

INSO
19869
1st. Edition
2015


جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران
Iranian National Standardization Organization

استاندارد ملی ایران
۱۹۸۶۹
چاپ اول
۱۳۹۳

**هوای محیط کار - روش ارزیابی عملکرد
نمونه بردارهای نفوذی**

**Workplace atmospheres - Protocol for
evaluating the performance of diffusive
samplers**

ICS: 13.040.30

بنام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسهٔ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسهٔ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد. نام موسسهٔ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۳۵۸۳۸ مورخ ۲۰۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانهٔ صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها در کمیتهٔ ملی مرتبط با آن رشتہ طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود. پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیتهٔ ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیتهٔ ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرگانی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها ناظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاه، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گران‌بها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد
« هوای محیط کار - روش ارزیابی عملکرد نمونه بردارهای نفوذی »

سمت و / یا نمایندگی

هیئت علمی دانشگاه شهید رجایی

رئیس:

عبدالله میرزاوی، رسول
(دکتری شیمی فیزیک)

دبیر:

رئیس گروه مطالعات تفصیلی و تهیه طرح سانا

تیزپر، عدالت

(کارشناس ارشد شیمی کاربردی)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

کارشناس آزمایشگاه اداره کل محیط زیست استان تهران

حسین سعیدی، لیلا

(کارشناس ارشد مهندسی شیمی)

مدیر آزمایشگاه محیط زیست سازمان پژوهش‌های علمی و
صنعتی

داوری، مهدی

(کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

رئیس گروه مطالعات زیستی در سانا

دشتی، بهروز

(کارشناس ارشد محیط زیست)

رئیس اداره کنترل عوامل شغلی مؤثر بر سلامت وزارت بهداشت

صادقی، فاطمه

(کارشناس ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای)

کارشناس آزاد

طلعتنی، بابک

(کارشناس مکانیک)

کارشناس اداره کنترل عوامل شغلی مؤثر بر سلامت وزارت
بهداشت

طلعتنی، حسین

(کارشناس مهندسی بهداشت حرفه‌ای)

رئیس آزمایشگاه در پژوهشگاه استاندارد

فرجی، رحیم

(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

قاسمی، زهرا
(کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

رئیس آزمایشگاهها در سازمان توان

معینی، بهنام
(کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

پژوهشگر دانشگاه شهید رجایی

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۳	۴ علائم و عبارات مخفف
۴	۵ خلاصه روش آزمون
۴	۱-۵ پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد
۵	۲-۵ "دقت" به عنوان مقدار عملکرد جداگانه‌ی مربوط به عدم قطعیت اندازه‌گیری
۶	۳-۵ اribی، تغییرپذیری نمونه‌بردار داخلی و اثر عدم قطعیت محیطی
۷	۴-۵ نفوذ معکوس
۸	۵-۵ ظرفیت-کنترل اثرات ناشی از ترکیبات مزاحم
۹	۶-۵ تشخیص میزان ظرفیت مازاد
۹	۷-۵ راندمان دفع
۱۰	۸-۵ فشار محیطی
۱۰	۹-۵ جهت باد
۱۰	۱۰-۵ ساده‌سازی
۱۱	۶ تجهیزات
۱۱	۱-۶ ویژگی‌های محفظه‌ی مواجهه
۱۱	۲-۶ شرایط محیطی کنترل شده
۱۲	۳-۶ تغییرپذیری بین اجراهای مختلف آزمون
۱۲	۷ مواد و واکنشگرها
۱۲	۸ روش اجرایی
۱۳	۹ طبقه‌بندی عملکرد نمونه‌بردار
۱۴	۱۰ دقت

۱۴	۱-۱۰ کلیات
۱۴	۲-۱۰ سطح اطمینان محدوده‌ی دقت
۱۵	۳-۱۰ عدم قطعیت بسط یافته
۱۶	۱۱ گزارش آزمون
۱۸	پیوست الف (اطلاعاتی) مثال کار شده- توضیح مرحله به مرحله چگونگی اجرای برنامه برای محاسبه محدوده‌ی دقت نمونه‌بردار نفوذی
۲۱	پیوست ب (اطلاعاتی) محاسبه واریانس‌ها
۲۳	پیوست پ کتابنامه

پیش‌گفتار

استاندارد "هوای محیط کار - روش ارزیابی عملکرد نمونه‌بردارهای نفوذی" که پیش‌نویس آن توسط کمیسیون‌های مربوط در سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده و در چهل و چهارمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۹۳/۱۱/۱۸ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات سازمان ملی استاندارد ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در موقع لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO 16107: 2007, Workplace atmospheres - Protocol for evaluating the performance of diffusive samplers

هوای محیط کار - روش ارزیابی عملکرد نمونه بردارهای نفوذی

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین روش‌های ارزیابی عملکرد نمونه بردار بر حسب شرایط محیط کار؛ سرعت هوای رطوبت، دما، فشار محیط و تغییرات آنالیت است. در این استاندارد برای کاهش هزینه‌های کاربر، سری مختصری از آزمون‌ها تعیین خواهد شد. فرایند ارزیابی، به شرایطی که افراد در زمان نمونه برداری از افراد در فضای داخلی محیط کار (برای مثال سرعت‌های باد تا حدود 5 m/s و به طور معمول، دورهای زمانی نمونه برداری از ۲ تا ۸ h) با آن مواجه می‌گردد.

برخلاف نمونه برداری از افراد که در آن فرد اکثراً در حال حرکت است، نمونه برداری پایا یا محیطی، ممکن است گاهی اوقات به دلیل رکود در سرعت‌های بسیار کم باد، با کاهش نرخ نمونه برداری مواجه گردد. بنابراین این استاندارد، برای سرعت‌های باد که مقدار آن نسبت به نمونه بردارهای پایا، کمتر از 1 m/s باشد، کاربرد ندارد. همچنین نمونه بردارها، برای تطابق با محدوده‌های ظرفیت بیان شده توسط تولیدکنندگان، احتمالاً در حضور ترکیبات مزاحم، تحت آزمون قرار می‌گیرند. با داشتن یک محفظه مواجهه‌ی مناسب، روش ارزیابی نمونه بردار می‌تواند به طور گسترشده، استفاده از نمونه بردار را در سایر شرایط و دورهای زمانی نمونه برداری، تحت پوشش قرار دهد.

این استاندارد، نحوه اندازه‌گیری عدم قطعیت نمونه بردارهای نفوذی را برای مشخص کردن تخمین‌های غلظت که پس از ارزیابی به دست آمدند، نشان می‌دهد. ارزیابی مجدد عملکرد نمونه بردارهای نفوذی، تحت شرایط زیست محیطی مختلف که در طول کاربرد آن حاکم است، به طور مداوم عملی نیست.

یادآوری ۱- در این استاندارد، سطح اطمینان مربوط به ارزیابی روش اولیه، به عنوان جزء لاینفک عدم قطعیت اندازه‌گیری محاسب می‌شود. این رویکرد، روش‌های آماری بیان شده در استاندارد ISO Guid 98 را اندکی توسعه داده و همچنین امکان وجود خطای نمونه بردار و اریبی قابل اصلاح نمونه بردار را بیان می‌کند.

یادآوری ۲- این استاندارد، مدل توسعه یافته‌ی تحقیقات قبلی در خصوص نمونه بردارهای نفوذی است (به مراجع [۱] تا [۱۷] و استاندارد EN 838 مراجعه شود).

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محاسب می‌شود.

در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدرکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است.

استفاده از مرجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

- 2-1 EN 838, Workplace atmospheres - Diffusive samplers for the determination of gases and vapours -Requirements and test methods
- 2-2 ISO Guide 98:1995, Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف زیر به همراه مجموعه اصطلاحات بیان شده در استانداردهای شماره EN 838, ISO Guide 98 کاربرد دارند.

۱-۳

محدوده‌ی دقت متقارن^۱

A

محدوده‌ی کوچک مربوط به غلظت ماده اندازه‌گیری شونده، c ، است که % ۹۵ اندازه‌گیری‌های انجام شده در نمونه‌بردار، در آن یافت می‌شود.

یادآوری- به مراجع [۲۱] تا [۱۸] مراجعه شود.

اگر مقدار قدر مطلق اریبی، کوچک باشد، برای مثال: $|A| < R/1.645$ در این صورت محدوده دقت متقارن، با استفاده از معادله (۱) و با دقت بالا تقریب زده می‌شود (به مرجع [۲۱] مراجعه شود).

$$A = 1.960 \times \sqrt{\Delta^2 + R^2} \quad (1)$$

که در آن:

Δ برابر با اریبی^۲ بوده و نسبت به غلظت‌های واقعی بیان می‌گردد؛

R برابر با انحراف معیار نسبی کل بوده و نسبت به غلظت‌های واقعی بیان می‌گردد.

در غیر این صورت مقدار اریبی از معادله (۲) محاسبه می‌گردد:

$$A = |\Delta| + 1.645 \times R \quad (2)$$

اگر اریبی تصحیح شود، مقدار مورد انتظار Δ^2 در معادله (۱) برابر با واریانس تصحیح اریبی می‌باشد که نشان دهنده‌ی اریبی باقیمانده‌ی غیرقابل تصحیح ناشی از عدم قطعیت در تصحیح است. بنابراین اگر عدم قطعیت

1- Symmetric accuracy range

2- Bias

اریبی، تحت کنترل باشد در این صورت مدل قدر مطلق اریبی در معادله (۱)، نشان دهنده تناسب A با جذر مجذور میانگین مؤلفه‌های عدم قطعیت مرکب است.

۴ علائم و عبارات مخفف

A برابر است با محدوده‌ی دقت متقارن (به بند ۳-۱ مراجعه شود) بر حسب اریبی و دقت A_{est} برابر است با محدوده‌ی دقت متقارن تخمینی،

$A_{95\%}$ برابر است با سطح اطمینان مربوط به محدوده‌ی دقت متقارن،

c برابر است با غلظت آنالیت مرجع یا واقعی بر حسب میلی‌گرم بر مترمکعب یا یک میلیونیم (ppm) نسبت آنالیت به مولکول‌های هوا، مطابق با دستورالعمل منتشر شده توسط تولیدکننده نمونه‌بردار

c_{est} میانگین چهار تخمین غلظت (شامل تصحیحات فشار و دما) بر حسب میلی‌گرم بر مترمکعب یا یک میلیونیم (ppm) نسبت آنالیت به مولکول‌های هوا، مطابق با دستورالعمل منتشر شده توسط تولیدکننده نمونه‌بردار

h برابر است با رطوبت، فشار بخار جزئی آب، بر حسب کیلو پاسکال

n برابر است با تعداد نمونه‌بردارهای نفوذی آزمون شده به منظور اندازه‌گیری ظرفیت نمونه‌بردار p برابر است با فشار محیط

R برابر با انحراف معیار نسبی واقعی کل مربوط به تخمین‌های غلظت (وابسته به تغییرپذیری محیط فرضی) بوده و نسبت به غلظت واقعی که با نمونه‌برداری مرجع تخمین زده شده باشد، به صورت درصد بیان می‌گردد.

R_{est} برابر است با انحراف معیار نسبی واقعی تخمینی بر حسب درصد

R_{run} برابر با انحراف معیار نسبی واقعی بر حسب درصد بوده و نشان دهنده تغییرپذیری محفظه با کارکرد داخلی^۱ است.

R_s برابر با مؤلفه انحراف معیار نسبی واقعی مربوط به نمونه‌بردار داخلی^۲ بوده و بر حسب درصد بیان می‌شود.

$R_{s est}$ برابر با انحراف معیار نسبی واقعی و تخمینی مربوط به نمونه‌بردار داخلی بوده و بر حسب درصد بیان می‌گردد.

R_t برابر با انحراف معیار نسبی واقعی با القاء پالسی بوده و بر حسب درصد بیان می‌گردد.

$R_{95\%}$ برابر با سطح اطمینان ۹۵٪ در انحراف معیار نسبی واقعی بوده و بر حسب درصد بیان می‌گردد.

s برابر با انحراف معیار تخمینی است که نشان دهنده تغییرات نمونه‌بردار داخلی می‌باشد.

$t_{0.95}$ به مقداری، در سطح احتمالی ۹۵٪ گفته می‌شود که از پارامترهای تصادفی توزیع شده مطابق با توابع توزیع احتمالی t و درجه آزادی v، تجاوز نماید.

T برابر است با دما بر حسب درجه سلسیوس

1- Inter-run chamber variability

2- Intersampler

u برابر است با سرعت باد محیط بر حسب متر بر ثانیه
 α_x برابر است با تخمین غلظت وابسته به پارامتر محیط، (T, h, u یا c)

Δ برابر است با اریبی نسبت به غلظت، c

Δ_{est} برابر است با اریبی تخمینی

Δ_t برابر است با اریبی همراه با پالس غلظت

95% برابر است با سطح اطمینان 95% مربوط به اریبی، Δ

v برابر با درجات آزادی در تعیین R_s است.

v_{eff} برابر است با تعداد درجات آزادی مؤثر در تعیین R

σ_c تغییرپذیری غلظت فرضی

σ_h تغییرپذیری رطوبت فرضی

σ_T تغییرپذیری دمای فرضی

σ_u تغییرپذیری سرعت باد محیط فرضی

۵ خلاصه روش آزمون

۱-۵ پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد

۱-۱-۵ فرایند نمونهبرداری نفوذی، ممکن است مطابق با اعلام تولیدکننده نمونهبردار، از نظر سرعت نمونهبرداری متحمل خطا شود. هنگامی که نمونهبردارهای نفوذی، بدون کالیبراسیون مجدد مورد استفاده قرار گیرند در این صورت، این خطا باعث اریبی یا خطای متقارن در تمامی تخمینی‌های غلظت می‌گردد. وقتی که اریبی در یک جهت باشد، خطای ایجاد شده با گرفتن میانگین از اندازه‌گیری‌های مختلف کاهش پیدا نمی‌کند. اگر خطا قابل تصحیح باشد در این صورت، آن خطا به عنوان بخشی از عدم قطعیت نمونهبردار به حساب نمی‌آید.

۲-۱-۵ منابع مختلفی به غیر از اریبی برای خطای تصادفی وجود دارد. تعدادی از این خطاها، همراه با خود نمونهبردار هستند. به عنوان مثال، ممکن است تغییرات ابعادی^۱ مربوط به نمونهبردار پایین بوده و منجر به تغییر در نرخ نمونهبرداری، از یک نمونهبردار به نمونهبردار دیگر شود. نمونهبردار ممکن است دارای بار اضافی^۲ بوده یا به اندازه کافی، از تغییرات غلظت تعییت نکند.

۳-۱-۵ سایر خطاها، مربوط به محیط غیر ثابت می‌باشند که ممکن است نرخ نمونهبرداری را تحت تأثیر قرار دهند. کمیت‌های مهم تأثیرگذار محیطی شامل دما، رطوبت، سرعت باد و فشار محیطی هستند. برای پیش بینی تأثیر چنین پارامترهایی، ممکن است آزمونی بر روی نوع نمونهبردار انجام گیرد. بعلاوه، تغییر قابل انتظار پارامتر،

1- Dimensional tolerance

2- Overloaded

نیاز به تخمین خواهد داشت. بنابراین، به عنوان نتیجه‌ی اندازه‌گیری منفرد مربوط به عملکرد، محدوده نوعی این پارامترها، در این استاندارد مشخص شده است.

۲-۵ "دقت" به عنوان مقدار عملکرد جدگانه‌ی مربوط به عدم قطعیت اندازه‌گیری

۱-۲-۵ نمونه‌برداری که توسط تولیدکننده، جهت ارزیابی معرفی شده است ممکن است دارای اریبی و عدم دقت باشد. مطابق با استاندارد ISO Guide 98، هر دو پارامتر عدم دقت و اریبی، بیشتر از عدم قطعیت، به دقت نمونه‌بردار مربوط می‌شوند. دقت، به نزدیکی بین مقادیر اندازه‌گیری شده و غلظت ماده اندازه‌گیری شونده (در این مورد، غلظتی که باید اندازه‌گیری شود)، اطلاق می‌شود، در صورتی که عدم قطعیت، به آنچه که بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام گرفته، به ماده اندازه‌گیری شونده، مرتبط باشد، اشاره می‌کند. به عبارت دیگر، تولیدکننده می‌تواند استفاده از اطلاعات مربوط به اریبی را برای تصحیح مقادیر اندازه‌گیری شده پیشنهاد نماید. این استاندارد، روش‌های بررسی یک نمونه‌بردار را همان‌طور که به منظور استفاده توسط تولیدکننده توصیه شده است، مشخص می‌کند.

۲-۲-۵ سنجش آماری مناسبی وجود دارد که اثرات کلی تغییر تصادفی و اریبی را به طور مختصر، بیان می‌کند. این تابع به عنوان محدوده دقت متقارن، A (به بند ۱-۳ مراجعه شود)، شناخته می‌شود.

۳-۲-۵ این تعریف، به طور مستقیم دلالت بر این دارد که محدوده دقت متقارن، با خطای تصادفی و مقدار اریبی افزایش می‌یابد. بنابراین مطابق با استاندارد ISO Guide 98، محدوده دامنه متقارن، تعیین مقدار ویژه‌ای از دقت است. اختلاف بالای بین مقادیر اندازه‌گیری شده و اندازه‌گیری شونده، نشان دهنده بزرگ بودن مقدار محدوده دقت متقارن می‌باشد.

یادآوری- محدوده دقت متقارن، به عنوان تنها راه تعیین کمیت دقت نیست. برای مثال، انتخاب ۹۵٪ به عنوان سطح پوشش، به صورت اختیاری می‌باشد. بعلاوه، سایر توابع سازگار با ایده‌های کیفی مربوط به دقت که در استاندارد ISO Guide 98 ذکر شده است، محتمل می‌باشند.

۴-۲-۵ محدوده دقت متقارن نشان می‌دهد که از نظر کمی، اگر تصحیحات بیشتر روی نمونه‌بردار انجام نگیرد در این صورت از نظر کمی، مقادیر اندازه‌گیری شده تا چه حد، با هم متفاوت خواهند بود. از مزیت‌های خوب محدوده دقت متقارن این است که یک ارتباط مستقیم با عدم قطعیت توضیح داده شده در استاندارد ISO Guide 98 در مواردی که اریبی حداقل باشد (برای مثال در طول ارزیابی) به دست خواهد آمد.

۵-۲-۵ بعلاوه، اگر پارامتر اندازه‌گیری توسط استاندارد ISO Guide 98 پوشش داده نشود در این صورت این مورد نیز به طور واضح مشخص می‌گردد. برای مثال، نمونه‌بردارهای نفوذی معمولاً پس از تحویل از تولیدکننده و در هر بار استفاده از آن، بدون ارزیابی مجدد به کار گرفته می‌شوند. بنابراین برای اطمینان در ارزیابی نمونه-

بردار و تغییرات و اریبی باقیماندهی احتمالی در محلی که نمونهبردار مورد استفاده قرار گرفته شده است، عدم قطعیت در مقدار اندازه‌گیری شده باید به حساب آورده شود.

۶-۲-۵ به دست آوردن عدم قطعیت از طریق دقت، موجب عدم قطعیت توسعه یافته می‌گردد (به استاندارد ISO Guide 98 مراجعه شود) که متناسب با نسبت ضریب پوشش^۱ به جذر میانگین مجذور مؤلفه‌های عدم قطعیت مرکب بوده و مشتمل بر عدم قطعیت اریبی، اثرات تغییرات نمونهبردار و کمیت‌های ذکر شده در بندهای بالا است. ضریب پوشش، به وسیله اطمینان لازم در فرایند ارزیابی نمونهبردار (برای مثال٪ ۹۵) و پوشش مشخص (٪ ۹۵)، تعیین می‌گردد. نتیجه نهایی، مقدار عدم قطعیت توسعه یافته با روش خاص (تغییر یا پیش‌بینی)، به عنوان مثال در محدوده پوشش٪ ۹۵ برای ماده اندازه‌گیری شونده، با اطمینان٪ ۹۵ در ارزیابی است.

۳-۵ اریبی، تغییرپذیری نمونهبردار داخلی و اثر عدم قطعیت محیطی

۳-۵ این استاندارد، روش ارزیابی اثرات تغییرپذیری در پارامترهای موجود در محیط کار، از قبیل دما، T ، رطوبت، h (به صورت فشار بخار جزئی آب برای به حداقل رساندن اثر متقابل با دما، بیان می‌گردد)، سرعت باد محیط، u ، که از قسمت جلوی نمونهبردار با در نظر گرفتن جهت باد عبور می‌کند (به بند ۷-۵ مراجعه شود) و غلظت، c ، را ارائه می‌دهد. برای به دست آوردن اطلاعات مربوط به وابستگی تخمین‌های غلظت به متغیرهای یاد شده، در شرایطی نزدیک به شرایط در نظر گرفته شده برای استفاده نمونهبردار (T_0, h_0, u_0, c_0)، آزمونی انجام می‌گیرد. آزمونی در غلظت در نظر گرفته شده برای استفاده، c_0 ، همچنین غلظت‌های کاهش یافته تا میزان حداقل $c_0/2$ ، مورد نیاز است. علاوه بر موارد فوق، اریبی نمونهبردار و انحراف معیار نمونهبردار داخلی، اندازه‌گیری می‌شود.

در نهایت اثر نفوذ مواد به بیرون از نمونهبردار، اندازه‌گیری می‌شود. اثرات فشار در اریبی قابل تصحیح، لحاظ شده و در این استاندارد مورد ارزیابی قرار نمی‌گیرد (به بند ۸-۵ مراجعه شود).

۲-۳-۵ با استفاده از چهار نمونهبردار برای هر یک از پنج اجرای آزمایشی (حداقل ممکن)، میزان وابستگی $\alpha_u, \alpha_h, \alpha_T$ و α_c (وابسته به غلظت مرجع محفظه و پارامترهای محیطی هدف) به تغییر u و c مطابق با دستورالعمل‌های تولیدکنندهی نمونهبردار و با در نظر گرفتن تصحیحات فشار و دما (در صورت وجود)، اندازه‌گیری می‌شود. همچنین این آزمون‌ها، مقداری را برای اریبی تخمینی نمونهبردار، A ، نسبت به غلظت مرجع محفوظه (برای شرایط هدف تعیین شده است)، ارائه می‌دهند. برای تمیز "اثرات وابسته به زمان" از "کاهش نفوذ آنالیت" (به بند ۴-۵ مراجعه شود)" دو آزمون تکمیلی دیگر نیز انجام می‌گیرد. غلظت مرجع محفوظه باید نسبت به استانداردهای اولیه مربوط به جرم و حجم، قابل ردیابی^۲ باشد.

۳-۳-۵ وجود خطا از نظر انحراف معیار نسبی واقعی، R_s ، و انحراف معیار نسبی واقعی محفوظه، R_{run} ، با عملکرد داخلی^۳، در تخمین‌های مربوط به وابستگی‌های $\alpha_u, \alpha_h, \alpha_T$ و α_c در محاسبات مربوط به اجزای

1- Coverage factor

2- Traceable

3- Inter-run

نمونهبردار داخلی در نظر گرفته خواهد شد. نتایج بعدی از عدم قطعیت در غلظت مرجع و با ادغام تخمین‌های واریانس مربوط به هر آزمون، به دست آمده و بنابراین، با $3 \times 7 = 21$ درجه آزادی (یا ۱۵ درجه آزادی، اگر از آزمون‌های مربوط به نفوذ معکوس، صرف‌نظر شود)، تخمین زده می‌شود. برای اجتناب از اندازه‌گیری مجدد در هر بار ارزیابی آنالیت/نمونهبردار، مقدار R_{run} ، با استفاده از یک ویژگی مجزای محفظه و با انجام چندین آزمون مختلف با شرایط محیطی ثابت به دست می‌آید. در پیوست الف، مثالی از تخمین‌وابستگی‌های α و R_s ، رائمه شده است.

یادآوری- برقراری امکان ردیابی در آزمون‌ها بر عهده کاربر این استاندارد است. مطابق با مرجع [۱۲]، تخمین غلظت، هنگامی که از پارامترهای تولید آنالیت مربوط به محفظه محاسبه گردد، به عنوان یک معیار به حساب می‌آید، با این وجود، تخمین مستقل الزامی بوده و باید در محدوده٪ ۵ از تخمین محاسبه شده، قرار گیرد. اگر تخمین‌های یاد شده با یکدیگر متفاوت باشند، در این صورت برای ایجاد غلظت مرجع، از طریق توافق با یکی دیگر از تخمین‌های مستقل، تخمین مستقل سوم لازم می‌باشد. یک احتمال برای چنین تخمین مستقلی، میانگین‌گیری حداقل پنج تخمین مستقل نمونهبردار در حال کار، در هر اجرا در داخل محفظه می-باشد. انجام آزمون (به مرجع [۱۲] مراجعه شود) در خصوص دقت چنین اندازه‌گیری‌های مرجعی با استفاده از لوله‌های جاذب، نشان می‌دهد که یک انحراف معیار نسبی واقعی، با مقدار٪ ۲، برای هر کدام از اندازه‌گیری‌های انفرادی می‌تواند به دست آید. متناوباً، همانگونه که در مرجع [۳] گفته شده است، میانگین‌گیری حداقل دو روش مستقل (احتمالاً شامل تخمین‌های محاسبه شده) با حداقل چهار نمونه برای هر روش مورد نیاز می‌باشد. استاندارد EN 838 از ارامات ضعیفتری را در نظر گرفته است که مطابق با آن، اندازه‌گیری‌های مستقل و محاسبه شده باید در محدوده٪ ۱۰ قرار گیرند.

۴-۳-۵ با توجه به اینکه وابستگی تخمین‌های غلظت به سرعت باد، فقط جزء ویژگی نمونهبردار بوده و به آنالیت ویژه وابسته نیست، لذا امکان یکپارچگی آزمون‌ها بالا می‌باشد. بنابراین، پس از اندازه‌گیری منفرد برای یک نوع نمونهبردار مشخص، مجموعه‌ی آزمون‌ها می‌توانند به پنج اجرا، با درجه آزادی $15 = 5 \times 3$ در تخمین R_s ، محدود گردند.

۴-۵ نفوذ معکوس^۱

۱-۴-۵ احتمال نفوذ معکوس آنالیت (اغلب به عنوان نفوذ برگشتی یا گاززدایی، مشخص می‌شود)، به عنوان یک مشکل بالقوه در نمونهبردارهای نفوذی مطرح می‌شود. نفوذ برگشتی صرفاً در مواردی که آنالیت، تنها پیوند ضعیفی با جاذب داشته باشد، اهمیت دارد (به مرجع [۶] مراجعه شود). بنابراین عدم دقت همراه با این اثرات ممکن است، با انتخاب جاذب مناسب کاهش یابد.

۲-۴-۵ در برخی از موارد به دلیل نفوذ معکوس، تخمین‌های مربوط به غلظت متغیر ممکن است از مقدار واقعی فاصله داشته باشد. بدترین وضعیت غلظت، به صورت یک پالس جداگانه، در شروع یا پایان بازه زمانی نمونهبرداری، اتفاق می‌افتد. وجود پالس در آغاز بازه زمانی نمونهبرداری موجب می‌گردد تا بازه زمانی نمونه-

1- Reverse diffusion

برداری (4 h تا 12 h) کاهش پیدا کرده و احتمالاً تخمین ضعیفی را نسبت به وجود پالس در پایان بازه زمانی نمونهبرداری داشته باشد.

۳-۴-۵ در برخی از موارد، وابستگی زمانی غلظت محیط کار ویژه، به شدت با بازه زمانی نمونهبرداری، ارتباط پیدا می‌کند. به عنوان مثال، انجام عملیات تمیزسازی در پایان یک روز کاری، می‌تواند آنالیت را فقط در آن زمان نشان دهد. این عمل دلالت بر وجود اربیبی مثبت در تخمین‌های غلظتی به دست آمده از نمونهبرداری یک روزه دارد. بنابراین برای سهولت در انجام کار، این استاندارد برای ارزیابی عملکرد نمونهبردار جهت استفاده در نوسانات غلظتی، طراحی شده است، به گونه‌ای که اثرات وابسته به زمان، به عنوان مؤلفه‌های واریانس نمونهبردار تلقی می‌شوند. به طور ویژه، تأثیر یک پالسِ مجازی $h^{0.5}$ که به صورت تصادفی در بازه زمانی نمونهبرداری رخ داده است، تخمین زده می‌شود.

۴-۴-۵ درگیر کردن نمونهبردارها به پالس‌های $h^{0.5}$ ، مشابه با آزمون‌های NIOSH (به مرجع [۳] مراجعه شود) و مطابق با استاندارد EN 838 می‌باشد.

۵-۴-۵ اجازه دهید پارامتر ($\Delta_t > 0$)، نصف اربیبی بین تخمین‌ها را از یک پالس $h^{0.5}$ در پایان بازه زمانی نمونهبرداری نسبت به آغاز بازه زمان نمونهبرداری نشان دهد. این مقدار با میانگین تخمین‌ها مرتبط است. فرض کنید (به مرجع [۶] مراجعه شود) که اربیبی در تخمین‌های پالس $h^{0.5}$ ، به صورت تصادفی، در محدوده‌ی یکنواخت بین $\Delta_t - \Delta_t^+$ و Δ_t^+ (به عنوان مثال، بازه زمانی نمونهبرداری h^8)، اتفاق می‌افتد. بنابراین واریانس، R_t^2 ، همراه با نمونهبرداری یک پالس $h^{0.5}$ ، در حالت تصادفی و در داخل دوره نمونهبرداری، به وسیله معادله ۳ مشخص می‌گردد:

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

۵-۵ ظرفیت-کنترل اثرات ناشی از ترکیبات مزاحم

۵-۵-۱ این استاندارد، آزمونی را برای تأیید ظرفیت نمونهبردار، تحت شرایط کارکرد که توسط تولیدکننده اظهار شده است، ارائه می‌دهد. شرایط یاد شده، معمولاً به بازه زمانی مربوط به نمونهبرداری خاص و حدود محیطی از قبیل رطوبت نسبی٪ ۸۰ در دمای ${}^{\circ}\text{C}$ ۳۰، باز می‌گردد. به علاوه، تولید کننده ممکن است مدعی ظرفیتی برای نمونهبرداری در حضور عوامل مزاحم ویژه در غلظت‌های معین باشد.

۵-۵-۲ در این استاندارد، میزان ظرفیت، به صورت جرم نمونهبرداری شده (یا مطابق با مقدار غلظت در بازه زمانی معین نمونهبرداری)، در جائیکه تخمین‌های غلظت پایین‌تر از ۱۰٪ باشند، تعیین می‌گردد. اگر تخمین‌های غلظت، تصحیح شده برای اربیبی قابل تصحیح، بالاتر از ۹۰٪ غلظت واقعی در سطح اطمینان ۹۵٪ باشند در این صورت، میزان ظرفیت از حد مشخص تجاوز نخواهد کرد.

۵-۵-۳ نمونه‌ای از آزمون انجام گرفته به صورت زیر می‌باشد:

تعداد هشت نمونهبردار فعال^۱ و هشت نمونهبردار نفوذی، در شرایط محیطی مشخص، در معرض آنالیت مشخص قرار می‌گیرند. بنابراین با صرفنظر کردن از تغییرپذیری در نمونهبردار مرجع، محدوده‌ی اطمینان ۹۵٪ در اختلاف تخمین‌های غلظت متوسط (نامعین)، $\Delta\mu_{95\%}$ ، به وسیله معادله ۴ محاسبه می‌گردد:

$$\Delta\mu_{95\%} = \Delta c - [s \times t_{0.95}(v) / \sqrt{n}] \quad (4)$$

که در آن:

Δc برابر است با اختلاف تخمین متوسط، بین نتایج حاصل از نمونهبردار فعال و نمونهبردار نفوذی؛

s برابر با انحراف معیار تخمینی است که نشان دهنده تغییرپذیری نمونهبردار داخلی بوده و به وسیله تخمین‌های مربوط به هشت نمونهبردار نفوذی محاسبه می‌گردد؛

n برابر با تعداد هر نوع نمونهبردار است (به بند ۸ مراجعه شود)؛

v برابر با درجه آزادی است ($n-1=7$)

بنابراین مقدار $\Delta\mu_{95\%}$ باید بزرگ‌تر از $c = 10\%$ باشد که c به عنوان میانگین تخمین غلظت مربوط به نمونه-بردارهای مرجع است.

مثال- فرض کنید که مؤلفه انحراف معیار نسبی واقعی، R_s ، مربوط به نمونهبردار نفوذی برابر با ۵٪ باشد.

$$(s/c) \times t_{0.95}(v) / \sqrt{n} = 3.3 \quad (5)$$

بنابراین در این شرایط، مقدار میانگین نتایج نفوذی باید بیشتر از ۳٪ نسبت به غلظت مرجع باشد.

یادآوری - از آنجائی که ظرفیت، به شدت با جرم نمونهبرداری شده مرتبط است، در این صورت محدوده‌ی ظرفیت بیان شده به عنوان جرم نمونهبرداری شده در یک بازه زمانی نمونهبرداری معین، معمولاً برای یک محدوده از بازه‌های زمانی نمونهبرداری، کاربرد خواهد داشت.

۶-۵ تشخیص میزان ظرفیت مازاد

قابلیت تشخیص میزان ظرفیت مازاد (برای مثال با استفاده از جاذب ثانویه یا نمونهبردارهای دوتایی^۲ با نرخ‌های نمونهبرداری متفاوت)، ممکن است در بعضی از موقعیت‌های نمونهبرداری مفید باشد. در خصوص نمونهبردارهای فعال، چنین تشخیصی به آسانی با استفاده از بخش‌های پشتیبان، تحت تأثیر قرار می‌گیرد. بنابراین نمونه-بردارهای نفوذی با طرح‌های مشابه آنچه که گفته شد، در طبقه‌بندی ویژه‌ای، قرار خواهند داشت. نکته این است که از نظر عملی، از آزمون نمونهبردار در تمامی شرایط استفاده، به عنوان مثال در یک محیط چند آنالیت دلخواه، ممانعت به عمل می‌آورد.

1- Active sampler

2- Paired

زمانی که ترکیبات مزاحم آشکارا باعث ایجاد مشکل گردند، در این صورت امکان جداسازی یکی از این ترکیبات نیز ممکن است مفید باشد. در حال حاضر، تشخیص اثربخشی عبور از چنین مانعی، مورد ارزیابی قرار نمی‌گیرد. با این وجود، آزمون‌های ارزیابی می‌توانند با هدف برآورده کردن مسئله یاد شده، در آینده توسعه پیدا کنند.

۷-۵ راندمان دفع

۱-۷-۵ کنترل بیشتر اثرات ترکیبات مزاحم، با محدود کردن راندمان مجاز دفع، فراهم می‌شود. مطابق با مرجع [۳]، راندمان دفع استخراج با حلال برای غلظت معین موجود در نمونه‌بردار، باید بزرگ‌تر از ۷۵٪ باشد. انتظار می‌رود که این الزامات، تغییرات بالقوه مربوط به راندمان دفع ناشی از سایر ترکیبات مزاحم را کنترل کند. به طور کلی، استفاده از استانداردهای ملی جهت جبران اثر تبخیر مواد دفع شده نیز، توصیه می‌گردد.

۲-۷-۵ راندمان دفع حرارتی، باید بیشتر از ۹۵٪ باشد.

۸-۵ فشار محیطی

۱-۸-۵ اکثر تولیدکنندگان نمونه‌بردارهای نفوذی، فرمولی را برای تصحیح اختلاف بین فشار محیطی در نقاطی که نمونه‌بردار مورد استفاده قرار می‌گیرد و در شرایط کالیبراسیون، ارائه می‌دهند. برخلاف اثر دما، در جائیکه ویژگی‌های جاذب وابسته به دما باشد فرمول، ساده و به صورت زیر می‌باشد:

برای نفوذ در هوا، نرخ نمونه‌برداری، با فشار نسبت معکوس دارد در حالی که در نفوذ در غشاها نیمه تراو، نرخ مستقل از فشار است. اختلاف موجود به دلیل تفاوت ضریب انبساط محیط حاوی مولکول‌های پخش شده می‌باشد.

۲-۸-۵ اگر فرمول تصحیح برای یک نوع نمونه‌بردار معین، مشکوک به خطا باشد، در این صورت با یک آزمون ساده که با استفاده از هشت نمونه‌بردار در فشاری مطابق با آزمون‌های بند ۱-۵ انجام می‌گیرد، اثر آن خطا مشخص خواهد شد. گزارش آزمون (به بند ۱۱ مراجعه شود) باید حاوی اریبی قابل تصحیح که تحت تغییر فشار محیطی به اندازه ۱۵٪ به وجود می‌آید، باشد.

۹-۵ جهت باد

در بحث نمونه‌برداری از افراد، جهت باد به طور کلی به دلیل این که جریان هوای نزدیک بدن، معمولاً از مقطع عرضی مقابل نمونه‌بردار عبور می‌کند، اثر ناچیزی در تخمین‌های غلظت دارد. بنابراین آزمون‌ها، با جهت باد موازی با قسمت جلویی نمونه‌بردار^۱ انجام می‌شوند.

۱۰-۵ ساده‌سازی^۲

1- Sampler Face
2- Simplification

آگاهی از تشابه بین آنالیت‌های هدف، می‌تواند برای ارزیابی سریع نمونه‌بردار مورد استفاده قرار گیرد. به عنوان مثال درون‌یابی داده‌های مشخص نمونه‌برداری از آنالیت‌ها، در نقاط جداگانه از سری‌های متجانس ترکیبات، توصیه می‌گردد. در حال حاضر روش مندرج در مرجع [۹] پیشنهاد می‌گردد:

مطابق با این استاندارد، با ارزیابی یک نمونه‌بردار در حال کار در یک سری متجانس از اعضای واحد، اعضاء دارای جرم مولکولی نسبی بالاتر، با توجه به نرخ نمونه‌برداری، ظرفیت، بازیافت تجزیه‌ای و مزاحمت‌ها، اعتبار جزئی کسب خواهند نمود. اگر تأثیرات مربوط به نمونه‌بردار موجود یا سری‌های آنالیت به صورت جزئی باشد در این صورت از آزمون کاهش آنالیت نفوذی، صرف‌نظر می‌گردد.

۶ تجهیزات

۱-۶ ویژگی‌های محفظه‌ی مواجهه

۱-۱-۶ ظرفیت محفظه

محفظه باید قابلیت مواجهه‌ی همزمان حداقل هشت نمونه‌بردار به همراه نمونه‌بردارهای مرجع ضروری، با کمتر از % ۵ تخلیه‌ی آنالیت آزمون توسط نمونه‌بردارها در کمترین جریان هوا را داشته باشد.

۲-۱-۶ زمان مواجهه

محفظه باید توانایی حفظ شرایط تا حداقل ۱۲ h را داشته باشد.

۳-۱-۶ تهیه آنالیت^۱

تجهیزاتی به منظور استفاده از غلظت‌هایی از مخلوط‌های آنالیت آزمون با مقادیر کنترل شده‌ی در فاز بخار، تأمین معینی از گازها، یا تبخیر و رقیق‌سازی معین در محفظه اختلاط، باید فراهم گردد.

۴-۱-۶ اندازه‌گیری غلظت مرجع

شرایط برای پایش همزمان غلظت آنالیت در حداقل پنج نقطه از فضای داخلی محفظه باید فراهم گردد.

۵-۱-۶ جنس محفظه^۲

قسمت داخلی محفظه و تمامی بخش‌هایی که در معرض آنالیت‌های آزمون قرار می‌گیرند، باید مقاوم به خوردگی و از مواد نسوز باشند. پلی‌پروپیلن انتخاب مناسبی برای این منظور است، با این وجود به دلیل احتمال کم رخداد فرورفتگی در فولاد ضد زنگ، استفاده از آن ترجیح داده می‌شود.

۶-۱-۶ تجهیزات پایش

برای اندازه‌گیری شرایط محیطی ذکر شده در بند ۲-۶، نمایشگرهایی باید در داخل محفظه گنجانده شوند.

1- Analyte generation

2- Construction materials

۲-۶ شرایط محیطی کنترل شده

۱-۲-۶ دبی هوا

هنگامی که از نمونه بردار برای نمونه برداری از افراد استفاده گردد، در این صورت دبی هوایی که از جلوی نمونه بردار می گذرد و معرف شرایط محیطی است باید تا اندازه 0.5 m/s باشد.

۲-۲-۶ تغییر رطوبت

رطوبت نسبی برابر با $(5 \pm 5) \%$ ، $(25 \pm 5) \%$ و $(50 \pm 5) \%$ در دمای 20°C ، باید قابل تأمین باشد.

۳-۲-۶ دما

قابلیت تأمین و حفظ دما تا میزان 30°C ($20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ، $10 \pm 3^{\circ}\text{C}$)، باید وجود داشته باشد. اگر محفظه از فولاد ضد زنگ ساخته شده باشد، در این صورت ممکن است نیاز به عایق‌بندی محفظه یا تهویه‌ی هوا ورودی به محفظه‌ی آزمون، باشد.

۴-۲-۶ فشار

در هر آزمون، تغییرات فشار داخل محفظه نباید از 1% بیشتر باشد. فشار داخل محفظه باید ثابت بوده و در محدوده 95% تا 105% از فشار محیطی باشد.

۳-۶ تغییرپذیری بین اجراهای مختلف آزمون^۱

انحراف معیار نسبی واقعی بین اجراهای مختلف آزمون، R_{run} ، در محفظه، باید با استفاده از یکی از چندین طراحی آزمایشگاهی ممکن، مشخص شود. یکی از روش‌های امکان‌پذیر در این راستا، تحلیل واریانس داده‌های مربوط به شانزده بار اجرای آزمون با چهار نمونه بردار موجود در شرایط محیطی ثابت می‌باشد. انجام آزمون روی محفظه‌ی مشابه (به مرجع [۱۴] مراجعه شود) نشان می‌دهد که $\square 3\% \leq R_{\text{run}} \leq 1-6\%$ مراجعه شود) قابل دسترسی است.

یادآوری - برای اطمینان از ارزیابی مؤثر عملکرد نمونه بردار، ویژگی‌های محفظه در معرض قرارگرفته (به بند ۱-۶ مراجعه شود) و شرایط محیطی (به بند ۲-۶ مراجعه شود) ذکر شده در این استاندارد کافی است. لیکن این موارد لزوماً برای انواع دیگر محفظه صدق نمی‌کند.

۷ مواد و واکنشگرهای مختلف

اگر شرایط دیگری گفته نشده باشد در این صورت فقط از واکنشگرهایی با درجه تجزیه‌ای مشخص و آب مقطر یا آبی با خلوص معادل آن، استفاده کنید.

اگر فرایند دفع حرارتی به منظور استخراج نمونه مورد استفاده قرار گیرد در این صورت ممکن است استفاده از واکنشگرهای لازم برای دفع، ضرورت نداشته باشد.

1- Inter-run variability

۸ روش اجرایی

- ۱-۸ در صورت لزوم، تأییدیه لازم برای فرمول تصحیح فشار (به بند ۵-۶ مراجعه شود) را از تولید کننده نمونهبردار دریافت کنید.
- ۲-۸ پس از تعیین مشخصات اولیه، نمونهبردارهایی را برای آزمون (برای هر آنالیت تحت آزمون) انتخاب نمایید.
- ۳-۸ آزمون‌ها را در چهار نمونهبردار که در هرکدام، پنج بار آزمون اجرا شده است، در غلظت‌های غیرنوسانی (مطابق با اجرای شماره ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ در پیوست الف که شامل اثر سرعت باد، u ، نیز می‌باشد)، انجام دهید.
- ۴-۸ همچنین باید هشت نمونهبردار به طور همزمان (اجرای ۶ و ۷ مربوط به پیوست الف)، به مدت 30 min ، قبل یا در طول زمان مواجهه، در رطوبت نسبی٪ ۸۰ (یا بیشتر)، قرار گیرند. چهار نمونهبردار، باید فوراً آنالیز شده و چهار تای دیگر، قبل از آنالیز، برای باقیماندهی بازه‌ی زمانی نمونهبرداری توصیه شده (برای مثال $h = 7/5$)، در یک محیط نمونهبرداری غیر ایستا و بدون آنالیت، قرار می‌گیرند. در این مرحله، باید جرم میانگین آنالیت جمع شده در نمونهبردارهایی که بلافاصله آنالیز شدند، با مقدار میانگین در نمونهبردارهایی که در محیط بدون آنالیت قرار گرفتند، مورد مقایسه قرار گیرند. میزان کاهش (کاهش درصد نسبت به جرم میانگین)، باید به دلیل نفوذ معکوس شرح داده شده در بند ۴-۵، به میزان دو برابر اریبی (2Δ)، در نظر گرفته شود. به یاد داشته باشید تا زمانی که "میانگین وزنی- زمانی" در بازه زمانی نمونهبرداری، از مقدار معین تجاوز نکرده باشد، در این صورت برای کمی سازی، مقدار پالس می‌تواند از مقداری که در بند ۳-۸ ۳ گفته شد، بالاتر رود.

- ۵-۸ محدوده‌ی اظهار شده توسط تولید کننده در خصوص ظرفیت نمونهبردار (به بند ۳-۵ مراجعه شود) را با استفاده از هشت نمونهبردار و در حضور ترکیبات مزاحم اعلام شده توسط تولیدکننده (شامل بخار آب) صحه‌گذاری کنید.

- ۶-۸ راندمان دفع را اندازه‌گیری کنید (به مرجع [۱۲] مراجعه شود).
- ۷-۸ پایداری نگهداری، مطابق با مراجع [۳] و [۱۲] یا استاندارد EN 838، مورد سنجش قرار می‌گیرد.
- ۸-۸ مدت زمان مجاز نگهداری نمونهبردار نفوذی در بسته‌بندی اصلی، باید به وسیله تولیدکننده مشخص گردد. در پایان زمان نگهداری، نتایج به دست آمده از آزمون‌های راندمان واجذبی، نباید بیشتر از٪ ۱۰ نسبت به مقادیر اصلی، تفاوت داشته باشد.

۹ طبقه‌بندی عملکرد نمونهبردار

- ۱-۹ با استفاده از داده‌های به دست آمده از آزمون‌های بالا، یک طبقه‌بندی ساده از نمونهبردارهای نفوذی منتخب، فراهم می‌گردد. علاوه بر مدارک مطرح شده توسط تولیدکننده مبنی بر بیش از اندازه نبودن ظرفیت

نمونهبردار (به بند ۳-۵ و ۶-۸ مراجعه کنید)، نمونهبردارها باید به وسیله دقت کلیشان از نظر تغییرپذیری محیطی، مشخص گردند.

۲-۹ برای ارزیابی محدوده دقت متقاضان، A (به معادله ۱ مراجعه شود)، محدوده انحراف معیار نسبی واقعی تخمین زده شده‌ی کل، R_{est} ، با بسط خطاب حسب مؤلفه‌های مستقل آن، به وسیله معادله ۶ به دست می‌آید:

$$R_{est}^2 = R_t^2 + R_s^2 + a_T^2 R_T^2 + a_h^2 R_h^2 + a_u^2 R_u^2 + a_c^2 R_c^2 \quad (6)$$

که در آن R_t , R_s , R_c , R_h ، نشان دهنده‌ی ضرایب واریاسیون (بین روز) مربوط به سرعت باد، رطوبت، دما و غلظت مورد انتظار در محیط کار بوده و وابستگی‌های نمونهبردار، α ، مطابق با توضیحات مندرج در بند ۳-۵ می‌باشد.

۳-۹ به منظور ارزیابی دقت نمونهبردار نفوذی که در یک محیط کار ویژه به کار می‌رود، مشخص کردن خصوصیات مربوط به وابستگی‌های محیطی الزامی است. به هر حال طبقه‌بندی نمونهبردار در این استاندارد، با پذیرش مقادیر اسمی برای چهار کمیت زیر حاصل می‌شود:

$$\sigma_T = 5^\circ\text{C} (T_0 \approx 25^\circ\text{C}) \quad (7)$$

$$\sigma_h = 0.5 \text{ kPa} (h_0 \approx 1.0 \text{ kPa}) \quad (8)$$

$$\sigma_u = 0.25 \text{ m/s} (u_0 \approx 0.50 \text{ m/s}) \quad (9)$$

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

مثال - $\sigma_T = 5^\circ\text{C}$ که با استفاده از نمونهبردار (٪ ۹۵ از زمان)، بین دمای 15°C و 35°C متناظر است. به طور مشابه، $\sigma_u = 0.25 \text{ m/s}$ سرعت‌های باد در هوای محیط کار سریوشیده را پوشش می‌دهد (به مرجع [۲۲] مراجعه شود).

یادآوری - اگر وابستگی‌های محیطی مربوطه، کمتر از مقادیر اسمی داده شده توسط معادلات ۷ الی ۱۰ باشند، دقت محاسبه شده برای نمونهبردار، یک تخمین محافظه‌کارانه است. به طور متناوب، اگر یک تولید کننده، به طور واضح بیان کند که از نمونهبردار در یک محدوده‌ی کوچک محیطی استفاده شود، در این صورت، دقت باید به همان نسبت محاسبه گردد.

۱۰ دقت

۱-۱۰ کلیات

این استاندارد، میزان دقت یک نمونهبردار نفوذی منتخب تحت ارزیابی را تخمین می‌زند. به دلیل کامل نبودن ارزیابی، تخمین دقت ممکن است مبهم بوده یا دارای اربیتی باشد. بنابراین عدم قطعیت در دقت تخمینی، با محاسبه محافظه‌کارانه‌ی سطح اطمینان ٪ ۹۵ برای دقت، مشخص می‌گردد.

۲-۱۰ سطح اطمینان محدوده دقت

برای محاسبه سطح اطمینان ۹۵٪ در محدوده دقت متقارن، $A_{95\%}$ ، الگوریتم دقیق و ساده‌ای، مشابه با یک تقریب، برای سطوح اطمینان ترکیب‌های خطی مربوط به تخمین واریانس مستقل، در مراجع [۲۳] و [۲۴]، توسعه یافته است. به طور مثال، محاسبه تقریب تغییر تصادفی در تخمین، A_{est} ، برای موارد ذکر شده در معادلات ۱ و ۲، بر حسب تغییرپذیری تصادفی، $x_{v_{eff}}^2$ ، و به وسیله معادلات ۱۱ و ۱۲ انجام می‌گیرد:

$$A_{est}/A = \begin{cases} \sqrt{x^2/v_{eff}} & \text{if } |\Delta| < R/1.645 \\ x^2/v_{eff} & \text{در غیر این صورت} \end{cases} \quad (11)$$

برای ایجاد مجدد واریانس تخمینی A_{est}^2 یا A_{est} در موارد مربوطه، تعداد مؤثر درجهات آزادی، v_{eff} ، با محاسبه واریانس $x_{v_{eff}}^2$ ، تعیین می‌گردد:

$$v_{eff} = \begin{cases} 2^{A^4}/\text{var}[A_{est}^2] & \text{if } |\Delta| < R/1.645 \\ 2^{A^2}/\text{var}[A_{est}] & \text{در غیر این صورت} \end{cases} \quad (13)$$

محاسبه واریاسیون $[A_{est}^2]$ یا واریاسیون $[A_{est}]$ ، با استفاده از برنامه ریاضی که قادر به انجام محاسبات مربوط به ماتریس معکوس باشد، ساده است. جزئیات بیشتر در مرجع [۱۴] و پیوست ب ارائه شده است. اما این اطلاعات برای کاربران برنامه کامپیوترا که به سایت <http://standards.iso.org/iso/16107> دسترسی دارند، قابل رویت نیست.

بنابراین سطح اطمینان $A_{95\%}$ ، به آسانی با استفاده از مقادیر $x_{0.05,v_{eff}}^2$ در جدول مربع خی^۱ به دست می‌آید.

1- Chi-square quantities

$$A_{95\%} = \begin{cases} A_{est} \times \sqrt{\frac{v_{eff}}{x_{0.05,v_{eff}}^2}} & \text{if } |\Delta| < R/1.645 \\ A_{est} \times \frac{v_{eff}}{x_{0.05,v_{eff}}^2} & \text{در غیر این صورت} \end{cases} \quad (15)$$

۳-۱۰ عدم قطعیت بسط یافته^۱

محدوده دقت متقارن، A برای تعیین فاصله‌ی اطمینان مربوط به غلظت نامعلوم، c_x ، می‌باشد. احتمال اینکه $|A_{95\%}| > 100\%$ باشد، کم است. بنابراین با داشتن 95% اطمینان از ارزیابی روش، برای بیش از 95% از تخمین‌های $c_{x,est}$ رابطه زیر حاکم است:

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

این فاصله‌های اطمینان دوگانه^۲، نقطه مقابل عدم قطعیت بسط یافته (ضریب پوشش به همراه عدم قطعیت ترکیبی)، در استاندارد ISO Guide 98 بوده و دارای اربیی جزئی می‌باشند (همان‌طور که در بند ۵-۲-۱، شرح داده شد، تائید می‌شود که اربیی معین هرچند مهم است، گذشته از عدم قطعیت خود که در اینجا به حساب می‌آید، برای عدم قطعیت در تخمین غلظت، مشارکت ندارد. زیرا تخمین‌های اربیدار ممکن است اصلاح شوند).

۱۱ گزارش آزمون

جایگزین‌های مختلفی جهت استفاده از نتایج ارزیابی‌های آزمون شرح داده شده در این استاندارد وجود دارد. برای مثال، استاندارد EN 838 که در مورد الزامات مربوط به نمونه‌بردارهای نفوذی است، طبقه‌بندی نمونه‌بردارها را مطابق با ضوابط ویژه دقت، ارائه می‌کند. به طور متناوب، ضوابط دقت NIOSH (به مراجع [۱۸] تا [۲] مراجعه شود)، الزامات مربوط به پذیرش / رد^۳ را ارائه می‌دهد که مطابق با آن، در سطح اطمینان (ارزیابی) 95% ، روش‌های نمونه‌برداری قابل قبول، دقتی بالاتر از 25% داشته و قدر مطلق‌های مشخص گردد. در این استاندارد، وجود اطلاعات کافی موجب می‌گردد که تعداد زیادی از این معیارهای عملکردی برای مصارف ویژه کاربرد داشته باشد.

بنابراین، گزارش آزمون مربوط به ارزیابی نمونه‌بردار باید حداقل دارای موارد ذکر شده‌ی زیر باشد:

الف- آنالیت‌های استفاده شده برای آزمون نمونه‌بردار؛

ب- فهرستی از پارامترهای مدل، تعیین شده از داده‌های آزمون؛

پ- دقت کلی نمونه‌بردار؛

ت- سطح اطمینان 95% مربوط به دقت کلی نمونه‌بردار؛

1- Expanded uncertainty

2- Double-confidence

3- Pass/fail

ث- توضیح اینکه، ظرفیت اظهار شده توسط تولید کننده در خصوص نمونه بردار، در مورد آزمون های تک آنالیتی و همچنین در حضور ترکیبات مزاحم فهرست شده با غلظت های مشخص، از مقدار مشخص تجاوز کرده است/ نکرده است.

ج- ذکر جمله مبنی بر اینکه نمونه بردار دارای ابزاری برای تشخیص مانع در بدنه خود است؛

چ- ذکر جمله مبنی بر اینکه، آیا قدر مطلق تصحیح نشده ای اربی، کوچک تر از ۱۰٪ است؛

ح- در صورت لزوم ذکر جمله مبنی بر اینکه، اربی قابل تصحیح تخمین زده شده مطابق با توصیه تولید کننده (اگر وجود داشته باشد) از یک تغییر ۱۵٪ در فشار محیطی محاسبه شده است.

نمونه بردارهایی که مطابق با این روش، تحت آزمون قرار گیرند، نسبت به نمونه بردارهایی که از سطح ارزیابی ضعیف تری برخوردارند، ارجحیت دارند.

نمونه بردارهایی که در روشهای ارزیابی معادل یا بالاتر، تحت آزمون قرار گیرند (به استاندارد EN838 یا مرجع [۳] مراجعه شود)، نیازی به انجام آزمون های مجدد جهت تطابق با روشن ذکر شده در بالا ندارند.

یادآوری - نمونه بردارهایی که خارج از محدوده شرایط محیطی ذکر شده در این روشن و با هدف آزمون یا کاربردهای مد نظر (به بند ۳-۹ مراجعه شود) انتخاب شوند، نتایجی با دقت مطمئن را فراهم نمی کنند. برای مثال، این استاندارد، برای نمونه برداری در محیطی با ترکیب وابسته ای از دمای بالا، رطوبت بالا و غلظت بالا که توام با مزاحمت باشد، ارجاع داده نمی شود.

پیوست الف

(اطلاعاتی)

مثال کار شده- توضیح مرحله به مرحله چگونگی اجرای برنامه برای محاسبه محدوده دقت نمونه- بردار نفوذی

جدول الف-۱ و تحلیل داده‌های متناظر با استفاده از یک الگوی ورود/خروج در برنامه کامپیوتری (به جدول الف-۲ مراجعه شود)، آزمون‌ها و محاسبات شرح داده شده در این روش اجرایی را نشان می‌دهند (به سایت <http://standards.iso.org/iso/16107> مراجعه کنید).

جدول الف-۱، طراحی آزمونی با هفت اجرا جهت پوشش محدوده‌ای از شرایط محیطی

شماره اجرای آزمون	دما	رطوبت	سرعت باد	غلظت
۱	مطابق هدف‌گذاری	بالا	مطابق هدف‌گذاری	مطابق هدف‌گذاری
۲	مطابق هدف‌گذاری	پایین	مطابق هدف‌گذاری	مطابق هدف‌گذاری
۳	مطابق هدف‌گذاری	پایین	مطابق هدف‌گذاری	مطابق هدف‌گذاری
۴	مطابق هدف‌گذاری	بالا	مطابق هدف‌گذاری	مطابق هدف‌گذاری
۵	بالا	پایین	مطابق هدف‌گذاری	مطابق هدف‌گذاری
۶ (پالس حاصل از گاززدایی)				
۷ (پالس حاصل از عدم گاززدایی)				

جدول الف-۲، عملکرد نمونه بردار نفوذی: نتایج آزمون و تحلیل دقت برای تکرار چهار بار در هر اجرا مربوط به نمونه-بردار منتخب

وروودی		
مقدار پس از تکرار آزمون (ppm)	شرایط محفظه	
$T = 25^\circ\text{C}$; $h = 2,59 \text{ kPa}$; $u = 0,11 \text{ m/s}$: اولین اجرای آزمون:		
۱۳۹,۲	۱۲۳	غلظت واقعی (ppm)
۱۳۸,۲		
۱۳۸,۶		
۱۴۵		
$T = 25,1^\circ\text{C}$; $h = 0,48 \text{ kPa}$; $u = 0,11 \text{ m/s}$: دومین اجرای آزمون:		
۱۰۸,۳	۱۰۱,۱	غلظت واقعی (ppm)
۱۱۰		
۱۱۰,۷		
۱۱۲,۸		
$T = 25,1^\circ\text{C}$; $h = 0,48 \text{ kPa}$; $u = 0,11 \text{ m/s}$: سومین اجرای آزمون:		
۱۴,۲	۱۲,۷	غلظت واقعی (ppm)
۱۵,۳		
۱۲,۹		
۱۴,۶		
$T = 26,7^\circ\text{C}$; $h = 1,59 \text{ kPa}$; $u = 0,5 \text{ m/s}$: چهارمین اجرای آزمون:		
۱۴,۹	۱۱,۵	غلظت واقعی (ppm)
۱۴,۶		
۱۵,۳		
۱۵		
$T = 39^\circ\text{C}$; $h = 0,33 \text{ kPa}$; $u = 0,11 \text{ m/s}$: پنجمین اجرای آزمون:		
۱۰,۹	۹,۱,۳	غلظت واقعی (ppm)
۱۰,۹,۲		
۱۰,۷,۱		
۱۰,۵		
ششمین اجرای آزمون: بازه زمانی پالس = ۳۰ min؛ بازه زمانی گاز زدایی = $7,5 \text{ h}$		
۱۳۹	۱۳۵	غلظت واقعی (ppm)
۱۴۰		
۱۴۰		
۱۴۰		

ادامه جدول الف، ۲

هفتمین اجرای آزمون: بازه زمانی پالس = ۳۰ min ؛ بازه زمانی گازرداشتی = ۰/۰ h		
۱۴۴	۱۳۵	غلظت واقعی (ppm)
۱۴۵		
۱۳۸		
۱۳۹		
	$R_{\text{run}} = ۰/۰۰۸۶۹۳۱۸۳$	غلظت به کار رفته (ppm) = ۵۰
خروجی: خلاصه دقت مربوط به آزمون عملکرد		
درصد		
۲۸/۶۵		محدوده دقت
۳۱/۰۳		۹۵٪ سطح اطمینان مربوط به محدوده دقت
۱۸/۱۲		اریبی
۶/۴۰		انحراف معیار نسبی واقعی، R
۲/۸۶	R_s	مؤلفه ای انحراف معیار نسبی واقعی مربوط به نمونه بردار داخلی، R_s
درصد وابستگی محدوده دقت روی:		
درصد تأثیر	نمونه بردار	
۸۸/۹۰	اریبی	
۲/۲۱	واریانس نمونه بردار داخلی	
۰/۰۳	نفوذ معکوس	
	محیط	
۲/۶۱	واریانس دما	
۰/۸۴	واریانس رطوبت	
۵/۳۳	واریانس سرعت باد	
۰/۰۷	واریانس غلظت	

پیوست ب

(اطلاعاتی)

محاسبه واریانس‌ها

این مدل برای تخمین واریانس $[A_{est}^2]$ یا واریانس $[A_{est}]$ و ارزیابی داده‌های آزمون مربوط به تخمین‌های متوسط چهار نمونه‌بردار \bar{z}_j در $j = 1, 2, \dots, 5$ در غلظت مرجع C_j و انحراف نسبی β_{ij} ($i = 1, 2, \dots, 5$) مربوط به وابستگی‌های محیط پیرامون مقادیر مرکزی است. انحراف‌های نسبی، δ_j ، با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آیند:

$$\hat{\delta}_j = \frac{\hat{\epsilon}_j - C_j}{C_j} = \Delta + \sum_{i=2}^5 \alpha_i \beta_{ji} + \hat{\epsilon}_j \quad (ب-1)$$

که در آن:

α_i برابر است با وابستگی‌های حساسیت؛

Δ برابر است با اریبی

به طور معمول متغیر تصادفی $\hat{\epsilon}_j$ ، با واریانس σ^2 ، در حدود صفر فرض می‌شود:

$$\sigma^2 = R_{run}^2 + \frac{1}{4} R_{method}^2 \quad (ب-2)$$

و این مؤلفه نشان دهنده‌ی، واریانس مربوط به عملکرد داخلی R_{run}^2 و واریانس متوسط چهار نمونه‌بردار با انحراف معیار نسبی واقعی مربوط به نمونه‌بردار داخلی، R_{method} ، می‌باشد که با درجه آزادی ۷ تخمین زده شده است.

با فرض این که تبدیل $\Delta = \alpha_1 + \beta_{j1}$ باشد در این صورت، معادله ب-۱، به عنوان یک معادله بُرداری بیان می‌گردد:

$$\hat{\delta} = \beta \cdot \alpha + \hat{\epsilon} \quad (ب-3)$$

بنابراین، با داشتن تخمین‌های داده شده‌ی $\hat{\delta}$ ، وابستگی‌های α ممکن است با محاسبه معکوس ماتریس، β ، تخمین زده شود:

$$\hat{\alpha} = \beta^{-1} \times \hat{\delta} \quad (ب-4)$$

وقتی که A_{est} تابعی از $\hat{\alpha}$ باشد در این صورت، برای محاسبه واریانس‌ها، ماتریس کوواریانس، $\text{cov}[\hat{\alpha}]$ ، مورد نیاز است:

$$\text{cov}[\hat{\alpha}]_{ij} = \sum_{k,l} \frac{\partial \hat{\alpha}_i}{\partial \delta_k} \text{cov}[\hat{\delta}]_{k,l} \frac{\partial \hat{\alpha}_j}{\partial \delta_l} \quad (\Delta-\text{b})$$

با توجه به این که $\text{cov}[\hat{\delta}]$ با σ^2 تناسب دارد لذا $\text{cov}[\hat{\delta}]$ می‌تواند از طریق معادله ماتریس بیان گردد:

$$\text{cov}[\hat{\delta}] = \sigma^2 \beta^{-1} \cdot \beta^{-1T} \quad (\Delta-\text{c})$$

در نهایت، واریانس $[A_{est}^2]$ یا واریانس $[A_{est}]$ ، به منظور استفاده در معادلات (۱۳) و (۱۴)، با محاسبه واریانس-های توابع $f[\hat{\alpha}]$ به دست می‌آیند:

$$\text{var}[f[\hat{\alpha}]] = \frac{\partial f[\hat{\alpha}]}{\partial \hat{\alpha}} \cdot \text{cov}[\hat{\alpha}] \cdot \frac{\partial f[\hat{\alpha}]}{\partial \hat{\alpha}} \quad (\Delta-\text{d})$$

پیوست ب

کتاب نامہ

- [1] BROWN, R.H., CHARLTON, J., SAUNDERS, K.J. The development of an improved diffusive sampler, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1981, 42, p. 865-9
- [2] BARTLEY, D.L., DOEMENY, L.J., TAYLOR, D.J. Diffusive monitoring of fluctuating concentrations, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1983, 44, p. 241-7
- [3] CASSINELLI, M.E., HULL, R.D., CRABLE, J.V., TEASS, A.W. Protocol for the evaluation of passive monitors. In: BERLIN, A., BROWN, R.H., SAUNDERS, K.J., editors. Diffusive sampling: An alternative approach to workplace air monitoring, p. 190-202. Royal Society of Chemistry, London, 1987
- [4] KENNEDY, E.R., HULL, R.D., Evaluation of the DuPont Pro-Tek® formaldehyde badge and the 3M formaldehyde monitor. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1987, 47, p. 94-105
- [5] VAN DEN HOED, N., HALMANS, M.T.H. Sampling and thermal desorption efficiency of tube-type diffusive samplers: Selection and performance of adsorbents. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1987, 48, p. 364-73
- [6] BARTLEY, D.L., WOEBKENBERG, M.L., POSNER, J.C. Performance of thick-sorbent diffusive samplers. Ann. Occup. Hyg. 1988, 32, p. 333-43
- [7] UNDERHILL, D.W., FEIGLEY, C.E. Boundary layer effect in diffusive monitoring. Anal. Chem. 1991, 63, p. 1011-3
- [8] VAN DEN HOED, N., VAN ASSELEN, O.L.J. A computer model for calculating effective uptake rates of tube-type diffusive air samplers, Ann. Occup. Hyg. 1991, 35, p. 273-85
- [9] GUILD, L.V., MYRMEL, K.H., MYERS, G., DIETRICH, D.F. Bi-level passive monitor validation: A reliable way of assuring sampling accuracy for a larger number of related chemical hazards. Appl. Occup. Environ. Hyg. 1992, 7, p. 310-7
- [10] NORDSTRAND, E., KRISTENSSON, J. A computer program for simulating the performance of thick bed diffusive samplers, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1994, 55, p. 935-41
- [11] NORDSTRAND, E. Computer program for simulating the performance of thick-bed diffusive samplers: Predicted and experimental sample loss due to reversible adsorption. J. Chromatogr. A 1995, 709, p. 283-90
- [12] HENDRICKS, W. Development of a protocol for laboratory testing of diffusive samplers. OSHA, Salt Lake City, UT, 1996. (Technical Centre Report). Available (2007-07-13) at: www.osha.gov/dts/sltc/methods/studies/3movm/3movm.html

- [13] HARPER, M., GUILD, L.V. Experience in the use of the NIOSH diffusive sampler evaluation protocol. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1996, 57, p. 1115-23
- [14] BARTLEY, D.L., IRWIN, K.C. Accuracy in measurements using diffusive samplers. In: *Proceedings of the International Conference on Diffusive Sampling*, Montpellier, France, 2002
- [15] MDHS 27, Protocol for assessing the performance of a diffusive sampler, UK Health and Safety Laboratory, Buxton, 1994
- [16] ASTM D4597, Standard practice for sampling workplace atmospheres to collect gases or vapors with solid sorbent diffusive samplers
- [17] ASTM D6246, Standard practice for evaluating the performance of diffusive samplers
- [18] BUSCH, K.A. SCP statistical protocol. In: TAYLOR, D.G., KUPEL, R.E., BRYANT, J.M., editors. *Documentation of the NIOSH validation tests*, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, 1977. [DHEW (NIOSH) Publication No. 77-185.]
- [19] GUNDERSON, E.C., ANDERSON, C.C. Development and validation of methods for sampling and analysis of workplace toxic substances. Department of Health and Human Services, Cincinnati, OH, 1980 (NIOSH Publication No. 80-133.)
- [20] KENNEDY, E.R., FISCHBACH, T.J., SONG, R., ELLER, P.M., SHULMAN, S.A. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. U.S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Division of Physical Sciences and Engineering, Cincinnati, OH, 1995. 104 p. [DHHS (NIOSH) Publication No. 95-117.]
- [21] BARTLEY, D.L., SHULMAN, S.A., SCHLECHT, P. Measurement uncertainty and NIOSH method accuracy range. In: SCHLECHT, P.C., O'CONNOR, P.F., editors. *NIOSH manual of analytical methods*, 4th edition, 3rd Suppl., Chapter P, p. 208-28. U.S. Dept. of Health and Human Services, Cincinnati, OH, 2003. [DHHS (NIOSH) Publication No. 2003-154]. Available (2007-10-05) at: <http://www.cdc.gov/NIOSH/nmam/pdfs/chapter-p.pdf>
- [22] BALDWIN, P.E.J., MAYNARD, A.D. A survey of wind speeds in indoor workplaces. *Ann. Occup. Hyg.* 1998, 42, p. 303-13
- [23] SMITH, H.F. The problem of comparing the results of two experiments with unequal errors. *J. Counc. Sci. Ind. Res.* 1936, 9, p. 211-2
- [24] SATTERTHWAITE, F.E. An approximate distribution of estimates of variance components. *Biometr. Bull.* 1946, 2, p. 110-4