

■ СЛИЧЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ / REFERENCE MATERIAL COMPARISONS

DOI: 10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-43-50

УДК 006.82:543.08:543.51

РАЗРАБОТКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ МСИ И СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОСТАВА ВОЗДУШНЫХ СРЕД*

© А. М. Богачева, О. Б. Пономарева, Ю. В. Канаева

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», г. Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: anna-bogacheva86@yandex.ru, ORCID iD: 0000-0002-3061-6979

Поступила в редакцию – 20 мая 2018 г., после доработки – 18 августа 2018 г.

Принята к публикации – 10 сентября 2018 г.

Введение. В статье описывается подход к разработке образцов для межлабораторных сличительных испытаний и идентичных им стандартных образцов для метрологического обеспечения результатов измерений содержания вредных веществ в воздушных средах.

Материалы и методы измерений. Сорбенты: твердый сорбент, фильтр, жидкий поглотитель. Метод фотометрии, метод атомной абсорбции, метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Результаты исследования. В статье описан оптимальный алгоритм создания универсальных образцов, которые можно использовать для метрологического обеспечения большого числа методик анализа воздушных сред.

Обсуждение и заключение. Описанный в статье подход применяется при создании образцов для проверки квалификации лабораторий и стандартных образцов, которые могут быть использованы для аттестации методик анализа воздушных сред, градуировки средств измерений, внутреннего и внешнего контроля качества результатов измерений показателей методик анализа воздушных сред.

Ключевые слова: межлабораторные сличительные испытания (МСИ), провайдер МСИ, образцы для МСИ, воздушные среды, атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, промышленные выбросы в атмосферу, лабораторная проба, стандартные образцы

Ссылка при цитировании:

Богачева А. М., Пономарева О. Б., Канаева Ю. В. Разработка образцов для МСИ и стандартных образцов для обеспечения качества результатов измерений показателей состава воздушных сред // Стандартные образцы. 2018. Т. 4. № 3–4. С. 43–50. DOI 10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-43-50.

For citation: Bogacheva A. M., Ponomareva O. B., Kanaeva Yu. V. Development of interlaboratory comparison test samples and reference materials for the quality assurance of air composition measurements. Reference materials. 2018; 14 (3–4) 43–50. DOI 10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-43-50 (In Russ.).

* Материалы данной статьи переведены на английский язык и опубликованы в сборнике «Reference Materials in Measurement and Technology», издательство Springer

DEVELOPMENT OF INTERLABORATORY COMPARISON TEST SAMPLES AND REFERENCE MATERIALS FOR THE QUALITY ASSURANCE OF AIR COMPOSITION MEASUREMENTS

© Anna M. Bogacheva, Olga B. Ponomareva, Yulia V. Kanaeva

Ural Research Institute for Metrology (UNIIM) Ekaterinburg, Russian Federation
E-mail: anna-bogacheva86@yandex.ru, ORCID iD: 0000-0002-3061-6979

Received – 20 May 2018. Revised – 18 August 2018.

Accepted for publication – 10 September 2018.

Introduction. *The article presents an approach to the development of interlaboratory comparison test samples and respective reference materials for use in the metrological assurance of measurements of hazardous substances in the ambient air.*

Materials and methods. *Solid and liquid sorbents, as well as air filters were used in the experiments. Measurement methods comprised photometry, atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.*

Results. *An optimized algorithm for developing multi-purpose test samples that can be used for the metrological assurance of a large number of methods for analysing ambient air is presented.*

Discussion and conclusions. *The described approach has been used to develop test samples for laboratory proficiency testing and respective reference materials, which can be used in the certification of procedures for analysing ambient air quality, calibration of measurement instruments, as well as in the internal and external quality control of results obtained during ambient air quality measurements.*

Keywords: interlaboratory comparison (ILC), ILC provider, ILC samples, air media, atmospheric air, workplace air, industrial emissions to the atmosphere, laboratory test sample, reference materials

Используемые в статье сокращения:

МСИ – межлабораторные сличительные испытания

СО – стандартные образцы

ГЭТ – государственный эталон

ГПЭ – государственный первичный эталон

Abbreviations used in the article:

ILC – interlaboratory comparisons

RMs – reference materials

GET – State measurement standard

GPE – State primary measurement standard

Введение

МСИ с целью проверки квалификаций лабораторий проводят провайдеры МСИ Российской Федерации в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17043–2013, ГОСТ Р ИСО 13528–2010, РМГ 103–2010 [1–3]. МСИ с целью контроля точности результатов измерений содержания вредных веществ в воздушных средах: атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах в атмосферу (рис. 1) – были проведены провайдером МСИ ФГУП «УНИИМ» (далее – провайдер МСИ) впервые в 2015 г. На протяжении четырех лет МСИ воздушных сред собирают большое количество участников (испытательных лабораторий), из чего можно сделать вы-

вод о том, что внешний контроль качества измерений состава воздушных сред является востребованным, а создание образцов для МСИ (образцов для проверки квалификации, образцов для контроля, далее – образцов) является перспективным направлением. Следует отметить, что подобные сличения также популярны в других странах, таких как Канада, Бразилия, Германия, Австрия, Великобритания [4].

Результаты исследования

При анализе воздушных сред применяют методики измерений, основанные на различных методах измерений, таких как газовая хроматография, спектрофотоме-



Рис. 1. Воздушные среды

Fig. 1. Air media

трия, атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивной связанной плазмой и другие методы. Важной особенностью методик анализа воздушных сред является использование проб различного вида, которые доставляются в лабораторию – лабораторных проб.

Лабораторная проба может быть представлена в виде:

а) при газовой хроматографии – отобранный объем воздуха. На рис. 2а схематично представлена такая проба, помещенная в шприц;

б) при спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенным или электротермическим атомизатором, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой или пламенным источником – сорбированные из воздушной среды компоненты, в том числе анализируемые, на твердый сорбент, фильтр АФА, жидкий поглотитель. На рис. 2б схематично представлена такая проба с сорбированными на фильтр АФА компонентами.

В настоящей статье рассматривается ситуация, когда лабораторная проба – это не проба самого анализируемого объекта, как в случае а) (Рис. 2а), а лабораторная проба в случае б) (Рис. 2б). Создание таких имитаторов лабораторной пробы является не простой задачей, так как не всегда понятно, что является объектом анализа. Соответственно, создают образцы для МСИ, имитирующие такие лабораторные пробы. Например, анализируемые в воздушной среде компоненты помещают на твердый сорбент, фильтр или в жидкий поглотитель. Аналогичный подход используют при создании образцов для МСИ в других странах. Например, в Австрии используют поглотительные растворы, а в Германии целлюлозно-нитратные фильтры.

К образцу для МСИ предъявляются определенные требования: образец должен быть однороден и стабилен в течение времени проведения проверки квалификации лабораторий. Кроме этого, помимо однородности и стабильности для провайдера ФГУП «УНИИМ» еще одним важным критерием хорошего образца является его универсальность применительно к различным методикам (методам) анализа воздушных сред для одного и того же компонента.

При участии в МСИ лаборатории используют разные методики определения одного и того же компонента в воздушных средах. Следует отметить, что провайдер МСИ проводит большую работу по анализу методик, используемых в лабораториях. При анализе методик обращают внимание на следующее: метод измерений, способ подготовки проб к анализу, материалы, используемые для поглощения компонентов, диапазон измерений анализируемого компонента в воздушной среде, аспирируемый объем воздуха, количество лабораторной пробы, необходимое для проведения измерений.

Например, рассмотрим несколько методик измерений массовой концентрации железа (общее железо) в воздушных средах [5–7] (табл. 1).

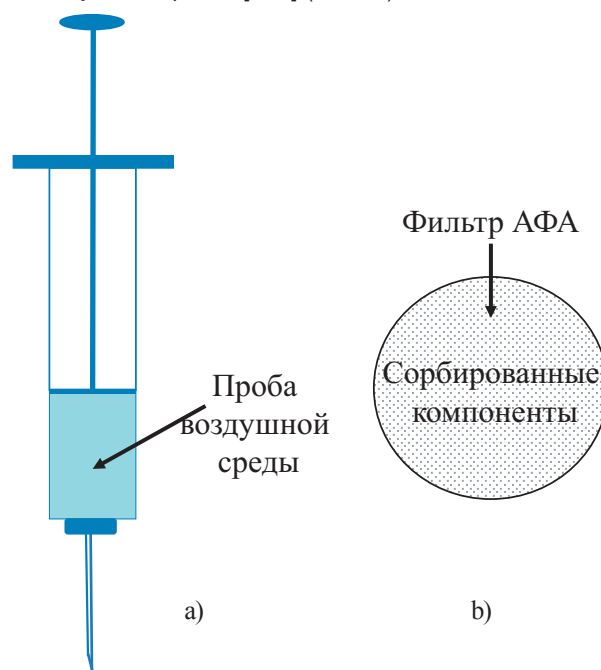


Рис. 2. Примеры лабораторных проб: а) для газовой хроматографии; б) для спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Fig. 2. Laboratory test samples: а) for gas chromatography; б) for spectrophotometry, atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

Таблица 1. Результаты выборочного анализа нескольких методик измерений массовой концентрации железа в воздушных средах

Table 1. Results of a random analysis of several measurement techniques used to monitor the iron mass concentration in the ambient air

№	Методика измерений	Метод измерений	Способ подготовки проб к анализу	Сорбент	Диапазон измерений массовой концентрации железа в воздушной среде, мг/м ³	Аспирируемый объем воздуха, дм ³
1	МВИ 07-04 Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe ⁺³) в промышленных выбросах фотометрическим методом	Метод фотометрии	«мокрое» озоление	Фильтр АФА	От 1,0 до 1500 вкл.	300
2	МУ 4945-88 Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле	п. 3.1. Метод спектрофотометрии	«сухое» озоление	Фильтр АФА	От 1,5 до 15 вкл.	200
		п. 3.4. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии	«мокрое» озоление		От 0,01 до 10 вкл.	От 100 до 300 вкл.
3	ПНД Ф 13.1.66-09 Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в промышленных выбросах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	«мокрое» озоление	Фильтр АФА	От 0,00125 до 25 вкл.	От 200 до 600 вкл.

Из таблицы видно, что у всех этих методик [5–7] разные методы измерений, способы подготовки проб к анализу, диапазоны измерений и аспирируемые объемы воздуха.

С учетом того, что существует множество разнообразных методик, задачей провайдера МСИ является создание таких образцов, чтобы они могли быть использованы для максимального числа методик измерений. При создании образца учитывают, какие материалы используются для поглощения анализируемого компонента (твердые сорбенты, фильтры, жидкие поглотители), способы подготовки проб к анализу (озоление «сухое», «мокрое» и др.), методы измерений (спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия и др.), количество лабораторной пробы, необходимое для проведения измерений.

Для того чтобы образцы могли быть использованы для максимального количества методик измерений, для каждой методики находят диапазон содержания определяемого компонента в лабораторной пробе, исходя из аспирируемого объема воздуха и диапазона измерений массовой концентрации определяемого компонента в воздушной среде, регламентируемых в методике. Далее находят общую область измерений содержания определяемого компонента, присущую любой из используемых методик. Содержание определяемого компонента в образце должно находиться в этой общей области (рис. 3).

В некоторых случаях невозможно определение общей области для всех используемых методик (рис. 4). В этом случае определяют несколько областей, для каждой из которых создают свой отдельный образец для МСИ.

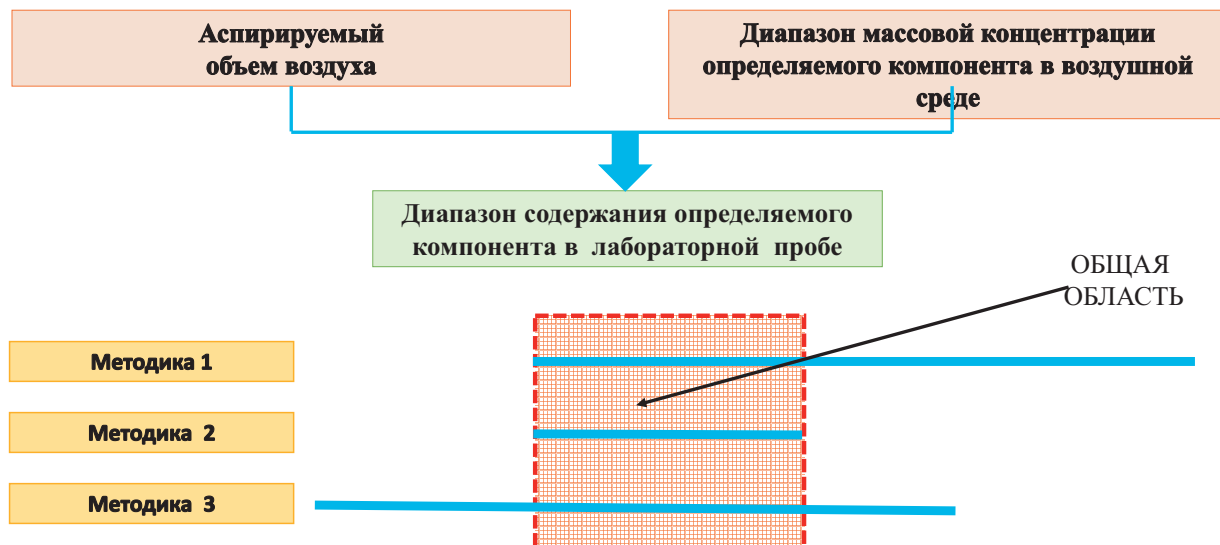


Рис. 3. Схема определения общей области

Fig. 3. Scheme for determining a measurement range common for all the measurement techniques used

Таким образом, после проведенного анализа методик, указанных в табл. 1, определена общая область содержания железа в лабораторной пробе, которая составляет от 0,3 мг до 1 мг. С учетом вышеизложенного может быть создан универсальный образец, предназначенный для всех проанализированных методик с содержанием определяемого компонента из установлен-

ной области. На сегодняшний день провайдером МСИ проведены 4 раунда МСИ по определению содержания железа (общее железо) в воздушных средах, при этом для двух раундов было создано по одному образцу (рис. 3), а по другим двум раундам было создано по два образца с разным содержанием определяемого компонента (рис. 4).

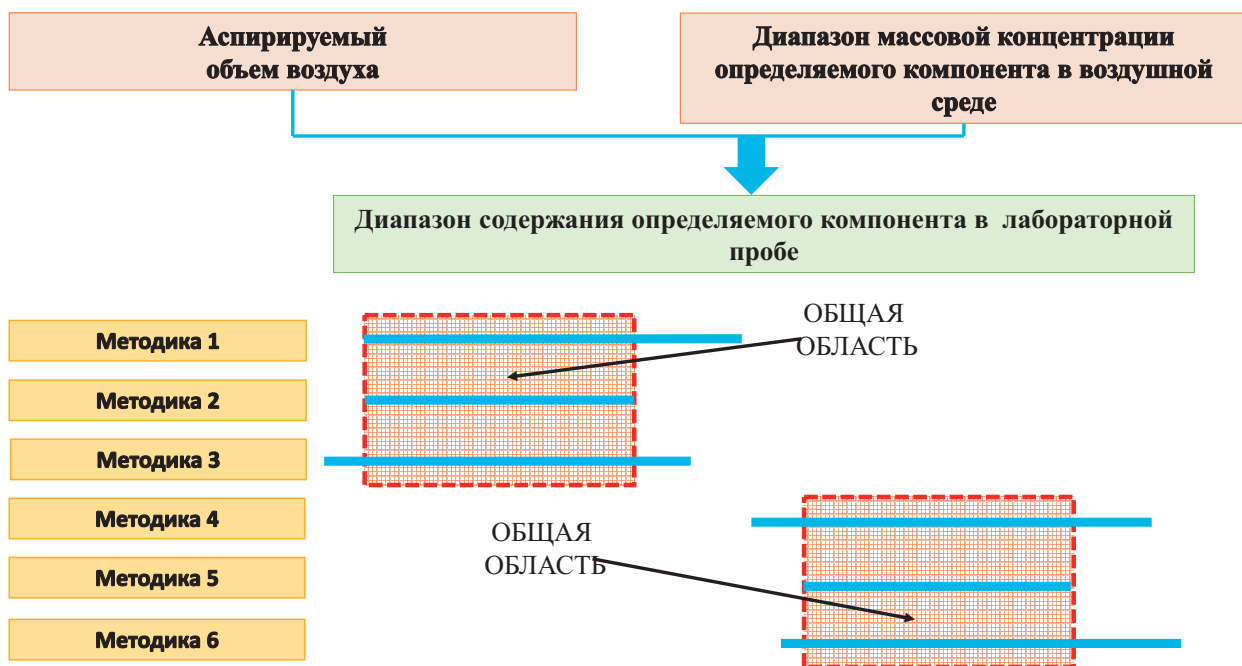


Рис. 4. Схема определения общей области

Fig. 4. Scheme for determining a measurement range common for all the measurement techniques used

На рис. 5 изображен образец, использованный для раунда МСИ 2018 г., по измерению содержания железа в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах в атмосферу для 12 методик измерений, в 38 лабораториях. Его универсальность была подтверждена результатами раунда МСИ, в котором практически все лаборатории получили удовлетворительные результаты (рис. 6).



Рис. 5. Образец для измерений массовой концентрации железа в воздушных средах

Fig. 5. Test sample for measuring iron mass concentration in the ambient air

Аналогичные образцы созданы и создаются провайдером МСИ для внешнего контроля качества измерений содержания таких показателей состава воз-

душных сред, как марганец, пыль, серная кислота, соляная кислота, диоксид азота, аммиак и др. Каждый раз создается образец с содержанием определяемого компонента с учетом методик измерений, используемых лабораториями – участниками конкретных МСИ (рис. 3 и рис. 4).

Приписанные значения таких образцов для МСИ могут быть установлены на основе результатов измерений участников МСИ, в этом случае говорят о сопоставимости результатов измерений участников МСИ (в соответствии с Международным метрологическим словарем, термин 2.46) [8]. В то же время приписанные значения образцов могут быть получены с использованием методов их оценки, обеспечивающих метрологическую прослеживаемость (термин 2.41) [8], к эталонам единиц величин (например, ГЭТ 176-2013 – ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии)¹ [9], что позволяет их использовать для метрологического обеспечения измерений и создания аналогичных СО.

Заключение

Создаваемые с применением описанного в статье подхода СО могут использоваться для аттестации методик анализа воздушных сред, градуировки средств измерений, внутреннего и внешнего контроля качества результатов измерений показателей качества методик анализа воздушных сред [10]. Применение

¹ ГЭТ 176-2013 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии // ФГУП «УНИИМ» [сайт]. https://uniim.ru/gauge_fgup_uniim/

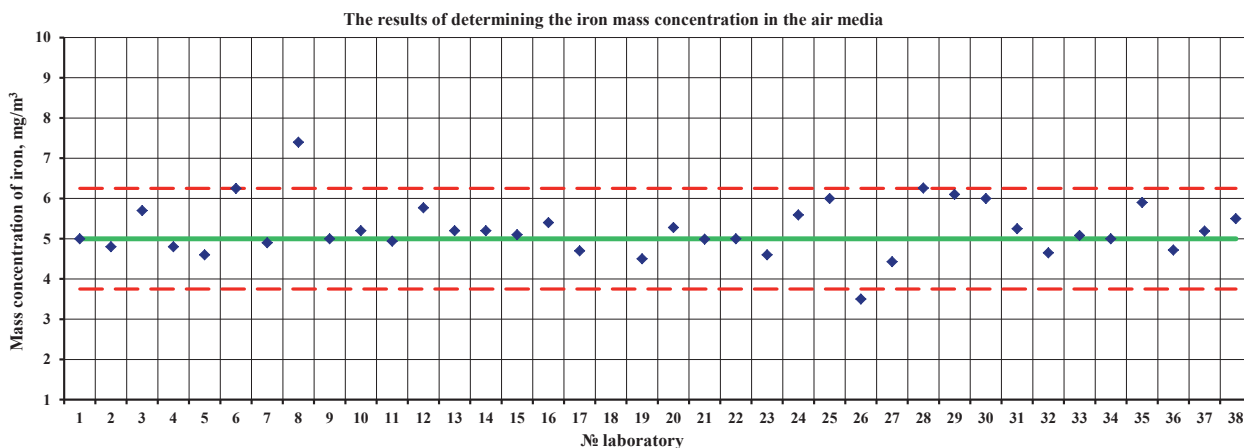


Рис. 6. Результаты определения массовой концентрации железа в воздушных средах

Fig. 6. Results of determining the iron mass concentration in the air

таких образцов дает возможность повышения уровня метрологического обеспечения измерений состава воздушных сред, а также на их основе – достоверности информации об экологическом состоянии окружающей среды.

Благодарности

Авторы искренне благодарят рецензентов и редактора за высокопрофессиональное и благожелательное

отношение, проявленное при подготовке материалов к опубликованию.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ ISO/IEC 17043–2013 Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации. М.: Стандартиформ, 2014. 33 с.
2. ГОСТ Р ИСО 13528–2010 Статистические методы. Применение при экспериментальной проверке компетентности посредством межлабораторных сравнительных испытаний. М.: Стандартиформ, 2012. 54 с.
3. РМГ 103-2010 Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам) посредством межлабораторных сравнительных испытаний. М.: Стандартиформ, 2011. 38 с.
4. База данных EPTIS. URL: <http://www.eptis.org/>
5. МВИ 07–04 Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe+3) в промышленных выбросах фотометрическим методом. Санкт-Петербург: ООО Центр экологических исследований, 2004. 12 с.
6. МУ 4945–88 Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле. М: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора Российской Федерации, 1992. 110 с.
7. ПНД Ф 13.1.66–09 Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в промышленных выбросах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2009. 16 с.
8. ISO/IEC GUIDE 99:2007 Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и соответствующие термины (VIM). 2007. 108 с.
9. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартиформ, 2017. 58 с.
10. Кропанев А. Ю. Методики анализа воздушных сред. Аттестация и организация внутрилабораторного контроля качества результатов анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, № 8. С. 65–70. Doi.10.26896/1028-6861-2018-84-8-65-70

REFERENCES

1. GOST ISO/IEC 17043–2013 Conformity assessment. General requirements for proficiency testing. Moscow, Standartinform, 2014. 33 p. (In Russ.)
2. GOST R ISO 13528–2010 Statistical methods. Using in proficiency testing by interlaboratory comparison tests. Moscow: Standartinform, 2012. 54 p. (In Russ.)
3. RMG 103-2010 Proficiency testing of test (measurement) laboratories, conducting the tests of substances, materials and environmental objects (for composition and physico-chemical properties) by means of interlaboratory comparisons. Moscow, Standartinform, 2011. 38 p. (In Russ.)
4. EPTIS database. URL: <http://www.eptis.org/>
5. MVI 07–04 Procedure for measuring the iron mass concentration (Fe+3) in industrial emissions using the photometric method. Saint Petersburg: OOO Ecological Research Center, 2004. 12 p. (In Russ.)
6. MU 4945–88 Methodical guidelines for the determination of hazardous substances in the welding aerosol. Moscow, Information and Publishing Center of the State Committee for Sanitary and Epidemiological Surveillance of the Russian Federation, 1992. 110 p. (In Russ.)
7. PND F 13.1.66–09 Procedure for measuring the elemental mass concentrations in industrial emissions using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Moscow, Federal Service for Environmental, Technological and Nuclear Supervision, 2009. 16 p. (In Russ.)
8. ISO/IEC GUIDE 99:2007 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). 2007. 108 p.
9. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification. Moscow, Standartinform, 2017. 58 p. (In Russ.)
10. Kropanev A. Y. Methodologies for analysis of air environment. Certification and arrangement of intra laboratory control of the quality of analysis results. Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2018;84(8): 65–70. Doi.10.26896/1028-6861-2018-84-8-65-70

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Богачева Анна Михайловна – канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории метрологии аналитических измерений и межлабораторных сравнительных испытаний ФГУП «УНИИМ».

Российская Федерация, 620000, Екатеринбург, Красноармейская, 4.

e-mail: anna-bogacheva86@yandex.ru

ORCID iD: 0000-0002-3061-6979

Пономарева Ольга Борисовна – ведущий научных сотрудник лаборатории метрологии аналитических измерений и межлабораторных сравнительных испытаний ФГУП «УНИИМ».

Российская Федерация, 620000, Екатеринбург, Красноармейская, 4.

e-mail: ponomareva@uniim.ru

Канаева Юлия Владимировна – и. о. заведующего лабораторией метрологии аналитических измерений и межлабораторных сравнительных испытаний ФГУП «УНИИМ».

Российская Федерация, 620000, Екатеринбург, Красноармейская, 4.

e-mail: metod224@uniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna M. Bogacheva – Ph. D. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory for Metrology of Analytical Measurements and Interlaboratory Comparisons, Ural Research Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russian Federation.

e-mail: anna-bogacheva86@yandex.ru

ORCID iD: 0000-0002-3061-6979

Olga B. Ponomareva – Leading Researcher, Laboratory for Metrology of Analytical Measurements and Interlaboratory Comparisons, Ural Research Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russian Federation.

e-mail: ponomareva@uniim.ru

Yulia V. Kanaeva – Acting Head of the Laboratory for Metrology of Analytical Measurements and Interlaboratory Comparisons, Ural Research Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russian Federation.

e-mail: metod224@uniim.ru