

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

Compliance verification.
Laboratory accreditation

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-65-70

МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ВОЗДУШНЫХ СРЕД. АТТЕСТАЦИЯ И ОРГАНИЗАЦИЯ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

© Алексей Юрьевич Кропанев

Уральский научно-исследовательский институт метрологии (ФГУП «УНИИМ»), г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: kropanev@inbox.ru

Статья поступила 15 декабря 2017 г.

В данной работе предложен расчетно-экспериментальный метод аттестации и организации внутрилабораторного контроля методик анализа воздушных сред — воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха и промышленных выбросов в атмосферу. На сегодняшний день разработано небольшое число стандартных образцов (СО) воздушных сред — поверочных газовых смесей (ПГС) — менее чем для тридцати веществ с установленными ПДК (неорганических газов и легких органических соединений). Разработано около ста источников микропотоков (ИМ) также на легкие органические соединения. Такой узкий набор разработанных СО не позволяет установить на основе аттестационного эксперимента показатели точности для подавляющего большинства методик анализа проб воздушных сред и на основе найденных показателей точности установить нормативы внутрилабораторного контроля, а также реализовать процедуры оперативного контроля и контроля стабильности. Для таких методик (не обеспеченных поверочными газовыми смесями и источниками микропотоков) характеристики погрешности оценивают, как правило, расчетным способом. Экспериментально оценивают лишь стабильность градуировочных графиков и характеристики погрешности отдельных этапов отбора пробы. Предлагаемый метод предусматривает условное разделение методики на две стадии — отбора аналитической пробы и аналитическую стадию. Для стадии отбора пробы характеристики погрешности находят расчетно-экспериментальным методом, для аналитической стадии — экспериментальным методом аналогично другим методикам анализа конденсированных сред. Показана возможность организации внутрилабораторного контроля аналитической стадии и реализации всех алгоритмов как оперативного контроля, так и контроля стабильности, в том числе, построения контрольных карт Шухарта. Предложенный метод позволяет организовать аттестацию большинства подобных методик, используемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, которые ранее не были аттестованы и не обеспечены стандартными образцами в виде поверочных газовых смесей и источников микропотоков.

Ключевые слова: методики анализа воздушных сред; воздух рабочей зоны; атмосферный воздух; выбросы; аттестация; оперативный контроль; контроль стабильности; аналитическая стадия; стадия отбора аналитической пробы.

METHODOLOGIES FOR ANALYSIS OF AIR ENVIRONMENT. CERTIFICATION AND ARRANGEMENT OF INTRA LABORATORY CONTROL OF THE QUALITY OF ANALYSIS RESULTS

© Alexey Yu. Kropanev

Ural Scientific Research Institute of Metrology, Yekaterinburg, Russia;
e-mail: kropanev@inbox.ru

Submitted December 15, 2017.

A computational and experimental method of certification and arrangement of intra laboratory control of the methods for analysis of air environment, i.e., air of the working zone, atmosphere air and industrial emissions into the atmosphere, is developed. Note that nowadays a rather small number of standard samples (SS) of air environment (calibration gas mixtures (CGM)) is available for less than thirty substances with determined maximum permissible concentrations (MPC) (inorganic gases and light organic compounds). About 100 sources of microflows (MF) are also developed for light organic compounds. Such a narrow set of developed SS hinders determination of the accuracy indicators on the basis of the certification experiment for the vast majority of the methods used for analysis of air samples and, in turn, keeps out of stating standards for intra-laboratory control and implementation of the procedures of operational control and control of the stability. For those techniques (in the lack of calibration gas mixtures and sources of microflows), the error characteristics are estimated usually by calculations with exception of the stability of the calibration curves and error characteristics of the individual sampling stages which are determined experimentally. The proposed method implies a conditional division of the technique into two stages: sampling and analytical stages. For the stage of sampling, the error characteristics are determined by the calculation-experimental method, for the analytical stage, by the experimental method, similar to other methods for analysis of condensed media. The possibility of arrangement of the intra-laboratory control of the analytical stage and implementation of all the algorithms of both operational and stability control, including construction of Shewhart's control charts is shown. The proposed method makes it possible to arrange certification of the majority of similar techniques used in the sphere of state regulation of ensuring the uniformity of measurements that have not been previously certified and provided with standard samples in the form of calibration gas mixtures and sources of microflows.

Keywords: methods for analysis of air atmosphere; air of working zone; atmospheric air; emissions; certification; operational control; control of stability; analytical stage; stage of sampling.

Обеспечение и подтверждение компетентности лабораторий при их аккредитации в значительной степени зависят от качества, степени метрологической проработки и метрологического обеспечения используемых методик измерений, в том числе, методик анализа воздушных сред (МАВС).

Воздушные среды — воздух рабочей зоны, атмосферный воздух, промышленные выбросы в атмосферу — характеризуются высокой изменчивостью, нестабильностью и неоднородностью по определяемым показателям, а значит, и невозможностью отбора двух и более параллельных проб и длительного хранения отобранных проб. Вследствие этих причин аттестация МАВС, не обеспеченных поверочными газовыми смесями и источниками микропотоков, затруднена. Например, большинство методик анализа воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха [1] неаттестованы, и их применение недопустимо в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений.

В действующих ГН 2.2.5.3532–18 [2] установлены ПДК в воздухе рабочей зоны для двух тысяч пятисот веществ, а в ГН 2.2.5.2308–07 [3] — ориентировочно-безопасные уровни воздействия (ОБУВ) еще для 580 веществ, т.е. необходимо иметь около трех тысяч аттестованных методик только для анализа воздуха рабочей зоны.

Следует отметить, что разработано небольшое число стандартных образцов (СО) воздушных сред — поверочных газовых смесей (ПГС) — менее чем для тридцати веществ с установленными ПДК, эти вещества представляют собой неор-

ганические газы и легкие органические соединения [4]. Разработано также около ста источников микропотоков (ИМ) на легкие органические соединения. Такой набор разработанных СО не позволяет установить на основе аттестационного эксперимента показатели точности для подавляющего большинства методик анализа проб воздушных сред и на основе найденных показателей точности установить нормативы внутрилабораторного контроля и реализовать процедуры оперативного контроля и контроля стабильности. Для таких методик (не обеспеченных поверочными газовыми смесями и источниками микропотоков) характеристики погрешности оценивают, как правило, расчетным способом. Экспериментально оценивают лишь стабильность градуировочных графиков и характеристики погрешности отдельных этапов отбора пробы.

Аттестация методик анализа воздушных сред, для которых разработаны поверочные газовые смеси или источники микропотоков, может быть проведена по алгоритмам РМГ 61–2010 [5] так же, как и для большинства других методик анализа конденсированных сред (воды, пищевых продуктов, руд, металлов и т.д.), а контроль качества результатов анализа — по алгоритмам РМГ 76–2014 [6].

Аттестация высокочувствительных методик анализа воздушных сред, для которых нет необходимости в концентрировании определяемого компонента и возможно приготовление аттестованных смесей определяемого компонента с воздухом, также не вызывает особых трудностей.

Что делать, если методика не является высокочувствительной и не обеспечена стандартными образцами в виде ПГС или источниками микропотоков? Во многих случаях создание в ближайшем будущем таких СО (недорогих и стабильных, доступных для большинства лабораторий), проблематично. Например, возможно ли создание СО сварочных аэрозолей?

Предлагаемый в настоящей работе и рассматриваемый ниже расчетно-экспериментальный метод позволяет использовать для аттестации не обеспеченных стандартными образцами в виде ПГС или источниками микропотоков методик анализа воздушных сред и организации внутрилабораторного контроля общепринятые алгоритмы, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725–2002 [7], РМГ 61–2010 и РМГ 76–2014.

О каких алгоритмах идет речь? Во-первых, это алгоритмы оценивания характеристик погрешности методики при ее первичной аттестации по ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 61–2010. Во-вторых, это алгоритмы оценивания характеристик погрешности результатов анализа, характерных для конкретной лаборатории, применяющей данную методику, — так называемые лабораторные значения ($\Delta_{\text{л}}$, $\sigma_{R,\text{л}}$ и др.) по РМГ 76–2014. В-третьих, это алгоритмы организации и проведения внутрилабораторного контроля качества результатов анализа в форме оперативного контроля и/или контроля стабильности результатов анализа по РМГ 76–2014 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002.

Предлагаемый расчетно-экспериментальный метод распространяется на методики, процедура которых предусматривает стадию отбора аналитической пробы с применением жидкого или твердого поглотителя компонентов воздушной среды (это могут быть твердые адсорбенты, фильтры, жидкие поглотители), при этом определяемые компоненты переходят в конденсированное состояние, и далее реализуется аналитическая стадия методики вплоть до получения результата измерений. Разделение методик на несколько стадий применялось и ранее [8], разделение на стадию отбора аналитической пробы и аналитическую стадию является условным.

Описываемый подход не распространяется на методики с использованием индикаторных трубок и автоматических газоанализаторов.

Предлагается постадийное (стадия отбора пробы и аналитическая стадия) установление показателей качества методик анализа воздушных сред. Для каждой стадии отдельно оценивают характеристики погрешности.

Стадия отбора аналитической пробы заканчивается переводением определяемого компонен-

та в конденсированное состояние и доставкой в лабораторию.

Аналитическая стадия начинается с извлечения определяемого компонента (или, например, продукта реакции определяемого компонента с поглотительным раствором) из поглотителя и последующего анализа отобранной пробы в лабораторных условиях.

Каждая из стадий анализа характеризуется своей погрешностью, которая вносит свой вклад в суммарную погрешность результатов измерений по методике.

Показатель точности стадии отбора аналитической пробы $\delta_{\text{оп}}$ устанавливают расчетно-экспериментальным путем. Используя паспортные данные средств измерений, применяемых при отборе, оценивают характеристики погрешности измерений, скорости аспирации воздуха через поглотитель, времени аспирации воздуха, температуры и давления воздуха во время отбора пробы. Характеристики погрешности, связанные с «проскоком» определяемого компонента через поглотитель и длительностью хранения отобранной пробы, могут быть оценены экспериментально. В рамках настоящей статьи не рассматриваются процедуры отбора проб воздушной среды.

В общем виде (с учетом положений ГОСТ 12.1.016–79 [9]) характеристика погрешности¹ методики анализа (δ) может быть представлена уравнением:

$$\delta = \sqrt{\delta_{\text{оп}}^2 + \delta_{\text{а}}^2}, \quad (1)$$

где $\delta_{\text{оп}}$ — характеристика погрешности стадии отбора аналитической пробы; $\delta_{\text{а}}$ — характеристика погрешности аналитической стадии.

При этом характеристика погрешности стадии отбора аналитической пробы ($\delta_{\text{оп}}$) может быть определена по формуле:

$$\delta_{\text{оп}} = \sqrt{\delta_{\text{в}}^2 + \delta_{\text{п}}^2 + \delta_{\text{хр}}^2}. \quad (2)$$

Характеристика погрешности $\delta_{\text{п}}$, связанная с недостаточной эффективностью поглощения определяемого компонента поглотителем (например, за счет проскока при осаждении на фильтр), может быть оценена на основе специального эксперимента, например, при использовании нескольких последовательно соединенных пробоотборных устройств.

Для оценки характеристики погрешности $\delta_{\text{хр}}$, связанной с хранением отобранной аналитической пробы, проводят специальный эксперимент,

¹ Здесь и далее по тексту статьи характеристика погрешности представлена в виде симметричного относительного нуля интервала в относительных единицах, %.

анализируя пробу сразу после отбора и в течение периода ее возможного хранения.

В общем случае характеристика погрешности измерения объема отобранного воздуха δ_V может быть рассчитана по формуле:

$$\delta_V = \sqrt{\delta_T^2 + \delta_p^2 + \delta_t + \delta_{\text{расх}}^2}. \quad (3)$$

Характеристики погрешности измерения объема отобранного воздуха формируются за счет погрешности измерений параметров окружающей среды в месте отбора проб (погрешность измерения температуры — δ_T , атмосферного давления — δ_p). Характеристику погрешности измерений параметров окружающей среды в месте отбора проб определяют на основе погрешностей используемых средств измерений.

Характеристика погрешности измерения объема воздуха при его аспирации² формируется за счет погрешности измерения объемного расхода воздуха $\delta_{\text{расх}}$ и погрешности измерения времени аспирации δ_t .

Погрешность аналитической стадии в общем случае определяется погрешностью, связанной с подготовкой пробы, и погрешностью, связанной с получением измерительной информации о составе аналитической пробы.

