ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ЕН 482— 2012

Воздух рабочей зоны

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ХАРАКТЕРИСТИКАМ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

EN 482:2006
Workplace atmospheres — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents (IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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 8 ноября 2012 г. № 695-ст

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту ЕН 482:2006 «Воздух рабочей зоны. Общие требования к характеристикам методик измерений содержания химических веществ» (EN 482:2006 «Workplace atmospheres — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents»).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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 (gost.ru)

© Стандартинформ, 2015

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 Классификация . . . 3
4.1 Общие положения . . . 3
4.2 Скрининговые измерения для определения среднего взвешенного по времени содержания . . . 3
4.3 Скрининговые измерения для определения изменения содержания во времени и/или пространстве . . . 4
4.4 Измерения для сравнения с предельными значениями и периодические измерения . . . 4
5 Требования к характеристикам методик измерений . . . 4
5.1 Скрининговые измерения для определения среднего взвешенного по времени содержания . . . 4
5.2 Скрининговые измерения для определения изменения содержания во времени и/или пространстве . . . 4
5.3 Измерения для сравнения с предельными значениями и периодические измерения . . . 4
5.4 Многоэтапные методики . . . 5
5.5 Транспортирование и хранение . . . 5
5.6 Условия окружающей среды . . . 5
5.7 Описание методики измерений . . . 6
5.8 Единицы для выражения результатов измерений . . . 6
5.9 Дополнительные требования . . . 6
6 Метод испытаний . . . 6
7 Протокол аттестации методики измерений . . . 7
Приложение А (справочное) Виды измерений, описанные в ЕН 689 и включающие сочетание измерительных задач . . . 8
А.1 Измерения в наихудшем случае . . . 8
А.2 Измерения в фиксированных точках . . . 8
А.3 Измерения кратковременных пиковых содержаний . . . 8
Приложение В (справочное) Содержание методики измерений . . . 9
Приложение С (справочное) Вычисление неопределенности измерения . . . 10
С.1 Общие положения . . . 10
С.2 Неопределенность, связанная с объемом отобранного воздуха . . . 10
С.2.1 Отбор проб с помощью побудителя расхода . . . 10
С.2.2 Диффузионный отбор проб . . . 11
С.3 Неопределенность, связанная с эффективностью отбора проб . . . 11
С.3.1 Отбор проб газов и паров с применением побудителя расхода . . . 11
С.3.2 Диффузионный отбор проб паров . . . 12
С.3.3 Методы отбора проб аэрозолей . . . 12
С.4 Неопределенность, связанная с транспортированием и хранением проб . . . 13
С.4.1 Хранение проб . . . 13
С.4.2 Транспортирование . . . 14
С.5 Неопределенность, связанная с аналитическим извлечением . . . 14

С.5.1 Газы и пары 14
С.5.2 Определение содержания химических веществ в частицах аэрозоля 15
С.6 Неопределенность, связанная с изменчивостью метода анализа 16
С.6.1 Общие положения 16
С.6.2 Оценка неопределенности с использованием данных, полученных в условиях повторяемости 16
С.6.3 Оценка неопределенности с использованием данных, полученных при соблюдении внутрилабораторных условий воспроизводимости 16
С.6.4 Значение холостого опыта 17
С.7 Общие формулы для объединения составляющих неопределенности 17
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международного и европейских региональных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации 18
Библиография 19

Введение

В Федеральных законах и регламентах, основанных на Европейских Директивах, содержатся требования, предусматривающие оценку потенциального воздействия на работников химических веществ, присутствующих в воздухе рабочей зоны. Одним из способов оценки такого воздействия является измерение содержания химического вещества в воздухе зоны дыхания работника. Применяемые при таких измерениях методики должны обеспечивать получение достоверных результатов, позволяющих при сравнении с предельно допустимыми значениями массовой концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны сделать правильный вывод, например решить, является ли содержание вредного вещества приемлемым или необходимо принять соответствующие меры.

Из-за важности оценки уровня воздействия необходимо, чтобы методики измерений соответствовали некоторым общим требованиям, приведенным в настоящем стандарте. Были разработаны конкретные отдельные европейские стандарты для различных методик и средств измерений. К ним относятся европейские стандарты по отбору проб пыли (ЕН 13205), диффузионным пробоотборникам (ЕН 838), по сорбционным трубкам для активного отбора проб (ЕН 1076), индикаторным трубкам (ЕН 1231), побудителям расхода для отбора проб (ЕН 1232, ЕН 12919); определению металлов и металлоидов в воздухе рабочей зоны (ЕН 13890), смесей взвешенных в воздухе частиц и паров (ЕНV 13936) и к приборам с прямым отсчетом (ЕН 45544, все части). В них установлены дополнительные требования для рассматриваемых методик или средств измерений, не противоречащие общим требованиям, установленным в настоящем стандарте. Если соответствующий специальный европейский стандарт отсутствует, то применяют только общие требования.

В настоящем стандарте приведены требования к характеристикам однозначности, селективности, расширенной неопределенности для установленных диапазонов измерений, периода усреднения и т. д. Эти требования предназначены для применения при условиях окружающей среды, характерных для рабочей зоны. Однако поскольку на практике условия окружающей среды могут меняться в широком диапазоне, в настоящем стандарте установлены требования, которые должны выполняться при проверке методики измерений в установленных лабораторных условиях.

Пользователь отвечает за выбор методик или измерительных устройств, которые должны соответствовать требованиям настоящего стандарта. Одним из способов этого выбора является получение информации или подтверждения от разработчика методики или изготовителя измерительных средств. Типовые испытания или в более общем случае оценка характеристик методик или измерительных устройств могут быть проведены изготовителем, пользователем, испытательной лабораторией или, что наиболее приемлемо, научно-исследовательской лабораторией. Некоторые существующие методики измерений, применяемые для оценки качества воздуха рабочей зоны были протестированы только для части установленного диапазона измерений (см. таблицу 1), или не были протестированы на предмет влияния всех факторов окружающей среды и потенциальных мешающих веществ. Если эти частично аттестованные методики соответствуют требованиям настоящего стандарта, то они могут применяться. Они должны быть проверены во всем диапазоне измерений, как только это станет практически выполнимо. Если для конкретного химического вещества не существует методики измерений, соответствующей требованиям настоящего стандарта, то следует применять ту из них, характеристики которой наилучшим образом соответствуют установленным требованиям.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Воздух рабочей зоны

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ХАРАКТЕРИСТИКАМ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Workplace atmospheres.
General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents

Дата введения — 2013—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие требования к методикам определения содержания химических веществ в воздухе рабочей зоны в соответствии с требованиями Директивы по химическим веществам 98/24 ЕС (см. [1]). Эти требования применяют ко всем методикам измерений, независимо от физического состояния химического вещества (газ, пар, взвешенные в воздухе частицы) и применяемых методов отбора и анализа проб.

Настоящий стандарт применяют ко всем этапам методики измерений.

Настоящий стандарт применяют к методикам измерений с раздельными этапами отбора и анализа проб, а также для приборов с прямым отсчетом.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ЕН 1076:1997 Воздух рабочей зоны. Сорбционные трубки для активного отбора проб, используемые при определении содержания газов и паров. Требования и методы испытаний (EN 1076:1997, Workplace atmospheres — Pumped sorbent tubes for the determination of gases and vapours — Requirements and test methods)

ЕН 1231 Воздух рабочей зоны. Измерительные системы с индикаторными трубками для кратковременных измерений. Требования и методы испытаний (EN 1231, Workplace atmospheres — Short term detector tube measurement systems — Requirements and test methods)

ЕН 1232 Воздух рабочей зоны. Побудители расхода для индивидуального отбора проб химических веществ. Требования и методы испытаний (EN 1232, Workplace atmospheres — Pumps for personal sampling of chemical agents — Requirements and test methods)

ЕН 1540 Воздух рабочей зоны. Термины и определения (EN 1540, Workplace atmospheres — Terminology)

ЕН 12919 Воздух рабочей зоны. Побудители расхода для отбора проб химических веществ, работающие при объемном расходе более 5 л/мин. Требования и методы испытаний (EN 12219, Workplace atmospheres — Pumps for the sampling of chemical agents with a volume flow rate of over 5 l/min — Requirements and test methods)

ЕН 13205:2001 Воздух рабочей зоны. Оценка характеристик приборов для определения содержания твердых частиц (EN 13205:2001, Workplace atmospheres — Assessment of performance of instruments for measurement of airborne particle concentrations)

Издание официальное

ЕН 13890 Воздух рабочей зоны. Методики измерений содержания металлов и металлоидов в частицах аэрозоля. Требования и методы испытаний (EN 13890, Workplace atmospheres — Procedures for measuring metals and metalloids in airborne particles — Requirements and test methods)

ЕН 45544 (все части) Воздух рабочей зоны. Электрическая аппаратура, используемая для прямого обнаружения и прямого измерения содержания токсичных газов и паров (EN 45544 (all parts), Workplace atmospheres — Electrical apparatus used for the direct detection and direct concentration measurement of toxic gases and vapours)

ИСО 78-2 Химия. Содержание стандартов. Часть 2. Методы химического анализа (ISO 78-2, Chemistry — Layouts for standards — Part 2: Methods of chemical analysis)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **неопределенность анализа u_a** (analytical uncertainty u_a): Суммарная неопределенность аналитической процедуры, учитывающая вклады, обусловленные аналитическим извлечением, изменчивостью метода анализа, мешающими веществами, градуировкой, дрейфом выходного сигнала прибора и поправкой на холостой опыт.

3.2 **период усреднения** (averaging time): Интервал времени, для которого в соответствии с методикой измерений получают одно значение.

[ЕН 1540:1998]

Примечание — Для приборов с прямым отсчетом период усреднения связан с электрической постоянной времени прибора. Для других методик он обычно равен времени отбора проб.

3.3 **смещение** (bias): Постоянное отклонение результата измерения от истинной характеристики качества воздуха или принятого опорного значения.

[ИСО 6879:1995]

Примечания

1 В настоящем стандарте под «характеристикой качества воздуха» следует понимать содержание химического вещества в воздухе.

2 В настоящем стандарте в качестве принятого опорного значения содержания химического вещества, например, может быть сертифицированное значение стандартного образца, значение содержания целевого компонента в стандартной контрольной газовоздушной смеси или принятое опорное значение, используемое при межлабораторном сличении.

3.4 **химическое вещество** (chemical agent): Любой химический элемент или соединение, чистое или в смеси, в том виде, в котором оно встречается в природе или производится, применяется или выпускается (в том числе в виде отходов) в результате любой трудовой деятельности, произведенное преднамеренно или нет, с целью продажи или нет.

См. [1].

3.5 **коэффициент охвата *k*** (coverage factor *k*): Числовой коэффициент, на который умножают суммарную стандартную неопределенность для получения расширенной неопределенности.

Примечание — Коэффициент охвата *k* обычно составляет от 2 до 3.

[ЕН 13005]

3.6 **суммарная стандартная неопределенность u_c** (combined standard uncertainty u_c): Стандартная неопределенность результата измерения, 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]

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

[ЕН 13005]

3.8 **предельное значение (воздействия, связанного с производственной деятельностью)** (occupational exposure limit value): Предельное значение среднего взвешенного по времени содержания химического вещества в воздухе зоны дыхания работника, отнесенное к регламентированному периоду.

См. [1].

Примечание — В большинстве случаев предельные значения относят к регламентированному периоду 8 ч, но они могут быть также установлены для более коротких периодов или для более высоких уровней содержания. Предельные значения (уровней) содержания газов и паров[1)] выражают в единицах объемной доли, ppm, не зависящих от температуры и давления воздуха, и в единицах массовой концентрации, мг · м$^{-3}$, для температуры 20 °С и давления 101,3 кПа. Предельные значения массовой концентрации взвешенных в воздухе частиц и смесей частиц и паров приводят в мг · м$^{-3}$ или кратных им единицах для реальных условий (температура, давление) в рабочей зоне. Предельные значения счетной концентрации волокон выражают в м$^{-3}$ или см$^{-3}$ для реальных условий (температура, давление) в рабочей зоне.

3.9 **измеряемая величина** (measurand): Конкретная величина, подлежащая измерению.

[ЕН 13005]

3.10 **неслучайная составляющая неопределенности** (non-random uncertainty): Неопределенность, связанная с систематическими погрешностями.

3.11 **случайная составляющая неопределенности** (random uncertainty): Неопределенность, связанная со случайными погрешностями.

3.12 **условия повторяемости** (repeatability conditions): Условия, при которых независимые результаты измерений или испытаний получают одним и тем же методом, на идентичных объектах проверок, 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]

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

[ИСО 3534-1]

3.14 **неопределенность отбора проб u_s** (sampling uncertainty u_s): Суммарная неопределенность процедуры отбора проб, учитывающая, если это уместно, вклады неопределенностей объема отобранного воздуха, эффективности отбора проб, а также вклады неопределенностей, связанных с хранением и при необходимости с транспортированием проб.

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

[ЕН 13005]

3.16 **неопределенность (измерения)** (uncertainty (of measurement)): Параметр, относящийся к результату измерения и характеризующий разброс значений, которые могут быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

[ЕН 13005]

4 Классификация

4.1 Общие положения

В настоящем стандарте методики измерений классифицированы в соответствии с измерительной задачей. Эта классификация основана на методологии измерений, сформулированной в ЕН 689.

Примечание — В ЕН 689 описаны виды измерений, включающих сочетание этих измерительных задач (см. приложение А).

4.2 Скрининговые измерения для определения среднего взвешенного по времени содержания

Скрининговые измерения для определения среднего взвешенного по времени содержания проводят для получения предварительной информации об уровнях воздействия, на основании которой делают вывод о существовании проблемы и ее серьезности. С их помощью также можно определить, является ли воздействие значительно ниже или выше предельного значения (воздействия, связанного с производственной деятельностью).

[1)] В Российской Федерации в качестве обобщенного показателя предельного содержания газов и паров, выраженного в единицах массовой доли и массовой концентрации, используется ПДК (предельно допустимая концентрация).

4.3 Скрининговые измерения для определения изменения содержания во времени и/или пространстве

Скрининговые измерения для определения изменения содержания во времени и (или) пространстве проводят для:

- получения информации о вероятном профиле распределения содержания химических веществ в воздухе;
- идентификации мест и определения временных интервалов с повышенным воздействием загрязняющих веществ;
- получения информации о местоположении и интенсивности источников выделения загрязняющих веществ;
- оценки эффективности вентиляции или других технических средств.

4.4 Измерения для сравнения с предельными значениями и периодические измерения

Измерения для сравнения с предельными значениями (воздействия, связанного с производственной деятельностью) проводят для получения результатов измерений усредненного содержания химического вещества в воздухе зоны дыхания работника с известными прецизионностью и точностью.

Периодические измерения проводят для определения того, изменились ли условия воздействия с момента проведения измерений для сравнения с предельными значениями или того, остаются ли меры безопасности эффективными (см. ЕН 689).

Примечание — Поскольку состав воздуха рабочей зоны должен быть исследован при начальной оценке уровня профессионального воздействия, при проведении периодических измерений могут применяться методики измерений с более низкой селективностью.

