ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 16107— 2009

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Оценка характеристик диффузионных пробоотборников

ISO 16107:2007
Workplace atmospheres — Protocol for evaluating the performance of diffusive samplers
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2009 г. № 855-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 16107:2007 «Воздух рабочей зоны. Оценка характеристик диффузионных пробоотборников» (ISO 16107:2007 «Workplace atmospheres — Protocol for evaluating the performance of diffusive samplers», IDT).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2010

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
4 Обозначения и сокращения . . . 2
5 Основные положения программы испытаний . . . 3
5.1 Факторы, влияющие на характеристики . . . 3
5.2 «Точность» как единственная характеристика, связанная с неопределенностью измерения . . . 3
5.3 Смещение, неопределенность, связанная с использованием разных пробоотборников, и влияния неопределенностей параметров окружающей среды . . . 4
5.4 Обратная диффузия . . . 5
5.5 Емкость пробоотборника/Контроль влияний мешающих веществ . . . 6
5.6 Обнаружение перегрузки емкости . . . 6
5.7 Эффективность десорбции . . . 6
5.8 Атмосферное давление . . . 7
5.9 Направление потока воздуха . . . 7
5.10 Упрощения . . . 7
6 Аппаратура . . . 7
6.1 Технические характеристики экспозиционной камеры . . . 7
6.2 Контролируемые параметры окружающей среды . . . 8
6.3 Дисперсия между запусками . . . 8
7 Реактивы и материалы . . . 8
8 Процедура . . . 8
9 Классификация характеристик пробоотборника . . . 9
10 Точность . . . 9
10.1 Общие положения . . . 9
10.2 Интервал точности с уровнем доверия . . . 10
10.3 Расширенная неопределенность . . . 10
11 Протокол испытаний . . . 10
Приложение А (справочное) Рабочий пример/Программа для вычисления интервала точности диффузионного пробоотборника . . . 12
Приложение В (справочное) Вычисление дисперсии . . . 14
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации . . . 14
Библиография . . . 15

Введение

Отбор проб газов и паров часто осуществляют путем активного прокачивания воздуха через поглощающую среду, такую как активированный уголь. Проблемы, связанные с использованием насоса, например неудобства, неточность и стоимость, неразрывно связаны с этим типом отбора проб. Альтернативный метод, описанный в настоящем стандарте, основан на использовании диффузии, в результате которой определяемое вещество перемещается в поглощающую среду. Этот подход к отбору проб предпочтителен ввиду удобства его применения и низкой общей стоимости мониторинга.

Однако в ходе ранее проведенных исследований были выявлены проблемы, связанные с точностью некоторых пробоотборников. Поэтому, хотя с помощью диффузионных пробоотборников можно получить множество данных, неточности и неправильное их использование могут повлиять на результаты последующих определений аналита. Кроме того, меры по защите работника могут быть основаны на неверных выводах. Целью настоящего стандарта является установление метода вычисления неопределенности, характеризующей качество диффузионного отбора проб, основанного на общепринятом наборе испытаний для определения рабочих характеристик диффузионных пробоотборников, а также критериев для подтверждения эффективности конкретного диффузионного пробоотборника для предполагаемого применения.

Настоящий стандарт предназначен специально для универсальной оценки большого числа комбинаций диффузионный пробоотборник/аналит, встречающихся на практике, с учетом положений EN 838. Доступная по цене экспериментальная оценка позволяет определить единственное значение характеристики, показывающее, как пробоотборник работает в типичной ситуации. Таким образом, можно быстро дать заключение о пригодности пробоотборника к применению. Кроме того, полученные данные позволяют предсказать характеристики пробоотборников во многих нетипичных ситуациях. Например, хотя обычно отбор проб проводят при комнатной температуре, в особых случаях может возникнуть необходимость использовать пробоотборник при очень низкой температуре. В таком случае единственное значение характеристики пробоотборника должно быть заменено.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Оценка характеристик диффузионных пробоотборников

Workplace atmospheres. Protocol for evaluating the performance of diffusive samplers

Дата введения — 2010—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы оценки характеристик пробоотборника с учетом параметров среды в рабочей зоне: скорости потока воздуха, влажности, температуры, атмосферного давления и вариации содержания аналита. В настоящем стандарте приведен краткий перечень обязательных экспериментов, выбор которых обусловлен необходимостью снижения стоимости оценки для пользователя. Оценка ограничена значениями параметров, характерными для замкнутых помещений рабочей зоны при индивидуальном отборе проб, а именно скоростью потока воздуха вплоть до 0,5 м/с при продолжительности отбора проб обычно от 2 до 8 ч.

В отличие от индивидуального отбора проб, при котором передвижение субъекта является существенным, при стационарном отборе проб или отборе проб в определенной зоне может наблюдаться снижение скорости отбора проб из-за застоя воздуха при очень низких скоростях потока воздуха. Поэтому настоящий стандарт не применяют для стационарных пробоотборников при скорости потока воздуха менее 0,1 м/с. Пробоотборники должны быть проверены на соответствие требованиям изготовителя к предельным значениям емкости, по возможности в присутствии мешающих веществ. При наличии подходящей экспозиционной испытательной камеры может быть проведена более полная оценка пробоотборника для его использования при других периодах отбора проб и параметрах среды.

В настоящем стандарте приведено описание метода оценки неопределенности диффузионного пробоотборника, которую следует учитывать при последующей оценке содержания аналита. Нецелесообразно каждый раз оценивать характеристику диффузионного пробоотборника при различных параметрах окружающей среды, преобладающих во время его применения.

Примечания

1 В настоящем стандарте уровень доверия для первоначальной оценки метода рассмотрен как неотъемлемая составляющая неопределенности измерения. Этот подход несколько расширяет статистическую оценку результатов измерений, описанную в Руководстве ИСО 98. Кроме этого, рассмотрена вероятность погрешностей пробоотборника, относящихся к корректируемому смещению.

2 Настоящий стандарт дополняет результаты предыдущих исследований диффузионных пробоотборников (см. [1] — [17] и EN 838).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ЕН 838—1995 Воздух рабочей зоны. Диффузионные пробоотборники для определения содержания газов и паров. Требования и методы испытаний (EN 838, Workplace atmospheres — Diffusive samplers for the determination of gases and vapours — Requirements and test methods)

Руководство ИСО 98:1995 Руководство по выражению неопределенности измерений. МБМВ, МЭК, ИФКХ, ИСО, ИЮПАК, ИЮПАП, МОЗМ (ISO Guide 98:1995, Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC,IUPAP, OIML)

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **симметричный интервал точности**, *A* (symmetric accuracy range, *A*): интервал около истинного значения содержания аналита, включающий 95 % результатов измерений, полученных с использованием диффузионного пробоотборника.

Примечание — См. [18] — [21].

Если модуль смещения мал, то есть $|\Delta| < R/1{,}645$, то может быть показано, что симметричный интервал точности *A* приближается к

$$A = 1{,}960\sqrt{\Delta^2 + R^2}, \quad (1)$$

где Δ — смещение, отнесенное к истинному значению содержания[1];

R — суммарное истинное относительное стандартное отклонение[2], относящееся к истинным значениям содержаний;

В прочих случаях:

$$A = |\Delta| + 1{,}645 \cdot R. \quad (2)$$

Если вводят поправку на смещение, то математическое ожидание Δ^2 в формуле (1) будет равно дисперсии поправки на смещение, отражающей некорректируемое остаточное смещение, обусловленное неопределенностью самой поправки. Поэтому если неопределенность смещения контролируется, то небольшой модуль смещения в формуле (1) служит признаком пропорциональности *A* среднеквадратическому значению вкладов в неопределенность.

4 Обозначения и сокращения

A — симметричный интервал точности (3.1) в терминах смещения и прецизионности;

A_{est} — оцененный симметричный интервал точности, *A*;

$A_{95\%}$ — 95 %-ный уровень доверия для симметричного интервала точности, *A*;

c — истинное или опорное значение содержания аналита в миллиграммах на кубический метр или в миллионных долях, т. е. выраженное через отношение числа молекул аналита к общему числу молекул в пробе воздуха, в соответствии с инструкциями изготовителя диффузионного пробоотборника;

c_{est} — среднее значение содержания аналита (по четырем оценкам) с учетом поправок на температуру и давление в миллиграммах на кубический метр или миллионных долях, т. е. выраженное через отношение числа молекул аналита к общему числу молекул в пробе воздуха, в соответствии с инструкциями изготовителя диффузионного пробоотборника;

h — влажность, выраженная через парциальное давление водяного пара, кПа;

n — число диффузионных пробоотборников, используемых при проведении испытания по определению емкости пробоотборника;

p — давление (атмосферное);

R — суммарное истинное относительное стандартное отклонение оценок содержания (в зависимости от предполагаемой изменчивости параметров окружающей среды) в процентах относительного «истинного» содержания, оцененного с использованием референтного метода отбора проб;

R_{est} — оцененное истинное относительное стандартное отклонение, %;

R_{run} — истинное относительное стандартное отклонение, характеризующее изменчивость параметров среды в испытательной камере от запуска к запуску, %;

R_s — составляющая истинного относительного стандартного отклонения, обусловленная использованием различных пробоотборников одного типа, %;

$R_{s\,est}$ — оцененное истинное относительное стандартное % R_s, обусловленное использованием различных пробоотборников одного типа, %;

R_t — истинное относительное стандартное отклонение, обусловленное импульсом содержания, %.

$R_{95\,\%}$ — 95 %-ная доверительная граница для истинного относительного стандартного отклонения, %;

---

[1] Приведенные в формуле (1) и тексте настоящего стандарта обозначения (Δ и *R*) применимы только в рамках настоящего стандарта и отличаются от принятых в метрологических документах Российской Федерации.

[2] Истинное относительное стандартное отклонение, соответствует «среднему квадратическому отклонению генеральной совокупности».

s — оцененное стандартное отклонение, обусловленное использованием различных пробоотборников одного типа;

$t_{0,95}(\nu)$ — значение, которое при доверительной вероятности 95 % превышает случайные переменные, распределение вероятностей которых подчиняется t-распределению Стьюдента с числом степеней свободы ν;

T — температура, °С;

u — скорость потока воздуха, м/с;

α_x — зависимость оценки содержания от параметра окружающей среды x(T, h, u или c);

Δ — смещение по отношению к истинному значению содержания c);

Δ_{est} — оцененное смещение Δ;

Δ_t — смещение, обусловленное импульсом содержания;

$\Delta_{95\,\%}$ — 95 %-ная доверительная граница для смещения Δ;

ν — число степеней свободы при определении R_s;

ν_{eff} — эффективное число степеней свободы при определении R;

σ_c — принятое значение изменчивости содержания;

σ_h — принятое значение изменчивости влажности;

σ_T — принятое значение изменчивости температуры;

σ_u — принятое значение изменчивости скорости потока воздуха.

5 Основные положения программы испытаний

5.1 Факторы, влияющие на характеристики

5.1.1 В первую очередь скорость диффузионного отбора проб будет определяться с погрешностью, указанной изготовителем пробоотборника. Поскольку диффузионные пробоотборники обычно используют без повторной градуировки, погрешность вносит смещение во все оценки содержания аналита или является систематической. Поскольку смещение может быть только в одном направлении, подобная погрешность не может быть сведена к минимуму путем усреднения результатов нескольких измерений. При условии, что погрешность можно скорректировать, она не обязательно будет являться вкладом в неопределенность пробоотборника.

5.1.2 Кроме смещения, существуют несколько источников случайной погрешности. Некоторые из этих погрешностей связаны с самим пробоотборником. Например, допустимые отклонения размеров пробоотборника могут быть недостаточно четко определены, что приводит к различной скорости отбора проб на разных пробоотборниках. Пробоотборник может быть перегружен или неадекватно следовать за изменениями содержания аналита.

5.1.3 Другие погрешности могут быть связаны с непостоянством параметров окружающей среды, влияющих на скорость отбора проб. К потенциально значимым влияющим величинам относятся температура, влажность, скорость потока воздуха и атмосферное давление. Для предсказания влияния любого из этих параметров проводят эксперимент с пробоотборником конкретного типа. Также требуется оценить ожидаемое изменение самого параметра. Для получения единственного значения характеристики в настоящем стандарте установлены типичные области значений этих параметров окружающей среды.

5.2 «Точность» как единственная характеристика, связанная с неопределенностью измерения

5.2.1 У пробоотборника, предоставляемого изготовителем для оценки, могут быть как неточность, так и смещение. В терминах Руководства ИСО 98 неточность и смещение относятся скорее к «точности» пробоотборника, а не к «неопределенности». Точность характеризует близость результатов измерений к истинному или опорному значению измеряемой величины (в данном случае содержания), а неопределенность характеризует то, что известно об измеряемой величине на основе измерения. Таким образом, изготовитель может рекомендовать использовать информацию о смещении для введения поправки в результаты измерений. В настоящем стандарте приведено описание способов оценки пробоотборника в соответствии с рекомендациями изготовителя.

5.2.2 Существует удобный статистический показатель, который позволяет учесть суммарное влияние как случайных вариаций, так и смещения. Эта функция известна под названием симметричный интервал точности, A (см. 3.1).

5.2.3 Из определения напрямую следует, что A возрастает при увеличении как случайной погрешности, так и смещения. Поэтому A является одной обобщенной количественной характеристикой точнос-

ти, как определено в Руководстве ИСО 98. Чем больше различаются результат измерений и значение измеряемой величины, тем больше значение *A*.

Примечание — Применение *A* является не единственным способом количественной оценки точности. Например, выбор 95 %-ного уровня охвата является произвольным. Более того, существуют другие функции, согласующиеся с идеей количественной оценки точности, как приведено в Руководстве ИСО 98.

5.2.4 Величина *A* количественно показывает, насколько будут отклоняться результаты измерений от истинного значения измеряемой величины, если в характеристику пробоотборника не будет введена поправка. Дополнительным преимуществом применения *A* является то, что непосредственную связь с неопределенностью, описанной в Руководстве ИСО 98, можно установить в том случае, если смещение сведено к минимуму, например, на основе результатов оценки.

5.2.5 Также в настоящем стандарте подробно описаны составляющие измерения, не рассмотренные в полном объеме в Руководстве ИСО 98. А именно, обычно диффузионные пробоотборники используют в том виде, в котором они были получены от изготовителя, без повторной оценки характеристик перед каждым следующим применением. Поэтому в неопределенности результата измерения должен быть учтен уровень доверия для самой [единственной] оценки, а также вариации и возможное остаточное смещение в месте применения.

5.2.6 В результате приближение для неопределенности с точки зрения точности дает «расширенную неопределенность» (в терминах Руководства ИСО 98), пропорциональную при умножении на «коэффициент охвата» квадратному корню из суммы квадратов вкладов в суммарную неопределенность, обусловленных неопределенностью смещения, различиями в исполнении конкретных пробоотборников одного типа и вышеописанными влияющими величинами. Коэффициент охвата определяется требуемым уровнем доверия для оценки пробоотборника (например, 95 %) и охватом (также 95 %). Окончательный результат представляет собой значение расширенной неопределенности с конкретным (допустимым или предсказанным) смыслом, а именно, определяющее 95 %-ный интервал охвата вокруг (истинного) значения измеряемой величины при оценке с уровнем доверия 95 %.

5.3 Смещение, неопределенность, связанная с использованием разных пробоотборников, и влияния неопределенностей параметров окружающей среды

5.3.1 В настоящем стандарте установлен способ оценки влияния изменчивости следующих параметров среды в рабочей зоне на оценки содержания, полученные с помощью диффузионного пробоотборника: температуры *T*, влажности *h* (выраженной через парциальное давление водяного пара для сведения к минимуму зависимости от температуры), скорости потока воздуха *u*, направленной перпендикулярно лицевой стороне пробоотборника (см. 5.7 относительно направления потока воздуха) и содержания аналита *c*. Проводят эксперимент для получения информации о зависимостях оценок содержания аналита от этих параметров приблизительно в тех же условиях, в которых планируется использовать пробоотборник (T_0, h_0, u_0 и c_0). Проверку необходимо проводить при содержании контрольного вещества c_0, при котором планируется использовать пробоотборник, а также при содержании контрольного вещества, по крайней мере, до $c_0/2$. Кроме этого, оценивают смещение и стандартное отклонение, связанные с использованием разных пробоотборников. Затем определяют влияние диффузии аналита из пробоотборника. В настоящем стандарте не рассмотрена оценка влияния давления (5.8), поскольку оно приводит к смещению, которое может быть учтено за счет введения соответствующей поправки.

5.3.2 В каждом из пяти (минимальное число) экспериментов с использованием четырех пробоотборников определяют зависимости α_T, α_h, α_u и α_c (на основе сравнения с опорным значением содержания контрольного вещества в испытательной камере и заданных параметров окружающей среды) от изменений *T*, *h*, *u* и *c*, следуя инструкциям изготовителя пробоотборника относительно введения поправок на давление и температуру (если таковые применяются). Данные эксперименты позволяют также оценить значение смещения пробоотборника Δ на основе сравнения с опорным значением содержания аналита в испытательной камере, определенным для заданных параметров окружающей среды. Два следующих эксперимента проводят для того, чтобы охарактеризовать влияние потери аналита при диффузии, зависящее от времени (5.4.5). Опорное содержание контрольного вещества в испытательной камере должно быть прослеживаемо к первичным эталонам массы и объема.

5.3.3 Погрешность оценок зависимостей α_T, α_h, α_u и α_c будет обусловлена вкладом в истинное относительное стандартное отклонение R_s, связанным с использованием разных пробоотборников, и вкладом в истинное относительное стандартное отклонение R_{run}, связанным с изменчивостью испытательной камеры от запуска к запуску. Последняя вносит вклад в неопределенность опорного значения концентрации. Значение величины R_s получают путем объединения оценок дисперсии в каждом экспе-

рименте и, таким образом, оценивают R_s с числом степеней свободы $7 \cdot 3 = 21$ (или 15 степенями свободы, если эксперимент по проверке обратной диффузии не проводят). Для того чтобы избежать повторных измерений при каждой оценке пары пробоотборник/аналит, значение величины R_{run} получают, отдельно определяя характеристики камеры в ходе нескольких ее запусков, например, при заданных параметрах окружающей среды. Пример оценки зависимостей α_x и R_s приведен в приложении А.

Примечание — Пользователь решает, каким образом будет установлена прослеживаемость. В [12] оценка содержания аналита, вычисленная на основе параметров генерирования контрольного вещества в камере, рассмотрена как «реперное значение», хотя требуется оценка, полученная независимым методом, значение которой должно составлять не более 5 % значения вычисленной оценки. Если эти оценки не согласуются, то требуется третья независимая оценка, чтобы установить опорное значение содержания на основе соответствия одной из других независимых оценок. Одной из возможностей получения такой независимой оценки является вычисление среднего, по крайней мере пяти независимых оценок, содержания, определенного с использованием активного пробоотборника за один запуск камеры. Эксперимент [12] по оценке точности подобных референтных измерений с использованием трубок с сорбентом показал, что для отдельных измерений может быть получено истинное относительное стандартное отклонение порядка 2 %. В качестве альтернативы [3] усреднение может быть проведено с использованием, по крайней мере, двух независимых методов (по возможности с учетом вычисленных оценок) на основе, по крайней мере, четырех образцов в каждом случае. В EN 838 было принято менее жесткое требование о том, что вычисленные значения и результаты независимых измерений должны согласовываться в пределах 10 %.

5.3.4 Дальнейшее обобщение испытаний осуществляют на основе подтверждения того, что зависимость оценок содержания от скорости потока воздуха u определяется только особенностями пробоотборника, то есть не зависит от конкретного аналита. Поэтому после единичного измерения с использованием пробоотборника заданного типа число испытаний можно сократить до пяти запусков с 15 степенями свободы при оценке R_s.

5.4 Обратная диффузия

5.4.1 Потенциальной проблемой диффузионных пробоотборников является возможность обратной диффузии аналита (иногда называемой «диффузией в обратном направлении»). Обычно обратная диффузия значима только в том случае, если аналит слабо связан с сорбентом [6]. Поэтому неточность, связанная с влиянием обратной диффузии, может быть сведена к минимуму за счет выбора подходящего сорбента.

5.4.2 Из-за обратной диффузии оценки изменяющегося содержания аналита в некоторых случаях могут быть смещены. Наихудший случай имеет место, когда наблюдается одиночный импульс содержания аналита в начале или конце периода отбора проб. Если импульс наблюдается в начале периода отбора проб, то в течение всего периода отбора проб (от 4 до 12 ч) возможна потеря аналита, что, вероятно, приводит к заниженной оценке его содержания по сравнению с той, что соответствует импульсу, наблюдаемому в конце периода отбора проб.

5.4.3 В некоторых случаях зависимость от времени содержания аналита в конкретной рабочей зоне сильно коррелированна с периодом отбора проб. Например, при проведении уборки в конце рабочего дня аналит может попадать в воздух только в этот период времени. Результатом этого может быть положительное смещение оценок его содержания, полученных при отборе проб в течение дня. Для упрощения в настоящем стандарте принята оценка характеристик пробоотборников при установившемся содержании, поэтому влияния, зависящие от времени, рассматривают как составляющие дисперсии. Отдельно рассматривают влияние одиночного импульса, наблюдающегося в течение 0,5 ч, случайно возникшего во время отбора проб.

5.4.4 Испытание пробоотборников для проверки влияния импульсов содержания, наблюдающихся в течение 0,5 ч, аналогично испытаниям, проводимым в Национальном институте по обеспечению безопасности и здоровья в области профессиональной деятельности (NIOSH[1)], США) [3], и установленным в EN 838.

5.4.5 Пусть Δ_t (> 0) равно половине смещения оценок содержания при импульсе, наблюдающемся в течение 0,5 ч в конце периода отбора проб, по отношению к средней оценке. Традиционно полагают (см., например, [6]), что смещение оценок содержания, соответствующего импульсу длительностью 0,5 ч, случайно возникшему во время отбора проб продолжительностью 8 ч, попадает в интервал от $-\Delta_t$ до $+\Delta_t$. Тогда дисперсию R_t^2, связанную со случайным импульсом, наблюдающимся в течение 0,5 ч во время отбора проб, вычисляют по формуле:

$$R_t^2 = \frac{1}{3}\Delta_t^2. \qquad (3)$$

[1)] NIOSH — National Institute for Occupational Safety and Health.

5.5 Емкость пробоотборника/Контроль влияния мешающих веществ

5.5.1 В настоящем стандарте приведено испытание для подтверждения заявляемой изготовителем емкости пробоотборника в заданных условиях применения. Подобные условия обычно относятся к конкретному периоду отбора проб и к предельным значениям параметров окружающей среды, например, относительной влажности 80 % при температуре 30 °С. Дополнительно изготовитель может заявить значение емкости пробоотборника для отбора проб в присутствии конкретных мешающих веществ с установленными содержаниями.

5.5.2 В настоящем стандарте емкость определена как масса отобранного аналита (что эквивалентно содержанию за определенный период отбора проб), при которой оценки содержания составляют на 10 % ниже принятого опорного значения. То есть полагают, что емкость не превышена, если оценки содержания, скорректированные с учетом возможных смещений, составляют не менее 90 % истинного значения содержания при уровне доверия 95 %.

5.5.3 Пример испытания: восемь диффузионных и восемь активных пробоотборников экспонируют в среде определяемого аналита при заданных параметрах окружающей среды. Затем, пренебрегая изменчивостью среднего опорного значения содержания для пробоотборника, 95 %-ную доверительную границу $\Delta_{\mu\,95\%}$ для разности (неизвестных) средних оценок содержания вычисляют по формуле

$$\Delta_{\mu\,95\,\%} = \Delta c - [s \cdot t_{0,95}(\nu) / \sqrt{n}], \qquad (4)$$

где Δc — оцененная средняя разность результатов, полученных с помощью диффузионного и активного пробоотборников;

s — оцененное стандартное отклонение, характеризующее изменчивость от пробоотборника к пробоотборнику, вычисленное на основе оценок восьми диффузионных пробоотборников;

n — число пробоотборников каждого типа (в данном случае по 8);

ν — число степеней свободы ($n - 1 = 7$).

Тогда $\Delta\mu_{95\,\%}$ не должно отличаться от c больше, чем на минус 10 % c, где c — средняя оценка содержания, полученная на основе референтных пробоотборников.

Пример — Принимают составляющую истинного стандартного отклонения диффузионного пробоотборника R_s = 5 %:

$$(s/c \cdot t_{0,95}(\nu))/\sqrt{n} = 3,3. \qquad (5)$$

Поэтому в данном случае среднее значение для результатов, полученных с помощью диффузионного пробоотборника, должно быть не менее 93,3 % опорного значения содержания.

Примечание — Поскольку емкость сильно коррелирована с отобранной массой, предельное значение емкости, выраженной через массу, отобранную за один заданный период отбора проб, обычно применимо для некоторого ряда периодов отбора проб.

5.6 Обнаружение перегрузки емкости

В некоторых случаях при отборе проб может быть полезной возможность обнаружить перегрузку пробоотборника (например, за счет использования второго сорбента или применения пробоотборников с различными скоростями отбора проб в паре). В случае активных пробоотборников перегрузку можно легко обнаружить, используя дополнительные секции с сорбентом. Диффузионные пробоотборники с аналогичными характеристиками классифицируют особым образом. Исходя из практических соображений, испытания пробоотборников не проводят при всех условиях применения, в том числе в произвольно выбранной среде, когда в воздухе присутствуют несколько аналитов. Поэтому, когда влияние мешающих веществ начинает представлять явную проблему, возможность выбраковать пробу может оказаться полезной. В настоящее время эффект проскока не оценивают. Однако в будущем могут быть разработаны испытания по его оценке.

5.7 Эффективность десорбции

5.7.1 Дальнейший контроль влияния мешающих веществ задается ограничением допустимой эффективности десорбции. Как описано в [3], эффективность десорбции в случае экстракции растворителем должна составлять не менее 75 % при содержании аналита, соответствующем предполагаемому применению пробоотборника. Полагают, что это требование позволяет контролировать потенциальное изменение эффективности десорбции, вызванное влиянием других мешающих веществ. Также рекомендуется использовать внутренние стандарты для учета влияния испарения растворителя, используемого для десорбции.

5.7.2 При проведении термической десорбции эффективность извлечения должна составлять не менее 95 %.

5.8 Атмосферное давление

5.8.1 Большинство изготовителей диффузионных пробоотборников предоставляют формулы для введения поправки на разницу атмосферного давления в пунктах применения пробоотборника и в месте, где проводилась его градуировка. За исключением случая, когда свойства сорбента могут зависеть от температуры, формула будет иметь простой вид: при диффузии в воздухе скорость отбора проб обратно пропорциональна давлению, а при диффузии через полупроницаемую мембрану — не зависит от давления. Эти зависимости различны, поскольку различны коэффициенты расширения рассеивающих сред.

5.8.2 Если есть предположение, что формула для введения поправки на давление для пробоотборника заданного типа неверна, то влияние давления можно обнаружить с помощью простого эксперимента на восьми пробоотборниках при давлении, отличающемся от давления в экспериментах, описанных в 5.1. В протоколе испытаний (см. раздел 11) приводят смещение, ожидаемое при изменении атмосферного давления на 15 % и подлежащее корректировке.

5.9 Направление потока воздуха

При индивидуальном отборе проб ожидается, что направление потока воздуха оказывает незначительное влияние на оценку содержания, поскольку поток воздуха вблизи тела человека обычно направлен перпендикулярно лицевой стороне пробоотборника. Поэтому эксперименты проводят таким образом, чтобы направление потока воздуха было параллельно лицевой стороне пробоотборника.

5.10 Упрощения

Сведения о сходстве свойств определяемых аналитов могут быть использованы для ускорения оценки пробоотборника. Например, рекомендуется проводить интерполяцию данных, характеризующих отбор проб отдельных соединений, относящихся к одному гомологическому ряду. В настоящее время рекомендуется следующая процедура [9]. В соответствии с настоящим стандартом при оценке пробоотборника, используемого для одного соединения из гомологического ряда, по соединениям с более высокой относительной молекулярной массой могут быть получены частичные оценки применительно к скорости отбора проб, емкости, аналитическому извлечению и влиянию мешающих веществ. Подобным образом испытание по определению потери аналита при диффузии можно не проводить, если это влияние признано незначительным для конкретного пробоотборника или ряда аналитов.

6 Аппаратура

6.1 Технические характеристики экспозиционной камеры

6.1.1 Вместимость камеры

В камеру должны поместиться, по крайней мере, восемь пробоотборников вместе с соответствующими референтными пробоотборниками, при этом потеря контрольного вещества пробоотборниками при наименьшем расходе воздуха должна составлять не более 5 %.

6.1.2 Время экспонирования

Установленные в камере параметры условий испытания должны сохраняться в течение не менее 12 ч.

6.1.3 Генерирование контрольной смеси

Оборудование должно обеспечивать подачу газов или испарение и контролируемое разбавление в смесительной камере при заданных значениях содержания смесей контрольных веществ в паровой фазе.

6.1.4 Измерение заданного содержания

Должна быть обеспечена возможность одновременного непрерывного измерения содержания контрольного вещества, по крайней мере, в пяти точках в пределах камеры.

6.1.5 Материалы камеры

Материалы внутренней поверхности камеры и всех ее частей, подверженных воздействию испытываемых контрольных веществ, должны быть коррозионно- и термостойкими. Подходящим является

полипропилен, хотя предпочтительнее использовать нержавеющую сталь, поскольку вероятность оседания на нее аналитов меньше.

6.1.6 Средства непрерывного контроля

Камера должна быть оборудована датчиками для измерения параметров окружающей среды, приведенных в 6.2.

6.2 Контролируемые параметры окружающей среды

6.2.1 Скорость потока воздуха

Должна быть обеспечена подача воздуха со скоростью потока, перпендикулярного лицевой части пробоотборника, вплоть до 0,5 м/с, что соответствует типичным условиям применения индивидуального пробоотборника.

6.2.2 Изменение влажности

При 20 °С должно быть обеспечено поддержание относительной влажности на уровне (25 ± 5) %, (50 ± 5) % и (80 ± 5) %.

6.2.3 Температура

Должно быть обеспечено поддержание температуры на уровне (10 ± 3) °С, (20 ± 3) °С и (30 ± 3) °С. Если камера изготовлена из нержавеющей стали, может потребоваться ее изоляция или кондиционирование нагнетаемого в камеру воздуха.

6.2.4 Давление

Давление в камере, измеренное с погрешностью 1 %, должно быть постоянным при любом запуске, фиксированным и поддерживаться в пределах от 95 % до 105 % атмосферного давления.

6.3 Дисперсия между запусками

Испытательная камера должна быть охарактеризована также через истинное относительное стандартное отклонение R_{run}, характеризующее изменчивость камеры от запуска к запуску, с помощью одного из нескольких запланированных экспериментов. Одним из способов является анализ дисперсии данных, полученных за 16 запусков камеры с четырьмя пробоотборниками каждый при заданных параметрах окружающей среды в камере. Эксперимент с такой камерой [14] показал, что достижимо $R_{run} < 3$ %.

Примечание — Технических характеристик экспозиционной камеры (6.1) и параметров окружающей среды (6.2) достаточно для проведения эффективной оценки характеристики пробоотборника в соответствии с требованиями настоящего стандарта, но это не исключает возможности использования камер другого типа.

7 Реактивы и материалы

Используют только реактивы квалификации «чистый для анализа», если не установлено другое, и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Если пробу экстрагируют методом термической десорбции, то реактивы для этого могут не понадобиться.

8 Процедура

8.1 При необходимости запрашивают у изготовителя обоснование формул для вычисления поправки на давление (см. 5.6).

8.2 Исходя из предварительных данных выбирают (для каждого определяемого вещества) пробоотборники для проведения испытаний.

8.3 В ходе пяти запусков камеры с четырьмя пробоотборниками каждый, проводят эксперименты при постоянном содержании определяемого вещества (запуски 1, 2, 3, 4 и 5, см. приложение А, в том числе при проверке влияния скорости потока воздуха u).

8.4 Восемь пробоотборников одновременно экспонируют (запуски 6 и 7, см. приложение А) в течение 30 мин при относительной влажности, составляющей до экспонирования или во время него 80 % (или более). Четыре пробоотборника анализируют сразу же после экспонирования, а другие четыре помещают перед анализом в среду с нулевым содержанием определяемого вещества, где происходит движение воздуха, на оставшееся время рекомендуемого периода отбора проб (например 7,5 ч). Усредненную массу определяемого вещества, найденную для пробоотборников, проанализированных сразу же после экспонирования, сравнивают с усредненной массой, полученной для пробоотборников, помещенных в

среду с нулевым содержанием определяемого вещества. Значение убыли массы (выраженное отношением потерянной массы к средней массе, в процентах) принимают за удвоенное смещение, т.е. $2\Delta_t$, обусловленное обратной диффузией, как описано в 5.4. Следует помнить, что содержание определяемого вещества, соответствующее импульсу, может быть больше указанного в 8.3, если это необходимо для количественного определения, но только в том случае, если средневзвешенное значение содержания не превышается в предполагаемые при использовании пробоотборника периоды отбора проб.

8.5 С использованием восьми пробоотборников подтверждают заявленные изготовителем предельно допустимые значения емкости пробоотборника (5.3) в присутствии мешающих веществ (в том числе водяного пара).

8.6 Определяют эффективность десорбции (см. [12]).

8.7 Стабильность при хранении определяют в соответствии с рекомендациями, приведенными в [3] и [12] или EN 838.

8.8 Срок годности диффузионного пробоотборника в оригинальной упаковке должен быть установлен изготовителем. По окончании срока годности результаты испытаний по определению эффективности десорбции не должны отличаться от первоначальных значений более чем на 10 %.

9 Классификация характеристик пробоотборника

9.1 Результаты вышеописанных экспериментов позволяют составить простую классификацию рассматриваемых диффузионных пробоотборников. Даже если доказано, что установленная изготовителем емкость пробоотборника (5.3, 8.6) не превышена, должна быть оценена суммарная точность пробоотборников с учетом изменчивости параметров окружающей среды.

9.2 Для оценки симметричного интервала точности A [формула (1)] квадрат оцененного общего истинного относительного стандартного отклонения R_{est} вычисляют в соответствии с законом распространения неопределенностей через независимые вклады по формуле

$$R_{est}^2 = R_t^2 + R_s^2 + \alpha_T^2 R_T^2 + \alpha_h^2 R_h^2 + \alpha_u^2 R_u^2 + \alpha_c^2 R_c^2, \quad (6)$$

где R_T, R_h, R_u, и R_c — коэффициенты изменчивости температуры, влажности, направления потока воздуха и ожидаемого содержания определяемого вещества в воздухе рабочей зоны от дня ко дню;

α — зависимости оценок содержания, полученных с помощью пробоотборника, от параметров окружающей среды, определенные в соответствии с 5.3.

9.3 Для оценки точности диффузионного пробоотборника, применяемого в конкретной рабочей зоне, должен быть известен вид зависимостей оценок содержаний от параметров окружающей среды. Однако в настоящем стандарте классификация пробоотборников основана на приписывании номинальных значений изменчивости этих четырех величин, а именно

$$\sigma_T = 5\ °C\ (T_0 \approx 25\ °C), \quad (7)$$

$$\sigma_h = 0{,}5\ кПа\ (h_0 \approx 1{,}0\ кПа), \quad (8)$$

$$\sigma_u = 0{,}25\ м/с\ (u_0 \approx 0{,}50\ м/с), \quad (9)$$

$$R_c = 30\ \%. \quad (10)$$

Пример — σ_T = 5 °С соответствует использованию пробоотборника (в течение 95 % времени) при температуре от 15 °С до 35 °С. Аналогичным образом σ_u = 0,25 м/с охватывает скорости потока воздуха, наблюдаемые в большинстве рабочих зон замкнутых помещений [22].

Примечание — Если ожидается, что соответствующие изменчивости параметров окружающей среды будут принимать значения меньше номинальных, заданных в формулах (7) — (10), то вычисленная точность пробоотборника является осторожной оценкой. В качестве альтернативы, если изготовитель однозначно установил, что пробоотборник должен использоваться в пределах более узкой области значений параметров окружающей среды, точность вычисляют соответствующим образом.

10 Точность

10.1 Общие положения

В настоящем стандарте приведен способ получения оценки точности испытываемого диффузионного пробоотборника. Поскольку оценка не является идеальной, в случае точности она может иметь сме-

щение или неточность. В настоящем стандарте неопределенность оцененной точности, таким образом, характеризует 95 %-ный уровень доверия.

10.2 Интервал точности с уровнем доверия

Было подтверждено, что алгоритм вычисления симметричного интервала точности для 95 %-ного уровня доверия $A_{95\,\%}$, аналогичный приближению на основе линейных комбинаций независимых оценок дисперсии ([23], [24]), является точным и простым в применении. То есть вариация оценки A_{est} при использовании формул (1) и (2) аппроксимируется в терминах случайной переменной $\chi^2_{\nu_{eff}}$ формулами (11) и (12).

$$A_{est}/A = \begin{cases} \sqrt{(\chi^2 / \nu_{eff})}, & \text{если } |\Delta| < R/1{,}645; \text{ или} \quad (11) \\ \chi^2 / \nu_{eff} & \text{— в прочих случаях.} \quad (12) \end{cases}$$

Эффективное число степеней свободы ν_{eff} определяют принудительно, задавая дисперсию χ^2_{eff} для воспроизведения оцененных дисперсий A^2_{est} или A_{est} в соответствующих случаях:

$$\nu_{eff} = \begin{cases} 2A^4 / \text{var}[A^2_{est}], & \text{если } |\Delta| < R/1{,}645; \text{ или} \quad (13) \\ 2A^2 / \text{var}[A_{est}] & \text{— в прочих случаях.} \quad (14) \end{cases}$$

Дисперсии var $[A^2_{est}]$ или var $[A_{est}]$ вычисляют напрямую с использованием любой программы математических расчетов для решения обратных матриц. Более детальная информация приведена в [14] и в приложении В, однако она скрыта от пользователя компьютерной программы, размещенной на http://standards.iso.org/iso/16107.

Интервал точности $A_{95\,\%}$ может быть легко найден с использованием таблицы квантилей критерия хи-квадрат $\chi^2_{0{,}05,\nu_{eff}}$ по формулам

$$\begin{cases} A_{est} \times \sqrt{(\nu_{eff} / \chi^2_{0{,}05,\nu_{eff}})}, & \text{если } |\Delta| < R/1{,}645; \text{ или} \quad (15) \\ A_{est} \times \nu_{eff} / \chi^2_{0{,}05,\nu_{eff}} & \text{— в прочих случаях.} \quad (16) \end{cases}$$

10.3 Расширенная неопределенность

Симметричный интервал точности A предназначен для установления доверительных интервалов неизвестной концентрации c_x. Полагают вероятность того, что $|A_{95\%}| > 100\,\%$, пренебрежимо малой. Тогда при оценке метода с уровнем доверия 95 % истинное значение c_x находится в интервале

$$\frac{c_{x,est}}{1 + A_{95\%}} < c_x < \frac{c_{x,est}}{1 - A_{95\%}}, \quad (17)$$

для более 95 % оценок $c_{x,est}$. Подобные удвоенные доверительные интервалы эквивалентны расширенной неопределенности (равной произведению коэффициента охвата на суммарную неопределенность), применяемой в Руководстве ИСО 98 в случае пренебрежимо малого смещения (если в соответствии с 5.2.1 настоящего стандарта предположить, хотя это существенно, что известное смещение независимо от присущей ему неопределенности не вносит вклад в неопределенность оценки содержания, поскольку смещенные оценки могут быть скорректированы).

11 Протокол испытаний

Существует несколько возможностей использования результатов экспериментальных оценок, описанных в настоящем стандарте. Например, в EN 838 применительно к требованиям для диффузионных пробоотборников предлагается классификация пробоотборников в соответствии со специальными критериями точности. В качестве альтернативы критерий точности, предлагаемый NIOSH [18] — [21], представляет собой требование к пригодности, в соответствии с которым приемлемые методы отбора проб имеют точность не менее 25 % при уровне доверия (оценки) 95 %, а нескорректированный модуль смещения составляет не более 10 %. Сама точность может быть определена другими способами. В настоящем стандарте просто предполагается, что представлено достаточно информации о том, что большое число подобных критериев эффективности, удовлетворяющих требованиям для конкретного

использования, могут быть легко реализованы. Поэтому в протоколе испытаний по оценке пробоотборника приводят, по крайней мере, следующее:

a) информацию о веществах, используемых при испытаниях пробоотборника;

b) перечень параметров модели, определенных на основе экспериментальных данных;

c) общую суммарную погрешность пробоотборника,

d) 95 %-ный уровень доверия для суммарной погрешности пробоотборника;

e) информацию о том, была ли превышена заявленная изготовителем емкость пробоотборника при проведении испытаний с одним контрольным веществом, а также в присутствии перечисленных мешающих веществ с заданными содержаниями;

f) информацию о том, был ли пробоотборник снабжен средствами для обнаружения проскока;

g) информацию о том, составлял ли нескорректированный модуль смещения не более 10 %;

h) информацию о том, вводилась ли поправка на смещение при изменении атмосферного давления на 15 %, по возможности вычисленная по рекомендациям изготовителя.

Предпочтительно используют пробоотборники, испытанные в соответствии с данным протоколом, а не пробоотборники, испытанные с более низким уровнем оценки (например, по вычисленным скоростям поглощения).

Пробоотборники, испытанные в соответствии с протоколом (например, описанным в EN 838 или в [3]), по которому уровень оценки признан более высоким или эквивалентным, не испытывают повторно для того, чтобы признать их соответствующими требованиям протокола, приведенного в настоящем стандарте.

Примечание — С помощью пробоотборников, используемых при значениях параметров окружающей среды, находящихся за пределами областей значений, установленных в настоящем стандарте для проведения испытаний или предполагаемого применения (9.3), нельзя получить результаты с гарантированной точностью. Например, в настоящем стандарте не рассмотрен отбор проб в среде, где наблюдаются комбинации высоких температуры, влажности и содержания мешающих веществ.

Приложение А
(справочное)

Рабочий пример/Программа для вычисления интервала точности диффузионного пробоотборника

В таблице А.1 и в таблице А.2, представляющей собой форму для занесения и соответствующего анализа входных/выходных данных компьютерной программы, приведены параметры экспериментов и результаты вычислений, описанные в практическом примере, приведенном на http://standards.iso.org/iso/16107.

Таблица А.1 — План эксперимента, состоящего из семи запусков испытательной камеры, для охвата области значений параметров окружающей среды

Запуск	Температура	Влажность	Скорость потока воздуха	Содержание
1	Заданная	Высокая	Заданная	Заданное
2	Заданная	Низкая	Заданная	Заданное
3	Заданная	Низкая	Заданная	Низкое
4	Заданная	Заданная	Высокая	Низкое
5	Высокая	Низкая	Заданная	Заданное
6 (импульс при наличии дегазации)				
7 (импульс при отсутствии дегазации)				

Таблица А.2 — Характеристики диффузионного пробоотборника: результаты испытаний и оценка точности для четырех пробоотборников одного типа в рамках одного запуска

Входные данные		
Параметры окружающей среды в камере		Результат измерения (млн$^{-1}$)
Запуск 1: T = 25 °С; h = 2,59 кПа; u = 0,11 м/с		
Истинное содержание (млн$^{-1}$)	123,0	139,2
		138,2
		138,6
		145
Запуск 2: T = 25,1 °С, h = 0,48 кПа; u = 0,11 м/с		
Истинное содержание (млн$^{-1}$)	101,1	108,3
		110
		110,7
		112,8
Запуск 3: T = 25,1 °С, h = 0,48 кПа; u = 0,11 м/с		
Истинное содержание (млн$^{-1}$)	12,7	14,2
		15,3
		12,9
		14,6
Запуск 4: T = 26,7 °С; h = 1,59 кПа; u = 0,5 м/с		
Истинное содержание (млн$^{-1}$)	11,5	14,9
		14,6
		15,3
		15

Окончание таблицы А.2

Входные данные		
Параметры окружающей среды в камере		Результат измерения (млн$^{-1}$)
Запуск 5: T = 39 °С; h = 0,33 кПа; u = 0,11 м/с		
Истинное содержание (млн$^{-1}$)	91,3	109
		109,2
		107,1
		105
Запуск 6: Продолжительность импульса = 30 мин, период дегазации = 7,5 ч		
Истинное содержание (млн$^{-1}$)	135	139
		140
		140
		140
Запуск 7: Продолжительность импульса = 30 мин, период дегазации = 0,0 ч		
Истинное содержание (млн$^{-1}$)	135	144
		145
		138
		139
Содержание контрольного компонента, ожидаемое при применении (млн$^{-1}$) = 50	$R_{кп}$ = 0,00869	
Выходные данные: сводка результатов испытаний по определению характеристик точности пробоотборника		
		Доля, %
Интервал точности		28,65
95 %-ный уровень доверия интервала точности		31,03
Смещение		18,12
Истинное относительное стандартное отклонение, R		6,40
Вклад в истинное относительное стандартное отклонение, обусловленный использованием разных пробоотборников одного типа, R_s		2,86
Интервал точности (в процентах) в зависимости от:		
используемого пробоотборника		
		Вклад в точность, %
Смещение		88,90
Изменчивость, обусловленная использованием разных пробоотборников одного типа		2,21
Обратная диффузия		0,03
параметров окружающей среды		
Изменчивость температуры		2,61
Изменчивость влажности		0,84
Изменчивость скорости потока воздуха		5,33
Изменчивость содержания		0,07

Приложение В
(справочное)

Вычисление дисперсии

Принята следующая математическая модель, разработанная для оценки значений var $[A_{est}^2]$ или var $[A_{est}]$ при анализе экспериментальных данных, представляющих собой усредненные по четырем пробоотборникам оценки $\overline{c}_j$ в каждом j-м запуске (j = 1, ..., 5) при опорном значении содержания C_j и относительных отклонениях β_{jj} (= 2, ..., 5) зависимостей параметров окружающей среды от центральных значений интервала. Относительные отклонения $\hat{\delta}_j$ вычисляют по формуле

$$\hat{\delta}_j = (\overline{c}_j - C_j)/C_j = \Delta + \sum_{j=2}^{5} \alpha_j \beta_{jj} + \tilde{\varepsilon}_j, \tag{B.1}$$

где α_j — коэффициенты чувствительности;

Δ — смещение.

Полагают, что значения случайной переменной $\tilde{\varepsilon}_j$ нормально распределены вокруг нуля с дисперсией σ^2, вычисляемой по формуле

$$y^2 = R_{run}^2 + \frac{1}{4} R_{method}^2, \tag{B.2}$$

отражающей дисперсию R_{run}^2 от запуска к запуску и дисперсию среднего для четырех пробоотборников одного типа с истинным относительным стандартным отклонением R_{method}, оцененным с числом степеней свободы ν.

Приняв $\alpha_1 = 1$ и $\beta_{j1} = 1$, формулу (B.1) можно приближенно представить в векторной форме

$$\hat{\delta} = \beta \cdot \alpha + \tilde{\varepsilon}. \tag{B.3}$$

Тогда при заданных оценках $\hat{\delta}$ зависимости α могут быть оценены путем вычисления обращенной матрицы β по формуле

$$\hat{\alpha} = \beta^{-1} \cdot \hat{\delta}. \tag{B.4}$$

Поскольку A_{est} является функцией $\hat{\alpha}$, ковариантная матрица cov$[\hat{\alpha}]$ необходима для вычисления дисперсий по формуле

$$\mathrm{cov}[\hat{\alpha}]_{ij} = \sum_{kl} \frac{\partial \hat{\alpha}_j}{\partial \delta_k} \mathrm{cov}[\hat{\delta}]_{kl} \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \delta_l}. \tag{B.5}$$

Так как матрица cov$[\hat{\delta}]$ является диагональной с элементами σ^2, cov$[\hat{\alpha}]$ может быть представлена через матрицу по формуле

$$\mathrm{cov}[\hat{\delta}] = \sigma^2 \beta^{-1} \cdot \beta^{-1T}. \tag{B.6}$$

Окончательно var $[A_{est}^2]$ или var $[A_{est}]$ для использования формул (13) и (14) получают путем вычисления дисперсий функций $f[\hat{\alpha}]$ по формуле

$$\mathrm{var}[f[\hat{\alpha}]] = \frac{\partial f[\hat{\alpha}]}{\partial \hat{\alpha}} \cdot \mathrm{cov}[\hat{\alpha}] \cdot \frac{\partial f[\hat{\alpha}]}{\partial \hat{\alpha}}. \tag{B.7}$$

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ЕН 838 — 1995	—	*
Руководство ИСО 98:1995	—	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.		

Библиография

[1] Brown, R.H., Charlton, J., Saunders, K.J. The development of an improved diffusive sampler, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1981, 42, p. 865—9

[2] Bartley, D.L., Doemeny, L.J., Taylor, D.J. Diffusive monitoring of fluctuating concentrations, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1983, 44, p. 241—7

[3] Cassinelli, M.E., Hull, R.D., Crable, J.V., Teass, A.W. Protocol for the evaluation of passive monitors. In: Berlin, A., Brown, R.H., Saunders, K.J., editors. Diffusive sampling: An alternative approach to workplace air monitoring, p. 190—202. Royal Society of Chemistry, London, 1987

[4] Kennedy, E.R., Hull, R.D., Evaluation of the DuPont Pro-Tek® formaldehyde badge and the 3M formaldehyde monitor. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1987, 47, p. 94—105

[5] Van den Hoed, N., Halmans, M.T.H. Sampling and thermal desorption efficiency of tube-type diffusive samplers: Selection and performance of adsorbents. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1987, 48, p. 364—73

[6] Bartley, D.L., Woebkenberg, M.L., Posner, J.C. Performance of thick-sorbent diffusive samplers. Ann. Occup. Hyg. 1988, 32, p. 333—43

[7] Underhill, D.W., Feigley, C.E. Boundary layer effect in diffusive monitoring. Anal. Chem. 1991, 63, p. 1011—13

[8] Van den Hoed, N., van Asselen, O.L.J. A computer model for calculating effective uptake rates of tube-type diffusive air samplers, Ann. Occup. Hyg. 1991, 35, p. 273—85

[9] Guild, L.V., Myrmel, K.H., Myers, G., Dietrich, D.F. Bi-level passive monitor validation: A reliable way of assuring sampling accuracy for a larger number of related chemical hazards. Appl. Occup. Environ. Hyg. 1992, 7, p. 310—17

[10] Nordstrand, E., Kristensson, J. A computer program for simulating the performance of thick bed diffusive samplers, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1994, 55, p. 935—41

[11] Nordstrand, E. Computer program for simulating the performance of thick-bed diffusive samplers: Predicted and experimental sample loss due to reversible adsorption. J. Chromatogr. A 1995, 709, p. 283—90

[12] Hendricks, W. Development of a protocol for laboratory testing of diffusive samplers. OSHA, Salt Lake City, UT, 1996. (Technical Centre Report). Available (2007-07-13) at: www.osha.gov/dts/sltc/methods/studies/3movm/3movm.html

[13] Harper, M., Guild, L.V. Experience in the use of the NIOSH diffusive sampler evaluation protocol. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1996, 57, p. 1115—23

[14] Bartley, D.L., Irwin, K.C. Accuracy in measurements using diffusive samplers. In: Proceedings of the International Conference on Diffusive Sampling, Montpellier, France, 2002

[15] MDHS 27 Protocol for assessing the performance of a diffusive sampler, UK Health and Safety Laboratory, Buxton, 1994

[16] ASTM D4597 Standard practice for sampling workplace atmospheres to collect gases or vapors with solid sorbent diffusive samplers

[17] ASTM D6246 Standard practice for evaluating the performance of diffusive samplers

[18] Busch, K.A., SCP statistical protocol. In: Taylor, D.G., Kupel, R.E., Bryant, J.M., editors. Documentation of the NIOSH validation tests, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, 1977. [DHEW (NIOSH) Publication. No. 77—185.]

[19] Gunderson, E.C., Anderson, C.C. Development and validation of methods for sampling and analysis of workplace toxic substances. Department of Health and Human Services, Cincinnati, OH, 1980. (NIOSH Publication No. 80—133.)

[20] Kennedy, E.R., Fischbach, T.J., Song, R., Eller, P.M., Shulman, S.A. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. U.S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Division of Physical Sciences and Engineering, Cincinnati, OH, 1995. 104 p. [DHHS (NIOSH) Publication No. 95—117.]

[21] Bartley, D.L., Shulman, S.A., Schlecht, P. Measurement uncertainty and NIOSH method accuracy range. In: Schlecht, P.C., O'Connor, P.F., editors. NIOSH manual of analytical methods, 4th edition, 3rd Suppl., Chapter P, p. 208—28. U.S Dept. of Health and Human Services, Cincinnati, OH, 2003. [DHHS (NIOSH) Publication No. 2003—154.] Available (2007—10—05) at: http://www.cdc.gov/NIOSH/nmam/pdfs/chapter-p.pdf

[22] Baldwin, P.E.J., Maynard, A.D. A survey of wind speeds in indoor workplaces. Ann. Occup. Hyg. 1998, 42, p. 303—13

[23] Smith, H.F. The problem of comparing the results of two experiments with unequal errors. J. Counc. Sci. Ind. Res. 1936, 9, p. 211—12

[24] Satterthwaite, F.E. An approximate distribution of estimates of variance components. Biometr. Bull. 1946, 2, p. 110—14

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30 Т58

Ключевые слова: воздух, рабочая зона, диффузионные пробоотборники, оценка характеристик, отбор проб, неопределенность

Редактор *Б.Н. Колесов*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 12.10.2010. Подписано в печать 26.10.2010. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,00. Тираж 145 экз. Зак. 873.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru