ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ЕН 13528-2— 2010

КАЧЕСТВО АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Диффузионные пробоотборники, используемые при определении содержания газов и паров. Требования и методы испытаний

Часть 2

Специальные требования и методы испытаний

EN 13528-2:2002
Ambient air quality — Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours — Requirements and test methods — Part 2: Specific requirements and test methods (IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

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 12 ноября 2010 г. № 437-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ЕН 13528-2:2002 «Качество атмосферного воздуха. Диффузионные пробоотборники, используемые при определении содержания газов и паров. Требования и методы испытаний. Часть 2. Специальные требования и методы испытаний» (EN 13528-2:2002 «Ambient air quality — Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours — Requirements and test methods — Part 2: Specific requirements and test methods»).

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, 2011

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 . . . 7
2 Нормативные ссылки . . . 8
3 Термины и определения . . . 8
4 Обозначения и сокращения . . . 9
5 Требования . . . 10
5.1 Эффективность десорбции (для пробоотборников с десорбцией растворителем) . . . 10
5.2 Эффективность десорбции (для пробоотборников с термодесорбцией) . . . 10
5.3 Влияние скорости потока воздуха/ориентации пробоотборника . . . 10
5.4 Хранение пробоотборников . . . 11
5.5 Срок годности при хранении . . . 11
5.6 Целостность пробоотборника . . . 11
5.7 Значение холостого опыта . . . 11
5.8 Испытания в полевых условиях . . . 11
5.9 Неопределенность . . . 11
5.10 Руководство по эксплуатации . . . 11
5.11 Идентификация пробы . . . 12
6 Общие условия испытаний . . . 12
6.1 Реактивы . . . 12
6.2 Аппаратура . . . 12
6.3 Независимый метод . . . 12
6.4 Генерирование градуировочной газовой смеси . . . 12
6.4.1 Общие положения . . . 12
6.4.2 Градуировочная газовая смесь . . . 13
6.5 Условия испытаний . . . 13
6.5.1 Общие положения . . . 13
6.5.2 Лабораторные испытания в условиях повторяемости с использованием градуировочных паровоздушных смесей (7.3, 7.4, 7.7, 7.8 и приложение А) . . . 14
6.5.3 Лабораторные испытания в условиях воспроизводимости с использованием градуировочных паровоздушных смесей (7.5) . . . 14
6.5.4 Лабораторные испытания без градуировочных паровоздушных смесей (7.2, 7.6, 7.9) . . . 14
6.5.5 Испытания в полевых условиях . . . 14
7 Методы испытаний . . . 14
7.1 Общие положения . . . 14
7.2 Эффективность десорбции . . . 15
7.2.1 Метод введения, применяемый к пробоотборникам с десорбцией растворителем . . . 15
7.2.2 Метод введения, применяемый к пробоотборникам с термической десорбцией . . . 15
7.2.3 Метод фазового равновесия (пробоотборники с десорбцией растворителем) . . . 15
7.3 Смещение, обусловленное выбором неидеального сорбента (для пробоотборников, основанных на принципе обратимой сорбции) . . . 15
7.3.1 Процедура испытания . . . 15
7.3.2 Вычисления . . . 16
7.4 Испытания для проверки влияния скорости потока воздуха и ориентации пробоотборника . . . 16
7.5 Влияние условий окружающей среды на характеристики пробоотборника (скорость поглощения) . . . 17
7.5.1 Процедура испытания . . . 17
7.5.2 Вычисления . . . 17
7.6 Хранение пробоотборников . . . 17
7.6.1 Процедура испытания . . . 17
7.6.2 Вычисления . . . 17
7.7 Срок годности при хранении . . . 17
7.8 Испытание пробоотборника на герметичность . . . 18
7.9 Определение значения холостого опыта . . . 18
7.10 Испытания в полевых условиях . . . 18

8 Вычисление неопределенности 18
8.1 Общие положения 18
8.2 Эффективность десорбции 18
8.3 Скорость поглощения 18
8.4 Хранение 19
8.5 Срок годности при хранении. 19
8.6 Целостность пробоотборника 19
8.7 Значение холостого опыта 19
8.8 Погрешности типа В 19
8.9 Суммарная неопределенность 20
8.10 Испытания в полевых условиях 20
9 Уровни оценки 20
10 Протокол испытаний 20
11 Маркировка 20
Приложение А (обязательное) Определение скорости диффузионного поглощения пробоотборника 21
Приложение В (обязательное) Вычисление содержания аналита в экспозиционной среде. 22
Приложение С (справочное) Вычисление составляющих неопределенности 23
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации 25
Библиография 26

Введение

В настоящем стандарте установлены требования и методы испытаний для определения характеристик диффузионных пробоотборников, используемых для определения содержания газов и паров в атмосферном воздухе.

Целями, установленными в 5-й программе действий государств — членов Европейского Союза в области качества воздуха, являются эффективная защита населения от известных рисков, связанных с загрязнением воздуха, и установление уровней предельно допустимых концентраций для загрязняющих воздух веществ, которые следует учитывать при планировании действий, направленных на защиту окружающей среды. С этой целью проводится мониторинг и контроль содержания загрязняющих компонентов по отношению к нормативам.

В последующих программах действий Европейского союза по охране окружающей среды была подчеркнута необходимость нахождения баланса между стандартами на продукцию, предельно допустимыми выбросами и экологическими нормативами.

При внедрении существующих Директив были выявлены различные проблемы, установленные в Директиве Совета по управлению и оценке качества атмосферного воздуха [1]. Они включают:

- различные подходы к мониторингу между и внутри государств — членов ЕС в сопоставимых ситуациях;
- гармонизацию методов измерений;
- качество измерений, зависящее от градуировки и процедур обеспечения качества.

Диффузионные пробоотборники, используемые при оценке качества воздуха, должны соответствовать некоторым специальным требованиям, установленным в ЕН 13528-1. К этим требованиям относятся однозначность, селективность и показатели качества результатов измерений, в том числе неопределенность.

Эти общие требования могут быть применены для других процедур, используемых при оценке качества атмосферного воздуха.

Кроме того диффузионные пробоотборники, используемые при оценке качества воздуха, должны соответствовать некоторым специальным требованиям, не считая тех, которые установлены в ЕН 13528-1. Эти специальные требования установлены в настоящем стандарте (см. раздел 5). В ЕН 13528-3 приведены руководящие указания по выбору, использованию и техническому обслуживанию диффузионных пробоотборников, используемых при оценке качества атмосферного воздуха.

Основной ответственностью пользователя является выбор процедур или устройств, соответствующих требованиям настоящего стандарта. Одним из способов для этого является получение информации или подтверждения от изготовителя. Типовые испытания или, в более общем случае, оценка характеристик процедур или устройств, могут быть проведены изготовителем, пользователем, испытательной станцией или, что наиболее приемлемо, научно-исследовательской лабораторией.

Настоящий стандарт применим в основном для диффузионных пробоотборников, используемых при оценке качества атмосферного воздуха, однако диффузионный отбор проб также подходит и для оценки качества воздуха замкнутых помещений. Диффузионный отбор проб и отбор проб методом прокачки считают подходящими при подобных измерениях в зависимости от условий (особенно от любых требований к продолжительности отбора пробы) [2]. В ЕН 14412 приведены основные положения по выбору, использованию и техническому обслуживанию диффузионных пробоотборников, используемых при оценке качества воздуха замкнутых помещений.

По содержанию настоящий стандарт аналогичен ЕН 838, а ЕН 13528-1 аналогичен ЕН 482. Серия стандартов по использованию диффузионных пробоотборников для отбора проб атмосферного воздуха была разработана в дополнение к аналогичным стандартам по оценке качества воздуха рабочей зоны, поскольку в основу их положены другие Европейские Директивы, определения и методы оценки неопределенности.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КАЧЕСТВО АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Диффузионные пробоотборники, используемые при определении содержания газов и паров. Требования и методы испытаний

Часть 2

Специальные требования и методы испытаний

Ambient air quality. Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours. Requirements and test methods. Part 2. Specific requirements and test methods

Дата введения — 2011—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает специальные требования к характеристикам диффузионных пробоотборников, используемых при определении содержания газов и паров в атмосферном воздухе, и методы их испытаний в заданных лабораторных и полевых условиях.

Установленные требования применимы к диффузионным пробоотборникам независимо от физической природы, определяющей скорость процесса, а также независимо от природы процесса сорбции и метода анализа.

Настоящий стандарт применяют ко всем этапам методики измерения содержания газов и паров, включая размещение пробоотборника, транспортирование и хранение пробы, если это необходимо.

Настоящий стандарт применяют к методикам измерений с раздельными этапами отбора и анализа пробы, а также к индикаторным трубкам с пассивным отбором проб.

Настоящий стандарт применим для диффузионных пробоотборников, соответствующих требованиям ЕН 13528-1 (3.6).

Настоящий стандарт должен дать возможность изготовителям и пользователям диффузионных пробоотборников принимать единый подход для валидации пробоотборника и дает общую схему оценки соответствия его характеристик критериям, установленным в ЕН 13528-1. Изготовитель или лица, занимающиеся снаряжением диффузионных пробоотборников, ответственны за обеспечение соответствия пробоотборника требованиям к показателям качества данных, приведенным в настоящем стандарте.

С целью демонстрации соответствия требованиям к показателям качества данных, установленных для методов, используемых в поддержку Директивы Совета об управлении и оценке качества атмосферного воздуха, в настоящем стандарте приведены соответствующие требования и методы испытаний для определения неопределенности измерений. Как отмечено в 6.5.2 и 6.5.4, некоторые из этих процедур должны проводиться одной типичной лабораторией, другие — несколькими лабораториями в ходе межлабораторного испытания, третьи — лабораторией, реализующей метод. Подобное разделение обязанностей приведено в таблице 1 отчета CEN[1)] (CEN Report CR 1).

Если в определение характеристик метода, например при оценке изготовителем вовлечена только одна лаборатория, то составляющие воспроизводимости бюджета неопределенности должны быть оценены в условиях внутрилабораторной воспроизводимости, т. е. путем выполнения необходимых экспериментов независимым способом, насколько это практически выполнимо. Этот тип оценки идентифицируют как уровень 2 (см. раздел 9).

Требования настоящего стандарта будут способствовать разработке диффузионных пробоотборников новых типов. Перед проведением полной оценки в соответствии с настоящим стандартом рекомендуется выполнить сличение разрабатываемых пробоотборников с аттестованными диффузионными пробоотборниками в лабораторных или полевых условиях. Эти сличения выполняют в аккредитованных научно-исследовательских институтах.

[1)] CEN — от фр. Comité Européen de Normalisation (Европейский комитет по стандартизации).

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ЕН 13005:1999 Руководство по выражению неопределенности измерения (EN 13005:1999, Guide to the expression of uncertainty in measurement)

ИСО 5725 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений (все части) [ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results (all parts)]

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **атмосферный воздух** (ambient air): Воздух тропосферы за исключением воздуха замкнутых помещений и рабочей зоны.

3.2 **период усреднения** (averaging time): Интервал времени, для которого получают один результат измерения с использованием конкретной методики измерений.

[ЕН 482]

3.3 **смещение** (bias): Разность между математическим ожиданием результатов проверки и принятым опорным значением.

[ИСО 3534-1]

3.4 **суммарная стандартная неопределенность** (combined standard uncertainty): Стандартная неопределенность результата измерений, полученного на основе значений других величин, равная положительному квадратному корню из суммы членов, которыми могут быть дисперсии или ковариации этих других величин, взятые с весами, характеризующими изменение результата измерений под воздействием изменений этих величин.

[ЕН 13005]

3.5 **эффективность десорбции** (desorption efficiency): Отношение массы аналита, извлеченного из пробоотборника, к массе аналита, введенного в пробоотборник.

[ЕН 838]

3.6 **диффузионный пробоотборник** (diffusive sampler): Устройство для отбора проб газов и паров в воздухе со скоростью, обусловленной физическим процессом, например диффузией газа через неподвижный слой воздуха или пористый материал и/или проникновением через мембрану, но при котором не происходит активного движения воздуха через устройство.

Примечания

1 Под активным движением следует понимать движение воздуха при прокачке.

2 Приведенное определение отличается от определения, приведенного в ЕН 838 тем, что в него добавлено «или пористый материал».

3.7 **скорость диффузионного поглощения** (diffusive uptake rate): Скорость, при которой в диффузионном пробоотборнике улавливается определенный газ или пар, находящийся в атмосферном воздухе, выраженная в пикограммах на миллиардную долю[1)] в минуту (пг/(млрд$^{-1}$ · мин)[2)] или кубических сантиметрах в минуту (см^3/мин).

Примечания

1 Единица пг/млрд$^{-1}$ · мин эквивалентна нг/млн · мин.

2 Приведенное определение отличается от приведенного в ЕН 838 тем, что «нанограммы на миллионную долю» заменены на «пикограммы на миллиардную долю». В числовом выражении разницы нет, но содержания вредных веществ в атмосферном воздухе обычно находятся в диапазоне миллиардных долей.

3.8 **расширенная неопределенность** (expanded uncertainty): Величина, характеризующая интервал вокруг результата измерений, в котором, можно ожидать, находится большая часть значений распределения, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине.

[1)] Для относительной величины объемная доля φ, используют дольные от основной единицы: миллиардная доля 1 млрд$^{-1}$ = 1 · 10^{-9} и миллионная доля 1 млн$^{-1}$ = 10^{-6}.

[2)] Внесистемная единица скорости диффузионного поглощения pg · ppb^{-1} · min^{-1} обозначена в тексте настоящего стандарта как пг/(млрд$^{-1}$ · мин).

Примечания

1 Часть может быть рассмотрена как вероятность охвата или уровень доверительной вероятности для интервала.

2 Для того, чтобы связать конкретный уровень доверительной вероятности с интервалом, определяющимся расширенной неопределенностью, требуется сделать точные или неточные предположения относительно распределения вероятностей, характеризующегося результатом измерения и связанной с ним суммарной стандартной неопределенностью. Уровень доверительной вероятности, который может быть приписан интервалу, может быть известен только с той степенью достоверности, с которой делаются подобные предположения.

3 Расширенную неопределенность называют полной неопределенностью в Руководстве по выражению неопределенности измерения ЕН 13005.

[ЕН 13005]

3.9 **процедура измерения** (measuring procedure): Отбор и анализ пробы на содержание одного или нескольких загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, включающая хранение и транспортирование пробы.

3.10 **номинальная скорость поглощения** (nominal uptake rate): Скорость диффузионного поглощения, определенная экспериментально в установленных условиях.

3.11 **условия повторяемости** (repeatability conditions): Условия, при которых независимые результаты испытаний получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого промежутка времени.

[ИСО 3534-1]

3.12 **условия воспроизводимости** (reproducibility conditions): Условия, при которых результаты испытаний получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования.

[ИСО 3534-1]

3.13 **стандартная неопределенность** (standard uncertainty): Неопределенность результата измерения, выраженная в виде стандартного отклонения.

[ЕН 13005]

3.14 **неопределенность измерения** (uncertainty (of measurement)): Параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий дисперсию (разброс) значений, которые могут быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

Примечания

1 Параметром может быть, например, стандартное отклонение (или число, кратное ему) или половина интервала, имеющего указанный уровень доверительной вероятности.

2 Неопределенность состоит, в основном, из многих составляющих. Некоторые из этих составляющих могут быть оценены экспериментальными стандартными отклонениями статистически распределенной серии результатов измерений. Другие составляющие, которые также могут быть оценены стандартными отклонениями, базируются на данных эксперимента или другой информации.

3 Понятно, что результат измерения является наилучшей оценкой значения измеряемой величины и все составляющие неопределенности, включая составляющие, обусловленные систематическими влияниями, такие как составляющие, связанные с введением поправок и использованием образцов сравнения, вносят вклад в эту дисперсию.

[ЕН 13005]

Необходимо принимать во внимание тот факт, что термины оценка, предельно допустимое значение и загрязняющее вещество установлены в Директиве 96/62/ЕС [1].

4 Обозначения и сокращения

A — площадь поперечного сечения диффузионной зоны пробоотборника или эквивалентной сорбирующей поверхности, в квадратных сантиметрах;

C — массовая концентрация аналита, полученная с помощью диффузионного пробоотборника, в микрограммах на кубический метр;

C' — объемная доля аналита, полученная с помощью диффузионного пробоотборника, в миллиардных долях (1 млрд$^{-1}$ = 1 · 10^{-9});

D — коэффициент диффузии аналита, в квадратных сантиметрах в минуту;

D_1 — коэффициент диффузии аналита 1, в квадратных сантиметрах в минуту;

D_2 — коэффициент диффузии аналита 2, в квадратных сантиметрах в минуту;

b_i — уровень холостых показаний, выраженный в процентах уровня содержания i;
d — эффективность десорбции;
l — длина неподвижного слоя воздуха в пробоотборнике (или эквивалентного ему слоя для различных типов проникновения), в сантиметрах;
m_b — масса аналита, извлеченного из холостого пробоотборника, в пикограммах;
m_d — масса аналита, извлеченного из экспонированных пробоотборников, в пикограммах;
m_s — масса аналита, который был поглощен в результате диффузии;
m_1 — производительность источника микропотока, в микрограммах в минуту;
m_2 — средняя экспозиционная доза в миллиардных долях (1 млрд$^{-1}$ = 1 · 10^{-9}) в минуту (для индикаторных трубок) или среднее значение поглощенной массы в пикограммах для пробоотборников, экспонированных непрерывно в среде с промежуточным содержанием загрязняющего вещества (см. 7.3);
m_3 — средняя экспозиционная доза в миллиардных долях (1 млрд$^{-1}$ = 1 · 10^{-9}) в минуту (для индикаторных трубок) или среднее значение поглощенной массы в пикограммах для пробоотборников, экспонированных в среде с содержанием, равным удвоенному промежуточному содержанию, и в среде чистого воздуха (см. 7.3);
P — давление отбираемого воздуха, в килопаскалях;
t — время экспозиции, в минутах;
U — скорость диффузионного поглощения, в кубических сантиметрах в минуту;
U_1 — скорость диффузионного поглощения аналита 1, в кубических сантиметрах в минуту;
U_2 — скорость диффузионного поглощения аналита 2, в кубических сантиметрах в минуту;
U' — скорость диффузионного поглощения, в пикограммах на миллиардную долю (1 млрд$^{-1}$ = 1 · 10^{-9}) в минуту пг/(млрд · мин);
V — объемный расход воздуха, в кубических метрах в минуту;
x_i — средний результат измерений, полученный в испытании (номер испытания обозначен подстрочным индексом) при i-ом уровне содержания;
δ — смещение;
ρ — массовая концентрация аналита в градуировочной газовой смеси, в микрограммах на кубический метр;
ρ_i — массовая концентрация используемой для испытаний газовой смеси при i-ом уровне содержания, в микрограммах на кубический метр;
σ_i — стандартное отклонение в испытании (номер испытания обозначен подстрочным индексом) при уровне содержания i;
φ — объемная доля аналита в градуировочной газовой смеси, в миллиардных долях (1 млрд$^{-1}$ = 10^{-9}).

5 Требования

5.1 Эффективность десорбции (для пробоотборников с десорбцией растворителем)

При измерениях в диапазоне значений, лежащих выше предельно допустимого значения (см. [1] или эквивалентный документ) эффективность десорбции d должна составлять не менее 0,75, а стандартное отклонение в условиях повторяемости — не более 0,1 для каждой загрузки при проведении испытаний в соответствии с 7.2.1. При измерениях в диапазоне значений, лежащих ниже предельно допустимого значения оценки (см. ЕН 13528-1, приложение А, или эквивалентный документ), эффективность десорбции d должна составлять не менее 0,5, а стандартное отклонение повторяемости — не более 0,2 для каждой загрузки при проведении испытаний в соответствии с 7.2.1.

5.2 Эффективность десорбции (для пробоотборников с термодесорбцией)

Эффективность десорбции d должна составлять не менее 0,95, а стандартное отклонение повторяемости — не более 0,1 для каждой загрузки при проведении испытаний в соответствии с 7.2.2.

5.3 Влияние скорости потока воздуха/ориентации пробоотборника

Допустимый диапазон скоростей потока воздуха и влияние ориентации пробоотборника, приведенные в руководстве по эксплуатации, должны быть подтверждены в соответствии с 7.4.

Примечания

1 Пробоотборники могут использоваться при скорости ветра, которая время от времени может быть ниже, чем минимальная требуемая скорость или выше максимально допустимой скорости, при условии, что измеряют

действительную скорость ветра, но измерение рассматривают как полуколичественное. Если суммарные периоды измерений при значениях скорости ветра ниже и выше требуемых составляют менее 10 % всего периода усреднения, то результат будет, по-видимому, близок к истинному значению. Если такие суммарные периоды измерений составляют более 50 % всего периода усреднения, то результаты должны быть отбракованы.

2 Информация по возможному потенциальному влиянию скорости потока воздуха и ориентации пробоотборников приведена в ЕН 13528-3 в 7.5.4 и разделе 8.

5.4 Хранение пробоотборников

Среднее значение эффективности извлечения после хранения пробоотборника не должно отличаться от значения до хранения более чем на 10 % при проведении испытаний в соответствии с 7.6.

5.5 Срок годности при хранении

Срок годности диффузионного пробоотборника в первоначальной упаковке должен соответствовать сроку, указанному изготовителем. В конце срока хранения результаты, полученные по 7.7, не должны отличаться от первоначальных значений более чем на 10 %.

5.6 Целостность пробоотборника

При проведении испытаний по 7.8 масса любого аналита, определенного выше значения его холостого опыта (см. 5.9), не должна превышать одной трети от вычисленной по 5.9 поглощенной пробоотборником массы.

5.7 Значение холостого опыта

При проведении испытаний в соответствии с 7.9 (и 7.10) значение холостого опыта должно составлять менее одной трети рассчитанной массы, поглощенной пробоотборником при экспозиции в среде с самым низким содержанием, установленным в 6.10 ЕН 13528-1, и для типичного периода усреднения. Кроме того стандартное отклонение холостого показания должно составлять менее одной десятой рассчитанной массы, поглощенной пробоотборником при тех же условиях экспозиции.

Примечание — Предел обнаружения обычно выражают через утроенное стандартное отклонение значения холостого опыта, а предел количественного определения — через десятикратное стандартное отклонение значения холостого опыта.

5.8 Испытания в полевых условиях

Если неопределенность измерения в полевых условиях значительно выше неопределенности, определенной в лабораторных условиях повторяемости, то результаты лабораторных испытаний должны быть проанализированы для идентификации возможных источников дополнительной неопределенности.

Если эти дополнительные источники неопределенности могут быть идентифицированы, то проводят дальнейшие испытания для оценки дополнительных составляющих неопределенности.

Если эти источники неопределенности не могут быть идентифицированы, то дополнительная неопределенность в полевых условиях должна быть прибавлена к бюджету неопределенности, вычисленной в соответствии с 8.9.

5.9 Неопределенность

Неопределенность измерения определяют при проведении испытаний в соответствии с разделом 7 и вычисляют (при уровне доверительной вероятности 95 %) в соответствии с разделом 8. Требования к неопределенности должны соответствовать цели измерений. Цели измерений, которые согласуются с реализацией Директивы Совета по оценке и управлению качеством атмосферного воздуха [1], приведены в ЕН 13528-1, приложение А.

5.10 Руководство по эксплуатации

Руководство по эксплуатации, поставляемое вместе с диффузионным пробоотборником, должно быть на языке(ах) той страны, в которой оно выставлено на продажу. Оно должно содержать, по крайней мере, следующее:

a) информацию о скорости поглощения (значение, указываемое изготовителем, либо измеренное в соответствии с А.1 (приложение А), либо вычисленное в соответствии с А.2 (приложение А) для определяемого вещества и сведения о любой известной зависимости этого значения от содержания и/или продолжительности периода усреднения;

b) область применения пробоотборника;

c) указания по правильному обращению с диффузионным пробоотборником, в том числе при его открывании и закрывании;

d) общую информации о пробоотборнике, например используемом сорбенте;

e) информацию об уровнях содержания, при которых типичные газы и пары, в том числе водяной пар, скорее всего будут оказывать мешающее влияние, приводящее к увеличению неопределенности по отношению к уровню, установленному настоящим стандартом;

f) значение времени отклика, если это необходимо;

g) информацию о вычислении результатов, включая использование поправочных коэффициентов, если они применяются, и оценку показаний индикаторных трубок;

h) информацию по хранению и транспортированию;

i) минимальное и максимальное значения скорости потока воздуха;

j) значение эффективности десорбции и сведения о любой зависимости его от содержания аналита и/или степени загрузки;

k) информацию о методе десорбции.

Общая информация о пробоотборнике может быть найдена в дополнительной литературе.

5.11 Идентификация пробы

На диффузионном пробоотборнике должно быть предусмотрено место для нанесения пользователем идентификационной информации.

6 Общие условия испытаний

6.1 Реактивы

Используют только реактивы класса «чистый для анализа».

6.2 Аппаратура

6.2.1 Используют лабораторное оборудование и средства.

6.2.2 Динамическая система генерирования, предварительного смешивания для проведения испытаний.

Примечание — Информация по подходящим методикам приведена в [4].

6.2.3 Экспозиционная камера, изготовленная из инертных материалов, таких как стекло, политетрафторэтилен (ПТФЭ) или нержавеющая сталь, выбираемых в зависимости от природы определяемого вещества, через которую проходит генерированная паровоздушная смесь. Вместимость камеры должна быть достаточной для размещения, по крайней мере, двадцати четырех испытуемых пробоотборников и шести пробоотборников для независимого метода (6.3) или одного прибора, откалиброванного независимым методом (6.3), таким образом, чтобы отсутствовало мешающее взаимовлияние между пробоотборниками.

Примечание — Информация о конструкции подходящей экспозиционной камеры приведена в ЕН 13528-3.

6.2.4 Оборудование для измерения, контроля и изменения скорости потока воздуха через камеру, температуры, относительной влажности, массовой концентрации аналита в градуировочной газовой смеси и содержания добавляемого мешающего вещества.

6.2.5 Приборы для анализа проб, отобранных с помощью испытуемых пробоотборников или пробоотборников для анализа независимым методом.

6.3 Независимый метод

Содержание компонентов генерируемой градуировочной газовой смеси в экспозиционной камере должно быть прослеживаемо к национальным эталонам, а также проверено на соответствие установленным требованиям следующим образом:

a) с помощью референтного метода, описанного в стандартах СЕН или ИСО; или

b) с помощью любого другого метода, для которого может быть продемонстрировано получение результатов, эквивалентных тем, что получены с использованием референтного метода.

6.4 Генерирование градуировочной газовой смеси

6.4.1 Общие положения

С использованием оборудования, приведенного в 6.2, приготовляют градуировочную газовую смесь с содержанием аналита и значениями температуры, влажности и т. д., установленными в 6.5.1.

Убеждаются в том, что расход через экспозиционную камеру превышает суммарный расход для отбора проб с помощью всех тестируемых пробоотборников и пробоотборников независимого метода и было достигнуто состояние равновесия.

Примечание — Создание паровоздушных градуировочных смесей считают нецелесообразным при температуре ниже 5 °С и относительной влажности выше 80 %, а положения по проведению испытаний при значениях температуры и относительной влажности, не попадающих в указанные диапазоны (если это требуется исходя из предполагаемого использования пробоотборника), приведены в 6.5.5.

6.4.2 Градуировочная газовая смесь

Вычисляют массовую концентрацию аналита в градуировочной газовой смеси на основе параметров ее генерирования, т. е. для системы с источником микропотока по формуле

$$\rho = \frac{m_1}{V}. \quad (1)$$

Примечание — Приведенный пример не означает, что предпочтение следует отдавать системам с источником микропотока для генерирования градуировочных смесей газов и паров.

Это значение массовой концентрации на входе в экспозиционную камеру является вычисленным.

Вычисляют массовую концентрацию аналита на входе экспозиционной камеры и на выходе из нее с использованием независимого метода, установленного в 6.3, при этом все пробоотборники в экспозиционной камере, как испытуемые, так и проверяемые независимым методом, должны находиться в рабочем состоянии.

Определяют, не отличаются ли значения массовой концентрации на выходе и входе более чем на 5 %. Если принять решение невозможно из-за неточностей независимого измерения, то разность вычисляют по количеству аналита, извлеченного из экспонированных испытуемых пробоотборников, поскольку из них будет извлечено количество аналита, пропорциональное их числу и расходу при отборе проб.

Если разность составляет более 5 %, то система генерирования должна быть модифицирована так, чтобы разница была менее 5 %.

Если разница составляет менее 5 %, то вычисляют среднее значение или на основе определенных средних значений на входе и на выходе, или на основе вычисленного значения на входе с поправкой на половину вычисленного уменьшения.

Определяют среднюю массовую концентрацию аналита в атмосферном воздухе экспериментально в экспозиционной камере в соответствии с 6.5.1, используя результаты, полученные для пробоотборников независимого метода. Может быть введена поправка на любое известное смещение независимого метода. Сравнивают это значение со средним вычисленным значением.

Если разница между экспериментально определенной и вычисленной массовой концентрацией аналита в созданной паровоздушной смеси находится в пределах ± 10 %, то берут вычисленную массовую концентрацию в качестве приемлемого опорного значения.

Если это требование не выполняется, то необходимо ввести поправки или использовать другой метод генерирования газовой смеси, или провести проверку независимого метода на соответствие установленным к нему требованиям.

Если массовую концентрацию аналита в градуировочной газовой смеси невозможно вычислить, например, если она состоит из химически активных газов, то в качестве принятого опорного значения берут значение, полученное независимым методом.

6.5 Условия испытаний

6.5.1 Общие положения

Если другое не предусмотрено процедурой испытаний, то испытания должны проводиться для уровней содержания аналита, установленных в 6.10 ЕН 13528-1.

Если иное не предусмотрено методикой испытаний, то испытания должны проводиться в диапазоне времени экспозиции, соответствующем применению пробоотборника на практике. Например, минимальным, промежуточным и максимальным значениями времени экспозиции могут быть одна, две и четыре недели соответственно.

Если иное не предусмотрено процедурой испытаний, то ориентация пробоотборника должна соответствовать установленной изготовителем, а скорость потока воздуха должна быть в области значений плато, полученной в ходе испытания, описанного в 7.4.

Если иное не предусмотрено процедурой испытаний, температура должна быть (20 ± 2) °С, относительная влажность — (50 ± 5) %.

Диапазоны значений содержания аналита, температуры и других изменяемых параметров являются стандартными. Если имеются сведения о том, что испытываемый пробоотборник предназначен для использования в более широких или более узких диапазонах, то последние должны быть соответственно изменены.

6.5.2 Лабораторные испытания в условиях повторяемости с использованием градуировочных паровоздушных смесей (7.3, 7.4, 7.7, 7.8 и приложение А)

Испытания, описанные в 7.3, 7.4, 7.7 и 7.8 выполняют только в одной представительной лаборатории. Если номинальную скорость поглощения определяют экспериментально (приложение А), то это выполняют во всех лабораториях. Приготавливают градуировочную газовую смесь с аналитом, как описано в 6.4.1, и используют, по крайней мере, шесть испытуемых пробоотборников, шесть пробоотборников для независимого метода (6.3) или один прибор, отградуированный независимым методом (6.3).

6.5.3 Лабораторные испытания в условиях воспроизводимости с использованием градуировочных паровоздушных смесей (7.5)

Приготавливают градуировочную газовую смесь с аналитом, как описано в 6.4.1, и используют, по крайней мере, двадцать четыре испытуемых пробоотборника, а также шесть пробоотборников для независимого метода (6.3) или один прибор, отградуированный независимым методом (6.3). Испытуемые пробоотборники должны быть предоставлены, по крайней мере, четырьмя различными представительными лабораториями, которые анализируют свои собственные пробоотборники, экспонированные в среде градуировочной газовой смеси.

6.5.4 Лабораторные испытания без градуировочных паровоздушных смесей (7.2, 7.6, 7.9)

Испытания, описанные в 7.2 и 7.9, выполняют во всех лабораториях, применяющих настоящий стандарт. Испытание, описанное в 7.6, выполняют только в одной представительной лаборатории. Все испытания проводят при содержании аналита и других параметрах экспозиции, эквивалентных приведенным в 6.5.2 и 6.5.3.

6.5.5 Испытания в полевых условиях

Выбирают подходящее место для проведения испытаний или места, являющиеся представительными для предназначенной области применения диффузионного пробоотборника. Рассматривают местоположение (городская или сельская зона, фон), топографию (почвенный покров, густота лесонасаждения), условия окружающей среды (температуру, влажность, скорость ветра) и возможные мешающие вещества. В пределах возможных диапазонов этих переменных, по крайней мере, два испытания, выполненные в одной лаборатории, должны быть представительными для предельных значений содержания аналита, которые могут быть на месте применения диффузионного пробоотборника.