В рамках данного подхода характеристики погрешности аналитической стадии (в том числе, показатель точности аналитической стадии δ_a) оценивают экспериментально с использованием алгоритмов, приведенных в РМГ 61–2010.

В качестве средств для экспериментального оценивания характеристик погрешности аналитической стадии могут быть использованы:

чистые поглотители и фильтры в количестве, достаточном для достоверной оценки погрешности, с введенным в них известным одинаковым количеством стандартного образца или аттестованной смеси определяемого компонента, с использованием которых в ходе аналитической стадии можно получать результаты параллельных определений или определений в условиях воспроизводимости (внутрилабораторной прецизионности);

отобранные аналитические рабочие пробы;

аналитические рабочие пробы, отобранные в поглотитель с добавкой определяемого компонента.

При первичной аттестации методики с использованием межлабораторного эксперимента оценивают следующие характеристики погрешности аналитической стадии методики:

показатель повторяемости аналитической стадии ($\sigma_{r,a}$);

показатель воспроизводимости аналитической стадии методики ($\sigma_{R,a}$);

показатель правильности аналитической стадии методики ($\delta_{c,a}$);

показатель точности аналитической стадии методики (δ_a).

Оцененные значения показателя точности методики анализа сравнивают с установленными в НД значениями норм погрешности (нормы погрешности измерений показателей состава атмосферного воздуха и промышленных выбросов в атмосферу установлены в перечне [10], воздуха рабочей зоны — в перечне [11]).

Аналогично при установлении характеристик погрешности результатов анализа, получаемых в ходе аналитической стадии методики в конкретной лаборатории, оценивают показатель внутрилабораторной прецизионности аналитической стадии $\sigma_{R,a,l}$ и показатели повторяемости, правильности и точности $\delta_{l,a}$ получаемых результатов анализа.

Показатель точности методики δ оценивают путем суммирования $\delta_{\text{оп}}$ и δ_a по уравнению (1).

Конечный результат анализа (X), получаемый по данной методике, сопровождают показателем точности в виде $X \pm \Delta$ ($P = 0,95$), где Δ — показатель точности в единицах определяемых содержаний, $\Delta = 0,018X$; P — доверительная вероятность.

Для внутрилабораторного контроля качества результатов количественного химического анализа при реализации методики в лаборатории используют средства контроля, аналогичные применяемым при оценивании характеристик погрешности аналитической стадии методики. Например, для методики измерений, предусматривающей аспирацию воздуха через фильтр, изготавливают фильтры с нанесенным на них известным одинаковым количеством определяемого компонента в виде навески стандартного образца с аттестованным содержанием определяемого компонента. Для методики, предусматривающей аспирацию воздуха через жидкий поглотитель, в котором определяемый компонент растворяется или с которым он химически реагирует, изготавливают жидкие поглотители с введенным в них известным и одинаковым количеством стандартного образца или аттестованной смеси определяемого компонента.

Реализации контроля качества проведения аналитической стадии должна предшествовать проверка соответствия получаемых в лаборатории показателей качества результатов анализа для аналитической стадии соответствующим значениям показателей качества методики анализа.

² Характеристика погрешности измерения объема воздуха при его аспирации в случае применения аспираторов с прямым измерением объема и автоматических аспираторов определяется погрешностью аспиратора.

Установление в лаборатории показателей качества результатов анализа для аналитической стадии и проверка их соответствия показателям качества методики анализа для этой стадии могут быть проведены с использованием алгоритмов, приведенных в РМГ 76–2014.

Контроль качества проведения аналитической стадии может быть реализован с использованием всех алгоритмов контроля, приведенных в РМГ 76–2014, при этом проводят оперативный контроль аналитической стадии и контроль стабильности полученных результатов.

Необходимые для проведения контроля нормативы контроля устанавливают на основании показателей качества результатов анализа, определенных для аналитической стадии, как для процедур оперативного контроля, так и для процедур контроля стабильности — построения контрольных карт Шухарта, периодической проверки подконтрольности и выборочного статистического контроля.

Качество стадии отбора аналитической пробы обеспечивают путем проверки всех используемых на этой стадии средств измерений и периодического контроля процедуры отбора аналитической пробы.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

Методики анализа проб воздушных сред, не обеспеченные средствами оценки и контроля показателей качества для процедуры анализа в целом, условно могут быть разделены на две стадии: стадию отбора аналитической пробы и аналитическую стадию. Предложен подход, предусматривающий расчетно-экспериментальную процедуру оценивания характеристик погрешности стадии отбора аналитической пробы и экспериментальную процедуру (по алгоритмам РМГ 61–2010 [5]) оценивания характеристик погрешности аналитической стадии. Приписанную характеристику погрешности методики анализа для сопровождения результата, полученного по данной методике, оценивают путем суммирования характеристик погрешности стадии отбора аналитической пробы и аналитической стадии. Становится возможным организовать контроль качества результатов, полученных в ходе аналитической стадии методики, по алгоритмам РМГ 76–2014 [6].

Данный подход к аттестации методик и организации внутрилабораторного контроля можно применять не только ко вновь разрабатываемым методикам, но и к неаттестованным методикам анализа воздушных сред, прошедшим апробацию в течение многих лет, при условии дополнения и корректировки текстов методик в соответствии с современными требованиями [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. РД 52.04.186–89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. — М., 1991.
2. ГН 2.2.5.3532–18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — М., 2018.
3. ГН 2.2.5.2308–07. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — М., 2018.
4. ТУ 6-16-2956–01. Смеси газовые поверочные — стандартные образцы состава. Технические условия. — М.: АО «Гипрокислород», 2001. — 63 с.
5. РМГ 61–2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартиформ, 2013. — 58 с.
6. РМГ 76–2014. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М.: Стандартиформ, 2015. — 110 с.
7. ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М.: Стандартиформ, 2006.
8. **Карпов Ю. А., Савостин А. П.** Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: БИНОМ, 2015. — 246 с.
9. ГОСТ 12.1.016–79. ССБТ. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ. — М.: Стандартиформ, 2008. — 10 с.
10. Перечень измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и выполняемых при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности» (утвержден Приказом Минприроды Российской Федерации от 7 декабря 2012 г. № 425).
11. Перечень измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и производимых при выполнении работ по обеспечению безопасных условий и охраны труда, в том числе на опасных производственных объектах, и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности» (утвержден Приказом Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 9 сентября 2011 г. № 1034).
12. ГОСТ Р 8.563–2009. Методики (методы) измерений. — М.: Стандартиформ, 2011. — 15 с.

REFERENCES

1. RD 52.04.186–89. Manual for atmosphere pollution monitoring. — Moscow, 1991 [in Russian].
2. GN 2.2.5.3532–18. Maximum permissible concentrations of harmful substances in working zone air. — Moscow, 2018 [in Russian].
3. GN 2.2.5.2308–07. Approximate safe levels of harmful substances' influence in working zone air. — Moscow, 2018 [in Russian].
4. TU 6-16-2956–01. Gaseous test mixtures — certified reference materials. Technical specifications. — Moscow: AO «Giprokislород», 2001. — 63 p. [in Russian].
5. RMG 61–2010. GSI. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].
6. RMG 76–2014. GSI. State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy. — Moscow: Standartinform, 2015. — 110 p. [in Russian].
7. GOST R ISO 5725–2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. — Moscow: Standartinform, 2006.
8. **Karpov Yu. A., Savostin A. P.** Methods of sampling and sample preparation. — Moscow: BINOM, 2015. — 246 p. [in Russian].
9. GOST 12.1.016–79. Occupational safety standards system. Working zone air. Requirements for measurement techniques

- of unhealthy matters concentrations. — Moscow: Standartinform, 2008. — 10 p. [in Russian].
10. List of measurements, related to the domain of state regulation of the provision of uniformity of measurements and the requirements needed for working in the domain of environment protection, including the accuracy scores (asserted by the Decree of Ministry of Nature of Russian Federation from 07.12.2012 N 425) [in Russian].
 11. List of measurements related to the domain of state regulation of the provision of uniformity of measurements and the requirements needed for working in the domain of environment protection, including the dangerous industrial enterprises and mandatory metrological requirements for them, including the accuracy scores (asserted by the Decree of Ministry of Health and Social Development of Russian Federation from 09.09.2011 N 1034) [in Russian].
 12. RF State Standard GOST R 8.563–2009. State system for ensuring the uniformity of measurements. Procedures of measurements. — Moscow: Standartinform, 2011. — 15 p. [in Russian].