

Marek Dobecki

WALIDACJA METOD POMIAROWYCH I SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARU CZYNNIKÓW CHEMICZNYCH W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

VALIDATION OF MEASUREMENT METHODS AND ESTIMATION OF UNCERTAINTY OF MEASUREMENT
OF CHEMICAL AGENTS IN THE AIR AT WORKSTATIONS

Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera / Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland
Biuro Zapewnienia Jakości / Bureau of Quality Assurance

STRESZCZENIE

Niniejsza publikacja jest przeglądem wymagań dotyczących metod pomiaru czynników chemicznych w powietrzu środowisku pracy. Normy europejskie, które mają status Polskich Norm, zawierają wymagania i informacje dotyczące strategii pobierania próbek i metod pomiarów, rodzaju próbników i aspiratorów stosowanych do pobierania próbek powietrza oraz oceny narażenia zawodowego przy określonych procesach technologicznych. Metody pomiarowe obejmujące etap pobierania próbek i wykonanie analiz laboratoryjnych powinny być odpowiednio zwalidowane przed zamierzonym zastosowaniem. W procesie walidacji ustalana jest charakterystyka metody pomiarowej i sporządzany budżet niepewności. W pracy przedstawiono sposób postępowania podczas walidacji metody pomiarowej w laboratorium, wskazano odpowiednie narzędzia statystyczne stosowane w procesie charakteryzowania metod pomiarowych oraz wskazano istotne składowe, które należy uwzględnić przy szacowaniu niepewności pomiaru. Omówiono narzędzia sterowania jakością pobierania próbek i analiz laboratoryjnych. Względna rozszerzona niepewność pomiaru wyrażona w procentach nie powinna przekraczać granicznych wartości ustalonych w zależności od rodzaju wielkości dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy (krótko- lub długoterminowe) oraz poziomu narażenia na czynniki chemiczne. Med. Pr. 2012;63(6):723–732

Słowa kluczowe: środowisko pracy, narażenie zawodowe, laboratoria, walidacja metod pomiarowych, sterowanie jakością, niepewność pomiaru

ABSTRACT

This paper reviews the requirements for measurement methods of chemical agents in the air at workstations. European Standards, which have a status of Polish Standards, comprise some requirements and information on sampling strategy, measuring techniques, type of samplers, sampling pumps and methods of occupational exposure evaluation at a given technological process. Measurement methods, including air sampling and analytical procedure in a laboratory, should be appropriately validated before intended use. In the validation process, selected methods are tested and budget of uncertainty is set up. The validation procedure that should be implemented in the laboratory together with suitable statistical tools and major components of uncertainty to be taken into consideration, were presented in this paper. Methods of quality control, including sampling and laboratory analyses were discussed. Relative expanded uncertainty for each measurement expressed as a percentage, should not exceed the limit of values set depending on the type of occupational exposure (short-term or long-term) and the magnitude of exposure to chemical agents in the work environment. Med Pr 2012;63(6):723–732

Key words: work environment, occupational exposure, laboratories, validation of measurement method, quality control, uncertainty of measurement

Adres autora: Biuro Zapewnienia Jakości, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera,
ul. św. Teresy 8, 91-348 Łódź, e-mail: dobecki@imp.lodz.pl
Nadesłano: 24 października 2012, zatwierdzono: 13 listopada 2012

WSTĘP

Ocena narażenia zawodowego na czynniki chemiczne występujące w środowisku pracy prowadzona jest najczęściej na podstawie wyników pomiarów zanieczyszczeń powietrza. Podstawowe zadania pomiarowe realizowane w laboratorium badania środowiska pracy to:

- pomiary rozpoznawcze średnich stężeń ważonych czasem pracy,
- pomiary rozpoznawcze zmienności stężeń w czasie i/lub przestrzeni,
- pomiary do porównania z wartościami dopuszczalnymi (narażenia zawodowego) i pomiary okresowe.

Metoda pomiarowa obejmująca pobieranie próbek i wykonanie analizy laboratoryjnej powinna spełniać określone wymagania. W Unii Europejskiej dostępne są publikacje w formie norm, które zawierają m.in. wymagania dotyczące strategii pobierania próbek i metod pomiarowych (1,2), próbników i aspiratorów (pomp) do pobierania próbek powietrza (3–6), a także opis metod pomiarów wybranych czynników (7,8) lub informacje dotyczące występowania zagrożeń przy określonych procesach technologicznych lub czynnościach zawodowych (8–10). Europejska Organizacja Normalizacyjna (European Committee for Standardization – CEN) sygnalizuje wydanie kolejnych norm w tym obszarze. Zgodnie z porozumieniem zawartym między CEN a Polskim Komitetem Normalizacyjnym (PKN) wszystkie normy europejskie są wprowadzane do stosowania w Polsce w czasie określonym w danej normie.

W Polsce przyjęto zasadę, że każda substancja chemiczna znajdująca się na liście najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) i nowo wprowadzana na tę listę powinna mieć znormalizowaną metodę pomiarową, obejmującą pobieranie próbek i wykonanie analizy laboratoryjnej. Metody te opracowywane są na ogół dla pojedynczych substancji i nie dotyczą sytuacji, w której w badanym środowisku występują mieszaniny, np. lotnych związków organicznych, których skład może być różny w zależności od rodzaju produkcji.