5 Требования к характеристикам методик измерений

Примечание — Требования к характеристикам методик измерений зависят от измерительной задачи. Требования к характеристикам скрининговых измерений менее строгие, чем требования к измерениям для сравнения с предельными значениями и периодическим измерениям. По этой причине требования к характеристикам скрининговых измерений, установленные в 5.1 и 5.2, приведены в качестве информации.

5.1 Скрининговые измерения для определения среднего взвешенного по времени содержания

Методики измерений должны иметь:

- соответствующую селективность для конкретного химического вещества (см. 4.2);
- период усреднения продолжительностью меньше или равной продолжительности регламентированного периода, для которого установлена ПДК;
- диапазон измерений, включающий значение ПДК;
- расширенную неопределенность, соответствующую измерительной задаче (см. 4.2).

5.2 Скрининговые измерения для определения изменения содержания во времени и/или пространстве

Методики измерений должны иметь:

- соответствующую селективность для конкретного химического вещества (см. 4.3);
- короткий период усреднения (при определении изменения содержания во времени $\leq$ 5 мин; в пространстве — $\leq$15 мин);
- диапазон измерений, соответствующий измерительной задаче (см. 4.3);
- расширенную неопределенность, соответствующую измерительной задаче (см. 4.3).

5.3 Измерения для сравнения с предельными значениями и периодические измерения

5.3.1 Однозначность

Методика измерений должна обеспечивать получение однозначного результата измерения содержания конкретного химического вещества в установленном диапазоне измерений, т. е. полученное аналитическим путем значение должно соответствовать только одному значению содержания.

5.3.2 Селективность

Методика измерений должна содержать соответствующую информацию о природе и значимости любых влияющих величин.

Примечание — Требования к селективности методик будут различны, в зависимости от имеющейся информации о составе воздуха рабочей зоны. Если заранее неизвестно обо всех загрязнителях, присутствующих в

воздухе, то методика измерений должна иметь высокую селективность. Если заранее известно, какие загрязнители присутствуют в воздухе, и среди них нет мешающих веществ, то допустимо использовать методику измерений с низкой селективностью.

Методики определения содержания химических веществ, присутствующих в воздухе в виде твердых частиц, должны содержать метод отбора проб конкретной гранулометрической фракции частиц (см. ЕН 481), для которой установлено предельное значение содержания конкретного химического вещества.

Если для различных разновидностей одного и того же химического соединения установлены различные ПДК, то методика измерений должна обеспечивать определение только рассматриваемого конкретного соединения.

5.3.3 Период усреднения

Период усреднения должен быть равен продолжительности отбора проб, т. е. не более регламентированного периода, для которого установлена ПДК.

5.3.4 Диапазон измерений

Диапазон измерений методики или прибора должен охватывать значения содержания, по крайней мере, от 0,1 ПДК до 2 ПДК для долговременных измерений и от 0,5 ПДК до 2 ПДК — для кратковременных.

5.3.5 Расширенная неопределенность

Требования к расширенной неопределенности приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Требования к расширенной неопределенности при проведении измерений для сравнения с ПДК и при периодических измерениях

Регламентированный период	Диапазон измерений	Относительная расширенная неопределенность[1)]
Кратковременный (например, 15 мин)	От 0,5 ПДК до 2 ПДК	≤ 50 %
Долговременный	От 0,1 ПДК до < 0,5 ПДК	≤ 50 %
Долговременный	Свыше 0,5 ПДК до 2 ПДК	≤ 30 %

Примечание — Изменчивость воздействия химических веществ, присутствующих в воздухе рабочей зоны, может быть значительно больше, чем указанная неопределенность единичного измерения, вычисленная в соответствии с настоящим стандартом. Это обусловлено изменчивостью содержания химического вещества во времени и в пространстве. Методология измерений приведена в ЕН 689.

5.4 Многоэтапные методики

Требования к характеристикам, подробно описанные в 5.1, 5.2 и 5.3, следует выполнять для всей методики измерений, даже если она состоит из нескольких отдельных этапов. В этом случае каждый этап методики измерений может быть проверен отдельно в качестве альтернативы проверке методики измерений как единого целого.

5.5 Транспортирование и хранение

Транспортирование и хранение пробы при необходимости следует осуществлять таким образом, чтобы физическая и химическая целостность пробы сохранялась в период между отбором проб и анализом.

5.6 Условия окружающей среды

Влияние условий окружающей среды (например, температуры, влажности, давления) на характеристики методики должно быть проверено в лаборатории. Требования к характеристикам однозначности, селективности, расширенной неопределенности, минимальному диапазону измерений и периоду усреднения должны выполняться в условиях, преобладающих в рабочей зоне.

Примечание — Нецелесообразно проводить проверку влияний условий окружающей среды по всей возможной области влияющих величин, поэтому в настоящем стандарте описаны только лабораторные испытания. Однако при проверке на месте применения может быть получена необходимая информация о характеристиках методов измерений.

[1)] В Российской Федерации допускается относительная погрешность методик измерений не более 25 %.

Диапазон условий окружающей среды, при которых выполняются требования, приведенные в 5.1—5.4, должен быть указан в методике измерений.

5.7 Описание методики измерений

Методики измерений излагают в соответствии с ИСО 78-2. Пример содержания методики измерений приведен в приложении В.

Методика измерений должна содержать всю необходимую информацию о проведении измерений, о расширенной неопределенности, диапазоне измерений, периоде усреднения, влияющих величинах, окружающих условиях и других условиях, которые могут повлиять на ее характеристики.

Если применяют поправочные коэффициенты, например, на известное и обоснованное смещение, обусловленное влияниями окружающей среды, то это должно быть обосновано в методике измерений и приведено в протоколе аттестации.

5.8 Единицы для выражения результатов измерений

Окончательный результат измерений должен быть выражен в тех же единицах, что и ПДК. Это можно достичь за счет получения результата непосредственно в выбранных единицах или посредством соответствующего пересчета.

Это требование не обязательно выполнять при скрининговых измерениях для определения изменения содержания.

5.9 Дополнительные требования

Кроме приведенных в 5.1—5.8, для некоторых методик и средств измерений при необходимости следует выполнять дополнительные требования, установленные в ЕН 838, ЕН 1076, ЕН 1231, ЕН 1232, ЕН 12919, ЕН 13205, ЕН 13890 и ЕН 45544 (все части).

Примечание — При необходимости следует также выполнять требования ЕН 13936.

6 Метод испытаний

6.1 Оценивают расширенную неопределенность результатов, полученных при испытаниях методики измерений в соответствии с существующим(и) стандартом(ами) на методику или средство измерений (см. раздел 2). Проводят измерения при содержаниях вредного вещества близких к нижнему и верхнему значениям диапазона измерений, приведенных в таблице 1 и, по крайней мере, при одном промежуточном содержании. Приготовляют, по крайней мере, шесть параллельных проб для каждого набора испытаний и анализируют пробы в условиях повторяемости.

Вычисляют расширенную неопределенность, в процентах, по следующей методике (см. [2], [4], [5] и ЕН 13005):

a) конкретизируют величину, в которой выражают содержание аналита;

b) выявляют все возможные источники неопределенности;

c) количественно оценивают случайную (u_{s_r}) и неслучайную ($u_{s_{nr}}$) составляющие неопределенности отбора проб;

d) количественно оценивают случайную (u_{a_r}) и неслучайную ($u_{a_{nr}}$) составляющие неопределенности анализа;

e) вычисляют суммарную стандартную неопределенность (u_c) по формуле (3) с использованием формул (1) и (2);

f) вычисляют расширенную неопределенность (U) с использованием коэффициента охвата $k = 2$ по формуле (4).

$$u_{c_r} = \sqrt{u_{s_r}^2 + u_{a_r}^2}, \quad (1)$$

$$u_{c_{nr}} = \sqrt{u_{s_{nr}}^2 + u_{a_{nr}}^2}, \quad (2)$$

$$u_c = \sqrt{u_{c_{nr}}^2 + u_{c_r}^2}, \quad (3)$$

$$U = 2 \cdot u_c. \quad (4)$$

Примечания

1 В приложении С приведена информация о различных составляющих неопределенности отбора проб и неопределенности анализа.

2 При пересмотре ЕН 838, ЕН 1076, ЕН 1231, ЕН 1232, ЕН 12919, ЕН 13205, ЕН 13890 и ЕН 45544 (все части) планируется привести подробное описание методик вычисления неопределенности.

6.2 При необходимости проводят дальнейшие испытания для изучения влияния мешающих веществ и условий окружающей среды, например скорости, направления ветра или ориентации пробоотборника.

6.3 Для методик измерений, состоящих из нескольких этапов (подготовка оборудования, отбор проб, транспортирование и хранение пробы, анализ), каждый этап методики измерений может быть проверен отдельно вместо проверки методики в целом. В этом случае вычисляют относительную расширенную неопределенность методики измерений путем соответствующего объединения неопределенностей всех независимых этапов.

Примечание — Для некоторых химических веществ характеристику одного или более этапов, возможно, следует определять другими средствами, т. е. не используя напрямую при проверке такое химическое вещество. Подробное описание таких случаев приведено в соответствующих стандартах.

7 Протокол аттестации методики измерений

Протокол аттестации следует составлять для каждой проверяемой методики измерений с указанием, по крайней мере, условий проведения проверок, полученных результатов и диапазона, в котором методика измерений соответствует требованиям настоящего или другого подходящего национального или международного стандарта.

Приложение А
(справочное)

Виды измерений, описанные в ЕН 689 и включающие сочетание измерительных задач

А.1 Измерения в наихудшем случае

Скрининговые измерения для определения изменения содержания во времени и/или пространстве (см. 4.3) могут четко идентифицировать случаи, когда имеют место более высокие воздействия, например интенсивные выделения, обусловленные конкретными видами деятельности. Периоды отбора проб могут быть выбраны так, чтобы они учитывали эти случаи. Такой подход называют отбором проб в наихудшем случае. Следовательно может потребоваться мониторинг либо в виде скринингового измерения среднего взвешенного по времени содержания (см. 4.2), либо для сравнения с ПДК (см. 4.4).

А.2 Измерения в фиксированных точках

Измерения в фиксированных точках могут быть использованы для сравнения с ПДК (см. 4.4), если их результаты представительны для содержания рассматриваемого химического вещества. В других случаях первоначальная измерительная задача будет той же, что и для источников выделения (см. 4.3), и последующий мониторинг будет заключаться в скрининговом измерении среднего взвешенного по времени содержания (см. 4.2) или в периодических измерениях (см. 4.4).

А.3 Измерения кратковременных пиковых содержаний

При скрининговых изменениях содержания во времени (см. 4.3) могут быть обнаружены кратковременные пики содержания. Такие измерения могут сопровождаться скрининговыми измерениями среднего взвешенного по времени содержания (см. 4.2). Если измерения проводят для определения воздействия химического вещества, то их результаты могут быть сравнены с ПДК (см. 4.4). В этих случаях выбирают ПДК, отнесенные к кратковременному периоду.

Приложение В
(справочное)

Содержание методики измерений

Методика измерений должна включать следующие (если применимо) основные разделы[1)]:
- введение;
- наименование;
- требования безопасности;
- область применения;
- нормативные ссылки;
- термины и определения;
- общие положения;
- реакции, положенные в основу метода определения химического вещества;
- реактивы и материалы;
- аппаратура и оборудование;
- отбор проб;
- транспортирование и хранение;
- проведение анализа;
- обработка результатов;
- метрологические характеристики;
- процедуры контроля качества;
- особые случаи (например, наличие мешающих веществ);
- протокол испытаний;
- приложения.

[1)] В методике измерений в Российской Федерации указывают требования по ГОСТ Р 8.863—2009.

Приложение С
(справочное)

Вычисление неопределенности измерения

С.1 Общие положения

Первым этапом оценивания неопределенности метода в соответствии с ЕН 13005 является составление причинно-следственной диаграммы для выявления отдельных случайных и неслучайных составляющих неопределенности (см. [2], [4], [5] и ЕН 13005). После упрощения, необходимого для исключения повторов, окончательная диаграмма может быть использована для выявления составляющих, по которым требуется оценка неопределенности.

Методы измерений, применяемые для оценки качества воздуха рабочей зоны, обычно состоят из двух основных этапов: отбор и анализ проб. Каждый из них имеет неопределенность, включающую случайную и неслучайную составляющие:

a) отбор проб:
   1) неопределенность, связанная с объемом отобранного воздуха (см. С.2);
   2) неопределенность, связанная с эффективностью отбора проб (см. С.3);
   3) неопределенность, связанная с транспортированием и хранением проб (см. С.4);
b) анализ:
   1) неопределенность, связанная с методом извлечения (см. С.5);
   2) неопределенность, связанная с изменчивостью метода анализа (см. С.6);
   3) неопределенность, связанная с градуировкой (см. С.6.2.2 и С.6.2.3);
   4) неопределенность, связанная с дрейфом выходного сигнала прибора (см. С.6.2.5 и С.6.3.4).

Неопределенность каждой из этих составляющих оценивают или вычисляют, а затем объединяют для получения оценки неопределенности метода измерений в целом в соответствии с разделом 6.

При допущении о прямоугольном распределении вероятностей, интервал $\pm A$ должен быть преобразован к неслучайной составляющей неопределенности, равной $A/\sqrt{3}$.

С.2 Неопределенность, связанная с объемом отобранного воздуха

С.2.1 Отбор проб с помощью побудителя расхода

С.2.1.1 Источники неопределенности

При отборе проб с помощью побудителя расхода неопределенность объема отобранного воздуха будет складываться из неопределенности измерения расхода (см. С.2.1.2), неопределенности, связанной со стабильностью потока (см. С.2.1.3), и неопределенности, связанной с определением продолжительности отбора проб (см. С.2.1.4).

С.2.1.2 Измерение расхода

Расход может быть измерен с использованием различных устройств, например ротаметров, измерителей массового расхода, пузырьковых расходомеров или поршневого расходомера без жидкостного уплотнения. Погрешность измерения расхода обусловлена двумя источниками: калибровкой расходомера (неслучайная составляющая), считыванием показания расходомера (случайная составляющая) и, если применяется, поправкой в показания расходомера на окружающие давление и температуру. Неопределенность калибровки расходомера (u_{fc}) следует вычислять на основе данных, приведенных в свидетельстве о его поверке. Неопределенность показаний расходомера (u_{fr}) следует вычислять на основе измерений, проводимых в условиях повторяемости.

В качестве примера в таблице С.1 приведена неопределенность измерения расхода для расходомеров различных типов.

Таблица С.1 — Неопределенность измерения расхода для расходомеров различных типов

Тип расходомера	Шкала	Неопределенность градуировки расходомера, u_{fc} [a] %	Неопределенность показаний расходомера, u_{fr} [b] %
Ротаметр длиной 30 см	100 %	1,6	0,23
	50 %	2,0	0,45
	10 %	5,2	2,3
Расходомер для измерения массового расхода	Диапазон измерений		
	От 0,1 до 15 л/мин, поток 2 л/мин	0,61	2,0

Окончание таблицы С.1

Тип расходомера	Шкала	Неопределенность градуировки расходомера, u_{fc} [a] %	Неопределенность показаний расходомера, u_{fr} [b] %
Пузырьковый расходомер	Измерительная ячейка		
	От 0 до 0,25 л/мин, поток 0,12 л/мин	0,4	0,35
	От 0,2 до 6 л/мин, расход 2,0 л/мин	0,12	0,1
	От 2 до 30 л/мин, поток 3,0 л/мин	0,06	0,22
Поршневой расходомер без жидкостного уплотнения	От 0,5 до 5 л/мин, поток 2,0 л/мин	0,59	0,26
	От 0,5 до 25 л/мин, поток 3,0 л/мин	0,41	0,07

[a] Все значения неопределенности вычислены при допущении о прямоугольном распределении вероятностей $A/\sqrt{3}$, где A — отдельное значение, принадлежащее распределению, например взятое из свидетельства о поверке.

[b] Получено на основе измерений.

Примечание — Неопределенность показаний расхода аналогового расходомера зависит от цены деления шкалы прибора.

Если расход измеряют несколько раз, и не только в начале отбора проб, то неопределенность показаний расхода уменьшается в $1/\sqrt{n}$ раз, где n — число измерений расхода.

С.2.1.3 Стабильность потока

Побудители расхода для индивидуального отбора проб обычно саморегулирующиеся и поддерживают установленный расход независимо от изменений противодавления. Согласно ЕН 1232 и ЕН 12919 расход должен поддерживаться с отклонением от установленного значения ± 5 % на протяжении всего периода отбора проб. При допущении о прямоугольном распределении вероятностей максимальное приемлемое значение неслучайной составляющей неопределенности стабильности потока, создаваемого побудителем расхода, составляет $5/\sqrt{3}$ %.

С.2.1.4 Продолжительность отбора проб

Продолжительность отбора проб может быть измерена с большой точностью с помощью радиоконтролируемого таймера, кварцевых часов или секундомера. Основным источником неопределенности измерения продолжительности отбора проб является погрешность считывания показания, т. е. к ближайшей минуте или секунде. Эта неслучайная составляющая неопределенности незначительна, и ею можно пренебречь при долговременных измерениях (например, более 2 ч), но при кратковременных измерениях ее необходимо учитывать. Например, если время регистрируют округляя до ближайшей минуты, то относительное стандартное отклонение составит 3,8 % при продолжительности отбора проб 15 мин (в допущении о прямоугольном распределении вероятностей).

С.2.2 Диффузионный отбор проб

С.2.2.1 Источники неопределенности

При диффузионном отборе проб объем отбираемого воздуха имеет следующие источники неопределенности: скорость поглощения (см. С.2.2.2) и продолжительность времени отбора проб (см. С.2.2.3).

С.2.2.2 Скорость поглощения

На скорость поглощения влияют давление, влажность, температура отбираемого воздуха и масса отбираемого химического вещества (являющаяся функцией его содержания в отбираемом воздухе и продолжительности отбора проб). Случайную и неслучайную составляющие неопределенности скорости поглощения оценивают на основе результатов анализа повторных проб, отобранных в среде градуировочной газовой смеси в соответствии с ЕН 838.

С.2.2.3 Продолжительность отбора проб

См. С.2.1.4.

С.3 Неопределенность, связанная с эффективностью отбора проб

С.3.1 Отбор проб газов и паров с применением побудителя расхода

На адсорбцию газов и паров в сорбционных трубках оказывают влияние давление, влажность, температура отбираемого воздуха, содержание газов и паров в отбираемом воздухе и расход воздуха. Эти факторы влияют на

сорбционную емкость сорбента и характеристики процесса адсорбции. При некоторых условиях (низкий расход воздуха) одновременно с адсорбцией может происходить диффузия.

При применении сорбционных трубок объем отбираемого воздуха должен быть значительно ниже экспериментально определенного объема проскока, в этом случае эффективность отбора проб составляет 100 %, и неопределенность эффективности отбора проб можно не учитывать. Методика определения объема проскока приведена в ЕН 1076.

В зависимости от системы сорбент/пар, даже если 100 % пара остается на сорбенте, разные условия протекания адсорбции могут привести к тому, что действительные извлеченные массы пара будут различаться. Неопределенность, обусловленную этими различиями, оценивают вместе с составляющей неопределенности метода извлечения (см. С.5.2).

При применении барботеров/импинжеров, фильтров и сорбционных трубок с реагентом случайную и неслучайную составляющие неопределенности эффективности отбора проб оценивают или определяют экспериментально по методике, разработанной на основе ЕН 1076.

С.3.2 Диффузионный отбор проб паров

Составляющие неопределенности, связанные с эффективностью отбора проб диффузионных пробоотборников, рассмотрены в С.2.2.

Если во время отбора проб наблюдается значительное изменение содержания определяемого химического вещества в воздухе, то может произойти обратная диффузия. На процесс обратной диффузии влияют характеристики сорбента и свойства определяемого химического вещества, давление, влажность, температура отбираемого воздуха и масса отобранного вещества (являющаяся функцией его содержания в отбираемом воздухе и продолжительности отбора проб).

Неслучайная составляющая неопределенности, обусловленная обратной диффузией, может быть оценена на основе разности средних результатов анализа двух наборов параллельных проб, полученных с использованием двух наборов диффузионных пробоотборников, оба из которых сначала были экспонированы в среде с высоким содержанием определяемого вещества в течение короткого периода времени, а затем один из них — в среде чистого воздуха в течение длительного периода в соответствии с ЕН 838.

С.3.3 Методы отбора проб аэрозолей

С.3.3.1 Общие положения

Пробоотборники для аэрозолей должны соответствовать одному или нескольким нормативам по отбору проб[1)] (см. ЕН 481). Методы отбора проб аэрозолей имеют случайную и неслучайную составляющие неопределенности, обусловленные тем, насколько точно пробоотборники соответствуют требуемому(ым) нормативу(ам) по отбору проб.

В ЕН 13205 приведены два метода испытаний для определения того, что пробоотборник улавливает заданную(ые) фракцию(ии) частиц аэрозоля правильно. В первом методе (см. ЕН 13205, приложение А) это оценивают путем определения эффективности улавливания пробоотборником как функции размера частиц. Во втором методе (см. ЕН 13205, приложение В) проводят сравнение содержания, полученного с использованием испытываемого пробоотборника, с содержанием, полученным с использованием аттестованного (референтного) пробоотборника для, по крайней мере, трех тестовых аэрозолей, имеющих существенно различные распределения частиц по размерам.

С.3.3.2 Неопределенность для пробоотборников аэрозолей, испытанных в соответствии с ЕН 13205, приложение А

С.3.3.2.1 Общие положения

В этом методе определяют эффективность отбора проб как функцию размера частиц.

С.3.3.2.2 Источники неопределенности эффективности отбора проб

Эффективность отбора проб имеет следующие источники неопределенности:

- градуировка оборудования, используемого при испытании пробоотборника (см. С.3.3.2.3);
- оценка содержания аэрозоля в отобранной пробе (см. С.3.3.2.4);
- отклонение от норматива по отбору проб (см. С.3.3.2.5);
- отклонения от номинального расхода воздуха (для пробоотборников, улавливающих респирабельную и/или торакальную фракции частиц аэрозоля) (см. С.3.3.2.6);
- неопределенность, обусловленная различиями между образцами пробоотборников (для пробоотборников, улавливающих респирабельную и/или торакальную фракции частиц аэрозоля) (С. 3.3.2.7).

С.3.3.2.3 Градуировка оборудования, используемого при испытании пробоотборника

При правильном планировании и проведении эксперимента случайная и неслучайная составляющие неопределенности, связанные с градуировкой оборудования, используемого при испытании пробоотборника, будут небольшими. Их можно оценить на основе распространения погрешностей от неопределенности диаметра частиц, применяемых для градуировки (и, возможно, на основе градуировочных характеристик для измерителей частиц), к неопределенности массы отобранной фракции частиц.

[1)] В Российской Федерации термин «норматив по отбору проб» установлен в ГОСТ Р ИСО 7708.

С.3.3.2.4 Оценка содержания аэрозоля в отобранной пробе

Случайная составляющая неопределенности оцененной эффективности отбора проб зависит от неопределенности содержания, измеренного референтным пробоотборником, и испытываемым пробоотборником в соответствии с ЕН 13205. Ее вычисляют на основе распространения погрешностей от этих неопределенностей к неопределенности массы отобранной фракции частиц аэрозоля.

С.3.3.2.5 Отклонение от норматива по отбору проб

Неслучайная составляющая неопределенности, обусловленная отклонением эффективности отбора проб от норматива по отбору проб, является функцией распределения частиц отобранного аэрозоля по размерам (гранулометрической кривой, которая в некоторых случаях может быть весьма крутой). Ее вычисляют в соответствии с ЕН 13205.

С.3.3.2.6 Отклонения от номинального расхода воздуха (для пробоотборников, улавливающих респирабельную и/или торакальную фракции частиц аэрозоля)

Эффективность разделения для пробоотборников, улавливающих респирабельную и/или торакальную фракцию частиц аэрозоля, в значительной степени зависит от расхода при отборе проб. Неслучайную составляющую неопределенности, обусловленную отклонениями от номинального расхода воздуха, вычисляют путем распространения погрешности (отклонение расхода) на изменчивость массы отобранной фракции частиц аэрозоля, в соответствии с ЕН 13205. Эту составляющую неопределенности следует вычислять вместе с неопределенностью объема отобранного воздуха (см. С.2.1.3).

С.3.3.2.7 Неопределенность, обусловленная различиями между образцами пробоотборников (предназначенных для улавливания респирабельной и/или торакальной фракции частиц аэрозоля)

Случайную составляющую неопределенности, обусловленную различиями между образцами пробоотборников, вычисляют за счет распространения погрешности (обусловленной различиями между образцами пробоотборников) в изменчивость массы отобранной фракции частиц аэрозоля, оцененную по ЕН 13205.

С.3.3.3 Неопределенность для пробоотборников аэрозолей, испытанных в соответствии с ЕН 13205, приложение В

С.3.3.3.1 Общие положения

В этом методе эффективность отбора проб оценивают на основе сравнения с аттестованным (референтным) пробоотборником.

С.3.3.3.2 Источники неопределенности эффективности отбора проб

Источниками неопределенности эффективности отбора проб могут быть:

- различия между образцами пробоотборников (см. С.3.3.3.3);
- поправочный коэффициент (см. С.3.3.3.4);
- референтный пробоотборник (см. С.3.3.3.5).

С.3.3.3.3 Различия между образцами пробоотборников

Если при испытании используют несколько образцов пробоотборников одного типа, то случайную составляющую неопределенности, обусловленную различиями между образцами пробоотборников, определяют в соответствии с ЕН 13205.

С.3.3.3.4 Поправочный коэффициент

Поправочный коэффициент учитывает среднюю систематическую разность результатов измерений, полученных при применении испытываемого и референтного пробоотборников. Неопределенность поправочного коэффициента имеет случайную и неслучайную составляющие, вычисляемые по ЕН 13205.

С.3.3.3.5 Референтный пробоотборник

Неопределенность референтного пробоотборника имеет случайную и неслучайную составляющие. Значения этих неопределенностей приводят в протоколе испытаний референтного пробоотборника.

С.3.3.4 Эффективность улавливающего слоя

С.3.3.4.1 Фильтрующие материалы

Фильтрующие материалы следует выбирать таким образом, чтобы они имели высокую эффективность улавливания для частиц соответствующего диапазона размеров, при этом неопределенность, связанная с эффективностью улавливания частиц, будет незначительной.

С.3.3.4.2 Вспененные материалы

При использовании вспененных материалов в качестве улавливающего частицы слоя эффективность отбора проб и эффективность улавливания частиц будут взаимосвязаны, поэтому учет дополнительной составляющей неопределенности не требуется.

С.4 Неопределенность, связанная с транспортированием и хранением проб

С.4.1 Хранение проб

Неслучайная составляющая неопределенности, связанная с хранением проб, может быть оценена на основе анализа проб, отобранных из контрольной газовоздушной смеси или приготовленных путем введения аналита в пробоотборник. Ее можно вычислить по разности между средними результатами анализов проб, проанализированных сразу после отбора проб/введения определяемого вещества на сорбционную среду, и параллельных проб, проанализированных по истечении периода хранения максимальной продолжительности, установленного в методе испытаний. Методы испытаний влияния хранения проб газов и паров приведены в ЕН 838 и ЕН 1076.

С.4.2 Транспортирование

С.4.2.1 Пробы газов и паров

Если пробы газов и паров транспортируют в соответствии с методикой измерений, то нет необходимости учитывать какие-либо составляющие неопределенности, кроме связанных с хранением проб.

С.4.2.2 Пробы аэрозолей

При транспортировании проб аэрозолей появляется составляющая неопределенности, связанная с потерями аналита из-за потери сорбента или его загрязнения. Верхний предел для загрузки сорбента может быть определен по ЕН 13205 или ИСО 15767. Неслучайную составляющую неопределенности определяют на основе принятого критерия для верхнего предела загрузки пробы.

С.5 Неопределенность, связанная с аналитическим извлечением

С.5.1 Газы и пары

С.5.1.1 Общие положения

На извлечение пара оказывает влияние несколько факторов (см. С.3.1). Их влияние исследуют в соответствии с ЕН 1076 и ЕН 838 с использованием стандартных газовоздушных смесей. Если влияние на извлечение значительно, то по результатам этих исследований оценивают составляющие смещения и рассматривают их как составляющие неопределенности.

В результаты анализа проб паров обычно вводят поправку на эффективность десорбции. Ее можно вычислить с использованием введенной на сорбент пробы в соответствии со специальными испытаниями по ЕН 1076 и ЕН 838. Если влияние условий окружающей среды и других факторов незначительно и в результаты вводят поправку на эффективность десорбции, то учитывают только составляющую неопределенности, связанную с введением поправки.

Неопределенность смещения метода извлечения может быть оценена на основе результатов:

- анализа соответствующего числа параллельных проб стандартных образцов (см. С.5.1.2);
- анализа параллельных проб, отобранных в среде контрольной газовоздушной смеси (см. С.5.1.3);
- межлабораторных сличений (см. С.5.1.4) или
- испытаний по определению извлечения, проводимых на средах с введенным определяемым веществом (см. С.5.1.5).

С.5.1.2 Стандартные образцы (СО)

Неслучайную составляющую неопределенности, связанную со смещением метода анализа, можно оценить на основе параллельного анализа СО.

С.5.1.3 Контрольные газовоздушные смеси

С.5.1.3.1 Источники неопределенности

Случайную и неслучайную составляющие неопределенности, связанные с методом извлечения, можно оценить по результатам анализа параллельных проб, отобранных из контрольных газовоздушных смесей с различным содержанием аналита, при разных окружающих условиях, значениях расхода и т. д., с охватом диапазонов этих величин, установленных для конкретного применения метода (см. ЕН 1076 и ЕН 838).

Метод извлечения имеет следующие источники неопределенности:

- основные источники (см. С.5.1.3.2);
- содержание аналита в контрольной газовоздушной смеси (см. С.5.1.3.3);
- эффективность десорбции (см. С.5.1.3.4).

С.5.1.3.2 Основные источники неопределенности

Экспериментальные данные, полученные при проведении испытаний по ЕН 838 и ЕН 1076, дают репрезентативную информацию о влияниях, приводящих к изменчивости и смещению (относительно принятого опорного значения) при рутинном применении конкретной методики измерений, например влиянии содержания, продолжительности отбора проб, температуры и влажности. Эти данные могут быть использованы при оценке составляющих неопределенности методики.

Случайную составляющую неопределенности, связанную с различиями между пробами, вычисляют как относительное стандартное отклонение результатов анализа параллельных проб при всех условиях экспозиции.

Неслучайные составляющие неопределенности вычисляют как квадратный корень из суммы соответствующих групповых дисперсий, полученных в соответствии с ЕН 1076, приложение В, и ЕН 838, приложение А.

С.5.1.3.3 Содержание аналита в контрольной газовоздушной смеси

При правильном планировании и проведении эксперимента случайная и неслучайная составляющие неопределенности, связанные с составом контрольной газо-воздушной смеси, можно ожидать, будут небольшими. Эти неопределенности зависят от системы, используемой для генерирования контрольной газовоздушной смеси, и могут быть вычислены путем распространения погрешностей от неопределенности параметров генерирования градуировочной газовой смеси. Например, случайная составляющая неопределенности динамической системы генерирования контрольной газовоздушной смеси, связанная с опорным содержанием аналита, обычно составляет менее 3 %.

С.5.1.3.4 Эффективность десорбции

Эффективность десорбции может быть вычислена по результатам параллельных анализов СО или сорбента с введенным аналитом при нескольких уровнях его содержания, охватывающих область применения метода, делением массы извлеченного на массу введенного вещества в соответствии с ЕН 838 и ЕН 1076.

Если при изменении содержания эффективность десорбции изменяется незначительно (общий случай), а в результаты измерений вводят соответствующую поправку, то случайную составляющую неопределенности, связанную с неполной десорбцией, оценивают и рассматривают как вклад в суммарную неопределенность. Случайную составляющую неопределенности, связанную с неполной десорбцией, оценивают как относительное стандартное отклонение среднего значения эффективности десорбции, вычисленного усреднением для всех уровней содержания.

Если в результаты измерений не вводят поправку на эффективность десорбции, то вклад, связанный со смещением, оценивают и рассматривают как составляющую неопределенности. Неслучайную составляющую неопределенности, связанную с неполной десорбцией, оценивают как отклонение средней эффективности десорбции, усредненной для всех уровней содержания, от единицы и преобразуют в стандартную неопределенность.

В некоторых случаях эффективность десорбции меняется в зависимости от содержания. В этом случае случайную и неслучайную составляющие неопределенности оценивают исходя из функции, связывающей эффективность десорбции с содержанием.

С.5.1.4 Межлабораторные сличения

Неслучайная составляющая неопределенности, связанная со смещением метода анализа, может быть оценена по результатам межлабораторных сличений, как описано в [2].

С.5.1.5 Введение определяемого вещества на сорбционную среду

Случайная и неслучайная составляющие неопределенности, связанные с извлечением аналитов, могут быть оценены на основе результатов анализа параллельных контрольных проб, приготовленных путем введения на чистый сорбент стандартного раствора известного объема, содержащего аналит или аналиты, как описано в [2].

При использовании среды с введенной пробой некоторые составляющие неопределенности, рассмотренные в С.5.1.3.2, не могут быть оценены. Поэтому анализ сорбента с введенной анализируемой средой следует применять только в тех случаях, когда либо известно, что влияние содержания, условий окружающей среды, расхода и т. д. на массу отобранной пробы незначительно, либо может быть оценено на основе имеющейся информации или других испытаний.

С.5.2 Определение содержания химических веществ в частицах аэрозоля

С.5.2.1 Общие положения

Обычно при разработке метода исключают смещение, но это не всегда возможно. В соответствии с ЕН 13005 в результаты измерений следует внести поправку на смещение, если оно значимо. Однако часто это невозможно осуществить для методик измерений содержания химических веществ в частицах аэрозолей, поскольку смещение при его наличии может изменяться в зависимости от матрицы пробы. Таким образом, следует оценить диапазон значений смещения и рассматривать его в качестве составляющей неопределенности.

Неопределенность смещения метода анализа может быть оценена по результатам:

- анализа соответствующего числа параллельных проб СО и/или чистых веществ, характерных для воздуха рассматриваемой рабочей зоны (см. С.5.2.2);
- межлабораторных сличений (см. С.5.2.3) или
- испытаний по определению извлечения, проведенных с использованием среды с введенной пробой (см. С.5.2.4).

В качестве альтернативы для некоторых методов, охватывающих широкий диапазон матриц, устанавливают предельно допустимый диапазон смещения, в пределах которого должна быть подтверждена пригодность метода при его использовании в конкретной лаборатории с конкретной целью, например см. ИСО 15202. В таких случаях неопределенность смещения метода анализа может быть оценена в требуемом диапазоне предельно допустимого смещения при условии о прямоугольном распределении вероятностей.

С.5.2.2 Стандартные образцы или чистые вещества

Неслучайная составляющая неопределенности, связанная со смещением метода анализа, может быть оценена на основе параллельного анализа СО и/или чистых веществ в соответствии с ЕН 13890.

Анализ СО и/или чистых веществ является подходящим средством для оценки неопределенности смещения методов, включающих этап растворения пробы. Однако обычно он не подходит для методов, не включающих этап растворения пробы, поскольку СО, как правило, представляют собой вещества в объеме в отличие от частиц аэрозолей, осажденных на сорбенте. Для таких методов контрольные пробы могут быть получены путем контролируемого осаждения СО и/или чистых веществ на сорбент.

С.5.2.3 Межлабораторные сличения

Неслучайная составляющая неопределенности, связанная со смещением метода анализа, может быть оценена на основе результатов межлабораторных сличений, как описано в [2].

Результаты межлабораторных сличений могут быть использованы для оценки неопределенности смещения методов, не включающих этап растворения пробы, например рентгенофлуоресцентных методов. Однако использование результатов межлабораторых сличений обычно не подходит для оценивания неопределенности смещения методов, включающих этап растворения пробы. Это связано с тем, что контрольные пробы, используемые в боль-

шинстве межлабораторных сличений, представляют собой сорбент с введенным раствором аналита, и анализ таких проб не позволит эффективно оценить характеристики метода с растворением проб. Если это не тот случай, когда (например, при межлабораторных сличениях) контрольные пробы приготовляют путем улавливания частиц аэрозоля на сорбент, или когда эффективность растворения пробы не является проблемой (например, определение серной кислоты на фильтре), то использование результатов межлабораторных сличений является подходящим способом оценивания неопределенности смещения метода анализа.

С.5.2.4 Сорбент

Неслучайную составляющую неопределенности смещения метода анализа можно оценить на основе анализа параллельных контрольных проб, приготовленных путем введения на чистый сорбент известного объема стандартного раствора, содержащего искомый аналит или аналиты, как описано в [2].

Следует еще раз отметить, что этот способ применим только для методик, не включающих этап растворения проб, и методик, для которых эффективность растворения пробы не представляет проблемы (см. С.5.2.3).

С.6 Неопределенность, связанная с изменчивостью метода анализа

С.6.1 Общие положения

Неопределенность, связанная с изменчивостью метода анализа, может быть оценена на основе данных, полученных в условиях повторяемости или воспроизводимости. В тех случаях, если прецизионность анализа определяют на основе данных, полученных при соблюдении внутрилабораторных условий воспроизводимости, т. е. с использованием данных по контролю качества, то она включает оценку неопределенности большинства случайных и неслучайных составляющих (см. С.6.3.1). Более подробную информацию см. в ИСО/ТС 21748.

С.6.2 Оценка неопределенности с использованием данных, полученных в условиях повторяемости

С.6.2.1 Прецизионность метода анализа

Неопределенность, связанную с прецизионностью метода анализа, определяют посредством анализа стандартных образцов одного и того же состава в условиях повторяемости. При определении паров вклад этой составляющей уже учитывался (в качестве одного из вкладов) в неопределенность эффективности десорбции, поэтому его не нужно учитывать отдельно.

С.6.2.2 Содержание стандартных образцов

Неслучайные составляющие неопределенности, связанные с содержанием в стандартных образцов, могут быть оценены в соответствии с:

- сертификатом, предоставляемым изготовителем исходного стандартного раствора;
- сертификатом, предоставляемым изготовителем контрольной газовой смеси в баллоне;
- чистотой исходного материала (например, чистого вещества);
- неопределенностями массы навесок веществ, т. е. погрешностью весов;
- неопределенностями, связанными с приготовлением контрольного газа, и
- случайными составляющими неопределенности, связанными с методикой разбавления.

С.6.2.3 Градуировочная функция

Случайную составляющую неопределенности, связанную с градуировочной функцией, можно оценить на основе параметров, получаемых методом наименьших квадратов для линейной регрессии.

С.6.2.4 Разбавление растворов проб (при необходимости)

Если растворы проб разбавляют перед анализом, то необходимо учитывать случайную и неслучайную составляющие неопределенности, связанные с разбавлением.

С.6.2.5 Дрейф выходного сигнала прибора

В методиках и/или лабораторных рабочих операциях обычно установлен максимальный дрейф выходного сигнала прибора, который допускается перед его повторной градуировкой (часто дрейф проверяют, повторно анализируя градуировочный раствор). Необходимо учитывать эту неслучайную составляющую неопределенности.

С.6.3 Оценка неопределенности с использованием данных, полученных при соблюдении внутрилабораторных условий воспроизводимости

С.6.3.1 Изменчивость метода анализа

Случайную составляющую неопределенности, связанную с изменчивостью метода анализа, можно оценить на основе данных, полученных при соблюдении внутрилабораторных условий воспроизводимости при анализе стабильных проб для контроля качества, обычно с содержанием аналита, близким к минимальному и максимальному. Важно охватить случайные изменения, происходящие в течение долговременного периода, а для любых источников систематической погрешности (например, неслучайной составляющей неопределенности, связанной с содержанием аналита в стандартном растворе, разбавлением растворов проб при его применении и дрейфом выходного сигнала прибора), необходимо получить отдельные оценки (см. С.6.3.2 и С.6.3.4).

С.6.3.2 Содержание аналита в стандартном растворе

Неслучайную составляющую неопределенности, связанную с содержанием аналита в стандартном растворе, используемом для приготовления градуировочных растворов, можно вычислить на основе пределов допускаемого значения содержания аналита, приведенного в сертификате, предоставляемом изготовителем исходного стандартного раствора, или чистоты исходного материала (например, чистого вещества).

С.6.3.3 Разбавление растворов проб (при его применении)

См. С.6.2.4.

С.6.3.4 Учет холостого опыта

См. С.6.2.5.

С.6.4 Значение холостого опыта

При необходимости учитывают случайную составляющую неопределенности, связанную с холостым значением, или неслучайную составляющую в том случае, если учет холостого опыта не выполняют.

С.7 Общие формулы для объединения составляющих неопределенности

Для вычисления случайных и неслучайных составляющих неопределенности отбора проб и неопределенности анализа соответствующие индивидуальные составляющие объединяют по формулам (С.1) — (С.4):

$$u_{s_r} = \sqrt{\sum_{i=1}^{j_{s_r}} u_{s_{r_i}}^2}, \quad (С.1)$$

$$u_{s_{nr}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{j_{s_{nr}}} u_{s_{nr_i}}^2}, \quad (С.2)$$

$$u_{a_r} = \sqrt{\sum_{i=1}^{j_{a_r}} u_{a_{r_i}}^2}, \quad (С.3)$$

$$u_{a_{nr}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{j_{a_{nr}}} u_{a_{nr_i}}^2}, \quad (С.4)$$

где $u_{s_r}, u_{s_{nr}}, u_{a_r}, u_{a_{nr}}$ — определены в 6.1;

$u_{s_{r_i}}, u_{s_{nr_i}}, u_{a_{r_i}}, u_{a_{nr_i}}$ — соответствующие индивидуальные составляющие неопределенности;

$j_{s_r}, j_{s_{nr}}, j_{a_r}, j_{a_{nr}}$ — соответствующие числа индивидуальных составляющих неопределенности.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международного и европейских региональных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ЕН 838:1995	IDT	ГОСТ Р ЕН 838—2010 «Воздух рабочей зоны. Диффузионные пробоотборники, используемые при определении содержания газов и паров. Требования и методы испытаний»
ЕН 1076:1997	—	*
ЕН 1231	—	*
ЕН 1232	—	*
ЕН 1540	—	*
ЕН 12919	—	*
ЕН 13205:2001	IDT	ГОСТ Р ЕН 13205—2010 «Воздух рабочей зоны. Оценка характеристик приборов для определения содержания твердых частиц»
ЕН 13890	—	*
ЕН 45544	—	*
ИСО 78-2	—	*

* 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.

Библиография

[1] Council Directive 98/24/EC of April 1998 on the protection of the health and safety of workers from the risks related to chemical agents at work (fourteenth individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EEC)

[2] Practical Handbook for Calculation of Uncertainty Budgets for Accredited Environmental Laboratories, Technical Report No 537, February 2003, Nordtest project 1589-02, gost.e-ecolog.ru .net/nordtestfiler/tec537.pdf[1)]

[3] Kenny, L.C., Pilot Study of CEN protocols for the performance testing of workplace aerosol sampling instruments, EU project MAT1-CT92-0047, HSL, Sheffield, UK, 1995

[4] European Co-operation for Accreditation, Expression of Uncertainty of Measurement in calibration EA-4/02, gost.e-ecolog.ru

[5] EuraChem, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, gost.e-ecolog.ru

[6] EN 481:1993 Workplace atmospheres — Size fraction definitions for measurement of airborne particles (ЕН 481:1993 Воздух рабочей зоны. Определение гранулометрического состава при измерении содержания взвешенных в воздухе частиц)

[7] EN 689 Workplace atmospheres — Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy (ЕН 689 Воздух рабочей зоны. Руководство по оценке воздействия при вдыхании химических веществ для сравнения с предельно допустимыми концентрациями и методология измерений)

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

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

[10] ISO 6879:1995 Air quality — Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods. (ИСО 6879:1995 Качество воздуха. Рабочие характеристики и соответствующие понятия, связанные с методами измерений)

[11] ISO 15202 (all parts) Workplace air — Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ИСО 15202 (все части) Воздух рабочей зоны. Определение металлов и металлоидов в твердых частицах аэрозоля методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой)

[12] ISO 15767[2)] Workplace atmospheres — Controlling and characterizing errors in weighing collected aerosols (ИСО 15767 Воздух рабочей зоны. Точность взвешивания аэрозольных проб)

[13] ISO/TS 21748[3)] Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation (ИСО/ТС 21748 Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и достоверности при оценивании погрешностей измерений)

[14] EN 13936:2001 Workplace atmospheres — Measurement of chemical agents present as mixtures of airborne particles and vapour — Requirements and test methods (EN 13936:2001 Воздух рабочей зоны. Измерение химических веществ в виде смесей твердых частиц и паров. Требования и методы испытаний)

---

1) Имеется вторая версия Technical Report № 537 — Edition 2. http//www/nordtest.org.

2) ISO 15767:2003 заменен на ISO 15767:2010, соответствующий ГОСТ Р ИСО 15767—2012.

3) ISO/TS 21748 заменен на ISO 21748:2010.

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30 Т58

Ключевые слова: воздух рабочей зоны, химическое вещество, газ, пар, частицы взвешенные, проба, отбор, анализ, неопределенность

Редактор *А.В. Маркин*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 18.12.2014. Подписано в печать 29.12.2014. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,70. Тираж 140 экз. Зак. 231.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru