблиця G.1 містить верхні та нижні межі двобічного пуассонівського 95-відсоткового довірчого інтервалу для кількості структур до 470.

G.4.5 Приклад розрахунку гаусівських 95-відсоткових довірчих інтервалів

Обчислюють вибірку оцінку дисперсії s^2 за такою формулою:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{k-1} (n_i - n \cdot p_i)^2}{(k-1)}, \quad (G.3)$$

де n_i — кількість структур на i -му полі сітки;

n — загальна кількість структур, знайдених у k полях сітки;

p_i — частка від загальної дослідженої площі, яку представляє i -те поле сітки;

k — кількість досліджених полів сітки.

Якщо середнє значення кількості структур розраховане як n , верхню та нижню межі гаусівського 95-відсоткового довірчого інтервалу визначають за такими формулами:

$$L_u = \frac{n}{k} + \frac{t \cdot s}{\sqrt{k}} \quad (G.4)$$

та

$$L_l = \frac{n}{k} - \frac{t \cdot s}{\sqrt{k}} \quad (G.5)$$

де L_u — верхня межа 95-відсоткового довірчого інтервалу;

L_l — нижня межа 95-відсоткового довірчого інтервалу;

n — загальна кількість структур у всіх досліджених полях сітки;

t — значення критерію Стюдента t (ймовірність 0,975) для $(k - 1)$ ступенів свободи;

s — стандартний відхил (квадратний корінь із вибіркової оцінки дисперсії);

k — кількість досліджених полів сітки.

G.4.6 Підсумок процедури розрахунку результатів

Підсумовуючи, дані підрахунку структур потрібно обчислювати так:

a) Жодної структури не виявлено: концентрацію структур потрібно наводити як меншу за концентрацію, еквівалентну однобічній верхній межі довірчого інтервалу 95 % для розподілу Пуассона. Це дорівнює 2,99 значення аналітичної чутливості.

b) Від однієї до трьох структур: якщо виявлено від однієї до трьох структур, результат потрібно давати як менший за відповідну однобічну верхню межу довірчого інтервалу 95 % для розподілу Пуассона:

- 1) 1 структура — 4,74 × аналітична чутливість;
- 2) 2 структури — 6,30 × аналітична чутливість;
- 3) 3 структури — 7,75 × аналітична чутливість.

c) Від чотирьох до 30 структур: середню концентрацію структур і довірчий інтервал 95 % потрібно визначати на основі припущення про розподіл Пуассона, використовуючи значення, наведені в таблиці G.1.

d) Понад 30 структур: якщо виявлено понад 30 структур, потрібно обчислити як гаусівський 95-відсотковий довірчий інтервал, так і пуассонівський 95-відсотковий довірчий інтервал. Для вираження точності концентрації структур використовують більший із двох інтервалів. Якщо для звітування даних обрано гаусівський 95-відсотковий довірчий інтервал, також потрібно зазначити пуассонівський 95-відсотковий довірчий інтервал.

G.5 Обчислення розподілу довжини, ширини та співвідношення сторін структур

G.5.1 Загальні положення

Розподіли приблизно відповідають логарифмічно-нормальному, тому інтервали розмірів для розрахунку розподілу потрібно розташовувати логарифмічно. Інші вимоги до вибору інтервалів розмірів полягають у тому, що вони повинні забезпечувати достатню кількість класів розмірів, при цьому зберігаючи статистично достовірну кількість структур у кожному класі. Інтерпретація також полегшується, якщо кожний клас розмірів повторюється через десяткові інтервали, і якщо 5 мкм є межею класу розмірів. Співвідношення між одним

класом і наступним, яке дорівнює 1,468, задовольняє всі ці вимоги і його потрібно використовувати. Розподіли, які є приблизно логарифмічно-нормальними, під час графічного відображення потрібно подавати з використанням логарифмічного масштабу ординат і гаусівської абсциси.

G.5.2 Обчислення кумулятивного числового розподілу довжини структур

Цей розподіл дає можливість визначити частку від загальної кількості структур, довжина яких менша чи більша, ніж задане значення. Розрахунок виконують за співвідношенням, наведеним у такій формулі:

$$C(P)_k = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} n_i}{\sum_{i=P}^{i=k} n_i} \times 100, \quad (G.6)$$

де $C(P)_k$ — відсоток накопиченої кількості структур, довжина яких менша за верхню межу k -го класу;

n_i — кількість структур в i -му класі довжин;

P — загальна кількість класів довжин.

G.5.3 Обчислення кумулятивного числового розподілу ширини структур

Цей розподіл дає можливість визначити частку від загальної кількості структур, ширина яких менша чи більша за задане значення. Розрахунок виконують аналогічно методу, наведеному в G.5.2, але з використанням значень ширини структур.

G.5.4 Обчислення кумулятивного числового розподілу співвідношення сторін структур

Цей розподіл дає можливість визначити частку від загальної кількості структур, у яких співвідношення сторін менше чи більше, ніж задане значення. Розрахунок виконують аналогічно методу, наведеному в G.5.2, але з використанням значень співвідношення сторін структур.

G.6 Обчислення орієнтовної масової концентрації волокон і пучків азбесту

Орієнтовну масову концентрацію волокон і пучків азбесту можна розрахувати за результатами TEM-дослідження, проведеного відповідно до процедури, наведеної в D.6. Розрахунок виконують за такою формулою:

$$M = G \cdot S \cdot D \cdot 10^{-3} \cdot \sum_{j=1}^{j=n} w_j^2 \cdot L_j, \quad (G.7)$$

де M — орієнтовна масова концентрація азбесту, нг/м³;

G — геометричний коефіцієнт форми поперечного перерізу;

S — аналітична чутливість, структури/л;

D — густина різновиду азбесту, кг/м³;

w_j — ширина j -ї структури, мкм;

L_j — довжина j -ї структури, мкм;

n — загальна кількість волокон і пучків азбесту, зафіксованих у k полях сітки.

У розрахунках беруть:

а) значення G має становити 0,785 4 для хризотилу, 0,5 — для амфіболів; та,

б) густина різновидів азбесту має бути такою: хризотил — 2 550 кг/м³, крисотил — 3 370 кг/м³, амозит — 3 430 кг/м³, антофіліт — 3 000 кг/м³, тремоліт — 3 000 кг/м³, актиноліт — 3 100 кг/м³. Густина різновидів азбесту залежить від складу, але наведені значення достатньо точні для цього розрахунку.

Примітка. Розрахунок не враховує внеску від компактних кластерів, компактних матриць, залишків кластерів або залишків матриць, оскільки загальний об'єм волокон азбесту в цих структурах неможливо точно оцінити. Такі складні структури рідко спостерігаються на ТЕМ-зразках, підготовлених цим методом непрямого перенесення.