Opracowaniem metod pomiarowych dla potrzeb normalizacji zajmują się instytuty badawcze działające w dziedzinie medycyny pracy oraz w dziedzinie bezpieczeństwa, higieny i ochrony pracy. Wydaniem normy zajmuje się PKN po uprzednim pozytywnym zaopiniowaniu jej treści merytorycznej przez Komitet Techniczny ds. Zanieczyszczeń Chemicznych i Pyłowych. W przypadku braku znormalizowanej metody pomiaru danego czynnika chemicznego laboratorium wykonujące badania środowiska pracy opracowuje własną metodę pomiarową, wykorzystując w tym celu dane z piśmiennictwa i zalecenia norm europejskich.

WYMAGANIA DOTYCZĄCE METOD POMIAROWYCH

Metoda znormalizowana przed jej zastosowaniem do pomiarów wymaga potwierdzenia możliwości jej wykorzystania w warunkach danego laboratorium (11). Potwierdzenie metody może obejmować np.:

1. Ocena przygotowania/zasobów laboratorium:
 - a) przeszkolenie, doświadczenie i biegłość personelu;
 - b) przystosowanie pomieszczeń laboratoryjnych i panujących w nich warunków środowiskowych;

- c) przydatność i kompletność wyposażenia do pomiarów (aspiratory, przyrządy analityczne) i wyposażenia pomocniczego;
 - d) wybór właściwych dostawców i określenie potrzeby zakupów brakującego wyposażenia do pomiarów;
 - e) zapewnienie spójności pomiarowej wyników badań (wzorcowanie wyposażenia, odpowiednie materiały odniesienia).
2. Potwierdzenie/uzupełnienie charakterystyki metody.
 3. Sporządzenie budżetu niepewności (stałe składowe).
 4. Opracowanie planu sterowania jakością pomiarów, w tym udział w badaniach biegłości (proficiency testing – PT) lub porównaniach międzylaboratoryjnych (interlaboratory comparisons – ILC).

Procesem potwierdzania można również objąć metody opublikowane przez renomowane organizacje europejskie lub międzynarodowe, jeśli metody te są odpowiednio scharakteryzowane, a dane na ten temat są dostępne w opisie metody.

Potwierdzenie metody znormalizowanej powinno być w jakimś stopniu powtórzone, jeśli okoliczności pomiaru czynników chemicznych w badanym środowisku pracy będą tego wymagać (np. współwystępowanie różnych czynników chemicznych wpływających na selektywność metody).

Jeśli nie ma metody znormalizowanej lub metoda znormalizowana nie może być zastosowana – ze względu na niewystarczającą selektywność lub konieczność wykonania pomiarów czynników chemicznych występujących w mieszaninach o różnym składzie np. lotnych związków organicznych – laboratorium wykonujące pomiary powinno zmodyfikować istniejącą lub opracować odpowiednią metodę pomiaru i przeprowadzić jej walidację. Walidacja jest potwierdzeniem, poprzez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione wymagania dotyczące konkretnego zamierzonego zastosowania danej metody pomiarowej (11).

Postępowanie w procesie walidacji metody zmodyfikowanej lub opracowanej w laboratorium jest zbieżne z procesem potwierdzania metody znormalizowanej. Różnica może dotyczyć charakterystyki metody nieznormalizowanej, która powinna być ustalona od podstaw.

W praktyce najważniejszą częścią procesu potwierdzania lub walidacji metody pomiarowej jest odpowiednio sprawdzenie lub ustalenie jej charakterystyki oraz sporządzenie budżetu niepewności pomiaru.

W każdej metodzie pomiaru zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy (z wyjątkiem pomiarów automatycznych) można wyróżnić dwa zasadnicze etapy:

1. Pobieranie próbek z wykorzystaniem właściwego próbnika, który zawiera pochłaniacz, urządzeń zasysających i przyrządów do pomiaru przepływu (objętość powietrza), z wyjątkiem próbnika w tzw. dozymetrii pasywnej.
2. Wykonanie analizy laboratoryjnej, które obejmuje przygotowanie próbki (ekstrakcja, mineralizacja itp.) i wykonanie pomiaru instrumentalnego.

Sposób pobierania próbki wymaga przede wszystkim sprawdzenia wydajności pochłaniania/odzysku badanego czynnika z pochłaniacza oraz sprawdzenia stabilności próbki podczas transportu i przechowywania. Powinno to być uwzględnione w opisie postępowania z próbką, przy obliczaniu wyniku pomiaru lub w budżecie niepewności dla danej metody.

Proces analityczny w laboratorium wymaga określenia cech charakteryzujących ten etap metody, w zależności od zastosowanej techniki analitycznej i zamierzonego zastosowania.

W analizie laboratoryjnej stosowane są najczęściej techniki instrumentalne (spektrofotometria, spektrometria i różne rodzaje chromatografii). Praktycznie tylko w pomiarach pyłu całkowitego i respirabilnego wykorzystuje się technikę wagową.

CHARAKTERYSTYKA METODY POMIAROWEJ

Charakterystyka metody pomiarowej uwzględnia zarówno etap pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy, jak i etap analityczny. Jeżeli ustanowiono różne wartości dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy dla różnych form danego czynnika chemicznego, to metoda pomiarowa powinna umożliwić oddzielne oznaczanie każdej z tych form.

Charakterystykę metody pomiarowej przeprowadza się w warunkach danego laboratorium, jednak w warunkach stosowania metody pomiarowej w danym środowisku pracy mogą występować czynniki wpływające na jakość pomiaru i wcześniej ustaloną charakterystykę metody pomiarowej, np. selektywność oznaczania danego czynnika chemicznego. Wynika to ze specyfiki produkcji i stosowania różnych technologii, które mogą powodować występowanie istotnych zakłóceń w pomiarze danego czynnika chemicznego.

Ogólne warunki środowiska, takie jak wilgotność i temperatura, mogą również wpływać na charakterystykę próbnika i oddziaływać na wydajność pobierania próbki.

Z tego powodu w sytuacjach wątpliwych konieczne jest pozyskanie informacji o stosowanej technologii i warunkach środowiskowych w celu upewnienia się,

czy wcześniej scharakteryzowana w laboratorium metoda pomiarowa będzie odpowiednia do zamierzonego zastosowania. Jeśli jest nieodpowiednia, potwierdzenie lub walidację charakterystyki metody należy powtórzyć. Powtórne potwierdzenie lub powtórna walidacja charakterystyki metody pomiarowej może wynikać również z nowelizacji normy opisującej metodę pomiarową, a także z potrzeby doskonalenia własnej procedury pomiarowej, wynikającej z postępu technicznego.

Planując działania związane z ustaleniem charakterystyki metody pomiarowej, należy uwzględnić czas i sposób transportu oraz przechowywania próbek przed badaniem laboratoryjnym, aby określić ich trwałość i jednorodność. Należy przyjąć warunki możliwie zbliżone do dotychczasowych lub spodziewanych w przyszłości.

W procesie charakterystyki metody pomiarowej można potwierdzić lub wyznaczyć (12):

- warunki techniczne pobierania próbek powietrza,
- parametry równania regresji opisujące krzywą kalibracyjną w analizie instrumentalnej,
- zakres pomiarowy,
- granicę oznaczania ilościowego (opcjonalnie),
- selektywność,
- precyzję (błąd losowy),
- odzysk z pochłaniacza wpływający na obciążenie metody (błąd nielosowy),
- budżet niepewności pomiaru.

Warunki techniczne pobierania próbek powietrza

Strategia i technika pobierania próbek powinny zapewnić taki czas pobierania próbki (czas uśredniania), który jest krótszy od okresu odniesienia dla wartości dopuszczalnej lub równy temu okresowi, zwłaszcza jeśli zadanie pomiarowe jest realizowane w celu porównania wyniku badania czynnika chemicznego w środowisku pracy z wartościami dopuszczalnymi.

Informacje dotyczące warunków technicznych pobierania próbek powietrza w celu oznaczania danego czynnika chemicznego w środowisku pracy stanowią integralną część opisu metody pomiarowej. Warunki te określają rodzaj zastosowanego pochłaniacza wraz z odpowiednim próbnikiem i rodzajem aspiratora, a także objętość próbki powietrza i przepływ powietrza (strumień objętości) przez próbnik – co może być związane z zastosowaną strategią pobierania próbek powietrza (13). Właściwe określenie objętości próbki powietrza jest istotne, ponieważ wynik pomiaru odniesiony jest zawsze do takiej objętości powietrza, w jakiej wyrażona jest wartość dopuszczalna, z którą porównywany jest wynik pomiaru.

W szczególnych przypadkach może zaistnieć potrzeba korekty objętości pobranej próbki powietrza (v_{kor}) ze względu na zmiany ciśnienia i temperatury powietrza w czasie pobierania próbki, mimo że przepływomierz był kalibrowany (9), ze wzoru:

$$V_{kor} = q_v t \sqrt{\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}} \quad [1]$$

gdzie:

q_v – średni przepływ powietrza [l/min],

t – czas pobierania próbki powietrza [min],

P_1 – ciśnienie atmosferyczne, przy którym kalibrowano przepływomierz [kP],

P_2 – ciśnienie atmosferyczne w czasie pobierania próbki powietrza [kP],

T_1 – średnia temperatura otoczenia w czasie kalibracji przepływomierza [°K],

T_2 – średnia temperatura otoczenia w czasie pobierania próbki powietrza [°K].

Nieuwzględnienie poprawki do pobranej objętości powietrza może skutkować koniecznością wprowadzenia do budżetu niepewności dodatkowej składowej. Informacje dotyczące konieczności korekty objętości próbki powietrza powinny się znajdować w instrukcji załączonej przez producenta aspiratora.

W pomiarach wykonywanych w celu porównania wyniku z wartościami dopuszczalnymi najczęściej są stosowane osobiste aspiratory zasilane z baterii, które umożliwiają ciągły pobór próbki powietrza w czasie 8-godzinnej zmiany roboczej w strefie oddychania narażonego pracownika. Najważniejsze czynniki, które mogą wpływać na stabilność pracy aspiratora i niepewność przepływu powietrza przez próbnik, to (6):

1. Różnica temperatur między warunkami przechowywania, transportu i użycia w miejscu pobierania próbek.
2. Warunki środowiskowe w miejscu pobierania próbek, w szczególności temperatura, jeśli ustawione przepływy są bliskie granic zakresów deklarowanych przez producenta.
3. Istotna zmienność warunków środowiska (głównie temperatury) podczas następujących po sobie pobrań próbek, np. praca pompy w warunkach optymalnych, a następnie w warunkach ekstremalnych.
4. Zmienność spadku ciśnienia podczas pobierania próbek (np. spowodowana obłożeniem próbника z pochłaniaczem stałym).

5. Jakość baterii i części mechanicznych aspiratora oraz uwarunkowania związane z elektronicznym sterowaniem przepływem.

Producenci aspiratorów są zobowiązani do zapewnienia stabilności pracy aspiratora na poziomie 5% (4). Laboratorium powinno okresowo kalibrować aspiratory w zakresie stosowanych przepływów przy użyciu wzorcowanego przepływomierza.

Zakres pomiarowy

Zakres metody pomiarowej powinien obejmować co najmniej stężenia danego czynnika chemicznego odpowiadające 0,1–2-krotności wartości Najwyższego Dopuszczalnego Stężenia (NDS) lub Najwyższego Dopuszczalnego Stężenia Progowego (NDSP). Jeśli ma to zastosowanie, powinien też uwzględniać stężenia odpowiadające 0,5–2-krotności wartości Najwyższego Dopuszczalnego Stężenia Chwilowego (NDSCh) (2).

Jeśli jest taka potrzeba – np. podyktowana celem zadania pomiarowego, którym może być identyfikacja nawet najmniejszych przecieków czynników chemicznych z wybranych punktów instalacji przemysłowej do środowiska pracy – dolną granicę zakresu pomiarowego może stanowić granica oznaczania ilościowego.

W zakresie pomiarowym metody, jeśli wyniki badania środowiska pracy mają być wykorzystane do porównania z wartościami dopuszczalnymi, względna rozszerzona niepewność pomiaru w procentach nie powinna przekroczyć granicznych wartości tej niepewności, zależnych od rodzaju wartości dopuszczalnej (np. NDS lub NDSCh) i wielkości oznaczanych stężeń czynnika chemicznego w badanym środowisku pracy.

W metodach pomiarowych, w których analiza laboratoryjna wykonywana jest z zastosowaniem spektrofotometrii (np. w świetle widzialnym), zakres pomiarowy metody zależy od wartości najniższego wzorca analitycznego w skali wzorców używanych do kalibracji. Nie zawsze w metodach spektrofotometrycznych jest możliwe spełnienie wymagania 0,1 wartości NDS dla dolnej granicy zakresu. Zwykle już nie ma możliwości zastosowania wzorca analitycznego poniżej wartości najniższego wzorca. Najniższy wzorzec bowiem znajduje się na granicy czułości reakcji chemicznej, która prowadzi do powstania barwnego związku chemicznego będącego podstawą pomiaru spektrofotometrycznego. W tym przypadku zakres pomiarowy można zmienić, jeśli to wykonalne, przepuszczając przez próbnik większą objętość powietrza, co powinno być poddane walidacji.

W metodach pomiarowych z wykorzystaniem technik spektrometrycznych (np. absorpcyjna spektrome-

tria atomowa, atomic absorption spectrometry – AAS) i chromatograficznych (np. chromatografia gazowa, gas chromatography – GC, wysokosprawna chromatografia cieczowa, high performance liquid chromatography – HPLC) zwykle nie ma problemu z ustalaniem dolnej granicy zakresu pomiarowego metody na poziomie 0,1 NDS lub granicy oznaczania ilościowego. Proces wyznaczania granicy oznaczania ilościowego składa się z 2 etapów:

1. Wstępne określenie granicy oznaczania ilościowego, np. na podstawie wyników analiz powtarzanych ślepej próby i wartości współczynnika nachylenia z oceny funkcji kalibracji:

$$x_{LOQ} = \frac{10 s_{sp}}{b} \quad [2]$$

gdzie:

x_{LOQ} – granica oznaczania ilościowego,

s_{sp} – odchylenie standardowe sygnałów analitycznych ślepej próby.

2. Zweryfikowanie tej wartości analitycznie przez sporządzenie próbki z wykorzystaniem pochłaniacza z próbnika i wykonanie analizy z akceptowalnym odzyskiem, a następnie wyznaczenie względnej rozszerzonej niepewności pomiaru w procentach. Nie powinna ona przekroczyć wymaganych wartości granicznych – jeśli metoda będzie stosowana do pomiarów w środowisku pracy, w celu porównaniu z wartościami granicznymi.

Funkcja kalibracji w analizie instrumentalnej

Przyrządy pomiarowe stosowane w analizie instrumentalnej są kalibrowane przy użyciu wzorców analitycznych, sporządzonych z odpowiedniego wzorca podstawowego / materiału odniesienia. Wyniki kalibracji są charakteryzowane parametrami równania regresji, przedstawiającymi zależność między dwiema zmiennymi – niezależną (x) i zależną (y). Parametry funkcji regresji liniowej wykorzystywane są nie tylko do obliczania wyników analizy, ale również do określania granicy oznaczania ilościowego i sporządzania budżetu niepewności pomiaru.

Równanie przedstawiające zależność liniową między wskazaniem przyrządu pomiarowego (y) a stężeniem wzorca analitycznego (x) ma postać:

$$y = a + bx \quad [3]$$

Stałe równania (a) i (b) można wyliczyć metodą najmniejszych kwadratów:

$$b = \frac{(m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i)}{[m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]} \quad [4]$$

a następnie:

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad [5]$$

gdzie:

a – współczynnik przesunięcia,

b – współczynnik nachylenia,

m – liczba wzorców analitycznych w skali wzorców,

x_i – wartość i -tego wzorca analitycznego,

y_i – wartość wskazania przyrządu dla i -tego wzorca analitycznego – punkty na osi (y), np. powierzchnia piku chromatograficznego,

\bar{y} i \bar{x} – odpowiednio średnie wartości od y_1 do y_m i od x_1 do x_m .

Względną precyzję funkcji (krzywej) kalibracji oblicza się jako:

$$s_{rk} = \frac{s_y}{b \bar{x}} \times 100\% \quad [6]$$

gdzie:

s_{rk} – względne odchylenie standardowe krzywej kalibracji,

s_y – resztowe odchylenie standardowe punktów na osi (y):

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum (x_i y_i)}{m - 2}} \quad [7]$$

Selektywność

Selektywność metody w znacznym stopniu zależy od techniki pomiaru instrumentalnego, jednak dobór właściwego pochłaniacza też może mieć znaczenie. Opis metody znormalizowanej zawiera na ogół informacje dotyczące natury i wielkości czynników zakłócających. W przypadku pomiaru czynników chemicznych występujących w postaci cząstek zawieszonych w powietrzu metoda pomiarowa powinna zawierać opis pobierania próbek frakcji, dla której wartość dopuszczalna została ustanowiona. Jeżeli przed pomiarami w danym środowisku pracy nie zidentyfikowano wszystkich obecnych zanieczyszczeń, to metoda pomiarowa powinna charakteryzować się wysoką selektywnością. Jako niespecyficzne w badaniach czynników chemicznych uważa się techniki spektrofotometryczne. W razie jakichkolwiek wątpliwości dotyczących wpływu na wynik pomiaru danego czynnika chemicznego różnych czynników zakłócających w badanym środowisku pracy należy przed pomiarami wykonać odpowiednie sprawdzenie,

np. zbadać wpływ zidentyfikowanych zakłóceń na wyniki kalibracji.

Opis metody pomiarowej opracowanej w laboratorium powinien zawierać informacje dotyczące selektywności oraz okoliczności, w których selektywność powinna być sprawdzona, i informacje, w jaki sposób.

Odzysk z pochłaniacza

Rodzaj pochłaniacza zastosowanego w próbniku do pobierania próbek powietrza zależy od rodzaju danego czynnika chemicznego, jego struktury i właściwości fizykochemicznych, a także od formy występowania czynnika chemicznego w powietrzu (aerozole, pary, gazy). Nie bez znaczenia jest również stosowana w laboratorium technika pomiaru instrumentalnego. Najczęściej stosowane próbki i pochłaniacze to:

1. Płuczki z odpowiednim roztworem pochłaniającym do par i gazów, zwykle w powiązaniu z analizą spektrofotometryczną w świetle widzialnym lub nadfioletem (UV/VIS).
2. Rurki z rozdrobnionym sorbentem stałym (węgiel aktywny, żel krzemionkowy, polimery porowate) do par i gazów, zwykle w powiązaniu z analizą techniką chromatografii gazowej.
3. Oprawki z filtrami do pobierania cząstek stałych zawieszonych w powietrzu, zwykle w powiązaniu z analizą techniką chromatografii cieczowej, absorpcyjnej spektrometrii atomowej lub wagowej.

Wskazane w znormalizowanych metodach pomiarowych pochłaniacze, umieszczone w odpowiednich próbnikach, nie wymagają w laboratorium dodatkowych potwierdzeń, poza czynnościami opisanymi w normie.

W przypadku pobierania cząstek stałych zawieszonych w powietrzu na producentach próbników aerozoli spoczywa obowiązek poinformowania użytkowników o funkcjonowaniu próbniaka w warunkach laboratoryjnych i niepewności z tym związanej. Z kolei użytkownik powinien zapewnić, że próbnik spełnia wymagania dotyczące granicznej niepewności rozszerzonej w rzeczywistych warunkach stosowania (3).

Opracowujący własne procedury pomiarowe korzystają zwykle z katalogów i not aplikacyjnych producentów wyposażenia do pobierania próbek powietrza, w których znajdują się odpowiednie wskazówki ułatwiające wybór właściwego pochłaniacza lub próbniaka. Właściwie dobrany pochłaniacz będzie wymagał zbadania odzysku w warunkach laboratoryjnych. Wskazane jest ponowne sprawdzenie odzysku w warunkach laboratoryjnych w przypadku zmiany serii produkcyjnej lub producenta pochłaniacza.

Niezależnie od tego badanie odzysku powinno się powtórzyć, uwzględniając przewidywane warunki przechowywania i transportu próbników, które mogą wpłynąć na stabilność bądź jednorodność pochłoniętego czynnika. Badanie wpływu warunków transportu i przechowywania zawsze można wykonać ponownie, jeśli istnieje podejrzenie, że jakiegokolwiek czynniki zewnętrzne mogą mieć wpływ na wartość odzysku.

Wyniki badania odzysku można wykorzystać do wyznaczenia takich cech metody, jak: poprawność (współczynnik odzysku), precyzja (błąd losowy) i obciążenie (błąd nielosowy) metody. W praktyce badanie odzysku wykonuje się poprzez wprowadzenie znanych stężeń czynnika chemicznego do pochłaniacza, stosując w tym celu odpowiednie materiały odniesienia (Reference Materials – RM) dostępne w handlu jako Certyfikowane Materiały Odniesienia (Certified Reference Materials – CRM) lub przygotowane w laboratorium z wzorców analitycznych. W metodach opracowanych w laboratorium sprawdza się 3 poziomy stężeń w co najmniej 6 powtórzeniach (próbki przygotowane niezależnie), np. początek, środek i koniec zakresu pomiarowego. W metodach znormalizowanych wystarczy sprawdzić jeden poziom stężenia.

W przypadku badania 3 poziomów stężeń w procesie walidacji przyjmuje się zwykle wartość średnią każdej z ustalonych cech metody. Precyzję metody oblicza się jako względne odchylenie standardowe wyników badania odzysku:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad [8]$$

gdzie:

s_r – względne odchylenie standardowe,

s – odchylenie standardowe:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n_j - 1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad [9]$$

x_i – oznaczona wartość i -tego stężenia,

\bar{x} – średnia wartość analiz próbek powtórzonych materiału odniesienia o i -tym stężeniu,

n_j – liczba próbek powtórzonych.

Poprawność metody, wyrażoną względnym współczynnikiem odzysku (RR) – który może służyć do korekty wyniku pomiaru – oblicza się ze wzoru:

$$RR = \frac{\bar{x}_i - x_0}{c_{RM}} \quad [10]$$

gdzie:

\bar{x}_i – średnia wartość wyników analiz próbek powtórzonych materiału odniesienia o i-tym stężeniu,

x_0 – wartość zakłóceń z analizy czystego pochłaniacza, jeśli są,

c_{RM} – wartość i-tego stężenia materiału odniesienia.

Różnica między wartością cechy materiału odniesienia (wartość względna wynosi 1) a współczynnikiem odzysku stanowi obciążenie metody (B_w – względny błąd nielosowy), wyznaczony odpowiednio w warunkach laboratoryjnych i/lub w warunkach uwzględniających wpływ transportu i przechowywania próbника z pochłaniaczem:

$$(B_w) = |1 - RR| \cdot 100\% \quad [11]$$

Jeśli nie uwzględnia się współczynnika odzysku do korekty wyniku pomiaru, to odpowiednią wartość obciążenia w procentach wprowadza się do budżetu niepewności.

SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARU

Niepewność pomiaru jest cechą wyniku badania danego czynnika chemicznego w środowisku pracy i pokazuje, w jakim przedziale (z określonym prawdopodobieństwem) znajduje się „prawdziwa” wartość wyniku pomiaru (14). Sporządza się budżet niepewności pomiaru danego czynnika chemicznego w środowisku pracy z uwzględnieniem wszystkich istotnych składowych, wyrażonych jako względne niepewności standardowe w procentach (u_{rel}) i obejmujących pobieranie próbek i badanie próbek w laboratorium (7). W budżecie niepewności nie uwzględnia się zmienności stężeń czynnika chemicznego w czasie i przestrzeni badanego środowiska pracy, która średnio może przekraczać 100% (15).

Pobieranie próbek

W budżecie niepewności uwzględnia się istotne składowe (7):

- niepewność związaną ze stabilnością przepływu aspiratora, podaną przez producenta (do 5%),
- niepewność przepływomierza, podaną przez producenta lub ze świadectwa wzorcowania (w %),
- niepewność czasu pobierania próbki uwzględniającą czas uśredniania i niepewność miernika czasu (w %),
- niepewność wynikającą z nieuwzględnienia ewentualnej poprawki pobranej objętości powietrza (w %),
- niepewność wydajności pochłaniania w próbniku, jeśli występuje (w %),

- niepewność związaną z transportem i przechowywaniem pobranych próbek, jeśli występuje (w %).

W przypadku pobierania próbek cząstek stałych z powietrza w budżecie niepewności jako składowa może być brana pod uwagę niepewność związana z pobraniem wymaganej frakcji pyłu.

Badanie próbek w laboratorium

W budżecie niepewności w analizach instrumentalnych uwzględnia się istotne składowe (7):

- niepewność funkcji kalibracji wyrażoną względnym odchyleniem standardowym krzywej kalibracji, s_{rk} (zwykle 2%),
- niepewność dryfu sygnału przyrządu do pomiaru analitycznego w analizie instrumentalnej (zwykle do 5%),
- niepewność materiału odniesienia użytego w badaniach odzysku, podaną przez producenta (w %),
- niepewność naczyń pomiarowych stosowanych w badaniach odzysku i w kalibracji podaną przez producenta (do 3%),
- niepewność materiału odniesienia/wzorca do kalibracji, podaną przez producenta (w %),
- niepewność precyzji jako względne odchylenie standardowe s_r (w %),
- niepewność obciążenia, jeśli nie uwzględniono korekty wyniku pomiaru, wynikającą z niepełnego odzysku czynnika chemicznego z pochłaniacza, określonego w warunkach laboratorium lub rzeczywistych jako względny błąd nielosowy B_w (w %).

W budżecie niepewności etapu analitycznego mogą znaleźć się również inne składowe, np. składowa wynikająca z potrzeby rozcieńczenia analizowanej próbki pobranej do pochłaniacza itp. Suma wszystkich zidentyfikowanych składowych niepewności względnych etapu pobierania próbek i etapu analitycznego, wyrażonych w procentach, stanowi względną niepewność złożoną w procentach (u_{crel}):

$$u_{crel} = \sqrt{u_{rel1}^2 + u_{rel2}^2 + \dots + u_{reln}^2} \quad [12]$$

gdzie:

$u_{rel1}, u_{rel2}, \dots, u_{reln}$ – względne niepewności jako składowe względnej niepewności złożonej (w %).

Składowe względnej niepewności złożonej – pochodzące z informacji od producenta wyposażenia (np. objętość naczyń pomiarowych aspiratora) lub zamieszczone w świadectwach wzorców analitycznych/

/materiałów odniesienia i świadectwach wzorcowania wyposażenia – są zwykle wyrażone jako niepewności rozszerzone. Wymaga to ich przekształcenia do niepewności standardowych, zgodnie z następującymi zasadami (16):

1. Jeśli informacje podają niepewność bez określania poziomu ufności, wartość tej niepewności dzieli się przez $\sqrt{3}$.
2. Jeśli np. w wyniku sprawdzeń danej cechy przyrządu/ /naczynia pomiarowego w laboratorium stwierdzono, że wartości sprawdzeń leżą w pobliżu wartości tej cechy i nie zbliżają się do granic wyznaczonych przez podaną w informacjach niepewność, wartość tej niepewności dzieli się przez $\sqrt{6}$.
3. Jeśli niepewność jest podana w informacjach z określonym poziomem ufności (np. 95%), wartość tej niepewności dzieli się przez współczynnik rozszerzenia odpowiadający temu poziomowi ufności (w tym przypadku przez 2).