При каждом испытании в течение периода времени промежуточной продолжительности (см. 6.5.1) экспонируют, по крайней мере, шесть пробоотборников, расположенных таким образом, чтобы отбор проб происходил из одной и той же воздушной среды, насколько это практически выполнимо. Также подвергают шесть пробоотборников всем процедурам, за исключением самой экспозиции, и маркируют их как холостые пробы в полевых условиях.

Примечание — Руководство по возможным влияниям условий окружающей среды на характеристики пробоотборника приведены в ЕН 13528-3 (7.5). Испытания в полевых условиях предназначены для того, чтобы можно было идентифицировать дополнительные погрешности, возникающие при использовании пробоотборников в полевых условиях, которые нельзя адекватно учесть при лабораторных испытаниях.

7 Методы испытаний

7.1 Общие положения

Если заранее известно, что на диффузионные пробоотборники некоторых типов не влияют условия окружающей среды, то соответствующие испытания, описанные в 7.2—7.10, должны быть видоизменены таким образом, чтобы рассматривались только факторы, оказывающие влияние.

Примечание — Поскольку известно, что скорость диффузионного поглощения при выражении в пг/(млрд$^{-1}$ · мин) не зависит от атмосферного давления, а при выражении в см^3/мин практически не зависит от атмосферного давления, испытание для учета влияния давления проводить не обязательно.

Технические требования приведены в разделе 5.

7.2 Эффективность десорбции

7.2.1 Метод введения, применяемый к пробоотборникам с десорбцией растворителем

7.2.1.1 Методика определения

Эффективность десорбции определяют при загрузках, соответствующих содержанию аналита при экспозиции и промежуточному периоду усреднения в соответствии с 6.5.1. Для каждой загрузки подготавливают шесть пробоотборников.

Вводят известную массу аналита на сорбент испытуемого пробоотборника. Для этого используют отградуированный шприц вместимостью от 1 до 10 мкл, при необходимости растворяя аналит в растворителе, не оказывающем мешающее влияние. Аналит должен быть введен напрямую на сорбент или ему дают осесть на сорбент за счет диффузии в закрытой системе со вспомогательного носителя, такого как фильтр из стекловолокна, на который он нанесен. Аналит (или соответствующий продукт реакции) извлекают растворителем для десорбции, рекомендованным изготовителем сорбента, или любым другим подходящим растворителем. Анализируют раствор трижды, используя соответствующие стандартные растворы, приготовленные путем прямого введения аналита.

Примечание — Влияние мешающих веществ на эффективность десорбции нельзя проверить напрямую, но, если это необходимо, о его наличии можно судить по результатам испытания проведенного в соответствии с 7.5.1.

7.2.1.2 Вычисления

Эффективность десорбции вычисляют путем деления средней массы аналита, извлеченной после каждой загрузки аналита в пробоотборники, на введенную массу аналита. Вычисляют также стандартное отклонение повторных определений эффективности десорбции.

7.2.2 Метод введения, применяемый к пробоотборникам с термической десорбцией

7.2.2.1 Методика определения

Вводят известную массу аналита на сорбент, как описано в 7.2.1. Осуществляют термическую десорбцию аналита в соответствии с инструкциями изготовителя или, соблюдая любые другие подходящие условия.

7.2.2.2 Вычисления

Эффективность десорбции вычисляют путем деления средней массы аналита, извлеченной при каждой загрузке аналита в пробоотборники, на введенную массу аналита, а также вычисляют стандартное отклонение для повторных анализов.

7.2.3 Метод фазового равновесия (пробоотборники с десорбцией растворителем)

7.2.3.1 Методика определения

Приготавливают две одинаковых серии растворов, соответствующих степени загрузки, указанной в 7.2.1 по объему растворителя для десорбции, использованному для десорбции проб. К каждому раствору одной из серий добавляют сорбент из пробоотборника, в который не был введен аналит, и дают установиться равновесию в течение, по крайней мере, 30 мин. Анализируют растворы из обеих серий троекратно, используя в качестве образцов сравнения стандартные растворы, приготовленные напрямую.

7.2.3.2 Вычисления

Эффективность десорбции вычисляют путем деления концентраций растворов, в которые был добавлен сорбент, на концентрации соответствующих растворов, не содержащих сорбент. Если среднее значение эффективности десорбции, полученное с использованием метода фазового равновесия, установленного в 7.2.3, составляет менее 95 % или, если значение эффективности десорбции, полученное для одного любого уровня содержания аналита, составляет менее 90 %, то проводят только испытание, установленное в 7.2.1.

Примечание — Эффективность десорбции, составляющая менее 95 %, часто наблюдают для смесей полярных и неполярных соединений [9].

7.3 Смещение, обусловленное выбором неидеального сорбента (для пробоотборников, основанных на принципе обратимой сорбции)

7.3.1 Процедура испытания

Первую серию, по крайней мере, из шести одинаковых пробоотборников экспонируют в среде градуировочной газовой смеси в условиях экспозиции по 6.5.1, но при промежуточном значении содержания аналита и в течение периода экспозиции промежуточной продолжительности. Вторую серию идентичных пробоотборников экспонируют поочередно в среде с содержанием аналита вдвое большей,

чем содержание аналита, использованное для первой серии и в среде чистого воздуха в течение такого же общего времени экспозиции. Режим экспозиции второй серии пробоотборников повторяют каждые 24 ч, т. е. 12 ч при удвоенном промежуточном содержании аналита и 12 ч в среде чистого воздуха.

Примечание — Обычно установленные характеристики диффузионных пробоотборников не имеют смещения, поскольку пробоотборники градуируют по градуировочной газовой смеси. Однако к смещению может привести использование неидеальных сорбентов [10]. Это испытание позволяет сделать оценку смещения, обусловленного обратной диффузией.

7.3.2 Вычисления

Вычисляют смещение результата δ по формуле

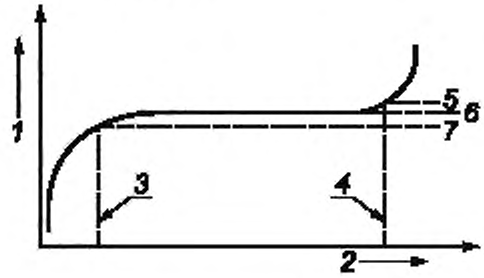
$$\delta = \frac{m_2 - m_3}{m_2}. \qquad (2)$$

Затем определяют стандартные отклонения оценок m_2 и m_3.

7.4 Испытания для проверки влияния скорости потока воздуха и ориентации пробоотборника

Экспонируют, по крайней мере, шесть испытуемых пробоотборников в среде градуировочной газовой смеси с соответствующим аналитом (см. 6.4), изменяя скорость потока воздуха и ориентацию пробоотборника в заданном диапазоне. Изменяют скорость потока воздуха в диапазоне от 0,1 м/с до 2,0 м/с, а ориентацию таким образом, чтобы воспроизводились положения пробоотборников, отвечающие максимальному и минимальному сопротивлению потоку воздуха. Другие условия применяют в соответствии с приложением А.

Определяют массу аналита, осажденного в пробоотборнике, путем сравнения со стандартными растворами, приготовленными гравиметрическим методом, или со стандартными пробоотборниками с введенными известными количествами аналита.



1 — массовая концентрация *C*; *2* — скорость потока воздуха через пробоотборник; *3* — минимальная скорость; *4* — максимальная скорость потока воздуха; *5* — уровень массовой концентрации аналита, соответствующий 110 % $C_{плато}$; *6* — уровень массовой концентрации аналита, соответствующий $C_{плато}$; *7* — уровень массовой концентрации аналита, соответствующий 90 % $C_{плато}$

Рисунок 1 — Типичная зависимость массовой концентрации, полученной с помощью диффузионных пробоотборников, от скорости потока воздуха

Вычисляют *C* (см. приложение В) и строят зависимость ее среднего значения от скорости потока воздуха, предполагая наличие линейного потока. На рисунке 1 приведена типичная зависимость массовой концентрации, полученной с помощью диффузионных пробоотборников, от скорости потока воздуха с плато в средней части диапазона значений скорости воздуха (подробности см. ЕН 13528-3). Для каждой ориентации пробоотборника определяют скорость потока воздуха, соответствующую уровням массовой концентрации, составляющим 90 % и 110 % его значения в области плато.

Испытывают пробоотборники и применяют их в условиях, когда скорости потока воздуха находятся в области плато.

Поскольку влияние движения воздуха на характеристики диффузионного пробоотборника зависит от его конструкции, а не от природы выбранного аналита, то это испытание проводят только с заданным диффузионным пробоотборником с одним типичным аналитом.

7.5 Влияние условий окружающей среды на характеристики пробоотборника (скорость поглощения)

7.5.1 Процедура испытания

Подготавливают две серии образцов. Для каждой серии приготавливают прослеживаемую или проверенную на соответствие установленным требованиям стандартную паровоздушную смесь (см. 6.4) с содержанием аналита, выбираемым в соответствии с 6.5.1. Для каждой серии устанавливают предельные значения температуры, влажности, содержания аналита, времени усреднения, а также ориентацию диффузионного пробоотборника и наличие/отсутствие мешающих веществ в соответствии с их диапазонами:

- содержание аналита: в соответствии с 6.5.1;
- время усреднения: максимальное значение, минимальное значение;
- относительна влажность: (20 ± 5) %, (80 ± 5) %;
- температура: (10 ± 2) °С, (30 ± 2) °С;
- скорость потока воздуха: приемлемый диапазон (диапазон в области «плато») по 7.4;
- мешающие вещества: наличие или отсутствие мешающего вещества.

Для одной серии (серия А) значения этих параметров устанавливают такими, чтобы можно было ожидать низкий результат измерений. Для другой серии (серия В) значения этих параметров устанавливают такими, чтобы можно было ожидать высокий результат измерений. Например, если известно, что скорость диффузионного поглощения увеличивается при повышении температуры окружающей среды, то для серии А устанавливают температуру 10 °С, а для серии В — температуру 30 °С.

Примечание — Для типичного диффузионного пробоотборника низкая скорость диффузионного поглощения будет наблюдаться при увеличении содержания аналита, времени усреднения, относительной влажности или при наличии мешающих веществ и при понижении температуры.

Определяют массу аналита, осажденного в пробоотборнике, путем сравнения со стандартными растворами, приготовленными гравиметрическим методом, или со стандартными пробоотборниками с введенными известными количествами аналита.

7.5.2 Вычисления

Для каждой комбинации условий экспозиции и для проб каждой лаборатории, участвующей в испытаниях, вычисляют значение содержания аналита (см. приложение В) для каждого из шести (или более) испытуемых пробоотборников одного типа. Каждое полученное значение делят на содержание аналита в соответствующей градуировочной газовой смеси (принятое опорное значение по 6.4; ρ или φ).

7.6 Хранение пробоотборников

7.6.1 Процедура испытания

Подготавливают две серии из шести пробоотборников каждая путем прямого введения эквивалентной дозы аналита, установленной в 7.2.1. Добавляют воду в количестве, эквивалентном экспозиции в среде с относительной влажностью воздуха 80 % и температурой 20 °С в течение соответствующего периода времени. Анализируют одну серию по истечение дня, а другую — после двухнедельного хранения при комнатной температуре, или в условиях, рекомендуемых изготовителем. Также хранят и анализируют шесть пробоотборников для холостого опыта.

Количество добавляемой воды может быть рассчитано на основе данных, предоставляемых изготовителем. Если такие данные отсутствуют или имеется предварительное подтверждение того, что влияние воды на хранение пробоотборника отличается от влияния водяного пара, то пробоотборники экспонируют в среде чистого воздуха при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 80 % перед введением в них контрольного аналита.

7.6.2 Вычисления

Для каждой пары испытаний вычисляют средние для двух серий результатов испытаний. Для холостого испытания также вычисляют стандартное отклонение холостого показания для проб при хранении. Для холостых проб без хранения проводят испытание, аналогичное установленному в 7.5.

7.7 Срок годности при хранении

Испытываемый пробоотборник должен храниться при максимальной температуре хранения, указанной изготовителем. За три месяца до окончания срока годности, чтобы осталось время для проведения испытаний, пробоотборник должен быть испытан в соответствии с 7.5, но только для набора условий В и в условиях повторяемости.

7.8 Испытание пробоотборника на герметичность

Экспонируют запаянные (неоткрытые) пробоотборники в серии из шести пробоотборников каждая в среде с содержанием контрольного аналита в десять раз превышающим значение промежуточного содержания, установленного в ЕН 13528-1 (пункт 6.10) в течение периода усреднения промежуточной продолжительности (см. 6.5.1).

Анализируют серию для определения целостности пробоотборника.

Испытание проводят для данного диффузионного пробоотборника и одного типичного аналита.

7.9 Определение значения холостого опыта

Анализируют шесть одинаковых не экспонированных пробоотборников для определения среднего значения холостого опыта по аналиту. Также определяют стандартное отклонение значения холостого опыта.

7.10 Испытания в полевых условиях

Экспонируют пробоотборники в соответствии с 6.5.5. Определяют массу аналита, осажденного в пробоотборнике, и вычисляют содержание аналита при экспозиции для каждого из них. Для диффузионных пробоотборников проводят вычисления в соответствии с приложением В. Также анализируют холостые пробы и определяют среднее значение и стандартное отклонение.

8 Вычисление неопределенности

8.1 Общие положения

Суммарную стандартную неопределенность вычисляют как сумму значений стандартной неопределенности от индивидуальных источников, оцененных по типу А и по типу В, если это применимо (см. 3.7 ЕН 13528-1), в соответствии с ЕН 13005.

Расширенную неопределенность вычисляют на основе суммарной неопределенности, в соответствии с ЕН 13005 для уровня доверительной вероятности 95 %. В большинстве случаев коэффициент охвата может быть принят равным 2. Более общий случай описан в ЕН 13005, (пункт 6.3).

Вклады в бюджет неопределенности приведены ниже в 8.2—8.9.

8.2 Эффективность десорбции

Для каждого уровня массовой концентрации ρ_i, средняя эффективность десорбции d — это d_i со стандартным отклонением σ_{di}.

Если при соответствующем уровне загрузки вводится поправка на эффективность десорбции, то вклад от нее в бюджет неопределенности будет σ_{di}.

Если при соответствующем уровне загрузки не вводится поправка на эффективность десорбции, то в предположении о прямоугольном распределении, как установлено в ЕН 13005 (рисунок 2а), вклад в бюджет неопределенности будет равен $\sqrt{\frac{(1-d_i)^2}{3}+\sigma_{di}^2}$.

8.3 Скорость поглощения

Для каждого уровня массовой концентрации ρ_i для проб из каждой лаборатории j, участвующей в испытаниях, приведенном в 5.5:

- среднее наименьшее по отношению к принятому опорному значению будет $(1 - x_{ij})$ со стандартным отклонением σ_{xij};
- среднее наибольшее значение, по отношению к принятому опорному значению будет $(1 - y_{ij})$ со стандартным отклонением σ_{yij}.

Тогда, в предположении о прямоугольном распределении, как установлено в ЕН 13005 (рисунок 2а), вклад в бюджет неопределенности составит $0{,}5\sqrt{\frac{(x_{ij}-y_{ij})^2}{3}+\sigma_{xij}^2+\sigma_{yij}^2}$.

Дополнительно результаты, полученные в каждой лаборатории (относящиеся к наборам низких или высоких результатов), должны быть оценены в соответствии с ИСО 5725-2 для определения на каждом уровне массовой концентрации ρ_i, дисперсии повторяемости s_{rij}^2 и дисперсии воспроизводимости S_{Rij}^2. В этом случае вкладом в бюджет неопределенности будет межлабораторная дисперсия $S_{Rij}^2 - s_{rij}^2$.

Дополнительно, если смещение δ со стандартными отклонениями σ_{m3} и σ_{m2} получено на основе результатов испытания в соответствии с 5.2, то вклад от него в бюджет неопределенности будет $\sqrt{\frac{\delta^2}{3} + \sigma_{m3}^2 - \sigma_{m2}^2}$.

8.4 Хранение

Для каждого уровня массовой концентрации ρ_i средняя степень извлечения после хранения есть x_{si} со стандартным отклонением σ_{si}. Аналитическая прецизионность при времени, равном нулю, есть σ_{0i}. Если продолжительность периода хранения известна, а для соответствующего уровня загрузки вводится поправка на степень извлечения, то вклад этой составляющей в бюджет неопределенности будет $\sqrt{(\sigma_{si}^2 - \sigma_{0i}^2)}$.

Если продолжительность периода хранения неизвестна, а для соответствующего уровня загрузки поправка на степень извлечения не вводится, то в предположении о прямоугольном распределении, как установлено в ЕН 13005 (рисунок 2 а), вклад в бюджет неопределенности будет $\sqrt{\frac{(1 \cdot x_{si})^2}{3} + \sigma_{si}^2 - \sigma_{0i}^2}$.

8.5 Срок годности при хранении

Для каждого уровня массовой концентрации ρ_i средняя разность результатов, полученных до и после хранения, есть $(1 \pm x_{1i})$ со стандартным отклонением σ_{1i}.

Если продолжительность периода хранения известна, а для соответствующего уровня загрузки вводится поправка на степень извлечения, то вклад этой составляющей в бюджет неопределенности будет $\sqrt{(\sigma_{1i}^2 - \sigma_{0i}^2)}$.

Если продолжительность периода хранения неизвестна, а для соответствующего уровня загрузки поправка на степень извлечения не вводится, то в предположении о прямоугольном распределении, как установлено в ЕН 13005 (рисунок 2а), вклад в бюджет неопределенности будет $\sqrt{\frac{(1 \quad x_{1i})^2}{3} + \sigma_{1i}^2 - \sigma_{0i}^2}$.

8.6 Целостность пробоотборника

Для каждого уровня массовой концентрации ρ_i среднее количество уловленного аналита по отношению к уровню массовой концентрации и, полагая, что скорость поглощения и продолжительность периода усреднения принимают типичные значения, будет $(1 + x_{\rho i})$ со стандартным отклонением $\sigma_{\rho i}$.

Если условия хранения известны и вводится поправка на проникновение аналита извне при соответствующем уровне загрузки, то вклад в бюджет неопределенности будет $\sqrt{(\sigma_{\rho i}^2 - \sigma_{0i}^2)}$.

Если продолжительность периода хранения неизвестна, а для соответствующего уровня загрузки поправка на степень извлечения не вводится, то в предположении о прямоугольном распределении, как установлено в ЕН 13005 (рисунок 2 а), вклад в бюджет неопределенности будет $\sqrt{\frac{(1 \quad x_{\rho i})^2}{3} + \sigma_{\rho i}^2 - \sigma_{0i}^2}$.

8.7 Значение холостого опыта

Для каждого уровня массовой концентрации ρ_i среднее значение холостого опыта, выраженное в процентах уровня массовой концентрации, предполагая, что продолжительность периода усреднения имеет типичное значение, будет b_i со стандартным отклонением σ_{bi}.

Если при соответствующем уровне загрузки вводится поправка на значение холостого опыта, то вклад в бюджет неопределенности будет $\sqrt{(\sigma_{bi}^2 - \sigma_{0i}^2)}$.

Если при соответствующем уровне загрузки поправка на значение холостого опыта не вводится, то в предположении о прямоугольном распределении, как установлено в ЕН 13005 (рисунок 2а), вклад в бюджет неопределенности будет $\sqrt{\frac{(1 \quad x_{bi})^2}{3} + \sigma_{\rho i}^2 - \sigma_{0i}^2}$.

8.8 Погрешности типа В

Неопределенности, связанные с генерированием стандартной паровоздушной смеси и чистотой реактивов, должны быть оценены на основе имеющейся информации.

8.9 Суммарная неопределенность

Суммарную неопределенность вычисляют как квадратный корень из суммы квадратов соответствующих индивидуальных неопределенностей (см. 8.2—8.8).

Пример вычисления вкладов в неопределенность приведен в приложении С.

Для методик измерений, состоящих из нескольких этапов (см. 6.2 ЕН 13528-1), суммарную неопределенность вычисляют как квадратный корень из суммы квадратов соответствующих индивидуальных неопределенностей отдельных этапов.

8.10 Испытания в полевых условиях

Если при проведении испытаний в полевых условиях (см. 6.5.5) любая дополнительная неопределенность, вычисляемая в соответствии с 5.10, не может быть идентифицирована, то ее включают в бюджет неопределенности, вычисляемой в соответствии с 8.9.

9 Уровни оценки

Существуют три уровня оценки. Для выполнения минимальных требований настоящего стандарта оценки на уровне 3 достаточно. Эти уровни определяют следующим образом:

a) уровень 1: оценка в соответствии с основным текстом настоящего стандарта;

b) уровень 2: оценка, проводимая в одной лаборатории, но при соблюдении условий воспроизводимости, насколько это возможно (см. область применения настоящего стандарта);

c) уровень 3: оценка аналога из однородной серии пробоотборников, в которой лучшие и худшие члены были предварительно испытаны и было показано, что они соответствуют уровню 1 или 2. Такая оценка должна быть основана, как минимум, на определении эффективности десорбции (см. 7.2) и скорости диффузионного поглощения (см. приложение А).

10 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен включать, по крайней мере, следующую информацию:

a) полную идентификацию паровоздушной смеси, применяемой для испытаний, в том числе описание используемого независимого метода;

b) тип испытанного пробоотборника;

c) ссылку на используемый метод и настоящий стандарт;

d) детальное описание условий испытаний;

e) уровень оценки;

f) полученные значения эффективности десорбции и скорости диффузионного поглощения;

g) результаты испытаний, в том числе результаты статистического анализа;

h) заключение о том, выполняются ли критерии приемлемости для каждого испытания;

i) любые необычные обстоятельства, замеченные при проведении испытаний;

j) любые действия, не включенные в настоящий стандарт, которые могли повлиять на результаты;

k) техническое обоснование любых пропущенных испытаний;

l) подробное описание процедуры анализа.

11 Маркировка

Диффузионные пробоотборники должны иметь маркировку. Маркировка должна содержать, по крайней мере, следующую информацию:

- идентификацию изготовителя;
- идентификацию типа диффузионного пробоотборника;
- дату окончания срока хранения;
- номер настоящего стандарта;
- номер партии;
- номер диффузионного пробоотборника.

Маркировка может быть размещена на упаковке диффузионного пробоотборника, если на самом пробоотборнике для этого не хватает места. Однако фирменный знак изготовителя, тип и номер пробоотборника должны быть нанесены на диффузионный пробоотборник.

Приложение А
(обязательное)

Определение скорости диффузионного поглощения пробоотборника

А.1 Номинальная скорость поглощения

А.1.1 Общие положения

Берут значение скорости поглощения, определенное экспериментально при типичных условиях (см. 7.3.1), или вычисленное (см. 7.3.2), или указанное изготовителем. При определении метрологических характеристик диффузионного пробоотборника любое из этих значений может быть использовано для вычисления содержания анализа, поглощенного при экспозиции (см. 7.5.2). Однако для типового испытания используют значение скорости поглощения, указанное изготовителем. Вычисленное значение скорости поглощения обычно используют только при оценках третьего уровня (см. 9).

А.1.2 Процедура анализа

Экспонируют испытуемые пробоотборники в воздухе, содержащем контролируемый аналит, при условиях, установленных в 6.5.1, при одном уровне содержания и периоде экспозиции с промежуточными значениями из тех, что установлены в 6.5.1.

Анализируют испытуемые пробоотборники с использованием в качестве образцов сравнения стандартных растворов, приготовленных гравиметрическим методом, или стандартных пробоотборников с введенными известными количествами аналита.

А.1.3 Вычисления

Вычисляют номинальную скорость диффузионного поглощения U по формуле

$$U = \frac{m_a - m_b}{d \cdot \rho \cdot t}, \qquad (A.1)$$

Примечание — Если содержание выражено в единицах объемной доли, то используют U' и φ вместо U и ρ.

А.2 Вычисление скорости поглощения на основе коэффициентов диффузии

Вычисляют массу аналита, поглощенного диффузионным пробоотборником (см. ЕН 135238-3), по формуле

$$m_a = \frac{A \cdot D \cdot \rho \cdot t}{l}. \qquad (A.2)$$

Вычисляют скорость диффузионного поглощения по данным о физических параметрах диффузионного барьера (формула А.3) или на основе сравнения с другим аналитом, для которого скорость поглощения известна (формула А.4).

$$U = \frac{m_a}{\rho \cdot t} = \frac{A \cdot D}{l}, \qquad (A.3)$$

$$U_1 = \frac{D_1 \cdot U_2}{D_2}. \qquad (A.4)$$

Примечание — Если коэффициент диффузии неизвестен, то см. [11] и ЕН 14412, приложение С.

Приложение В
(обязательное)

Вычисление содержания аналита в экспозиционной среде

В.1 Индикаторные трубки

Считывают показание пробоотборника, соответствующее количеству уловленного аналита. Пересчитывают показание в единицы экспозиционной дозы (массовая концентрация, умноженная на время экспозиции), используя при необходимости градуировочный график, предоставляемый изготовителем, и/или цветовой код. Затем переводят в единицы массовой концентрации, разделив на время экспозиции.

В.2 Пробоотборники

Вычисляют массовую концентрацию аналита C, используя номинальное значение скорости диффузионного поглощения (см. приложение А), по формуле

$$C = \frac{m_a - m_b}{d \cdot U \cdot t}. \qquad (B.1)$$

Если содержание выражено в единицах объемной доли, то вместо C и U используют C' и U'.

Приложение С
(справочное)

Вычисление составляющих неопределенности

Таблица С.1

Источник неопределенности	Испытание/ Требование	Характеристики неопределенности	Составляющая неопределенности	Типичное значение, %
Отбор проб				
Скорость поглощения как $f(\rho)$	7.5/5.4	8.3 Отклонение < 20 %, σ < 3 %	$0{,}5\sqrt{\frac{(x_{ij}-y_{ij})^2}{3}+\sigma_{xij}^2+\sigma_{yij}^2}$	6,15
		8.3 Межлабораторная составляющая < 5 %	$S_{Rij}^2-s_{rij}^2$	5
Обратная диффузия	7.3/5.2	8.3 Смещение <10 %, σ < 3 %	$\sqrt{\frac{\delta^2}{3}+\sigma_{m3}^2-\sigma_{m2}^2}$	5,8
Время	—	8.8 (Тип В) < 0,5 %	$\sqrt{\frac{(0{,}5)^2}{3}}$	0,3
Генерирование градуировочной паровоздушной смеси	—	8.8 (Тип В) < 5 %	$\sqrt{\frac{5^2}{3}}$	2,9
Скорость потока воздуха	7.4/5.3	Качественная	—	—
Хранение				
Извлечение как $f(\rho)$	7.6/5.5	8.4 Извлечение > 95 %, σ < 3 %	С поправкой: $\sqrt{(\sigma_{si}^2-\sigma_{0i}^2)}$ Без поправки: $\sqrt{\frac{(1-x_{si})^2}{3}+\sigma_{si}^2-\sigma_{0i}^2}$	С поправкой: 0; Без поправки: 2,9
Срок годности при хранении	7.7/5.6	8.5 Извлечение > 95 %, σ < 3 %	С поправкой: $\sqrt{(\sigma_{ti}^2-\sigma_{0i}^2)}$ Без поправки: $\sqrt{\frac{(1-x_{ti})^2}{3}+\sigma_{ti}^2-\sigma_{0i}^2}$	С поправкой: 0; Без поправки: 2,9
Проверка герметичности	7.8/5.7	8.6 по отношению к поглощенной массе	С поправкой: $\sqrt{(\sigma_{ai}^2-\sigma_{0i}^2)}$	0
Холостое значение	7.9/5.8	8.7 относительно поглощенной массы	С поправкой: $\sqrt{(\sigma_{bi}^2-\sigma_{0i}^2)}$	0
Экстракция				
Эффективность	7.2/5.1	8.2 Извлечение > 95 %, σ < 3 % или Извлечение > 75 %, σ < 3 % или Извлечение > 50 %, σ < 3 %	С поправкой: σ_{di} Без поправки: $\sqrt{\frac{(1-d_i)^2}{3}+\sigma_{di}^2}$	Без поправки: не рекомендуется С поправкой: 3 (5)

Окончание таблицы С.1

Источник неопределенности	Испытание/ Требование	Характеристики неопределенности	Составляющая неопределенности	Типичное значение, %
Градуировка				
Градуировочные образцы (чистота реактивов)	—	8.8 (Тип В) < 1 %	$\sqrt{\frac{1^2}{3}}$	0,6
Несогласованность	—	8.8 (Тип В) < 3 %	$\sqrt{\frac{3^2}{3}}$	1,7
Анализ				
Прецизионность	(7.6)	Часть испытания на хранение σ < 3 %	σ_{Di}	1,7
Суммарная неопределенность (корень квадратный из суммы квадратов)	—	—	—	12

Примечания

1 Суммарная неопределенность, вычисленная на основе типичных значений неопределенности от индивидуальных источников, приведена в таблице как «наихудший случай», т. е. без учета поправки на эффективность извлечения, срок годности и для неопределенности эффективности 5 %. В соответствии с 8.1 такая оценка приводит к расширенной неопределенности 24 %. Это значение может быть сопоставлено со значением 25 %, которое отвечает минимальному требованию для обязательных измерений, или 30 % — для ориентировочных измерений бензола [12].

2 Действительные значения индивидуальных вкладов в неопределенность могут быть больше или меньше типичных значений. Минимальные требования для конкретных источников неопределенности приведены в разделе 5.

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 13005:1999[1)]	—	*
ИСО 5725-1:1994	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения»
ИСО 5725-2:1994	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений»
ИСО 5725-3:1994	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений»
ИСО 5725-4:1994	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-4—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений»
ИСО 5725-5:1998	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-5—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений»
ИСО 5725-6:1994	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике»

* 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.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:
- IDT — идентичные стандарты.

[1)] Содержание ЕН 13005:1999 соответствует содержанию Руководства ИСО 98:1995, которое соответствует документу «Руководство по выражению неопределенности измерения» под редакцией проф. Слаева В.А. (СПб.. Изд-во «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 1999).

Библиография

[1] Council Directive 96/62/EC of 27 September 1996 on ambient air quality assessment and management

[2] ISO 16000-1:2004 Indoor air pollution measurement — Part 1: General aspects of measurement strategy (ИСО 16000-1:2004, Контроль загрязнений воздуха замкнутых помещений. Часть 1. Общие положения отбора проб)

[3] CEN Report CR 14377:2002 Air quality — Approach to uncertainty estimation for ambient air reference measurement methods

[4] G.O. Nelson. Gas Mixtures: Preparation and Control. Lewis Publishers, US, 1992. ISBN 0-87371-298-6

[5] ISO 6141:2000 Gas analysis — Requirements for certificates for calibration gases and gas mixtures (ИСО 6141:2000, Анализ газов. Требования к сертификатам газов и газовых смесей для градуировки)

[6] SO 6142:2001 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Gravimetric method (ИСО 6142:2001, Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод)

[7] ISO 6143:2001 Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures (ИСО 6143:2001, Анализ газов. Сравнительные методы для определения и проверки состава градуировочных газовых смесей)

[8] ISO 6144:2003 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Static volumetric method (ИСО 6144:2003, Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Статический объемный метод)

[9] Posner, J.C., Okenfuss, J.R. Desorption of organic analytes from activated carbon. 1. Factors affecting the process. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 42: 643—646 (1981)

[10] Berlin, A., Brown, R.H. and Saunders, K.J. (Eds.) Diffusive Sampling; an alternative approach to workplace air monitoring. CEC Brussels, Luxembourg

[11] Fuller, E., Schettler, P.D. and Giddings, J.C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. Industrial and Engineering Chemistry, 58, 19—27 (1966)

[12] Directive 2000/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air

EN 482:1994 Workplace atmospheres — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents (ЕН 482:1994, Воздух рабочей зоны. Общие требования к методикам определения содержаний химических веществ)

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

EN 14412:2004 Indoor air quality — Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours — Guide for selection, use and maintenance (ЕН 14412:2004, Качество воздуха замкнутых помещений. Диффузионные пробоотборники, используемые для определения содержания газов и паров. Руководство по выбору, использованию и техническому обслуживанию).

ISO 3534-1:1993 Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: Probability and general statistical terms (ИСО 3534-1:1993 Статистика. Словарь и условные обозначения. Часть 1. Общие статистические термины и термины, используемые в теории вероятности).

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.20 Т58

Ключевые слова: атмосферный воздух, газы, пары, качество, пробоотборники диффузионные, требования, характеристики, методы испытаний, проба, транспортировка, хранение, анализ

Редактор *А.В. Маркин*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 11.08.2011. Подписано в печать 06.09.2011. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 3,26.
Уч.-изд. л. 2,77. Тираж 166 экз. Зак. 826.

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»,
117418 Москва, Нахимовский проспект, 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru