

Oznaczanie tlenków azotu w środowisku pracy – parametry charakteryzujące metodę

Determination of nitrogen oxides content in the work environment – parameters characterising the method

Maria Żmudzińska, Janusz Faber, Katarzyna Perszewska

Instytut Odlewnictwa, Zespół Laboratoriów Badawczych, Laboratorium Ochrony Środowiska, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Foundry Research Institute, Complex Research Laboratories, Environmental Protection Laboratory, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

E-mail: maria.zmudzinska@iod.krakow.pl

Streszczenie

Metody bezpośredniego pomiaru zanieczyszczeń gazowych powietrza, stosowane coraz częściej w badaniach środowiskowych, nie są znormalizowane i nie spełniają wymagań obowiązujących norm europejskich.

W artykule przedstawiono badania dotyczące wyznaczenia parametrów, charakteryzujących metodę stosowaną w pomiarach środowiskowych do oznaczania stężeń tlenków azotu przy zastosowaniu mierników bezpośredniego pomiaru. Określono następujące parametry charakteryzujące metodę: zakres roboczy, granicę oznaczalności, poprawność, powtarzalność, niepewność standardową oraz niepewność rozszerzoną metody.

Określenie parametrów charakteryzujących metodę oznaczania tlenków azotu w powietrzu na stanowiskach pracy pozwoliło na dostosowanie przedmiotowej metody do wymagań norm europejskich.

Słowa kluczowe: tlenki azotu, stanowisko pracy, miernik bezpośredniego pomiaru

Abstract

Methods of direct measurement of air pollution increasingly used in environmental studies are not standardised and do not meet the requirements of the applicable European standards.

The article presents studies on the determination of parameters characterising the method used in the environmental measurements of the concentration of nitrogen oxides using direct measurement meters. The following parameters characteristic of this method were defined: working range, limit of quantification, accuracy, repeatability, the expanded uncertainty of the method.

The determination of parameters characterising the method for the determination of nitrogen oxides content in the air at workplaces enabled the presented method to be adapted to the requirements of European standards.

Key words: nitrogen oxide, work environment, direct measurement meter

Wprowadzenie

Wprowadzanie nowych technologii i materiałów w przemyśle odlewniczym powoduje często wzrost zagrożenia dla ludzi i środowiska czynnikami szkodliwymi. Higieniczny nadzór nad warunkami środowiska pracy i ocena narażenia zawodowego na substancje chemiczne należą do najważniejszych działań na rzecz ochrony zdrowia pracowników [1]. Znajomość stężeń substancji szkodliwych dla zdrowia w powietrzu, znajomość wielkości wchłoniętych dawek pozwala na przewidywanie skutków zdrowotnych narażenia,

Introduction

The introduction of new technologies and materials in the foundry industry often leads to an increased threat for people and the environment caused by harmful agents. Hygienic supervision over the conditions of the work environment and the assessment of occupational exposure to chemical substances are the most important activities to prevent health of employees [1]. The knowledge of concentrations of substances, harmful for health, in the air, and the knowledge of absorbed doses allow predicting health

a także umożliwi zastosowanie środków zaradczych w celu zmniejszenia stopnia ryzyka zawodowego.

Coraz częściej w analizie chemicznych zanieczyszczeń powietrza stosowane są nowoczesne mierniki umożliwiające bezpośredni pomiar stężeń. Zastosowanie tych mierników pozwala na wyeliminowanie klasycznych metod analitycznych, czasochłonnych i kosztownych.

Metoda bezpośredniego pomiaru stężeń zanieczyszczeń powietrza, podobnie jak każda inna metoda pomiaru stężenia czynnika chemicznego, powinna spełniać wymagania normy PN-EN 482:2012E [2] oraz normy PN-EN ISO/EC 17025:2005 [3]. Opracowanie procedury określającej metodykę wykonywania pomiarów oraz obliczania wskaźników narażenia, a także określenie parametrów charakteryzujących metodę, pozwala na spełnienie wymagań wyżej wymienionych norm. Niniejsza praca stanowi przyczynek do badań w tym zakresie.

Badania własne

Badania własne poprzedzone były opracowaniem procedury oznaczania tlenków azotu w środowisku pracy miernikami bezpośredniego pomiaru. Przedmiotową procedurę opracowano w oparciu o poszczególne instrukcje obsługi producenta oraz normy europejskie: PN-EN 482:2012E oraz PN-EN ISO/EC 17025:2005.

Celem procedury było określenie zasad wykonywania pomiarów oraz działań kontrolnych, zapewniających prawidłowość i rzetelność wykonywania badań, osiągnięcie właściwego poziomu jakości oraz monitorowanie nieprawidłowości będących sygnałem do podjęcia działań korygujących.

W normie europejskiej PN-EN 482:2012E podano wymagania dotyczące procedur pomiarowych. Zgodnie z tą normą procedura pomiarowa powinna umożliwiać otrzymanie jednoznacznego wyniku zmierzzonego stężenia czynnika chemicznego w określonym zakresie pomiarowym [2]. Zakres pomiarowy procedury powinien obejmować co najmniej zakres stężeń od 0,1 do 2-krotności wartości dopuszczalnej. Określona niepewność rozszerzona metody powinna być < 30%.

W opracowanej procedurze określono: zakres stosowania, zasadę wykonywania pomiarów, sposób sprawdzania zastosowanej aparatury, metodę wykonywania pomiarów oraz obliczania wskaźników narażenia i interpretacji wyników, warunki środowiskowe wykonywania pomiarów, sterowanie jakością badań.

Zgodnie z opracowaną procedurą do oceny zgodności z NDS: pomiarami należy objąć co najmniej 75% czasu trwania zmiany roboczej i wykonywać je w strefie oddychania pracownika. Liczba i sposób pobierania próbek powietrza powinny być uzależnione od charakteru procesu technologicznego:

effects of threats, as well as applying preventive measures in order to minimise the degree of occupational risk.

More often in a chemical analysis of air pollution modern meters are used, which enable a direct measurement of concentrations. The application of these meters allows the elimination of classic analytical methods, which are time-consuming and costly.

The method for direct measurement of concentrations of air pollution, like any other method for measuring the concentration of a chemical agent should meet the requirements of standards PN-EN 482:2012E [2] and PN-EN ISO/EC 17025:2005 [3]. The development of a procedure which determines the methodology for conducting measurements and calculation of risk indicators, as well as the determination of parameters which characterise the method enabling to meet the requirements of the above-mentioned standards. The present article is a contribution to research in this area.

Research

Our research was preceded by the development of a procedure for determining nitrogen oxides content in the work environment with the use of direct measurement meters. The subject matter procedure was developed on the basis of particular manuals provided by the producer and European standards PN-EN 482:2012E and PN-EN ISO/EC 17025:2005.

The aim of the procedure was to determine the principles underlying measurements and control activities, which secure the accuracy and reliability of conducting research, to achieve an adequate level of quality and to monitor inaccuracies which mark the need to undertake correction activities.

The European standard PN-EN 482:2012E stipulates requirements with regard to the measurement procedure. According to the standard, the measurement procedure should achieve an unequivocal result of a measured concentration of a chemical agent in a determined measurement time [2]. The scope of measurement should include at least the scope of concentrations ranging from 0.1 to a multiple of 2 of the acceptable value. The determined expanded uncertainty of the method should be < 30%.

The following aspects were determined in the developed procedure: working range, the principle underlying the measurements, the manner of checking the applied equipment, the method for conducting measurements and calculating risk indicators and the interpretation of results, environmental conditions for conducting measurements, and management of research quality.

According to the developed procedure for the assessment of compliance with Highest Allowable Concentrations: 75% of a working shift should be

- jednorodny proces technologiczny: zmianę roboczą lub co najmniej 75% czasu jej trwania podzielić na jednogodzinne kolejne odcinki i w każdym wykonać co najmniej 1 pomiar stężenia NO (NO₂),
- niejednorodny proces technologiczny: zmianę roboczą lub co najmniej 75% czasu jej trwania podzielić na 30-minutowe kolejne odcinki i w każdym wykonać co najmniej 1 pomiar stężenia NO (NO₂).

Do oceny zgodności z NDSCCh: pomiary należy wykonać w co najmniej dwóch 15-minutowych okresach czasu, w których na podstawie zebranych informacji oczekuje się występowania szczególnie wysokich stężeń NO (NO₂). Pomiary w ciągu tak wybranych okresów powinny być wykonane niezależnie od pomiarów, wykonywanych w celu oceny zgodności warunków pracy z NDS. W każdym z tak wybranych okresów czasu wykonać po co najmniej 3 pomiary stężenia NO (NO₂) (najlepiej w równych odstępach czasu) [4].

Obliczanie wskaźników narażenia oraz interpretację wyników należy przeprowadzać zgodnie z normą PN-Z-04008-7:2002 i zmianą do niej PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004P [5] oraz według wytycznych [4].

Opracowana procedura stanowiła podstawę do określenia parametrów charakteryzujących metodę oznaczania tlenków azotu w środowisku pracy.

Badania własne przeprowadzone przez Laboratorium Ochrony Środowiska Instytutu Odlewnictwa w Krakowie obejmowały pomiary stężeń gazów wzorcowych tlenków azotu na stanowisku do badań przygotowanym według schematu podanego poniżej (rys. 1).

covered with measurements within a breathing area of a worker. The number and manner of collected air samples should depend on the character of the technological process:

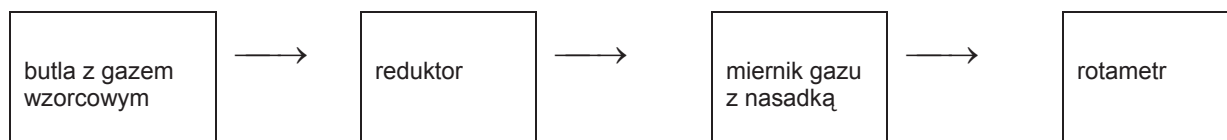
- uniform technological process: a working shift or at least 75% of its time should be divided into 1-hour consecutive sections, and in case of each section at least 1 measurement of NO (NO₂) concentration should be conducted,
- non-uniform technological process: a working shift or at least 75% of its time should be divided into 30-minute consecutive sections and in case of each section at least 1 measurement of NO (NO₂) concentration should be conducted.

For the assessment of compliance with Highest Allowable Concentration: measurements should be conducted during at least two 15-minute periods of time, in which on the basis of collected information especially high concentrations of NO (NO₂) are expected. Measurements during periods selected in this way should be carried out regardless of measurements which are conducted in order to assess compliance of working conditions with Highest Allowable Concentrations. In each of the selected periods of time at least 3 measurements of NO (NO₂) concentration should be conducted (preferably at equal time intervals) [4].

The calculation of concentration indicators and the interpretation of results should be made according to the standard PN-Z-04008-7:2002 and its amendment PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004P [5] and in line with guidelines [4].

The developed procedure constituted a basis for the determination of parameters which characterise the method for the determination of nitrogen oxides content in the air at workplaces.

Our research conducted by the Environmental Protection Laboratory, Foundry Institute in Kraków included measurements of concentrations of calibration gases of oxides at workplaces for research according to the diagram presented below (Fig. 1).



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego do badań

Fig. 1. Diagram of a measurement stand used for the research

Mierniki do bezpośredniego pomiaru stężeń tlenków azotu typ Multigas III (NO oraz NO₂) zakupiono ze środków projektu „Doposażenie infrastruktury badawczej Małopolskiego Centrum Innowacyjnych Technologii i Materiałów” współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Meters for direct measurements of nitrogen oxides concentrations type Multigas III (NO and NO₂) were purchased from the resources of the project “Development of research infrastructure of Małopolskie Centre of Innovative Technologies and Materials” co-financed with the European Union from the resources of the European Regional Development Fund.

Przeprowadzono 3 serie pomiarowe w warunkach powtarzalności, wykonując 20-krotny pomiar stężeń gazów wzorcowych NO i NO₂. Wyniki przeprowadzonych badań zestawiono w tabelach 1 i 2.

Zastosowano gazy wzorcowe o podanych poniżej stężeniach:

- gaz wzorcowy NO: stężenie: 2 ppm, certyfikat nr 2257
- gaz wzorcowy NO₂: stężenie: 0,5 ppm, certyfikat nr 1741.

Wyniki przeprowadzonych pomiarów (tabele 1, 2) stanowiły podstawę do obliczenia dla poszczególnych serii:

- średniej arytmetycznej \bar{x}
- odchylenia standardowego s
- współczynnika zmienności v
- niepewności standardowej typu A (odchylenia standardowego średniej) $u(x)$
- powtarzalności r

oraz

- średniej arytmetycznej ogólnej $\bar{\bar{x}}$
- poprawności jako obciążenia B,

przyjmując rozkład normalny wartości mierzonych oraz stosując podane poniżej wzory [6, 7, 8]

średnia arytmetyczna:
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

odchylenie standardowe:
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

współczynnik zmienności:
$$v = \frac{s}{\bar{x}}$$

niepewność standardowa typu A:
$$u = \frac{s}{\sqrt{n}} = s_{\bar{x}}$$

powtarzalność:
$$r = t_{(0,05;19)} \cdot s_{\bar{x}}$$

średnia arytmetyczna ogólna:
$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^m n_i \cdot \bar{x}}{\sum_{i=1}^m n_i}$$

gdzie:

m – liczba serii

poprawność jako obciążenie:
$$B = \bar{x} - c$$

gdzie:

c – stężenie gazu wzorcowego.

Powyższe pomiary poprzedzono:

- pomiarem temperatury powietrza i wilgotności w pomieszczeniu, w którym umieszczono stanowisko doświadczalne,

3 measurement series were made under repeatable conditions with 20 measurements of calibration gases concentrations NO and NO₂. The results of conducted research are compiled below in Tables 1 and 2.

Applied were calibration gases with concentrations given below:

- calibration gas NO: concentration: 2 ppm, certificate No. 2257
- calibration gas NO₂: concentration: 0.5 ppm, certificate No. 1741.

Results of conducted measurements (Tables 1, 2) constituted a basis for calculations for particular series:

- arithmetic mean \bar{x}
- standard deviations s
- coefficient of variation v
- standard uncertainty type A (Standard deviation of mean) $u(x)$
- repeatability r

and

- general arithmetic mean $\bar{\bar{x}}$
- accuracy as burden B,

assuming normal distribution for measured values and applying the formulae below: [6, 7, 8]

arithmetic mean:
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

standard deviation:
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

coefficient of variation:
$$v = \frac{s}{\bar{x}}$$

standard uncertainty type A:
$$u = \frac{s}{\sqrt{n}} = s_{\bar{x}}$$

repeatability:
$$r = t_{(0,05;19)} \cdot s_{\bar{x}}$$

general arithmetic mean:
$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^m n_i \cdot \bar{x}}{\sum_{i=1}^m n_i}$$

where:

m – number of series

accuracy as burden:
$$B = \bar{x} - c$$

where:

c – concentration of calibration gas.

The above measurements were preceded by:

- measuring air temperature and humidity in the room, in which the experimental stand was placed.

- sprawdzeniem wskazań miernika podczas zerowania.

Powtarzalność jest to stopień zgodności wyników kolejnych pomiarów tej samej wielkości mierzonej, wykonanych w tych samych warunkach pomiarowych [9].

Warunki powtarzalności obejmują:

- taką samą procedurę pomiarową,
- tego samego analityka,
- ten sam przyrząd pomiarowy stosowany w tych samych warunkach,
- to samo miejsce pomiarów,
- powtarzanie w krótkich odstępach czasu.

Poprawność metody badawczej jest to stopień zgodności między wartością średnią otrzymaną z długich serii wyników badań a przyjętą wartością odniesienia. Za miarę poprawności wyników badania przyjmuje się zwykle obciążenie. Obciążenie jest to różnica między wartością oczekiwaną wyników badania a przyjętą wartością odniesienia [6, 7].

Niepewność standardowa jest to niepewność wyniku badania (pomiaru) określonego obiektu wyrażona jako odchylenie standardowe obliczone z serii badań (pomiarów) na tym obiekcie w określonych warunkach (odchylenie standardowe eksperymentalne średniej arytmetycznej) [8].

Określone parametry charakteryzujące metodę oznaczania stężeń tlenków azotu w powietrzu na stanowiskach pracy miernikami bezpośredniego pomiaru typu Multigas III wynoszą:

dla tlenku azotu:

zakres roboczy	0–50,0 ppm
oznaczalność	0,1 ppm
poprawność (określona jako wartość obciążenia)	0,113 ppm
powtarzalność metody	0,048 ppm
niepewność standardowa	0,023 ppm

dla ditlenku azotu:

zakres roboczy	0–20,0 ppm
oznaczalność	0,1 ppm
poprawność (określona jako wartość obciążenia)	0,015 ppm
powtarzalność metody	0,031 ppm
niepewność standardowa	0,015 ppm.

Zakres roboczy (zgodny z zakresem pomiarowym miernika) oraz oznaczalność (jako dolną granicę zakresu pomiarowego) podano na podstawie instrukcji obsługi producenta mierników.

- checking indications of the meter while resetting.

Repeatability is a degree of conformity of results of consecutive measurements of the same value, which are conducted under uniform measurement conditions [9].

Repeatability conditions include:

- equal measurement procedure,
- the same analyst,
- equal measurement device used under uniform conditions,
- equal place of measurements,
- repetitions in short periods of time.

Repeatability of the research method is a degree of conformity between the mean value achieved from a long series of research results and the assumed reference value. Usually, burden is assumed as the value of accuracy of research results. Burden is the difference between the expected value of research results and the assumed reference value [6, 7].

Standard uncertainty is uncertainty of research result (measurement) of a defined object expressed as standard deviation calculated from a series of research (measurements) of this object under specified conditions (experimental standard deviation of arithmetic mean) [8].

Determined parameters characterising the method for determination of nitrogen oxides concentrations in the air at workplaces with the use of meters for direct measurement type Multigas III are as follows:

for nitrogen oxide:

working range	0–50.0 ppm
quantification	0.1 ppm
accuracy (described as the value of burden)	0.113 ppm
repeatability of the method	0.048 ppm
standard uncertainty	0.023 ppm

for nitrogen dioxide:

working range	0–20.0 ppm
quantification	0.1 ppm
accuracy (described as the value of burden)	0.015 ppm
repeatability of the method	0.031 ppm
standard uncertainty	0.015 ppm.

Working range (in accordance with the measurement range of the meter) and quantification (as the lowest limit of the measurement range) is given on the basis of manuals provided by the producer of meters.

Tabela 1. Wyniki pomiarów stężeń gazu wzorcowego tlenku azotu miernikiem bezpośredniego odczytu – stężenia tlenku azotu w ppm
 Table 1. Results of measurements of calibration gas nitrogen oxide with a meter for direct measurement of nitrogen oxide concentration in ppm

Lp./Item	Wartość zmierzona / Measured value, ppm											
	Seria I / Series I			Seria II / Series II				Seria III / Series III				
	Data/ Date											
	10.09.12	11.09.12	12.09.12	08.10.12	09.10.12	10.10.12	05.11.12	06.11.12	07.11.12			
1	1,8	1,9	1,9	1,8	1,9	1,8	1,8	1,8	2,0			
2	1,8	1,9	2,0	1,8	2,0	1,9	1,8	1,8	2,0			
3	2,0	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	2,0	2,0	1,8			
4	1,7	1,9	1,9	1,9	1,9	2,0	1,9	1,9	1,8			
5	1,9	1,7	1,7	2,0	2,0	1,8	1,9	1,9	2,0			
6	1,8	1,7	1,9	1,9	1,8	1,9	1,8	1,8	1,8			
7	1,9	1,9	2,0	1,8	1,9	2,0	1,9	1,9	1,9			
8	2,0	1,8	1,8	1,9	2,0	1,9	2,0	2,0	1,8			
9	2,0	2,0	1,8	1,8	1,9	1,8	1,8	1,8	2,0			
10	1,9	1,9	1,9	1,9	2,0	1,9	1,9	1,9	1,9			
11	1,8	1,8	1,9	1,9	1,8	1,8	2,0	2,0	1,8			
12	1,7	1,9	1,7	1,9	1,9	2,0	1,8	1,8	1,9			
13	1,8	1,8	2,0	1,8	1,9	2,0	1,9	1,9	2,0			
14	2,0	2,0	1,8	2,0	1,8	1,8	2,0	2,0	2,0			
15	1,9	1,7	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8			
16	2,0	1,8	2,0	1,8	1,8	1,9	2,0	2,0	1,8			
17	1,8	2,0	1,8	1,9	2,0	2,0	1,9	1,9	2,0			
18	1,9	1,9	2,0	1,9	2,0	1,9	1,8	1,8	1,8			
19	1,8	2,0	1,9	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9			
20	2,0	1,8	1,8	2,0	1,9	1,9	1,8	2,0	1,9			

Średnia arytmetyczna / Arithmetic mean \bar{x}	1,875	1,860	1,875	1,875	1,905	1,895	1,890	1,895	1,910
Odchylenie standardowe / Standard deviation s	0,1019	0,0995	0,0966	0,0716	0,0759	0,0759	0,0788	0,0825	0,0852
Współczynnik zmienności / Coefficient of variation v	0,0543	0,0535	0,0515	0,0382	0,0398	0,0401	0,0417	0,0435	0,0446
Odchylenie standardowe średniej / Standard deviation of mean s_x	0,0228	0,0222	0,0216	0,016	0,0170	0,0170	0,0176	0,0184	0,0191
Powtarzalność/Repeatability r	0,0477	0,0465	0,0452	0,0335	0,0356	0,0356	0,0368	0,0385	0,0399
Średnia arytmetyczna ogólna / General arithmetic mean \bar{x}	1,887								
Stężenie gazu wzorcowego tlenku azotu / Concentration of calibration gas nitrogen oxide c	2,0								
Poprawność jako obciążenie / Accuracy as burden B	0,113								
Temperatura powietrza / Temperature of air, °C	23	22	23	24	22	23	22	21	22
Wilgotność względna powietrza / Relative air humidity, %	45	47	44	46	45	43	44	42	45
Ciśnienie atmosferyczne / Atmospheric pressure, hPa	1010	1008	1005	1007	1009	1006	1004	1007	1008
Dla temperatury 20°C (293 K) i ciśnienia 1013 hPa: 1 ppm NO = 1,25 mg/m ³ / For temperature 20°C (293 K) and pressure 1013 hPa: 1 ppm NO = 1,25 mg/m ³									

Tabela 2. Wyniki pomiarów stężeń gazu wzorcowego ditlenku azotu miernikiem bezpośredniego odczytu – stężenia ditlenku azotu w ppm
 Table 2. Wyniki pomiarów stężeń gazu wzorcowego ditlenku azotu miernikiem bezpośredniego odczytu – stężenia ditlenku azotu w ppm

Lp./Item	Wartość zmierzona / Measured value, ppm												
	Seria I / Series I			Seria II / Series II						Seria III / Series III			
	Data/Date												
	10.09.12	11.09.12	12.09.12	08.10.12	09.10.12	10.10.12	05.11.12	06.11.12	07.11.12				
1	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5
2	0,5	0,6	0,6	0,5	0,4	0,6	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	0,4	0,6
3	0,6	0,5	0,4	0,6	0,5	0,4	0,6	0,5	0,4	0,6	0,6	0,5	0,5
4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,5
6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
8	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5
9	0,5	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6
10	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
11	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5
12	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4
13	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
14	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4
15	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5
16	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4
17	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5
18	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
19	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
20	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4

Średnia arytmetyczna / Arithmetic mean \bar{x}	0,485	0,490	0,485	0,480	0,475	0,475	0,475	0,495	0,490	0,490
Odchylenie standardowe / Standard deviation s	0,0587	0,0552	0,0671	0,0615	0,0550	0,0639	0,0605	0,0552	0,0552	0,0552
Współczynnik zmienności / Coefficient of variation v	0,1210	0,1127	0,1384	0,1281	0,1158	0,1345	0,1222	0,1127	0,1127	0,1127
Odchylenie standardowe średniej / Standard deviation of mean s_x	0,0131	0,0123	0,0150	0,0138	0,0123	0,0143	0,0135	0,0123	0,0123	0,0123
Powtarzalność/Repeatability r	0,0274	0,0257	0,0314	0,0289	0,0257	0,0299	0,0283	0,0257	0,0257	0,0257
Średnia arytmetyczna ogólna / General arithmetic mean \bar{x}	0,485									
Stężenie gazu wzorcowego ditlenku azotu / Concentration of calibration gas nitrogen dioxide c	0,5									
Poprawność jako obciążenie / Accuracy as burden B	0,015									
Temperatura powietrza / Temperature of air, °C	23	22	23	24	22	23	22	22	21	22
Wilgotność względna powietrza / Relative air humidity, %	45	47	44	46	45	43	44	44	42	45
Ciśnienie atmosferyczne / Atmospheric pressure, hPa	1010	1008	1005	1007	1009	1006	1004	1004	1007	1008
Dla temperatury 20°C (293 K) i ciśnienia 1013 hPa: 1 ppm NO ₂ = 1,91 mg/m ³ / For temperature 20°C (293 K) and pressure 1013 hPa: 1 ppm NO ₂ = 1,91 mg/m ³										

Określenie niepewności złożonej metody

Niepewność metody jest parametrem związanym z wynikiem pomiaru charakteryzującym rozrzut wartości, które można w sposób uzasadniony przypisać wielkości mierzonej [6]. Miarą rozrzutu wartości przypisanych wielkości mierzonej, traktowanych jako zmienna losowa, jest wariancja ich rozkładu lub jej dodatni pierwiastek kwadratowy, nazywany odchyleniem standardowym. Składniki niepewności wielkości mierzonej (zależnie od sposobu uzyskiwania danych o niepewnościach) podzielić można na dwie grupy:

- niepewność typu A,
- niepewność typu B.

Składniki typu A szacowane są metodami statystycznymi na podstawie pomiarów powtarzalnych, natomiast składniki typu B pochodzą z innych źródeł, jak: informacje uzyskane od producentów przyrządów pomiarowych, walidacja metody, wyniki wcześniejszych pomiarów. Metodę typu A obliczania niepewności standardowej stosuje się wtedy, gdy istnieje możliwość przeprowadzenia w identycznych warunkach pomiarowych wielu niezależnych obserwacji jednej z wielkości wejściowych.

Do określenia niepewności złożonej metody oznaczania tlenków azotu w środowisku pracy zastosowano metody statystyczne – szacowanie niepewności typu A oraz szacowanie niepewności typu B. Poniżej w tabelach podano: 1) budżet niepewności pomiarów tlenku azotu w powietrzu na stanowisku pracy miernikiem bezpośredniego odczytu typ Multigas III oraz

Determination of overall uncertainty of the method

Uncertainty of the method is a parameter related to a measurement result characterising the dispersion of values which may be assigned, in a justifiable manner, to the measured value [6]. The measure of dispersion of values which are assigned to the measured value, treated as a random variable, is a variance of their distribution or its positive square root, called standard deviation. The elements of uncertainty of the measured value (depending on the manner of achieving data on uncertainty) can be divided into two groups:

- uncertainty type A,
- uncertainty type B.

Elements type A are estimated with the use of statistical methods on the basis of repeatable measurements, whereas elements type B come from other sources, such as: information collected from producers of measurement devices, validation of the method, results of previous measurements. Method type A for the calculation of standard uncertainty is used when there is a possibility to conduct a number of independent observations of one of the input values under identical measurement conditions.

To determine the overall uncertainty of the method for the determination of nitrogen oxides content in the work environment statistical methods were applied – estimation of uncertainty type A and estimation of uncertainty type B. The Tables below present: 1) the budget of uncertainty for measurements of nitrogen oxides content in the air at a workplace with the use of a meter for direct measurement type Multigas III and

Typ niepewności / Uncertainty type	Składowe niepewności / Uncertainty ingredients	Niepewność/ Uncertainty	Uwagi/Comments
B	Niepewność związana z wzorcowaniem miernika / Uncertainty related with calibrating the meter	$u_1 = 3,5\%$	wg świadectwa wzorcowania miernika / according to the certificate of meter calibration
B	Niepewność stężenia gazu wzorcowego / Uncertainty of the concentration of calibration gas	$u_2 = 3,0\%$	wg świadectwa gazu wzorcowego / according to the certificate of calibration gas
B	Niepewność wzorcowania rotametrów kontrolnego / Uncertainty of control rotameter calibration	$u_3 = 2,3\%$	wg świadectwa wzorcowania rotametrów kontrolnego / according to the certificate of control rotameter
B	Niepewność wskazań miernika / Uncertainty of meter indications	$u_4 = 3,0\%$	wg danych producenta / according to data provided by the producer
A	Niepewność standardowa / Standard uncertainty	$u_5 = 1,2\%$	szacowana statystycznie / statistically estimated
Niepewność złożona metody / Overall uncertainty of the method: $u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2} = 6,1\%$			
Niepewność rozszerzona metody: $U = 12,2\%$, przy poziomie ufności 95% i współczynnikiem rozszerzenia $k = 2$ / Expanded uncertainty of the method: $U = 12.2\%$, at confidence level 95% and expansion coefficient $k = 2$			

2) budżet niepewności pomiarów ditlenku azotu w powietrzu na stanowisku pracy miernikiem bezpośredniego odczytu typ Multigas III

2) the budget of uncertainty of measurements of nitrogen dioxide content in the air at the workplace with the use of a meter for direct measurement type Multigas III

Typ niepewności / Uncertainty type	Składowe niepewności / Uncertainty ingredients	Niepewność / Uncertainty	Uwagi/Comments
B	Niepewność związana z wzorcowaniem miernika / Uncertainty related with calibrating the meter	$u_1 = 3,0\%$	wg świadectwa wzorcowania miernika / according to the certificate of meter calibration
B	Niepewność stężenia gazu wzorcowego / Uncertainty of the concentration of calibration gas	$u_2 = 5,0\%$	wg świadectwa gazu wzorcowego / according to the certificate of calibration gas
B	Niepewność wzorcowania rotametrów kontrolnego / Uncertainty of control rotameter calibration	$u_3 = 2,3\%$	wg świadectwa wzorcowania rotametrów kontrolnego / according to the certificate of control rotameter
B	Niepewność wskazań miernika / Uncertainty of meter indications	$u_4 = 3,0\%$	wg danych producenta / according to data provided by the producer
A	Niepewność standardowa / Standard uncertainty	$u_5 = 3,1\%$	szacowana statystycznie / statistically estimated
Niepewność złożona metody / Overall uncertainty of the method: $u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2} = 7,6\%$			
Niepewność rozszerzona metody: $U = 15,2\%$, przy poziomie ufności 95% i współczynniku rozszerzenia $k = 2$ / Expanded uncertainty of the method: $U = 15.2\%$, at confidence level 95% and expansion coefficient $k = 2$			

Wartości niepewności rozszerzonych metod oznaczania tlenków azotu w środowisku pracy nie przekraczają kryterium akceptacji, które wynosi $\pm 30\%$.

Values of expanded uncertainties of the method for determination of nitrogen oxides at workplaces do not exceed the criterion of acceptance which equals $\pm 30\%$.

Podsumowanie

1. Metody bezpośredniego pomiaru stężeń zanieczyszczeń powietrza, stosowane coraz częściej w badaniach środowiskowych nie są znormalizowane, toteż koniecznością jest dostosowanie ich do wymagań obowiązujących norm europejskich (PN-EN 482:2012E oraz PN-EN ISO/EC 17025:2005).
2. Opracowanie procedury badawczej oznaczania tlenków azotu w powietrzu na stanowisku pracy oraz określenie wartości parametrów charakteryzujących metodę pozwoliło na dostosowanie jej do wymagań przedmiotowych norm.
3. Zastosowanie metod bezpośredniego pomiaru stężeń zanieczyszczeń powietrza pozwala na wyeliminowanie klasycznych metod analitycznych, czasochłonnych i kosztownych.

Summary

1. Methods of direct measurement of air pollution increasingly used in environmental studies are not standardised, thus it is necessary to adapt them to the requirements of applicable European standards (PN-EN 482:2012E and PN-EN ISO/EC 17025:2005).
2. The development of a research procedure for the determination of nitrogen oxides in the air at the workplace enabled the adaptation of the procedure to the requirements of the subject matter standards.
3. The application of methods for direct measurement of pollution concentration in the air allows the elimination of classic analytical methods, which are time-consuming and costly.

Literatura/References

1. Dz.U. 2002.217.1833 – Rozporządzenie MPiPS z dn. 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy ze zmianami: Dz.U. 2005.212.1769, Dz.U. 2007.161.11142, Dz.U. 2009.105.873, Dz.U. 2010.141.950, Dz.U. 2011.274.1621.
2. PN-EN 482:2012E – Powietrze na stanowiskach pracy i wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
3. PN-EN ISO/EC 17025:2005 – Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
4. Gromiec, J.P. (2004). *Pomiary i ocena stężeń czynników chemicznych i pyłów w środowisku pracy. Wytyczne i zalecenia*. Warszawa: Centralny Instytut Ochrony Pracy - Państwowy Instytut Badawczy.
5. PN-Z-04008-7:2002 – Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacja wyników oraz zmiana PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004P.
6. *Niepewność i walidacja metod w badaniach środowiska*. (2001). Materiały szkoleniowe. Łódź: Instytut Medycyny Pracy.
7. Dobecki, M. (red.). (1997). *Zapewnienie jakości analiz chemicznych*. Łódź: Instytut Medycyny Pracy.
8. *Walidacja i niepewność metod badawczych*. (2001). Materiały szkoleniowe. Warszawa: Polskie Centrum Badań i Certyfikacji S.A.
9. Gromiec, J.P., Więcek, E. (red.). (1997). *Analiza chemicznych i pyłowych zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy*. Łódź: Instytut Medycyny Pracy.