Końcowa postać niepewności pomiaru wyrażona jest w postaci względnej niepewności rozszerzonej w procentach (U%), dla $p = 0,95$ (współczynnik rozszerzenia $k = 2$). Względna niepewność rozszerzona w procentach charakteryzuje niepewność każdego wyniku pomiaru w zakresie metody. Względna niepewność rozszerzona wyniku pomiaru czynników chemicznych w powietrzu środowiska pracy nie powinna przekraczać wartości granicznych ustalonych w zależności od rodzaju wielkości dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy (krótkoterminowe lub długoterminowe) oraz poziomu narażenia na czynniki chemiczne (2):

1. Dla stężeń chwilowych (np. NDSch) w zakresie od 0,5- do 2-krotności wartości dopuszczalnej – $\leq 50\%$.
2. Dla stężeń ośmiogodzinnych (NDS) w zakresie od 0,1- do $< 0,5$ -krotności wartości dopuszczalnej – $\leq 50\%$.
3. Dla stężeń ośmiogodzinnych (NDS) w zakresie od 0,5- do 2-krotności wartości dopuszczalnej – $\leq 30\%$.
4. Dla stężeń ośmiogodzinnych (NDS) mieszanin cząstek stałych i par w zakresie od 0,5- do 2-krotności wartości dopuszczalnej – $\leq 50\%$.

STEROWANIE JAKOŚCIĄ POMIARÓW

Sterowanie jakością jest procesem, który ma na celu potwierdzenie wiarygodności wykonania danego pomiaru czynnika chemicznego w badanym środowisku pracy. Właściwie wybrane metody sterowania jakością

umożliwiają monitorowanie zarówno prawidłowego przebiegu pobierania próbek powietrza na stanowisku pracy, jak i prawidłowe wykonanie analizy próbki w laboratorium, z ustaloną niepewnością. Wyniki sterowania jakością pomiarów służą również potwierdzeniu, że metoda pomiarowa została właściwie scharakteryzowana w laboratorium.

Laboratorium powinno opracować plan sterowania jakością pomiaru czynnika chemicznego daną metodą. Plan sterowania jakością powinien uwzględniać narzędzia sterowania wewnętrznego, będące w gestii laboratorium oraz tzw. sterowanie zewnętrzne realizowane okresowo w formie udziału w odpowiednich programach badania biegłości lub porównań międzylaboratoryjnych.

Narzędzia wewnętrznego sterowania jakością powinny uwzględniać specyfikę pomiarów, którą charakteryzuje zmienność czynnika chemicznego w badanym obiekcie, jakim jest powietrze na stanowiskach pracy. W przypadku pobierania próbek metody wewnętrznego sterowania jakością obejmują:

- stosowanie próbek „transportowych”,
- monitorowanie przepływu powietrza przez próbnik.

Próbkę transportową może stanowić próbnik z czystym pochłaniaczem, przechowywany i transportowany wraz z próbkami z pobranym czynnikiem chemicznym. Wynik analizy takiej próbki w laboratorium wskazuje na ewentualne zanieczyszczenie próbniaka, do którego mogło dojść podczas przechowywania i transportu. Mogą być również stosowane próbki „transportowe”, w których do pochłaniacza wprowadzono znane ilości badanego czynnika. Takie postępowanie jest wskazane, kiedy przewiduje się, że próbniaki po pobraniu próbek będą przechowywane i/lub transportowane w ekstremalnych warunkach, których wpływu na stabilność próbki wcześniej nie sprawdzono.

Monitorowanie przepływu powietrza przez próbnik powinno być realizowane bezpośrednio przed pobraniem i po pobraniu próbki i (jeśli to wykonalne) również w trakcie pobierania. Przepływ powietrza powinien mieścić się w granicach stabilności określonych przez producenta aspiratora i potwierdzonych w laboratorium, tj. powinien wynosić do $\pm 5\%$.

Z uwagi na wspomnianą dużą zmienność stężeń czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy nie praktykuje się wykonywania równoległego pobierania próbek, np. poprzez umieszczenie dwóch próbników w strefie oddychania pracownika w celu dokonania pomiaru stężenia tego samego czynnika chemicznego. Podczas wykonywania analiz próbek

w laboratorium najczęściej stosuje się na bieżąco badania powtarzane materiałów odniesienia, tj. próbek pochłaniacza ze znaną ilością badanego czynnika. Wyniki badań powtarzanych można prezentować na kartach kontrolnych, a następnie oceniać i weryfikować zgodnie z przyjętymi kryteriami (12).

Jeśli wyniki wewnętrznego sterowania jakością są niezgodne z oczekiwaniami, laboratorium powinno wprowadzić odpowiednie poprawki do wyniku badania lub powtórzyć pomiary na stanowisku pracy.

Okresowy udział laboratorium w programach badania biegłości lub porównań międzylaboratoryjnych daje możliwość potwierdzenia, że przyjęty system wewnętrznego sterowania jakością jest skuteczny. Wymagania dotyczące udziału laboratorium w takich programach mogą być również stawiane przez instytucje kontrolujące lub udzielające uznania, np. jednostkę akredytującą. Badaniem biegłości lub porównaniem międzylaboratoryjnym można objąć łącznie pobieranie próbek i analizę laboratoryjną lub samo pobieranie próbek i samą analizę laboratoryjną.

W przypadku pobierania próbek i analizy laboratoryjnej oraz samej analizy laboratoryjnej badanie biegłości/porównanie międzylaboratoryjne ma charakter ilościowy. Organizator powinien zapewnić jednorodność badanego obiektu (stężenie badanego czynnika w powietrzu) w trakcie pobierania próbek i stabilność próbek wysyłanych do laboratorium (17). Jednorodność można zapewnić poprzez przygotowanie wzorcowej mieszaniny badanego czynnika w powietrzu, np. w komorze doświadczalnej, z której próbki będą pobierane. Pobieranie próbek przez uczestników programu badania biegłości/porównań międzylaboratoryjnych w warunkach rzeczywistych na stanowisku pracy nie daje porównywalnych wyników ilościowych.

Jeśli badaniem biegłości, porównaniem międzylaboratoryjnym objęte jest tylko pobieranie próbek bez wyniku analizy laboratoryjnej, to mogą mieć one charakter jakościowy, a ocenie podlegają np. kompetencje personelu pobierającego próbki, prawidłowość rozpoznania czynników chemicznych w środowisku pracy w odniesieniu do stosowanych technologii, identyfikacja stanowisk pracy i grup pracowników narażonych na dany czynnik, sporządzenie chronometrażu pracy, wybór strategii pobierania próbek, możliwy wpływ środowiska na wyniki pomiarów, kompletność wyposażenia do pobierania próbek, identyfikacja składowych budżetu niepewności pobierania próbek, sposób zabezpieczenia i transportu próbników oraz prowadzone zapisy.

WYRAŻANIE WYNIKU POMIARU W SPRAWOZDANIU Z BADANIA ŚRODOWISKA PRACY

Metoda pomiarowa zastosowana w celu porównania wyniku z wartościami dopuszczalnymi powinna dawać jednoznaczny wynik zmierzonego stężenia czynnika chemicznego w określonym zakresie pomiarowym tej metody, tzn. analitycznie oznaczona wartość powinna się odnosić tylko do jednego stężenia (2).

Takie podejście związane jest ze specyfiką wykorzystania wyników badania powietrza w środowisku pracy, które może stwarzać zagrożenie dla zdrowia pracowników, jeśli w procesach technologicznych są stosowane, wytwarzane lub stanowią produkt uboczny toksyczne czynniki chemiczne. W przypadku obecności w powietrzu na stanowiskach pracy takich czynników w stężeniach przekraczających wartości dopuszczalne odpowiednie służby zakładu pracy muszą podjąć odpowiednie środki zaradcze. Decyzje z tym związane powinny być szybkie, a także jednoznaczne, tak jak jednoznaczny jest wynik pomiaru czynnika toksycznego.

Informacja dotycząca oszacowanej w laboratorium względnej niepewności pomiaru w procentach wraz ze stwierdzeniem, że wartość ta odpowiada wymaganiom normy (2), powinna znaleźć się w sprawozdaniu z badania środowiska pracy.

PIŚMIENNICTWO

1. PN-EN 689:2002. Powietrze na stanowiskach pracy – Wytyczne oceny narażenia inhalacyjnego na czynniki chemiczne przez porównanie z wartościami dopuszczalnymi i strategia pomiarowa. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002
2. PN-EN 482:2012. Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2012
3. PN-EN 13205:2004. Powietrze na stanowiskach pracy – Ocena funkcjonowania przyrządów do pomiaru stężeń pyłu zawieszonego w powietrzu. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2004
4. PN-EN 1232:2002. Powietrze na stanowiskach pracy – Pompki do pobierania próbek czynników chemicznych metodą dozymetrii indywidualnej – Wymagania i metody badań. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002
5. PN-EN 1076:2010. Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury pomiaru gazów i par przy użyciu pompek

- próbniokowych – Wymagania i metody badań. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2010
6. PN-EN 14042:2010. Powietrze na stanowiskach pracy – Przewodnik wdrażania i stosowania procedur do oceny narażenia na czynniki chemiczne i biologiczne. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2010
 7. PN-EN 13890:2010. Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania metali i metaloidów zawartych w cząstkach zawieszonych w powietrzu – Wymagania i metody badań. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2010
 8. PN-EN 14530:2010. Powietrze na stanowiskach pracy – Oznaczanie cząstek stałych ze spalin silników Diesla – Wymagania ogólne. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2010
 9. PN-EN ISO 10882-1:2004. Zdrowie i bezpieczeństwo przy spawaniu i procesach pokrewnych – Pobieranie próbek cząstek zawieszonych w powietrzu i gazów w strefie oddychania spawacza – Część 1: Pobieranie próbek cząstek zawieszonych w powietrzu. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2004
 10. PN-EN ISO 10882-2:2005. Zdrowie i bezpieczeństwo przy spawaniu i procesach pokrewnych – Pobieranie próbek cząstek zawieszonych w powietrzu i gazów w strefie oddychania spawacza – Część 2: Pobieranie próbek gazów. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2005
 11. PN-EN ISO/IEC 17025:2005. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorujących. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2005
 12. Dobecki M. [red.]: Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2004
 13. PN-Z-04008-7:2002. Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002
 14. Główny Urząd Miar: Wyrażanie niepewności pomiaru (GUM) [przewodnik]. GUM, Warszawa 1999
 15. Leidel N., Busch K., Lynch J.: Occupational exposure. Sampling strategy manual. National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati 1977
 16. Klub Polskich Laboratoriów Badawczych: Przewodnik EURACHEM/CITAC. Wyrażanie niepewności pomiaru analitycznego. Biuletyn Informacyjny. POLLAB, Warszawa 2002, s. 2
 17. PN-EN ISO/IEC 17043:2011. Ocena zgodności – Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2011