



4^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

Μιγάλης Ρίζος και Βασίλης Καλοϊδάς

ΕΚΕΤ ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ LAFARGE, Κ. Πατέλη 19, 14123 Λυκόβρυση, rizosm@lafarge.gr

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία περιγράφονται και σχολιάζονται η επικύρωση της μεθόδου και η αβεβαιότητα μέτρησης (τύπου Α και Β) στις δοκιμές «Κοκκομετρία αδρανών με κόσκινα» και «Στοιχειακή ανάλυση C, H, N σε στερεά καύσιμα».

Η «Κοκκομετρία αδρανών με κόσκινα» αφορά στον προσδιορισμό κατανομής μεγέθους σε αδρανή υλικά (χαλίκι, γαρμπίλι, άμμος). Ενδιαφέρον παρουσιάζει για την αβεβαιότητα τύπου Β ο υπολογισμός του συντελεστή ευαισθησίας του ανοίγματος του πλέγματος κοσκίνου που γίνεται με παραγωγή της αθροιστικής συνάρτησης κοκκομετρικής κατανομής του υλικού.

Η «Στοιχειακή ανάλυση C, H, N σε στερεά καύσιμα», με την χρήση στοιχειακού αναλυτή, βασίζεται στην γραμμική συσχέτιση της μάζας του περιεχόμενου στο δείγμα στοιχείου (C, H ή N) με το ολοκλήρωμα στον χρόνο του παραγομένου σήματος από τον ανιχνευτή. Η συσχέτιση αυτή διαμορφώνει τόσο την βαθμονόμηση της συσκευής με πρότυπες ουσίες γνωστής περιεκτικότητας σε C, H, N όσο και τον υπολογισμό της αβεβαιότητας τύπου Β.

Λέξεις κλειδιά: Αβεβαιότητα μετρήσεων, κοκκομετρία, στοιχειακή ανάλυση

Abstract

In this work the validation of method and the uncertainty of measurement (type A and B) are presented and discussed regarding the test methods “Particle size distribution (PSD) of aggregates by sieving” and “Elemental analysis of C, H, N in solid mineral fuels”.

“PSD of aggregates by sieving” is applied to aggregates (coarse gravel, fine gravel and sand) used for concrete preparation. Mesh opening of the sieve is among the variables of the PSD measurement. The sensitivity coefficient of this variable is calculated as the derivative of mesh opening on the PSD curve.

Elemental analysis of C, H, N in solid mineral fuels is based on the linear relation between the mass of the element C, H or N contained in the sample and the signal of the detector integrated in time. This relation determines the calibration of C, H, N analyzer with standard substances as well as the procedure for the calculation of type B uncertainty.

Keywords: Measurement uncertainty, sieving, elemental analysis

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο υπολογισμός της τυπικής αβεβαιότητας μέτρησης τύπου Β μεγέθους y γίνεται με βάση τις σχέσεις (1), (2) και (3). Η σχέση (1) εκφράζει το μέγεθος y ως συνάρτηση F των

Μιγάλης Ρίζος, Βασίλης Καλοϊδάς, ΕΚΕΤ/ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ LAFARGE
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

πρωτογενών μεγεθών x_1, x_2, \dots, x_n η σχέση (2) τον απλοποιημένο νόμο διάδοσης των αβεβαιοτήτων (με την συνήθη θεώρηση ότι τα μεγέθη x_1, x_2, \dots, x_n είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους) και η σχέση (3) ορίζει τους συντελεστές ευαισθησίας c_i (Μαθιουλάκης, 2004)

$$y = F(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1)$$

$$u_y^2 = \sum_{i=1}^n c_i^2 u_{x_i}^2 \quad (2)$$

$$c_i = \frac{\partial F}{\partial x_i} \quad (3)$$

Όπου:

u_x : τυπική αβεβαιότητα μέτρησης του μεγέθους X

Σε αρκετές περιπτώσεις οι συντελεστές ευαισθησίας c_i προσδιορίζονται συνήθως με απλή παραγωγή (αναλυτική ή αριθμητική) της συνάρτησης $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ενώ σε άλλες όπου η αλγεβρική σχέση δεν εκφράζεται αναλυτικά ή δεν περιλαμβάνει όλες τις μεταβλητές που επηρεάζουν την αβεβαιότητα απαιτείται πρόσθετη πειραματική εργασία ή ευρετικές τεχνικές. Η παρούσα εργασία παρουσιάζει δύο εργαστηριακές δοκιμές «Κοκκομετρία αδρανών με κόσκινα» και «Στοιχειακή ανάλυση C, H, N σε στερεά καύσιμα» όπου ο προσδιορισμός της αβεβαιότητας τύπου B εμφανίζει ιδιαιτερότητες. Οι εργαστηριακές αυτές δοκιμές διεξάγονται με βάση πρότυπες μεθόδους (ΕΛΟΤ EN 933-1, ΕΛΟΤ EN 933-1/A1, ISO/TS 12902)

2.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ ΑΔΡΑΝΩΝ ΜΕ ΚΟΣΚΙΝΑ – ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η κατανομή μεγέθους κόκκων των αδρανών σκυροδέματος (χαλίκι, γαρμπίλι, άμμος) αποτελεί βασική παράμετρο σχεδιασμού των συνθέσεων σκυροδέματος. Η δοκιμή συνίσταται στην διαίρεση και διαχωρισμό ενός κοκκώδους υλικού σε κοκκομετρικά κλάσματα με την χρήση κοσκίνων, τα οποία τοποθετούνται σε κατακόρυφη στήλη με διαδοχική μείωση του ανοίγματος πλέγματος του κοσκίνου από επάνω προς τα κάτω (Σχήμα 1). Η στήλη κοσκίνων προσαρμόζεται σε δονητική συσκευή για την επίτευξη του διαχωρισμού. Ορισμένη μάζα δείγματος τοποθετείται στο ανώτερο κόσκινο, και μετά την δόνηση μετρείται η μάζα των κόκκων που συγκρατούνται σε κάθε κόσκινο καθώς και στο κατώτερο δοχείο συλλογής. Η κοκκομετρική κατανομή εκφράζει το αθροιστικό πέρασμα υλικού σε κάθε κόσκινο ως ποσοστό του αρχικού δείγματος για κάθε άνοιγμα πλέγματος. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού αβεβαιότητας στην κατανομή μεγέθους κόκκων άμμου. Η διαδικασία προσδιορισμού της αβεβαιότητας χρησιμοποιείται και για τα χονδρόκοκκα αδρανή (χαλίκι, γαρμπίλι).

2.2. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ ΑΔΡΑΝΩΝ ΜΕ ΚΟΣΚΙΝΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται ενδεικτικά το πρωτόκολλο μετρήσεων και υπολογισμών ενός μόνο προσδιορισμού κοκκομετρικής κατανομής άμμου. Τα μεγέθη που δεν ορίζονται στον Πίνακα 1 ορίζονται παρακάτω:

m_{tar} : μάζα δοχείου ζύγισης, απόβαρο.

m'_0 : αρχική μάζα άμμου μαζί με το απόβαρο.

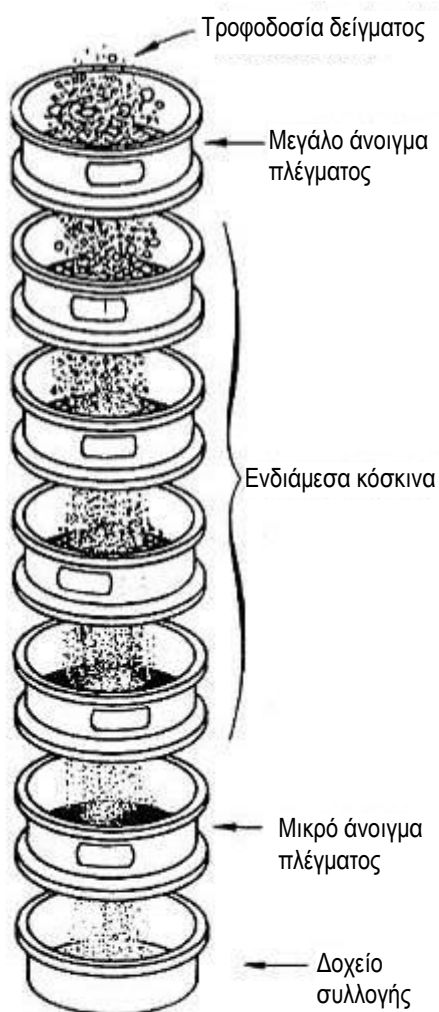
Μιχάλης Ρίζος, Βασίλης Καλοϊδής, ΕΚΕΤ/ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ LAFARGE
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

4^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

- m_0 : αρχική μάζα άμμου.
 m'_j : αθροιστική μάζα συγκρατούμενης άμμου στο κόσκινο j μαζί με το απόβαρο.
 R_{8m} : συνολική μάζα άμμου μαζί με το απόβαρο μετά την κοσκίνιση.
 L : ποσοστό απωλειών άμμου. Πρέπει $L < 1\%$
 σ_r : επαναληψιμότητα προτύπου EN 933-1/A1, υπολογίζεται από την σχέση:

$$\sigma_r = 0,042 * (P * (100 - P))^{0,5}$$

 $s_{I(TO)}$: ενδοεργαστηριακή επαναληψιμότητα



Σχήμα 1. Διάταξη κοσκίνων

υπολογισμού της διευρυμένης αβεβαιότητας για το πέρασμα της άμμου από το κόσκινο με άνοιγμα πλέγματος 1 mm ($j=3$). Οι νέοι συμβολισμοί του Πίνακα 2 ερμηνεύονται στον Πίνακα 3. Στο τελικό αποτέλεσμα συνυπολογίζονται τόσο η αβεβαιότητα τύπου A όπως αυτή προσδιορίζεται από όσο και η αβεβαιότητα τύπου B. Οι δραστικοί βαθμοί ελευθερίας υπολογίζονται από την σχέση Welch-Satterthwaite (11) (Μαθιουλάκης, 2004).

Το ποσοστό απωλειών L προέρχεται από απώλεια υλικού στο περιβάλλον ή στην παγίδευση κόκκων στο πλέγμα των κοσκίνων κατά την διεργασία κοσκίνισης/ζύγισης.

Στον ίδιο πίνακα περιλαμβάνεται επίσης ο μέσος όρος του αθροιστικού διερχόμενου ποσοστού σε 12 επαναλήψεις στο ίδιο υλικό από δύο τεχνικούς (6+6). Η ενδοεργαστηριακή επαναληψιμότητα $s_{I(TO)}$ συγκρίνεται με την επαναληψιμότητα σ_r της πρότυπης μεθόδου με βάση την χ^2 -test και ικανοποιεί σε όλες τις περιπτώσεις την σχέση (9) (ISO 5725-6 § 7.2.3):

$$\frac{s_{I(TO)}^2}{\sigma_r^2} < \frac{\chi_{(1-\alpha)}^2(v)}{v} \quad (9)$$

όπου:

$\chi_{(1-\alpha)}^2(v)$: τιμή της κατανομής χ^2 για v βαθμούς ελευθερίας και επίπεδο εμπιστοσύνης $1-\alpha$.

Από τις σχέσεις (4), (5) και (6) του Πίνακα 1 συνάγεται η σχέση (10) υπολογισμού του P_j :

$$P_j = 100 * \left(1 - \frac{m'_j - m_{tar}}{m'_0 - m_{tar}} \right) \quad (10)$$

2.3. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ ΑΔΡΑΝΩΝ ΜΕ ΚΟΣΚΙΝΑ – ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι παράμετροι, τα ενδιάμεσα και το τελικό αποτέλεσμα

$$v_{\text{eff}} = u_y^4 / \sum_{i=1}^n \frac{(\frac{\partial y}{\partial x_i} u_{x_i})^4}{v_i} \quad (11)$$

Πίνακας 1. Κοκκομετρία άμμου - Αποτελέσματα μετρήσεων και στατιστικών ελέγχων

Αρχική μάζα δείγματος άμμου		$m_0 = m'_0 - m_{\text{tar}}$ (4)			250,0 g			
Κόσκινο	Ανοίγμα πλέγματος	Αθροιστική μάζα συγκρατούμενου στο j	Αθροιστικό ποσοστό συγκρατούμενου στο j	Αθροιστικό ποσοστό διερχόμενου στο j	Αθροιστικό ποσοστό διερχόμενου στο j			Ελεγχος χ^2
j	d_j	$R_{jm} = m'_j - m_{\text{tar}}$ (5)	$R_j = R_{jm}/m_0 * 100$ (6)	$P_j = 100 - R_j$ (7)	M.O. 12 δοκιμών, $P_{\text{mean},j}$	$s_{I(TO)}$	σ_r	$s_{I(TO)}^2 / \sigma_r^2$
	mm	g	%	%	%			
1	4,00	15,8	6,3	93,7	92,9	1,01	1,08	0,88
2	2,00	83,3	33,3	66,7	65,3	1,40	2,00	0,49
3	1,00	140,8	56,3	43,7	42,4	1,64	2,08	0,62
4	0,50	177,3	70,9	29,1	28,6	1,12	1,90	0,34
5	0,25	200,5	80,2	19,8	19,3	1,11	1,66	0,44
6	0,125	213,8	85,5	14,5	14,7	1,00	1,49	0,45
7	0,063	226,8	90,7	9,3	9,6	0,92	1,23	0,55
8	Δοχείο συλλογής	249,6	99,8	0,2	$\frac{\chi^2_{(1-0,05)}(11)}{11} = 1,789$			
Ελεγχος απωλειών: $L = 100 - R_{8m}/m_0 * 100 < 1\%$ (8)					L, %=	0,2		

Πίνακας 2. Κοκκομετρία άμμου - Υπολογισμός αβεβαιότητας στο κόσκινο 1 mm

i	Αβεβ. τύπου B	x_i	u'_{xi}	p	Κατανομή	k	u_{xi}	c_i	$u_{xi} * c_i$	v
1	d_j , mm	1,00	0,0052	95	ND	1,960	0,0027	28,339	0,075	∞
2	m'_0 , g	612,3	0,2063	95	ND	1,960	1,4514	0,231	0,335	∞
			2,5000	99,73	RD	1,727				
3	m_{tar} , g	362,3	0,1692	95	ND	1,960	0,0863	0,169	0,015	∞
4	m'_3 , g	506,4	0,1906	95	ND	1,960	0,0972	-0,400	-0,039	∞
5	m_{tar} , g	362,3	0,1692	95	ND	1,960	0,0863	0,169	0,015	∞
	Συνδυασμένη αβεβ.	y	u'_y	p	Κατανομή	k	u_y	c_y	$u_y * c_y$	v
	Αβεβ. τύπου A	42,37	1,6362	68	ND	1,000	1,6362	1,000	1,636	11
	Αβεβ. τύπου B	42,37	0,3457	68	ND	1,000	0,3457	1,000	0,346	∞
	$y = P$, % abs =	42,37					u_y , % abs =	1,6724		$v_{\text{eff}} =$ 12
	για p=95% και v=12, k=	2,18								
	$U_y = k * u_y =$	3,64	% abs							

Οι αβεβαιότητες των ανεξάρτητων μεταβλητών προέρχονται από διακρίβωση των συσκευών μέτρησης (ζυγοί, άνοιγμα πλέγματος κοσκίνων). Μια ακόμη συνιστώσα αβεβαιότητας υπεισέρχεται από την απώλεια υλικού κατά την διεργασία κοσκίνισης/ζύγισης. Το μέγιστο αποδεκτό ποσοστό απωλειών $L=1\%$ μπορεί είτε να επιμερισθεί αναλογικά στην ζύγιση της μάζας m'_j , ή εξ ολοκλήρου στην ζύγιση της μάζας m'_0 . Στον Πίνακα 2 θεωρείται η δεύτερη περίπτωση όπου η συνιστώσα αβεβαιότητας

Μιχάλης Ρίζος, Βασίλης Καλοϊδάς, ΕΚΕΤ/ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ LAFARGE
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

υπολογίζεται ίση με $0,01 \cdot 250 \text{ g} = 2,5 \text{ g}$ και γίνεται παραδοχή ορθογώνιας κατανομής. Έτσι η τυπική αβεβαιότητα για την m'_0 υπολογίζεται ίση με

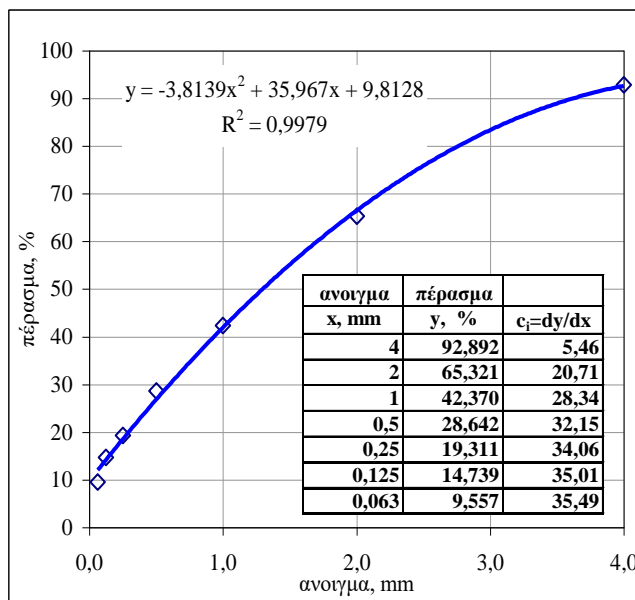
$$[(0,2063/1,96)^2 + (2,5/1,727)^2]^{0,5} = 1,4514 \text{ g} \quad (12)$$

Ο προσδιορισμός των συντελεστών ευαισθησίας για τις μεταβλητές $i=2, 3, 4$ και 5 γίνεται με παραγωγή της σχέσης (10).

Πίνακας 3. Επεξήγηση κοινών συμβόλων των Πινάκων 2 και 7

u'_{xi}	αβεβαιότητα μεταβλητής
p :	πιθανότητα κάλυψης, %
ND:	κανονική κατανομή
RD:	ορθογώνια κατανομή
k :	συντελεστής κάλυψης
u_{xi}	τυπική αβεβαιότητα μεταβλητής
ν :	βαθμοί ελευθερίας
ν_{eff} :	δραστικοί βαθμοί ελευθερίας
u_y	τυπική αβεβαιότητα
U_y	διευρυμένη αβεβαιότητα για πιθανότητα κάλυψης 95%

Με καλή προσέγγιση, ο συντελεστής ευαισθησίας c_1 μπορεί να προσδιορισθεί εξ ορισμού από την Σχέση (3). Στην συγκεκριμένη δοκιμή y είναι εξ ορισμού η αθροιστική κατανομή μεγέθους κόκκων η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 2 με ανεξάρτητη μεταβλητή x το άνοιγμα πλέγματος. Από τα πειραματικά αποτελέσματα εύκολα διέρχεται πολυώνυμο 2ου βαθμού από το οποίο προσδιορίζεται με παραγωγή ο συντελεστής $c_{1,j}$ για κάθε άνοιγμα πλέγματος d_j όπως φαίνεται στον ενσωματωμένο πίνακα του Σχήματος 2. Έτσι για $j=3$ υπολογίζεται $c_{1,3}=28,34 \text{ \% abs/mm}$.



Σχήμα 2. Αθροιστική κατανομή μεγέθους κόκκων

Με βάση την παραπάνω διαδικασία υπολογίζονται η αβεβαιότητα μέτρησης για όλα τα ανοίγματα πλέγματος όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.

Μιχάλης Ρίζος, Βασίλης Καλοϊδής, ΕΚΕΤ/ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ LAFARGE
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

4^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

Πίνακας 4. Διευρυμένη αβεβαιότητα για όλα τα ανοίγματα πλέγματος

j	d _j , mm	P, % abs	U _y , % abs
1	4,000	92,9	2,23
2	2,000	65,3	3,09
3	1,000	42,4	3,64
4	0,500	28,6	2,56
5	0,250	19,3	2,55
6	0,125	14,7	2,36
7	0,063	9,6	2,21

2.4. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ ΑΔΡΑΝΩΝ ΜΕ ΚΟΣΚΙΝΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η τυπική αβεβαιότητα τύπου A (ενδοεργαστηριακή επαναληψιμότητα) συμβάλλει σχεδόν εξ ολοκλήρου στην εκτίμηση της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας της κοκκομετρικής διαβάθμισης.
- Ο υπολογισμός του συντελεστή ευαισθησίας του ανοίγματος πλέγματος γίνεται με παραγωγή της αθροιστικής κατανομής μεγέθους κόκκων.

3.1. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η μέθοδος, προσδιορίζει τα κλάσματα μάζας του ολικού άνθρακα (συμπεριλαμβανομένου και του κλάσματος που βρίσκεται με τη μορφή ανθρακικών), του ολικού υδρογόνου (συμπεριλαμβανομένου και του κλάσματος που βρίσκεται με τη μορφή νερού) και του αζώτου στα στερεά καύσιμα, με αναλυτικές μεθόδους.

Μια γνωστή ποσότητα του δείγματος καίγεται σε οξυγόνο ή σε ένα μίγμα οξυγόνου/φέροντος αερίου, υπό συνθήκες τέτοιες ώστε να μετατραπεί σε τέφρα και αέρια προϊόντα, που αποτελούνται κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα, ατμό νερού, στοιχειακό άζωτο ή/και οξείδια του αζώτου, οξείδια και οξυ-οξέα του θείου και υδραλογόνα. Τα προϊόντα της καύσης υφίστανται επεξεργασία προκειμένου να διασφαλιστεί ότι τυχόν υδρογόνο ενωμένο με θειούχα ή αλογονούχα προϊόντα της καύσης έχει αποδεσμευτεί ως ατμός νερού, τα οξείδια του αζώτου έχουν αναχθεί σε στοιχειακό άζωτο και εκείνα τα προϊόντα της καύσης, τα οποία θα παρέμβαιναν στις επακόλουθες διαδικασίες ανάλυσης έχουν απομακρυνθεί. Κατόπιν, τα κλάσματα μάζας του διοξειδίου του άνθρακα, του υδατικού ατμού και του αζώτου στο ρεύμα του αερίου προσδιορίζονται ποσοτικά με μεθόδους αέριας ανάλυσης.

3.2. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός αναλυτής LECO TruSpec και δείγμα κάρβουνου LECO 502-444. Μάζα περίπου 0,080 g του δείγματος τοποθετείται στην στοιχειακό αναλυτή, καίγεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και τα παραγόμενα CO₂, H₂O και N₂ διαβιβάζονται με φέρον αέριο He στους αναλυτές IR (τα CO₂, H₂O) και TCD (το N₂). Για τον προσδιορισμό της ορθότητας της μεθόδου και της αβεβαιότητας τύπου A πραγματοποιήθηκαν 6 επαναλήψεις από τον ίδιο χειριστή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Μιχάλης Ρίζος, Βασίλης Καλοϊδάς, ΕΚΕΤ/ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ LAFARGE
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

4^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

Πίνακας 5. Αποτελέσματα μετρήσεων προσδιορισμού C, H και N

	M.O., W _{mean}	Αληθής τιμή, μ	s _r	σ _r	σ _R	W _{mean} -μ	2*(σ _R ² -σ _r ² *(n-1)/n) ^{0,5} n=6	s _r ² /σ _r ²
	% abs							-
C	76,60	77,3	0,099	0,180	0,540	0,701	1,029	0,30
H	5,08	5,13	0,024	0,036	0,107	0,053	0,204	0,46
N	1,49	1,53	0,011	0,029	0,054	0,044	0,094	0,16
							$\frac{\chi^2_{(1-0,05)}(5)}{5} = 2,214$	

Τα μεγέθη που εμφανίζονται στον Πίνακα 5 ορίζονται παρακάτω:

W_{mean} : μέση πειραματική τιμή περιεκτικότητας δείγματος LECO 502-444 σε C, H ή N

μ : αληθής τιμή περιεκτικότητας δείγματος LECO 502-444 σε C, H ή N (από το πιστοποιητικό υλικού)

σ_r : επαναληψιμότητα προτύπου ISO/TS 12902

σ_R : αναπαραγωγιμότητα προτύπου ISO/TS 12902

s_r : επαναληψιμότητα χειριστή και αβεβαιότητα τύπου A

n : πλήθος επαναλήψεων

Στον ίδιο πίνακα ελέγχεται η ορθότητα της δοκιμής με βάση το κριτήριο της σχέσης (13) (ISO 5725-6 § 7.2.3) και η επαναληψιμότητα του χειριστή s_r με βάση την σχέση (14) (ISO 5725-6 § 7.2.3). Και τα δύο κριτήρια ικανοποιούνται σε όλες τις περιπτώσεις.

$$|W_{\text{mean}} - \mu| < 2 \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \frac{(n-1)}{n}} \quad (13)$$

$$\frac{s_r^2}{\sigma_r^2} < \frac{\chi^2_{(1-\alpha)}(v)}{v} \quad (14)$$

Όπου $\chi^2_{(1-\alpha)}(v)$: τιμή της κατανομής χ^2 για v βαθμούς ελευθερίας και επίπεδο εμπιστοσύνης 1-α.

3.3. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ

Η συνδυασμένη αβεβαιότητα της μεθόδου προσδιορισμού C, H και N σε στερεά καύσιμα προκύπτει από το συνδυασμό της αβεβαιότητας τύπου A (που προσδιορίζεται από την επαναληψιμότητα της μεθόδου – Πίνακας 5) και της αβεβαιότητας τύπου B. Στην αβεβαιότητα τύπου B θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν η συμβολή της διαδικασίας βαθμονόμησης του στοιχειακού αναλυτή. Στην παρούσα περίπτωση η βαθμονόμηση έγινε με την πρότυπη ουσία EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈) της οποίας η περιεκτικότητα σε C, H, N φαίνεται στον Πίνακα 6.

Σημειώνεται ότι το παραγόμενο ηλεκτρονικό σήμα των αναλυτών στον στοιχειακό αναλυτή δεν είναι ανάλογο της περιεκτικότητας του δείγματος στο στοιχείο C, H, N) αλλά

Μιχάλης Ρίζος, Βασίλης Καλοϊδής, ΕΚΕΤ/ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ LAFARGE
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

ανάλογο της συνολικής μάζας του διερχόμενου αερίου (CO₂ ή H₂O ή N₂). Οι αναλυτές αποδίδουν ολοκληρωτικό σήμα S_i που βρίσκεται σε γραμμική σχέση (16) με την διερχόμενη μάζα των CO₂, H₂O, N₂ και αντίστοιχα με την μάζα M_i των C, H, N.

Πιν.6 Περικτικότητα πρότυπης ουσίας EDTA σε C, H, N

i	m/m	Διευρυμένη αβεβαιότητα (k=2)
	%	% abs
C	40,99	0,14
H	5,56	0,04
N	9,57	0,03

$$M_i = a_i + b_i \cdot S_i \quad (16)$$

Όπου:

a_i, b_i : γραμμικοί συντελεστές μετατροπής σήματος σε μάζα για το στοιχείο i (i=C, H, N)

S_i : ολοκληρωτικό σήμα για το στοιχείο i

Η περιεκτικότητα W_i του δείγματος σε στοιχείο i υπολογίζεται από την σχέση:

$$W_i = \frac{M_i}{M_s} \quad (17)$$

Όπου:

W_i : περιεκτικότητα W_i του δείγματος σε στοιχείο i

M_i : μάζα του στοιχείου i που διήλθε από τον αναλυτή

M_s : μάζα του δείγματος

Από τις (16) και (17) συνάγεται

$$W_i = \frac{a_i + b_i \cdot S_i}{M_s} \quad (18)$$

Η αβεβαιότητα προσδιορισμού του W_i με βάση τις σχέσεις (2, 3 και 18) δίνεται από την σχέση (19):

$$u^2[W_i] = \frac{u^2[a_i + b_i \cdot S_i]}{M_s^2} + \frac{(a_i + b_i \cdot S_i)^2 \cdot u^2[M_s]}{M_s^4} \Rightarrow$$

$$u^2[W_i] = \frac{u^2[a_i + b_i \cdot S_i]}{M_s^2} + \frac{(W_i \cdot M_s)^2 \cdot u^2[M_s]}{M_s^4} \Leftrightarrow$$

$$u^2[W_i] = \frac{u^2[a_i + b_i \cdot S_i]}{M_s^2} + \frac{W_i^2 \cdot u^2[M_s]}{M_s^2} \quad (19)$$

Όπου:

u[X] : τυπική αβεβαιότητα μεγέθους X

Μιχάλης Ρίζος, Βασίλης Καλοϊδής, ΕΚΕΤ/ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ LAFARGE
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

4^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

Στον στοιχειακό αναλυτή η τιμή της μάζας του δείγματος εισάγεται σε g στρογγυλοποιημένη στο 4^ο δεκαδικό ψηφίο (0,0001 g). Έτσι ως $u[M_S]$ λαμβάνεται η μεγαλύτερη από την $(0,0001/1,727=) 5,79 \cdot 10^{-5}$ g (για ορθογώνια κατανομή) ή την τιμή που προκύπτει από την διακρίβωση του ζυγού.

Η ποσότητα $u[a_i + b_i \cdot S_i]$ έχει διαστάσεις μάζας και δύο συνιστώσες όπως φαίνονται στην σχέση (20):

$$u^2[a_i + b_i \cdot S_i] = u^2[M_{i,EDTA}] + u^2[i,model] \quad (20)$$

Όπου:

$u[M_{i,EDTA}]$: αβεβαιότητα που υπεισέρχεται κατά την βαθμονόμηση με την χρήση της πρότυπης ουσίας EDTA (αβεβαιότητα ζύγισης και αβεβαιότητα περιεκτικότητας)

$u[i,model]$: τυπική αβεβαιότητα του γραμμικού μοντέλου

Προσδιορισμός της $u[i,EDTA]$

Η μάζα $M_{i,EDTA}$ του στοιχείου i που περιέχεται σε μάζα M_{EDTA} είναι:

$$M_{i,EDTA} = M_{EDTA} \cdot W_{i,EDTA} \quad (21)$$

Όπου:

$W_{i,EDTA}$: περιεκτικότητα της EDTA στο στοιχείο i

Με βάση την (21) και από τα δεδομένα του Πίνακα 6 υπολογίζεται:

$$u^2[M_{i,EDTA}] = u^2[M_{EDTA} \cdot W_{i,EDTA}] \Leftrightarrow u^2[M_{i,EDTA}] = M_{EDTA}^2 \cdot u^2[W_{i,EDTA}] + W_{i,EDTA}^2 \cdot u^2[M_{EDTA}] \quad (22)$$

Και εδώ, ως $u[M_{EDTA}]$ λαμβάνεται η μεγαλύτερη από την $(0,0001/1,727=) 5,79 \cdot 10^{-5}$ g (για ορθογώνια κατανομή) ή την τιμή που προκύπτει από την διακρίβωση του ζυγού.

Η $u[W_{i,EDTA}]$ προσδιορίζεται από την αβεβαιότητα της περιεκτικότητας της πρότυπης ουσίας στο στοιχείο i (Πίνακας 6). Τα αποτελέσματα υπολογισμού της $u[M_{i,EDTA}]$ για τον άνθρακα ($i=C$) από την σχέση (22) φαίνονται στην αντίστοιχη στήλη στον πίνακα του Σχήματος 3.

Προσδιορισμός της $u[i,model]$

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η βαθμονόμηση του αναλυτή CO_2 και τα αποτελέσματα υπολογισμού αβεβαιότητας του μοντέλου (δηλ. της αδυναμίας του μοντέλου να εκφράσει τις πειραματικές τιμές). Έγινε η παραδοχή ότι η αβεβαιότητα στις τιμές της ανεξάρτητης μεταβλητής S_i ($i=C$) είναι αμελητέα ($u[S_i]=0$) ενώ λαμβάνεται υπ' όψιν η αβεβαιότητα των τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής $M_{i,EDTA}$ ($i=C$) όπως υπολογίζεται από την (22).

Οι υπολογισμοί βασίστηκαν στην διαδικασία που αναφέρεται στην σχετική βιβλιογραφία (Μαθιουλάκης 2004, κεφ. 7) και συνοψίζονται στην σχέση (23):

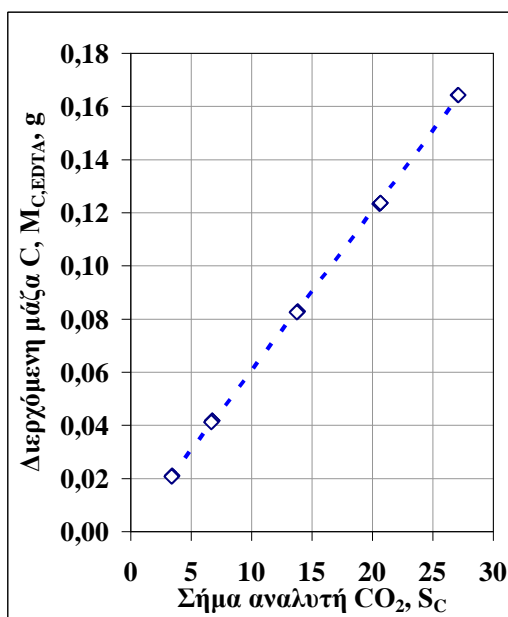
$$u^2[i, model] = u^2[a_i] + S_i^2 \cdot u^2[b_i] + b_i^2 \cdot u^2[S_i] + 2M_{i,EDTA} \cdot u[a_i, b_i] \quad (23)$$

Όπου $u[a_i, b_i]$: συμμεταβλητότητα των συντελεστών a_i και b_i ($i=C, H, N$)

Μιχάλης Ρίζος, Βασίλης Καλοϊδής, ΕΚΕΤ/ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ LAFARGE
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

4^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

Στον Πίνακα 7 φαίνονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών της συνδυασμένης αβεβαιότητας για τα στοιχεία C, H, N στην περίπτωση ανάλυσης του δείγματος LECO 502-444. Η αβεβαιότητα τύπου B υπολογίστηκε σε κάθε περίπτωση από την σχέση (19) και την διαδικασία που περιγράφηκε στα προηγούμενα.



$W_{C,EDTA}$	$u[W_{C,EDTA}]$	$a_c =$	4,16E-04	$u^2[a_c] =$	1,09E-09
%	% abs	$b_c =$	6,00E-03	$u^2[b_c] =$	2,23E-11
40,99	0,07			$u[a_c,b_c] =$	-1,23E-10
S_C	M_{EDTA}	$M_{C,EDTA}$	$u[M_{EDTA}]$	$u[M_{C,EDTA}]$	$u[C,model]$
	g	g	g	g	g
3,4575	0,0514	0,0211	5,79E-05	4,31E-05	2,26E-05
3,4310	0,0510	0,0209	5,79E-05	4,29E-05	2,26E-05
3,4064	0,0504	0,0207	5,79E-05	4,25E-05	2,27E-05
6,7687	0,1015	0,0416	5,79E-05	7,49E-05	2,12E-05
6,7687	0,1016	0,0416	5,79E-05	7,50E-05	2,12E-05
6,6743	0,1006	0,0412	5,79E-05	7,43E-05	2,11E-05
13,8380	0,2021	0,0828	5,79E-05	1,43E-04	4,42E-05
13,7810	0,2018	0,0827	5,79E-05	1,43E-04	4,40E-05
13,7410	0,2014	0,0826	5,79E-05	1,43E-04	4,38E-05
20,6660	0,3016	0,1236	5,79E-05	2,12E-04	7,43E-05
20,5990	0,3008	0,1233	5,79E-05	2,12E-04	7,40E-05
20,6830	0,3017	0,1237	5,79E-05	2,13E-04	7,44E-05
27,0870	0,4005	0,1642	5,79E-05	2,81E-04	1,04E-04
27,1100	0,4005	0,1642	5,79E-05	2,81E-04	1,04E-04

Σχήμα 3 Βαθμονόμηση αναλυτή CO₂ και αποτελέσματα υπολογισμού αβεβαιότητας μοντέλου

Πίνακας 7. Αποτελέσματα συνδυασμένης αβεβαιότητας προσδιορισμού των C, H, N

Συνδυασμένη αβεβ., C	y	u'_y	p	Κατα- νομή	k	u_y	c_y	$u_y \cdot c_y$	v
Αβεβ. τύπου A	76,60	0,0987	68	ND	1,000	0,0987	1,000	0,0987	5
Αβεβ. τύπου B	76,60	0,0548	68	ND	1,000	0,0548	1,000	0,0548	∞
$y = W_C, \% \text{ abs} =$	76,60					$u_y, \% \text{ abs} =$		$v_{\text{eff}} =$	9
για p=95% και v=9, k=	2,26								
$U_y = k \cdot u_y =$	0,26	% abs							
Συνδυασμένη αβεβ., H	y	u'_y	p	Κατα- νομή	k	u_y	c_y	$u_y \cdot c_y$	v
Αβεβ. τύπου A	5,08	0,0243	68	ND	1,000	0,0243	1,000	0,0243	5
Αβεβ. τύπου B	5,08	0,0036	68	ND	1,000	0,0036	1,000	0,0036	∞
$y = W_H, \% \text{ abs} =$	5,08					$u_y, \% \text{ abs} =$		$v_{\text{eff}} =$	5
για p=95% και v=5, k=	2,57								
$U_y = k \cdot u_y =$	0,06	% abs							
Συνδυασμένη αβεβ., N	y	u'_y	p	Κατα- νομή	k	u_y	c_y	$u_y \cdot c_y$	v
Αβεβ. τύπου A	1,49	0,0115	68	ND	1,000	0,0115	1,000	0,0115	5
Αβεβ. τύπου B	1,49	0,0011	68	ND	1,000	0,0011	1,000	0,0011	∞
$y = W_N, \% \text{ abs} =$	1,49					$u_y, \% \text{ abs} =$		$v_{\text{eff}} =$	5
για p=95% και v=5, k=	2,57								
$U_y = k \cdot u_y =$	0,03	% abs							

Μιχάλης Ρίζος, Βασίλης Καλοϊδής, ΕΚΕΤ/ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ LAFARGE
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

4^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

4. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Το σήμα των αναλυτών στον στοιχειακό αναλυτή δεν είναι ανάλογο της περιεκτικότητας του δείγματος στο στοιχείο C, H, N) αλλά ανάλογο της συνολικής μάζας του διερχόμενου αερίου (CO₂ ή H₂O ή N₂). Οι αναλυτές αποδίδουν ολοκληρωτικό σήμα που βρίσκεται σε γραμμική σχέση με την διερχόμενη μάζα των CO₂, H₂O, N₂ και αντίστοιχα με την μάζα των C, H, N. Ως αποτέλεσμα αυτής της λειτουργίας η βαθμονόμηση των αναλυτών γίνεται με την χρήση διαφορετικών μαζών πρότυπης ουσίας (πχ EDTA) γνωστής περιεκτικότητας σε C, H, N.
- Κατά την στοιχειακή ανάλυση η τυπική αβεβαιότητα τύπου A (ενδοεργαστηριακή επαναληψιμότητα) είναι συγκρίσιμη με την τύπου B στην περίπτωση προσδιορισμού του ποσοστού C ενώ είναι σημαντικά μεγαλύτερη στην περίπτωση προσδιορισμού H και N.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Μαθιουλάκης Μ., "Μέτρηση, Ποιότητα Μέτρησης και Αβεβαιότητα", 2004, Ελληνική Ένωση Εργαστηρίων, Αθήνα, 148-151, 166-172, Κεφ. 7

ΕΛΟΤ EN 933-1: 1998 και ΕΛΟΤ EN 933-1/A1: 2006 Δοκιμές γεωμετρικών ιδιοτήτων των αδρανών - Μέρος 1: Προσδιορισμός του διαγράμματος κοκκομετρίας - Μέθοδος με κόσκινα

ISO/TS 12902: 2001 Solid mineral fuels - Determination of total carbon, hydrogen and nitrogen - Instrumental methods

ISO 5725-6:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 6: Use in practice of accuracy values

Μιχάλης Ρίζος, Βασίλης Καλοϊδής, ΕΚΕΤ/ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ LAFARGE
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

4^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012