

Перевод: А.В. Семянина, В.А. Милицын

Редактор: И.М. Вишняков

Дата перевода 28.11.2017

Качество воздуха — Определение концентрации запаха методом динамической ольфактометрии

Данный Европейский Стандарт утверждён CEN (Европейским комитетом по стандартизации) 6 декабря 2002.

Исправление вступило в силу 25 января 2006.

Члены CEN обязаны соблюдать внутренние правила CEN/CENELEC, в которых предусмотрены условия для придания настоящему Европейскому Стандарту статуса национального стандарта без каких-либо изменений. На сегодняшний день списки и библиографические ссылки, касающиеся таких национальных стандартов, могут быть получены по заявлению в Центр управления или к любому члену CEN.

Данный Европейский Стандарт существует в трёх официальных версиях (английской, французской, немецкой). Версия на любом другом языке, переведённая под ответственностью члена CEN на его собственный язык с уведомлением Центра управления, имеет такой же статус, как официальные версии.

Членами CEN являются национальные органы по стандартизации Австрии, Бельгии, Кипра, Чешской Республики, Дании, Эстонии, Финляндии, Франции, Германии, Греции, Венгрии, Исландии, Ирландии, Италии, Латвии, Литвы, Люксембурга, Мальты, Нидерландов, Норвегии, Польши, Португалии, Словакии, Словении, Испании, Швеции, Швейцарии и Соединённого Королевства.

cen

ЕВРОПЕЙСКИЙ КОМИТЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ

Центр управления: rue de Stassart, 36 B-1050 Brussels

Оглавление

Предисловие	3
Введение	4
1 Сфера применения	4
2 Ссылки на нормативные документы	5
3 Термины, определения и обозначения	5
4 Принцип измерения	19
5 Требования к качеству работы	19
6 Материалы, газы и члены группы испытателей	27
7 Отбор проб	35
8 Предоставление одорантов испытателям	38
9 Запись данных, расчёты и отчётность	40
Приложение А (обязательное) Условия работы и рабочая площадка для отбора проб	46
Приложение В (справочное) Физиологические принципы	47
Приложение С (справочное) Пример расчёта инструментальной точности и нестабильности	51
Приложение D (справочное) Пример расчёта измерений запахов для одной лаборатории	53
Приложение E (справочное) Пример расчётов для отбора испытателей	55
Приложение F (справочное) Пример расчёта концентрации запаха из набора ответов членов группы испытателей	56
Приложение G (справочное) Пример расчёта необходимого числа измерений концентрации запаха для достижения определённой точности	60
Приложение H (справочное) Пример расчёта необходимого числа измерений концентрации запаха для установления различия между двумя средними	62
Приложение I (справочное) Пример расчёта скорости потока запаха (стандартные условия) для влажного выброса	65
Приложение J (справочное) Стратегия отбора проб	66
Библиография	70

Предисловие

Данный документ (EN 13725:2003) подготовлен техническим комитетом CEN/TC 264 «Качество воздуха», секретариат которого поддерживается DIN (Немецкий Институт Стандартов).

Данный Европейский Стандарт должен получить статус национального стандарта либо путём публикации идентичного текста, либо одобрением не позднее октября 2003, и конфликтующие национальные стандарты должны быть отменены не позднее октября 2003.

Приложение А является нормативным. Приложения В, С, D, E, F, G, H, I и J информативные.

Согласно внутренним правилам CEN/CENELEC национальные организации по стандартизации следующих стран обязаны реализовывать настоящий Европейский Стандарт: Австрии, Бельгии, Кипра, Чешской Республики, Дании, Эстонии, Финляндии, Франции, Германии, Греции, Венгрии, Исландии, Ирландии, Италии, Латвии, Литвы, Люксембурга, Мальты, Нидерландов, Норвегии, Польши, Португалии, Словакии, Словении, Испании, Швеции, Швейцарии и Соединённого Королевства.

Введение

Данный Европейский Стандарт и его критерии качества прошли проверку в межлабораторном сличении по ольфактометрии (ICO) в 1996, профинансированном лабораториями участниками.

Аспекты отбора проб включены в структуру настоящего стандарта, хотя необходимы дальнейшие исследования для полного решения этой проблемы. Из-за отсутствия финансовой поддержки не был достигнут прогресс по этому вопросу. Усовершенствование отбора проб может быть предметом дальнейшего пересмотра данного Европейского Стандарта.

1 Сфера применения

В данном Европейский Стандарте описан метод объективного определения концентрации запаха в пробе газа, используя динамическую ольфактометрию с группой испытателей, и скорость эмиссии запахов, выходящих из точечных источников, поверхностных источников с выходящими потоками и поверхностных источников без выходящих потоков. Основное применение состоит в обеспечении общей основы для оценки выбросов запахов в странах членах Европейского Союза.

Данный Европейский Стандарт применим к измерениям концентрации запаха чистых веществ, определённых и неопределённых смесей газообразных одорантов в воздухе или азоте, используя динамическую ольфактометрию с группой испытателей, выполняющих роль сенсора. Единицей измерения является Европейская единица запаха на кубический метр oue/m^3 . Концентрация запаха измеряется через определение фактора разбавления, необходимого для достижения порога обнаружения. Концентрация запаха при пороге обнаружения является по определению $1 \text{oue}/\text{m}^3$. Концентрация запаха тогда выражается через величину кратную порогу обнаружения. Диапазон измерений обычно от $10^1 \text{oue}/\text{m}^3$ до $10^7 \text{oue}/\text{m}^3$ (включая предварительное разбавление).

Область применения данного Европейского Стандарта включает:

- измерение массовой концентрации при пороге обнаружения чистых пахучих веществ в g/m^3 ;
- измерение концентрации запаха смесей одорантов в oue/m^3 ;
- измерение скорости эмиссии пахучих выбросов из точечных источников и поверхностных источников (с и без выходящего потока), включая предварительное разбавление при отборе проб;
- отбор проб одорантов из выбросов с высокой влажностью и температурой (до 200°C);
- определение эффективности очистного оборудования, используемого для снижения выбросов запахов.

Для определения параметров эмиссии запахов, необходимо провести детальные измерения скорости газового потока, которые должны проводиться согласно соответствующих стандартов, включенных в список нормативных документов.

Настоящий Европейский стандарт не применим к:

- измерениям запахов, причиной которых являются частицы твёрдых пахучих веществ или капли пахучих жидкостей, суспендированные в выбросах;
- стратегии измерений в случае переменной интенсивности выбросов;
- измерениям отношений между запаховым раздражителем и откликом испытателей выше порога обнаружения;
- прямым измерениям гедонического тона (или приятности/неприятности) или прямой оценки потенциального раздражения;
- методикам полевых испытаний;
- измерениям порогов распознавания;
- измерениям порогов идентификации.

Хотя конечной целью измерения запахов является снижение неприятностей, обусловленных запахами, взаимосвязь между измеренными порогами запахов согласно данного стандарта и появлением неприятных запахов является очень сложным. Она, в значительной степени зависит от атмосферных процессов, определяющих рассеивание, от качества запаха (гедонический тон) и, наконец, от характеристик рецептора, на который воздействует запах. Эти характеристики не только сильно различаются между индивидами, но также различаются во времени для одного индивида. Отношения между выбросами, рассеиванием, экспозицией и раздражением находятся вне сферы применения настоящего стандарта.

2 Ссылки на нормативные документы

Данный Европейский Стандарт содержит датированные и не датированные ссылки и положения из других публикаций. Эти ссылки на нормативные документы приводятся в соответствующих местах в тексте и их перечень приведён в конце документа. Для датированных ссылок последующие поправки или пересмотры любой из этих публикаций относятся к данному Европейскому Стандарту, только когда включены в него путём поправок или пересмотров. Для не датированных ссылок упоминается последнее издание конкретной публикации (включая её обновления).

ISO 10780, Stationary source emissions – Measurement of velocity and volume flowrate of gas streams in ducts (Выбросы стационарных источников – Измерение скорости и объемного расхода газовых потоков в газоходах).

3 Термины, определения и обозначения

3.1 Термины и определения

Для целей данного Европейского стандарта применяются следующие термины и определения

3.1.1

принятое опорное значение (accepted reference value)

значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения, и получено как согласованное или аттестованное значение, базирующееся на совместных экспериментальных работах под руководством научной или инженерной группы (производное из ISO 5725-1)

3.1.2

точность (accuracy)

степень близости результата измерений к принятому опорному значению

[ISO 5725-1]

ПРИМЕЧАНИЕ Термин «точность», когда он относится к серии результатов измерений (испытаний), включает сочетание случайных составляющих и общей систематической погрешности.

3.1.3

сенсорная адаптация (sensory adaptation)

временное изменение чувствительности органа чувств в результате продолжительного и/или повторяющегося воздействия раздражителя

[ISO 5492]

3.1.4

аносмия (anosmia)

отсутствие обонятельной чувствительности

[ISO 5492]

3.1.5

испытатель (assessor)

лицо, привлекаемое для органолептического анализа

3.1.6

смещение (bias)

разность между математическим ожиданием результатов измерений и принятым опорным значением

[ISO 5725-1]

ПРИМЕЧАНИЕ Смещение часто называют «систематической погрешностью».

3.1.7

аттестованный стандартный образец (certified reference material, CRM)

стандартный образец, для которого одно или несколько значений свойств аттестованы по технически обоснованной процедуре, сопровождаемый или прослеживаемый сертификатом, или другим документом, используемым органом по сертификации

[ISO 5725-4]

3.1.8

предел определения (decision limit)

значение выходного сигнала, выше которого можно утверждать с вероятностью $1 - \alpha$ 95%, что измеренная проба отличается от холостой пробы

ПРИМЕЧАНИЕ Холостая проба имеет 5% вероятность того, что выходной сигнал превысит предел определения (производное из ISO 6879)

3.1.9

отложенная ольфактометрия (delayed olfactometry)

измерение запаха с интервалом во времени между отбором и измерением. Пробу запаха сохраняют в подходящем контейнере.

3.1.10

порог обнаружения (detection threshold) (для стандартного образца)

концентрация одоранта, которая имеет вероятность 0,5 быть обнаруженной в условиях испытания

3.1.11

порог обнаружения (detection threshold) (для экологической пробы)

коэффициент разбавления, при котором образец пробы имеет вероятность 0,5 быть обнаруженным в условиях испытания

3.1.12

рассеянные источники (diffuse sources)

источники определённых размеров (в основном поверхностные источники), которые не имеют определённого потока выброса, например, свалки, отстойники, поля после внесения навоза, не азрированные отвалы компоста

3.1.13

коэффициент разбавления (dilution factor)

это отношение потока или объёма после разбавления к потоку или объёму пахучего газа

3.1.14

серия разбавлений (dilution series)

предоставление последовательности разбавлений одному члену группы, чтобы получить одну Индивидуальную Оценку Порога (см. Рисунок 1)

ПРИМЕЧАНИЕ Одна серия разбавлений может состоять из:

Одной серии предоставлений с концентрациями запаха в возрастающем или случайном порядке, в то время, как при отборе в порядке снижения концентраций существует значительное изменение откликов от стабильно ИСТИНА до ЛОЖЬ (см. также Рисунок 1).

3.1.15

прямая ольфактометрия (direct olfactometry)

измерение концентраций запаха без какого-либо периода ожидания между отбором проб (операцией) и измерениями; эквивалентно динамическому отбору проб или on-line ольфактометрии

3.1.16

динамический ольфактометр (dynamic olfactometer)

динамический ольфактометр обеспечивает поток смеси одорированного и нейтрального газа с известным коэффициентом разбавления на общем выходе

3.1.17

динамическая ольфактометрия (dynamic olfactometry)

ольфактометрия с использованием динамического ольфактометра

3.1.18

динамическое разбавление (dynamic dilution)

разбавление, достигаемое смешением двух известных потоков газа, одорированной пробы и нейтрального газа, соответственно. Степень разбавления рассчитывают из соотношения потоков

3.1.19

Европейская единица Запаха (European Odour unit)

То количество одоранта (или одорантов), которое, будучи испаренным в 1 кубическом метре нейтрального газа при стандартных условиях, вызывает физиологический отклик группы испытателей (порог обнаружения) эквивалентный тому, что вызывается одной Европейской Опорной Массой Запаха (ЕОМЗ), испарённой в одном кубическом метре нейтрального газа при стандартных условиях

3.1.20

Европейская Опорная Масса Запаха, ЕОМЗ (European Reference Odour Mass, EROM)

принятое опорное значение для Европейской единицы запаха, равное определённой массе аттестованного стандартного образца. Один ЕОМЗ эквивалентен 123µg н-бутанола (CAS-Nr. 71-36-3). Испарённый в 1 кубическом метре нейтрального газа он даёт концентрацию 0,040µmol/mol

3.1.21

расширенная неопределённость (expanded uncertainty)

величина, задающая интервал вокруг результата измерения, в пределах которого, как ожидается, находится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине

[ENV 13005]

3.1.22

математическое ожидание (expected value)

мера среднего значения случайной величины (приближается к среднему с увеличением числа измерений)

3.1.23

метод принудительного выбора (forced choice method)

для данного стандарта применимо следующее определение: Ольфактометрический метод при котором испытателей принуждают сделать выбор из двух или более потоков воздуха, один из которых разбавленная проба, даже если не наблюдается разницы

3.1.24

неорганизованные источники (fugitive sources)

неуловимые или трудные для идентификации источники выбросов неопределённых количеств одорантов, например, утечки через краны и фланцы, пассивная вентиляция через щели и т. д.

3.1.25

геометрическое среднее (geometric mean)

антилогарифм арифметического среднего логарифмов ряда значений или

$$\sqrt[n]{y_1 \cdot y_2 \cdot \dots \cdot y_n}$$

ПРИМЕЧАНИЕ Формула содержит корень n-ной степени (не путать с квадратным корнем).

3.1.26

порог группы (group threshold)

порог обнаружения в применении к группе испытателей

3.1.27

порог идентификации (identification threshold)
см. порог распознавания

3.1.28

индивидуальный порог (individual threshold)
порог обнаружения в применении к индивидууму

3.1.29

оценка индивидуального порога, ОИП (individual threshold estimate, ITE)
порог обнаружения в применении к индивидууму, оцененный на основе одной серии разбавлений

3.1.30

нестабильность (instability)
изменение характеристики в установленный период времени, состоящее из систематической части (дрейф) и случайной части (дисперсия)
[ISO 9169]

3.1.31

инструментальный диапазон разбавлений (instrumental dilution range)
диапазон между минимальным и максимальным коэффициентами разбавления

3.1.32

инструментальное время задержки (instrumental lag time)
время, необходимое для выходного сигнала, чтобы возрасти на 10% (по соглашению) от конечного изменения (производное из ISO 6879)

3.1.33

инструментальное время отклика (instrumental response time)
время, необходимое для отклика на резкое изменение значения характеристики качества воздуха. Это сумма инструментального временного лага и времени нарастания (в режиме нарастания) или временного лага и времени падения (в режиме падения) (производное из ISO 6879)

3.1.34

инструментальное время нарастания (время падения) (instrumental rise time (fall time))
время, необходимое для считывания прохождения от (по соглашению) 10% до (по соглашению) 90% конечного изменения показаний выходного сигнала (на основании ISO 6879). Для инструментов, где имеют место переходные колебания при подходе к конечным показаниям выходного сигнала, время нарастания - это время, необходимое инструменту для считывания прохождения от (по соглашению) 10% конечного изменения показаний инструмента, до тех пор, пока колебания не упадут до менее чем (по соглашению) 10% конечного изменения показаний инструмента

3.1.35

максимальный коэффициент разбавления (maximum dilution factor)
максимально устанавливаемый коэффициент разбавления ольфактометра; характеристика инструмента

3.1.36

измерение (measurement)
предоставление всем членам группы такой серии разбавлений, которая необходима для получения достаточных данных для расчёта концентрации запаха для одной пробы (см. Рисунок 1)

3.1.37

диапазон измерений (measuring range)
диапазон измерений включает в себя все концентрации запахов, которые могут быть измерены на конкретном ольфактометре. Он зависит от минимального и максимального коэффициента разбавления, а также от фактора шага

3.1.38

минимальный коэффициент разбавления (minimum dilution factor)
минимально устанавливаемый коэффициент разбавления ольфактометра; характеристика инструмента

3.1.39

нейтральный газ (neutral gas)

воздух или азот, которые обработаны таким образом, что лишены запахов настолько, насколько это технически возможно, и которые по мнению членов группы испытателей не оказывают влияния на исследуемый запах

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ Для предварительного разбавления пробы используют только азот. Для ольфактометра нейтральным газом для разбавления пробы и предоставления стандартного образца, должен быть воздух.

3.1.40

объективный метод (objective method)

любой метод, где влияние личных мнений сведены к минимуму
[ISO 5492]

3.1.41

одорант (odorant)

вещество, которое стимулирует обонятельную систему человека так, что ощущается запах (Hangartner, M, 1989, см. Библиографию)

3.1.42

скорость потока запаха (odour flow rate)

скорость потока запаха - это количество Европейских единиц запаха, которое пересекает заданную площадь, делённое на время. Это произведение концентрации запаха c_{od} , линейной скорости на выходе v , и площади выхода A ; или произведение концентрации запаха c_{od} и соответствующей объёмной скорости потока V . Её единицей является ou_e/h (или ou_e/min или ou_e/s , соответственно)

ПРИМЕЧАНИЕ Скорость потока запаха (эмиссии), выраженная в единицах ou_e/s , это величина эквивалентная скорости потока массовой эмиссии, выраженной в kg/s , которая используется, например, в моделях рассеивания.

3.1.43

одорированный газ (odorous gas)

газ, который содержит одоранты

3.1.44

запах (odour)

органолептическая характеристика, воспринимаемая органом обоняния при вдыхании определённых летучих веществ
[ISO 5492]

3.1.45

эффективность устранения запаха (odour abatement efficiency)

снижение концентрации запаха или скорости потока запаха вследствие принятия специальных мер, выраженное в долях (или процентах) от исходной концентрации или скорости потока запаха до обработки

3.1.46

концентрация запаха (odour concentration)

количество Европейских единиц запаха в кубическом метре газа при стандартных условиях

ПРИМЕЧАНИЕ Концентрация запаха связана с интенсивностью запаха нелинейно. Закон Стивена описывает нелинейное отношение между запаховым раздражителем и воспринимаемой интенсивностью. При использовании концентраций запаха в моделировании рассеивания проблема усложняется влиянием усреднения времени в модели рассеивания, ещё большие сложности возникают при использовании концентрации запаха как прямой меры дозы. Для определения «уровня неприятности», полный метод оценки доз, включая модели рассеивания, будет давать «дозу». Отношение между этой «дозой» и её эффектом (раздражение запахом) должно найти подтверждение в практических ситуациях, чтобы стать полезным инструментом предсказания появления неприятных запахов.

3.1.47

обнаружение запаха (odour detection)

осознание ощущения в результате адекватной стимуляции обонятельной системы

3.1.48

запаховая панель (odour panel)

см. панель

3.1.49

единица запаха (odour unit)

одна единица запаха есть количество одоранта (смеси одорантов) присутствующее в одном кубическом метре одорированного газа (при стандартных условиях) на уровне порога панели

ПРИМЕЧАНИЕ

Смотри также «Европейская единица запаха»

3.1.50

порог запаха (odour threshold)

см. порог панели

3.1.51

газ без запаха (odourless gas)

см. нейтральный газ

3.1.52

ольфактометр (olfactometer)

инструмент, в котором образец одорированного газа разбавляется нейтральным газом в определённом отношении и предоставляется испытателям

3.1.53

ольфактометрия (olfactometry)

измерение отклика испытателей на обонятельный стимул

[ISO] 5492

3.1.54

обонятельный (olfactory)

относящийся к обонянию

[ISO] 5492

3.1.55

обонятельный рецептор (olfactory receptor)

определённая часть обонятельной системы, которая реагирует на одорант (производное из ISO 5492)

3.1.56

обонятельный стимул (olfactory stimulus)

то, что может возбудить обонятельный рецептор (производное из ISO 5492)

3.1.57

on-line ольфактометрия (on-line olfactometry)

см. прямая ольфактометрия

3.1.58

оператор (operator)

лицо, непосредственно вовлечённое в управление ольфактометром и инструктаж испытателей в ольфактометрии

3.1.59

панель (panel)

группа членов панели

3.1.60

член панели (panel member)

испытатель, имеющий право оценивать образцы пахучих газов с использованием динамической ольфактометрии в рамках этого стандарта

3.1.61

скрининг панели (panel screening)

процедура определения пригодности членов панели в соответствии с критериями отбора. См. также отбор панели

3.1.62

отбор панели (panel selection)

процедура для определения, какие из испытателей квалифицируются как члены группы

3.1.63

порог панели (panel threshold)

порог обнаружения применительно к панели

3.1.64

восприятие (perception)

осознание воздействия одного или нескольких сенсорных раздражителей

[ISO 5492]

3.1.65

проверка соответствия (performance testing)

определение соответствия лаборатории на стандартных образцах по заданным критериям качества

3.1.66

точечный источник (point source)

отдельный стационарный источник выбросов отработанных газов через канал с определённым размером и скоростью воздушного потока (например, трубы, вентиляционные отверстия)

3.1.67

порог (обнаружения) популяции (population (detection) threshold)

порог обнаружения для популяции в целом, если не указаны какие-то особые слои населения

3.1.68

прецизионность (precision)

степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях

[ISO 5725-1]

ПРИМЕЧАНИЕ Прецизионность зависит только от случайных погрешностей и не имеет отношения к истинному или установленному значению измеряемой величины. Меру прецизионности обычно выражают в терминах неточности и вычисляют как стандартное отклонение результатов измерений. Меньшая прецизионность соответствует большему стандартному отклонению. «Независимые результаты измерений (или испытаний)» - результаты, полученные способом, на который не оказывает влияния никакой предшествующий результат, полученный при испытаниях того же самого или подобного объекта.

3.1.69

предоставление (presentation)

одним предоставлением является предоставление одного разбавления одному испытателю (см. Рис.1)

3.1.70

серия предоставлений (presentation series)

предоставление одного разбавления всем членам группы испытателей в одном раунде (см. Рис.1)

3.1.71

предоставленный поток газа (presented gas flow)

поток газа, предоставленный испытателю. Это может быть:

- разбавленная проба запаха;
- нейтральный газ (например, чистый воздух)

3.1.72

проверка квалификации (proficiency testing)

определение способности лаборатории проводить испытания посредством межлабораторных сличений

3.1.73

качество (quality)

совокупность свойств и характеристик продукта или услуги, которая отражает его способность удовлетворять заявленные или подразумеваемые потребности

[ISO 6879]

3.1.74

гарантия качества (quality assurance)

все те планируемые и систематические действия, которые необходимы для обеспечения адекватной уверенности, что продукт, процесс или услуга удовлетворяют заданным требованиям к качеству

[ISO 6879]

3.1.75

случайная ошибка (random error)

непредвиденные ошибки, среднее арифметическое которых равно нулю

[ISO 5492]

3.1.76

порог распознавания (recognition threshold)

концентрация одоранта, которая имеет вероятность 0,5 быть распознанной в условиях испытания (определение не применяется в настоящем стандарте)

3.1.77

стандартный образец (reference material)

вещество или смесь веществ, состав которой известен в заданных пределах, и одно или более свойств, которого достаточно хорошо установлены для того, чтобы применяться для калибровки аппаратуры, оценки методов измерений, или для присвоения значений материалам (производное из ISO 6879)

3.1.78

опорное значение (reference value)

см. принятое опорное значение

3.1.79

повторяемость (repeatability)

прецизионность в условиях повторяемости

[ISO 5725-1]

3.1.80

условия повторяемости (repeatability conditions)

условия, при которых независимые результаты измерений (или испытаний) получаются одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени

[ISO 5725-1]

3.1.81

предел повторяемости (сходимости) (repeatability limit)

значение, которое с вероятностью 95% не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух измерений (или испытаний), полученными в условиях повторяемости (сходимости) (производное из ISO 5725-1)

3.1.82

воспроизводимость (reproducibility)

прецизионность в условиях воспроизводимости

[ISO 5725-1]

3.1.83

условия воспроизводимости (reproducibility conditions)

условия, при которых результаты измерений (или испытаний) получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования

[ISO 5725-1]

3.1.84

предел воспроизводимости (reproducibility limit)

значение, которое с доверительной вероятностью 95% не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух измерений (или испытаний), полученными в условиях воспроизводимости (производное из ISO 5725-1)

3.1.85

ответственное лицо (responsible person)

человек, который несёт главную ответственность за всю ольфактометрию в лаборатории

3.1.86

раунд (round)

один раунд - это предоставление одной серии разбавлений всем испытателям

3.1.87

проба (sample)

в контексте данного стандарта это проба одорированного газа. Это количество газа, которое считается представительным для исследуемой массы газа или газового потока, который проверяется на концентрацию запаха

[ISO 6879]

3.1.88

сенсорная усталость (sensory fatigue)

форма сенсорной адаптации, сопровождающаяся снижением чувствительности

[ISO 5492]

3.1.89

сенсорный стандарт (sensory reference)

предоставленный газовый поток, с которым сравнивают разбавленную пробу

3.1.90

однократное измерение (single measurement)

идентично Измерению, смотри также результат испытания

3.1.91

нюхать (to smell)

обнаруживать или пытаться обнаружить одорант

3.1.92

стандартные условия для ольфактометрии (standard conditions for olfactometry)

при комнатной температуре (293 K), нормальном атмосферном давлении (101,3 kPa) и влажности (производное из ISO 10780)

ПРИМЕЧАНИЕ Это относится как к ольфактометрическим измерениям, так и к газовым потокам выбросов. Условия были выбраны по соглашению, чтобы отразить типичные условия восприятия запахов.

3.1.93

статический ольфактометр (static olfactometer)

статический ольфактометр разбавляет смешением два известных объема газа, пробу запаха и нейтральный газ, соответственно. Степень разбавления рассчитывают из объемов

3.1.94

статическое разбавление (static dilution)

разбавление, достигнутое смешением двух известных объемов газа, пробы запаха и нейтрального газа, соответственно. Степень разбавления рассчитывают из объемов

3.1.95

фактор шага (step factor)

фактор, на который каждый коэффициент разбавления в серии разбавлений отличается от соседних разбавлений

3.1.96

субъективный метод (subjective method)

любой метод, в котором личные мнения принимают во внимание

3.1.97

вещество (substance)

разновидность материи определённого химического состава (Hangartner, M, 1989, смотри Библиографию)

3.1.98

результат измерений (test result)

значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений, однократно

[ISO 5725-1]

ПРИМЕЧАНИЕ В настоящем стандарте результат измерений для единичного измерения концентрации запаха это логарифм концентрации запаха: $\log_{10}(C_{\text{od}})$. Это преобразование в логарифмы необходимо для статистических расчётов по конкретным параметрам, как указано в 3.2.

3.1.99

прослеживаемость (traceability)

свойство результата измерений, которое может быть связано через непрерывную цепь сравнений с соответствующими стандартными образцами, как правило с национальными или международными стандартными образцами, с использованием эталонов последовательно возрастающей точности

3.1.100

правильность (trueness)

степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний), к принятому опорному значению

[ISO 5725-1]

ПРИМЕЧАНИЕ Показателем правильности обычно является значение систематической погрешности

3.1.101

истинное значение (true value)

смотри принятое опорное значение

3.1.102

метод да/нет (yes/no method)

ольфактометрический метод, в котором испытателей просят принять решение, обнаружен запах или нет

3.1.103

нулевая проба (zero sample)

вещество или смесь веществ похожая, насколько это возможно, на матрицу реальной пробы воздуха, которую необходимо измерить, но характеризуемая значением характеристики качества воздуха, которое не может быть выявлено с помощью применяемой методики

[ISO 6879]

ПРИМЕЧАНИЕ На практике, значение характеристики качества воздуха принимается за ноль.

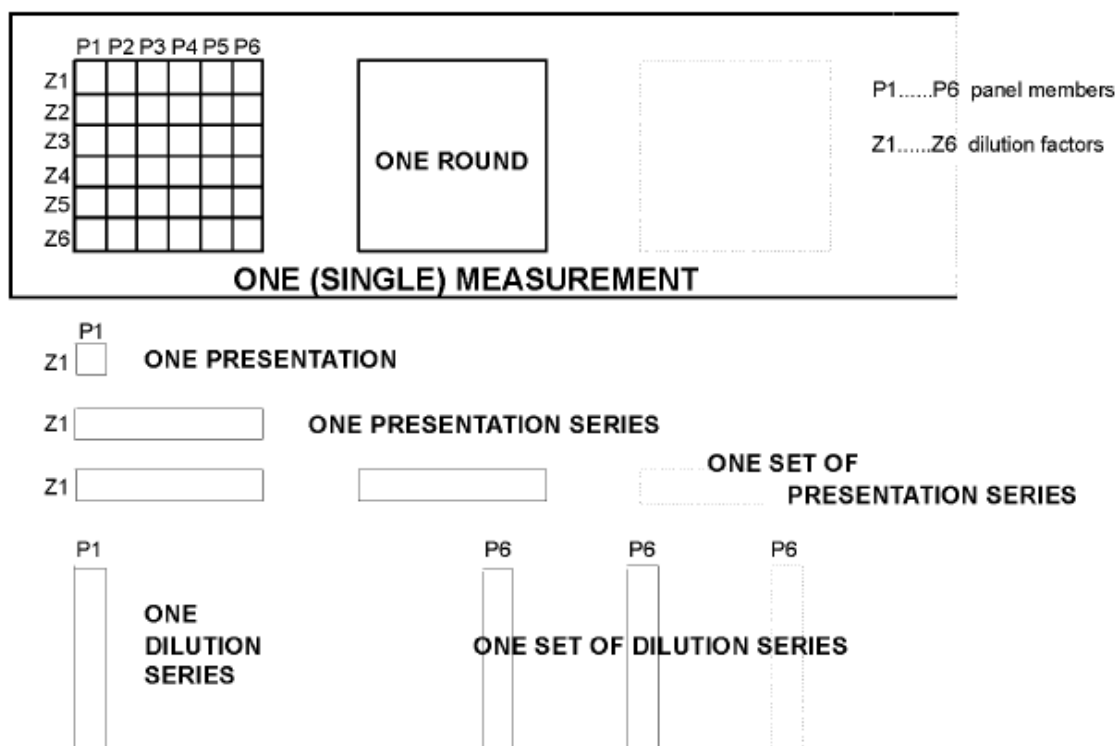


Рисунок 1 – Диаграмма различных терминов, описывающих элементы одного (единичного) измерения для метода да/нет и метода принудительного выбора

Пояснения к рисунку:

- One Round – один раунд
- One (single) measurement – одно (единичное) измерение
- Panel members – члены группы испытателей
- Dilution factors – коэффициенты разбавления
- One presentation – одно предоставление
- One presentation series – серия предоставлений
- One set of presentation series – несколько серий предоставлений
- One dilution series – серия разбавления
- One set of dilution series - несколько серий разбавлений

3.2 Символы и единицы измерения

Символы, используемые в данном документе, приведены в таблице ниже. Те параметры, которые рассчитываются путем логарифмического преобразования полученных результатов испытаний, см. 5.3, отмечены в последнем столбце.

Таблица 1 - Символы и единицы измерения

Символ	Описание	Единица измерения	Требуется логарифмическое преобразование результатов испытаний
A	Площадь	m^2	
A_d	Точность инструментов разбавления		
A_{od}	Точность измерения запаха		
A_w	Статистический коэффициент для расчета точности		
$A_{w,d}$	Статистический коэффициент для расчета точности разбавления		
B	Лабораторная составляющая смещения		
C_{od}	Концентрация запаха	ou_E/m^3	
$C_{od, clean}$	Концентрация запаха в обработанном газе	ou_E/m^3	
$C_{od, crude}$	Концентрация запаха в необработанном газе	ou_E/m^3	
CRM	Сертифицированный эталонный материал		
d_w	Правильность, выраженная как оценка смещения внутри лаборатории		
$d_{w,d}$	Правильность, выраженная как оценка смещения настроек разбавления		
D_{50}	Доза одоранта, которую 50 % популяции может обнаружить как сенсорный стимул		
e	Случайная ошибка результата испытания		
$EROM$	Европейский эталон запаха массовый	мкг н- бутанола	
F_s	Фактор шага		
I_d	Нестабильность разбавления	%	
$ITE_{substance}$	Индивидуальная оценка порога для известного вещества	mg/m^3	
m	Ожидаемое значение		
m_D	Ожидаемое значение расхождения средних значений концентраций запаха	ou_E/m^3	да
n	Количество результатов испытаний		
o_j	Количество наблюдений j (калибровка инструмента)		
ou_E	Европейская единица запаха		
p	Количество участников группы		
p_s	Абсолютное давление в дымоходе	кПа	
q_{od}	Скорость потока запаха	ou_E/c	
$q_{od, clean}$	Скорость потока запаха обработанного газа	ou_E/c	
$q_{od, crude}$	Скорость потока запаха необработанного газа	ou_E/c	
R	Предельное значение для воспроизводимости		
r	Предельное значение для повторяемости		
r_d	Предельное значение для повторяемости разбавления		
S_D	Стандартное отклонение расхождений		да
$S_{I, d}$	Стандартное отклонение для расчета нестабильности		
S_{ITE}	Стандартное отклонение индивидуальных оценок порога		да
S_{zero}	Стандартное отклонение результатов измерения нулевых проб для установления предела определения		да
S_r	Стандартное отклонение для расчета повторяемости		да
S_R	Стандартное отклонение воспроизводимости		да
$S_{r, d}$	Стандартное отклонение для расчета повторяемости разбавления		
t	Статистический коэффициент (Стьюдента t)		

V	Объем	m^3	
$\dot{V}$	Объемная скорость потока	m^3/c	
$\dot{V}_{R, 20}$	Объемная скорость потока при стандартных условиях	m^3/c	
y_i	Значение результата испытания i		да
$y_{i, d}$	Значение результата испытания при разбавлении		
$y_{i, D}$	Значение результата испытания расхождений		да
$\bar{y}$	Среднее значение результатов испытаний		да
$\bar{y}_D$	Расхождение средних значений результатов испытаний		да
$\bar{y}_{ITE}$	Среднее значение индивидуальных оценок порога		да
$\bar{y}_{zero}$	Среднее значение результатов испытаний нулевых проб		да
$\bar{y}_w$	Среднее значение результатов испытаний в одной лаборатории		да
$\bar{y}_{w, d}$	Среднее значение результатов испытаний при разбавлении		
Z	Коэффициент разбавления		
Z_{50}	Коэффициент разбавления при 50 % пороге обнаружения		
Z_{ITE}	Индивидуальная оценка порога, выраженная как коэффициент разбавления		
$\bar{Z}_{ITE}$	Среднее геометрическое значение Z_{ITE} всех членов панели при единичном измерении		
$\bar{Z}_{ITE, pan}$	Среднее геометрическое значение Z_{ITE} всех действующих членов панели при единичном измерении, после предварительного отбора		
Z_{max}	Максимальный коэффициент разбавления прибора		
Z_{min}	Минимальный коэффициент разбавления прибора		
ΔZ	Параметр отбора панели		
δ	Смещение метода испытания		
δ_w	Внутри-лабораторное смещение метода испытания		
$\delta_{w, d}$	Внутри-лабораторное смещение метода испытания при разбавлении		
η_{od}	Эффективность снижения запаха	%	
μ	Принятое опорное значение		да
μ_d	Опорное значение при разбавлении		

3.3 Единица измерения

Европейская единица запаха [о_{UE}] это то количество одоранта(ов), которое, будучи испарённым в 1 м³ нейтрального газа при стандартных условиях, вызывает физиологический отклик группы испытателей (порог обнаружения) эквивалентный тому, что вызывается одной Европейской Опорной Массой Запаха (ЕОМЗ), испаренной в 1 м³ нейтрального газа при стандартных условиях.

Один ЕОМЗ, испарённый в 1 м³ нейтрального газа при стандартных условиях, это масса вещества, которая будет вызывать D50 физиологический отклик (порог обнаружения), оцененный группой испытателей в соответствии с настоящим стандартом, и имеет по определению концентрацию 1 о_{UE}/м³.

Для н-бутанола (CAS-Nr. 71-36-3) один ЕОМЗ это 123 мкг. Если испарить это количество бутанола в 1 м³ нейтрального газа при стандартных условиях это даёт концентрацию 0.040 мкмоль/моль (которая равна объемной доле 40 частей на миллиард).

Есть одно отношение между о_{UE} для опорного одоранта и для любой смеси одорантов, это отношение определяется только на уровне физиологического отклика D₅₀ (порог обнаружения), где:

$$1 \text{ ЕОМЗ} \equiv 123 \text{ мкг н-бутанола} \equiv 1 \text{ о}_{\text{UE}} \text{ для смеси одорантов.}$$

Это отношение является основой прослеживаемости единиц запаха для любого одоранта к стандартному значению. Оно эффективно выражает концентрации запаха в терминах «эквивалентной массы н-бутанола».

Концентрация запаха может быть оценена только к предоставленной концентрации 1 о_{UE}/м³. Как следствие, концентрацию запаха выражают как кратное одной о_{UE} в 1 м³ нейтрального газа. Концентрация запаха в о_{UE}/м³ может использоваться точно так же, как массовая концентрация (кг/м³).

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Единица запаха очень трудна для определения, потому что она связана с физиологическим эффектом раздражителя, который её вызывает. Раздражителем, в данном случае, может быть множество веществ. В этом смысле, единица запаха очень похожа на LD50, которая используется в токсикологических оценках, и обозначает дозу, которая приводит к летальному эффекту 50% четко определенной тестовой популяции. Физиологическая реакция - это суммарная реакция, которая может быть вызвана широким кругом веществ и в широком диапазоне доз. Возможность определённого количества вещества вызывать физиологический эффект может быть выражена как доза, которая может вызвать эффект у 50% популяции. Концепции, лежащие в основе определения и использования этой единицы очень близки концепциям единицы запаха. В исследованиях запаха D50 может быть описана как доза, которую 50% популяции могут обнаружить как сенсорный стимул.

В прошлом исследователи запаха не использовали подготовленных стандартным образом испытателей и имели только относительную физиологическую реакцию на число разбавлений дозы измеряемой пробы. Такая практика подразумевает принципиальную невозможность сравнивать дозировки проб другим путём, кроме как через популяцию. Это может быть обосновано единственно, в том случае, если исследователь убежден, что размер группы достаточно большой, чтобы компенсировать биологическую изменчивость внутри этой популяции. Это допущение, однако, не может быть выполнено на практике при измерениях запаха. Размер группы популяции (от 4 до 8 человек, более или менее выбранных случайно) является слишком ограниченным, чтобы быть репрезентативным, зная изменчивость чувствительности внутри популяции. Такая практика не отвечает тем статистическим требованиям, которые используются при планировании токсикологических экспериментов, так как размер группы популяции, необходимый для репрезентативности, значительно больше, чем обычно используемое число испытателей в группе при ольфактометрии.

Решение состоит в стандартизации группы испытателей, используемых для оценки физиологического эффекта, путём отбора членов группы с известной чувствительностью к принятому стандартному образцу (сейчас, н-бутанол [CAS-Nr. 71-36-3]). Было сделано предположение, что чувствительность к стандарту будет предиктором чувствительности к другим веществам. Доза других веществ и смесей выражается тогда кратно дозе, которая должна вызывать физиологическую реакцию эквивалентную таковой для стандарта.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 При использовании концентраций запаха необходимо помнить, что отношение между интенсивностью запаха и его концентрацией нелинейно, и могут быть разные отношения для разных (смесей) одорантов.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 Отношение между раздражителем и воспринимаемой интенсивностью является логарифмическим, смотри В.2. Для выражения концентрации запаха в единицах, которые отражают интенсивность запаха скорее нежели концентрацию запаха, предложен подход по аналогии с выражением уровня звукового давления в децибелах. Уровень запаха может быть выражен в запахах децибелах dB_{od}, который является десятичным логарифмом (log₁₀) концентрации запаха, помноженным на 10.

4 Принцип измерения

Концентрацию запаха в газовой пробе одорантов определяют, предоставляя группе отобранных и обученных людей эту самую пробу, варьируя концентрацию разбавлением, для того, чтобы определить фактор разбавления при 50% пороге обнаружения ($Z_{50} \equiv Z_{\text{ITЕpan}}$).

При этом факторе разбавления концентрация запаха равна 1 ouE/м³ по определению. Концентрация запаха исследуемой пробы тогда выражается, как кратное (равное фактору разбавления при Z_{50}) одной Европейской единицы запаха на кубический метр [ouE/м³] при стандартных условиях для ольфактометрии.

5 Требования к качеству выполнения измерений

5.1 Общие положения

Наиболее важное требование настоящего Европейского стандарта касается критерия качества соответствия сенсорного метода измерения. Испытательная лаборатория будет отвечать всем критериям качества, установленным в этом документе и может претендовать на соответствие этому стандарту, только если она имеет оценку качества своей деятельности с помощью проверки соответствия.

ПРИМЕЧАНИЕ Проверку соответствия лучше всего выполнять во время проверки компетенции, координируемой внешней организацией.

Требования к качеству выполнения измерений в лаборатории сосредоточены на оценке качества внутри одной лаборатории, используя стандартный образец. Установлением принятого опорного значения для стандартного образца n-бутанола в настоящем стандарте, воспроизводимость результатов между лабораториями неявно предполагается.

Критерии качества лаборатории, которые должны соответствовать этому стандарту определяются на основе таких показателей, как правильность и прецизионность. Эти параметры должны быть оценены с помощью стандартного образца. Лаборатория должна соответствовать критериям качества так, как это указано в 5.3.

Калибровка оборудования для разбавления должна проводиться регулярно при помощи газа-трассёра и физико-химического метода анализа. В дополнение к точности и прецизионности определяют нестабильность. Оборудование разбавления должно соответствовать критериям качества, указанным в 5.4.

Калибровка сенсора в сенсорном измерении, в данном случае группы испытателей, должна проводиться на основе стандартного одоранта. Таким образом достигается прослеживаемость к принятому опорному значению для одоранта. Было сделано допущение, что характеристики качества, определенные на стандартных образцах, могут быть перенесены на другие запахи.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Для подтверждения этого пункта должно быть проведено межлабораторное тестирование, для того чтобы оценить прецизионность. Прецизионность для нестандартизованных одорантов должна быть сходной с набором критериев для стандартного образца. За описанием процедуры межлабораторных сравнений настоящий стандарт отсылает к ISO 5725-2.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Требования к качеству выполнения аналитического метода в целом, и к оборудованию для предоставления проб испытателям являются сутью этого стандарта.

Для того, чтобы сформулировать требования к качеству для этого сенсорного метода измерения, используется подход идентичный другим аналитическим методам, химическим или физическим. Для того, чтобы сформулировать параметры качества и задать критерии надлежащего выполнения этого стандарта, был применён международный стандарт ISO 5725 к сенсорным измерениям и инструментам для разбавления. Для определения нестабильности разбавления производимой ольфактометрами, был применён ISO 9169. Поскольку истинное значение для измерений запаха, как таковое, недоступно, принятое опорное значение для данного стандартного образца одоранта было определено в этом стандарте. Критерием качества результатов испытаний была назначена мера точности (см 3.1).

Два термина используются для описания точности: прецизионность и правильность.

Необходимость рассмотрения прецизионности возникает вследствие того, что испытания, проведённые на предположительно идентичных условиях, обычно не приводят к идентичным результатам. Это объясняется

неустраняемыми случайными ошибками, присущими любой измерительной процедуре. Две меры прецизионности, называемые повторяемостью и воспроизводимостью, были признаны необходимыми, и во многих практических случаях полезными для описания вариабельности метода измерения. Повторяемость – это мера для качества измерений внутри лаборатории, в то время, как воспроизводимость – это мера качества результатов испытаний при сравнении результатов разных лабораторий.

Условия повторяемости, как они определены в ISO 5725, строго говоря, не могут быть достигнуты для ольфактометрии. Измерения проводятся относительно продолжительное время, так что, серия повторных измерений может растянуться более чем на один день. Также, из практических соображений, состав группы испытателей может измениться между сессиями. Поскольку эти вариации существуют в аналитической практике, они были приняты и считаются попадающими в условия повторяемости.

Правильность метода измерения представляет интерес, когда возможно представить истинное значение измеряемой характеристики. Правильность метода измерения может быть исследована сравнением принятого опорного значения с уровнем результатов даваемых методом измерения. Правильность обычно выражают в терминах смещения. Общий термин, точность, используется по отношению к правильности и прецизионности совместно.

5.2 Точность – статическая модель

Общая концепция и статистическая модель точности описана в ISO 5725-1:1994, раздел 5, и ISO 5725-4:1994, 4.1. Статистическая модель применена в настоящем стандарте следующим образом.

Результат измерений y может быть выражен как:

$$y = \mu + \delta + B + e$$

где

- B лабораторная составляющая смещения;
- e случайная ошибка результата измерения;
- δ смещение метода измерения;
- μ принятое опорное значение.

Для измерений запаха со стандартным образцом n -бутанола, где принятое значение определено неявно в методе, смещение метода измерения не представляет интереса. В этом случае лабораторное смещение, δ_w , дается выражением:

$$\delta_w = \delta + B$$

так, что модель может быть записана как

$$y = \mu + \delta_w + e$$

где δ_w это внутрилабораторное смещение.

5.3 Общие требования к качеству сенсорных измерений

5.3.1 Основные положения

Требования к общему качеству сенсорных измерений концентраций запаха в одной лаборатории должны оцениваться в ходе проверок соответствия, чтобы продемонстрировать и обеспечить соответствие на регулярной основе. Процедура и расчёты описаны в 5.3.2.3. Частота проверок должна быть определена, принимая во внимание историю проверок лаборатории, но не должна быть менее чем один раз в год.

Соответствие критериям качества должно быть определено на основе результатов испытания, полученных с аттестованным стандартным образцом, для которого доступно принятое опорное значение.

Для цели настоящего стандарта Европейская Опорная Масса Запаха (EOM3) должна использоваться, как принятое опорное значение при оценивании правильности и прецизионности. Значение EOM3 не должно использоваться для корректировки результатов измерений на основе отношения между действительным порогом

панели и принятым опорным значением.

Для того, чтобы определить, соответствует ли лаборатория настоящему Европейскому Стандарту, рассматриваются только критерии применимые к точности, правильности и прецизионности для стандартных образцов. В дополнение, прецизионность, выраженная как повторяемость для нестандартных одорантов, может быть оценена и должна соответствовать тем же самым критериям, какие заданы для стандартного одоранта.

Однако, для запахов, относящихся к окружающей среде, принятое опорное значение не доступно. Это значит, что для нестандартных одорантов, таких как запахи, относящиеся к окружающей среде, может быть проверена только прецизионность. Правильность не может быть определена в этих случаях.

Если лаборатория соответствует общим критериям качества сенсорных измерений для стандартного образца, настоящий стандарт допускает, что этот уровень качества переносится на другие запахи, относящиеся к окружающей среде (van Harreveld, Heeres 1995, см. Библиографию).

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Для подтверждения этого допущения к окружающим запахам, должны быть проведены межлабораторные сличения по оценке прецизионности и проведено сравнение прецизионности с полученной для стандартного образца.

При проведении межлабораторных сличений прецизионность должна быть оценена в терминах повторяемости и воспроизводимости, а также в терминах правильности (лабораторное сличение). Оба значения для лаборатории должны быть сходными для стандартного образца.

При расчетах статистических параметров должны использоваться десятичные логарифмы измеренных значений концентраций запаха. Для получения в не логарифмических единицах, значение можно обратно преобразовать через антилогарифм. Для оценки инструментальных требований к качеству логарифмическое преобразование не должно использоваться.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Примеры расчётов проверки качества выполнения измерений даны в приложении D.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 Распределение частот порогов обнаружения для одоранта является лог-нормальным. Экспоненциальную природу данных можно понять понимая, что пороги определяют предоставлением группе испытателей запаха последовательности разбавлений, которые различаются порознь на фиксированный фактор. Перемножение факторов разбавления может быть выражено в линейной шкале после логарифмического преобразования.

ПРИМЕЧАНИЕ 4 Полезно наносить полученные результаты измерений для стандартного образца на контрольные карты качества, позволяющие проводить визуальную проверку для оценки контролируемого параметра качества.

5.3.2 Критерии качества выполнения измерений внутри одной лаборатории по стандартному образцу

5.3.2.1 Критерий качества для точности

Точность отражает как правильность (выраженную через смещение), так и прецизионность (случайная ошибка).

Используемая переменная точности обозначается A_{od} .

Для того, чтобы оценить соответствует ли лаборатория критерию точности, сначала рассчитывают 95%-ый доверительный интервал для внутрилабораторного смещения δ_w :

$$d_w - A_w \cdot r \leq \delta_w \leq d_w + A_w \cdot r$$

где

$$A_w = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot n}}$$

где

A_w статистический фактор;

d_w правильность, выражаемая как оценка внутрилабораторного смещения;

n количество результатов измерений;

r предел повторяемости.

Расчёты правильности и прецизионности описаны в 5.3.2.4 и 5.3.2.5.

Тогда может быть рассчитана искомая переменная A_{od} . Критерием для точности концентрации запаха является:

$$A_{od} = |d_w| + (A_w \cdot r) \leq 0,217 \quad (6)$$

ПРИМЕЧАНИЕ Примеры расчётов проверки выполнения измерений даны в приложении D.

5.3.2.2 Критерий качества для прецизионности (повторяемости)

В дополнение к общему критерию точности, прецизионность, выраженная как предел повторяемости, должна соответствовать:

$$r \leq 0,477$$

Этот предел повторяемости может быть выражен как:

$$10^r \leq 3,0$$

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Это требование подразумевает, что коэффициент, который выражает разность между двумя последовательными единичными измерениями, выполненными на одном и том же последовательном образце в одной лаборатории, не должен быть больше, чем коэффициент 3 в 95% случаев.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Примеры расчётов проверки выполнения измерений даны в приложении D.

5.3.2.3 Процедура проверки соответствия

Для того, чтобы оценить, соответствует ли лаборатория критериям точности и прецизионности, выраженной через повторяемость, применяется следующая процедура. Измерения концентрации запаха должны быть выполнены на аттестованном стандартном образце стандартного одоранта в условиях повторяемости, используя один или более уровней концентраций в диапазоне измерений. По крайней мере 10 результатов испытаний, все измеренные за последние двенадцать месяцев, должны использоваться для проверки соответствия.

Расширенная неопределенность стандартного образца должна быть $\pm 5\%$ или менее в терминах концентрации. Оператор не должен быть осведомлён о концентрации проб.

ПРИМЕЧАНИЕ Результаты проверки могут быть получены на стандартном образце при одной концентрации, если качество выполнения разбавления ольфактометром оценено по отдельной процедуре. Однако для того, чтобы получить общую оценку качества, рекомендуется использовать несколько уровней концентраций из диапазона измерений.

5.3.2.4 Расчёт прецизионности (повторяемости)

Сначала из результатов измерений рассчитывают предел повторяемости r .

Стандартное отклонение повторяемости для лаборатории S_r , рассчитывают используя:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_w)^2}{(n-1)}} \quad (7)$$

где

n количество результатов измерений;

$\bar{y}_w$ среднее значение результатов измерений;

y_i результат измерения.

Предел повторяемости *r* рассчитывают тогда, используя: (8)

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot s_r$$

где

t коэффициент t-распределения Стьюдента для (n - 1) степеней свободы и уровня достоверности 95 %, (Lide, см. Библиографию).

После этого проводят сравнение предела повторяемости с критерием качества.

5.3.2.5 Расчёт правильности (смещения)

Внутрилабораторное смещение δ_w оценивают по:

$$d_w = \bar{y}_w - \mu \quad (9)$$

где $\bar{y}_w$ – среднее значение результатов измерений.

5.3.3 Оценка соответствия на нестандартных образцах (одорантах)

5.3.3.1 Основные положения

Точность отражает вместе правильность (выраженную через смещение) и прецизионность (случайную ошибку). Однако, для нестандартных одорантов, для которых недоступно принятое опорное значение, смещение метода измерения (термин δ в статической модели) не может быть оценено.

Прецизионность, выражаемая как повторяемость и как воспроизводимость, однако, может быть оценена и должна быть рассчитана, как указано ниже. Результаты должны соответствовать тем же самым критериям, как и для стандартных образцов.

5.3.3.2 Оценка прецизионности внутри одной лаборатории (повторяемость)

Проверка качества выполнения измерений для оценки соответствия критерию для прецизионности (выраженную как повторяемость) проводится выполнением измерений на идентичных образцах одоранта(ов) в условиях повторяемости. Требуется по крайней мере 10 результатов измерений.

Расчёт предела повторяемости из результатов измерений идентичен указанному в 5.3.2.4.

Предел повторяемости должен соответствовать тому же самому критерию качества, который применяется для стандартного одоранта:

$$r \leq 0.477$$

5.3.3.3 Оценка прецизионности между лабораториями (воспроизводимость)

Для нестандартных одорантов принятое опорное значение недоступно. Следовательно, смещение метода измерения не может быть оценено количественно. Для того, чтобы оценить точность для одорантов или запахов, относящихся к окружающей среде, когда недоступно согласованное опорное значение, должно быть проведено межлабораторное сличение, где соответствующее количество лабораторий анализируют идентичные пробы.

Геометрическое среднее концентраций запаха в ouE/m^3 всех лабораторий участниц тогда считается наилучшей оценкой опорного значения μ .

Используя эту наилучшую оценку, анализ точности может быть сделан тем же самым путём как для стандартного образца. Однако, прецизионность в этом анализе будет выражена в терминах воспроизводимости.

Для проведения оценки правильности (лабораторного смещения) и прецизионности (выраженной как воспроизводимость) выполняют измерения на идентичных пробах в условиях воспроизводимости. Эти пробы могут быть получены для запахов, связанных с окружающей средой разбавлением концентрированных проб, используя калиброванное устройство разбавления. Требуется по крайней мере 10 результатов измерений для каждой лаборатории. Такие результаты должны быть получены в результате проверки компетентности, следуя указаниям ISO 5725-2.

5.4 Требования к качеству для устройств разбавления

5.4.1. Общие положения

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ При работе с трассёрами при инструментальной калибровке следует помнить, что они могут быть токсичными, например, оксид углерода. См. 8.6.

Требования к качеству оборудования для разбавления, используемого в лаборатории для предоставления разбавленных проб запаха испытателям, применяются как к ольфактометрам, так и к оборудованию для предварительного разбавления.

Требования к качеству оборудования установлены для двух параметров: точности и нестабильности. Требования были установлены на основе требуемых характеристик по отношению к оцениванию запаха, и принималось во внимание, что эти требования должны соответствовать другим источникам ошибок в процессе измерения концентрации запаха.

Считается, что концентрации трассёра, получаемые на оборудовании разбавления, имеют нормальное распределение вероятности. Поэтому преобразование в логарифмы результатов измерений не требуется.

Оборудование разбавления должно соответствовать обоим критериям: точности (смотри 5.4.2.1) и критерию нестабильности 5.4.3.

Соответствие оборудования разбавления, используемого в лаборатории, критериям качества должно проверяться и демонстрироваться на регулярной основе. Периодичность калибровки должна основываться на истории эксплуатации оборудования, но должна проводиться по крайней мере один раз в год.

Проверка соответствия должна включать весь диапазон разбавления инструмента, с по крайней мере, двумя точками для каждого порядка коэффициента разбавления Z . Для инструментов с дискретным заданием разбавления, каждый шаг задания должен быть проверен на соответствие.

Для оценки настроек, ольфактометр должен быть откалиброван с использованием подходящего трассёра и монитора, который имеет доказанную точность на порядок величины лучше, чем требуемый уровень точности оборудования разбавления. О стандартных образцах, используемых, как трассёры, см. 6.4.3. Монитор, который используется для калибровки, должен быть откалиброван во всём диапазоне измерений с подходящей периодичностью, зависящей от фактической истории калибровки (см. 5.4), но не реже, чем один раз в год, используя стандартные образцы с расширенной неопределённостью $\pm 3\%$ или менее.

Для расчёта правильности, фактор разбавления, измеренный при предыдущей калибровке, должен использоваться как принятое опорное значение. Процедура проверки соответствия и данные, которые необходимо собрать, описаны в 6.5.5.

ПРИМЕЧАНИЕ Пример расчета, включающий проверку соответствия настройки разбавлений, приведен в приложении С.

5.4.2 Критерии качества работы аппарата разбавления

5.4.2.1 Критерий качества для точности разбавления

Точность разбавления отражает как смещение разбавления, так и случайную ошибку. Искомая переменная для точности разбавления – A_d .

Для оценки соблюдения критерия точности при настройке разбавления, сначала рассчитывается 95% доверительный интервал для оценки смещения настройки разбавления.

$$d_{w,d} - A_{w,d} \cdot r_d \leq \delta_{w,d} \leq d_{w,d} + A_{w,d} \cdot r_d \quad (10)$$

Где

$$A_{w,d} = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot n}} \quad (11)$$

Где

$A_{w,d}$ – статистический коэффициент для расчета точности разбавления

$d_{w,d}$ – правильность, выраженная как оценка смещения настроек разбавления;

$\Delta\delta_{w,d}$ - смещение метода испытания внутри лаборатории при разбавлении;

n - количество результатов испытаний;

r_d – Предельное значение для повторяемости разбавления

Правильность и прецизионность затем рассчитываются так, как это указано в пунктах 5.4.2.2 и 5.4.2.3. Точность настройки разбавления должна отвечать следующему соотношению:

$$A_d = \frac{|d_{w,d}| + (A_{w,d} \cdot r_d)}{\mu_d} \leq 0,20 \quad (12)$$

Где

μ_d - это эталонное значение для настроек разбавления (обычно берется из предыдущей калибровки).

5.4.2.2 Расчет прецизионности (повторяемости)

Предел повторяемости должен быть рассчитан из стандартного отклонения повторяемости для инструментов разбавления $S_{r,d}$, используя:

$$S_{r,d} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,d} - \bar{y}_{w,d})^2}{(n-1)}} \quad (13)$$

Где

n – это количество результатов тестирования;

$y_{i,d}$ – единичный результат тестирования;

$\bar{y}_{w,d}$ – это среднее значение всех результатов тестирования.

Тогда предел повторяемости r_d рассчитывается следующим образом:

$$r_d = t \cdot \sqrt{2} \cdot s_{r,d} \quad (14)$$

Где

t – это коэффициент из t-распределения Стьюдента для $n-1$ степеней свободы и 95% доверительного интервала.

5.4.2.3 Расчет правильности (смещения)

Смещение разбавления $\delta_{w,d}$ оценивается следующим образом:

$$d_{w,d} = \bar{y}_{w,d} - \mu_d \quad (15)$$

Где $\bar{y}_{w,d}$ – это среднее значение результатов тестирования (единичный результат тестирования y – это среднее наблюдаемых значений для одной настройки; одна настройка калибруется неоднократно, см пункт 6.5.5.).

5.4.2.4 Процедура проверки соответствия инструмента разбавления

Для оценки того, насколько разбавление отвечает критерию точности, необходимо провести неоднократное измерение с использованием газа трассера и монитора для получения определенного количества результатов тестирования $y_{i,d}$ (более подробную информацию смотри в пункте 6.5.5.). Проверка соответствия должна проводиться настолько часто, насколько это необходимо. Частота проведения калибровки и оценки должна проводиться на основе данных о работе оборудования в недавнем прошлом, но, по меньшей мере, один раз в год.

5.4.3 Критерий качества для нестабильности для инструмента разбавления

Критерий качества для нестабильности разбавления (I_d) должен отвечать следующему правилу:

$$I_d \leq 5 \%$$

Исходя из целей данного стандарта, нестабильность рассчитывается из измерений разбавления с использованием газа трассера и специального непрерывно работающего прибора контроля (монитора). Начиная с момента, когда испытателю будет дана команда приступить к измерениям, необходимо получить по крайней мере 10 оценок концентрации, которые и являются тестовыми значениями y_i для расчета нестабильности. Данная процедура должна быть повторена 5 раз (имитируя 5 предоставлений). Для каждого предоставления рассчитывается нестабильность (при этом значения, полученные для предоставлений, в конечном итоге усредняются).

Для каждой серии наблюдений n , полученных в одном “предоставлении”, рассчитывается стандартное отклонение нестабильности:

$$s_{I,d} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (o_j - y_{i,d})^2}{(n-1)}} \quad (16)$$

Где

n – это количество наблюдений

O_j – это количество наблюдений j ;

$y_{i,d}$ – это среднее значение наблюдений O_j в “предоставлении” i .

Нестабильность I_d для “предоставления” i затем рассчитывается для 95% доверительного интервала с двумя “хвостами”:

$$I_d = \frac{1,96 \cdot s_{I,d}}{y_{i,d}} \times 100 \% \quad (17)$$

Критерий нестабильности тестируется с помощью усредненного значения (по меньшей мере, 5 значений I_d для пяти “предоставлений”).

Примечание 1: Пример расчета инструментальной нестабильности приведен в приложении С.

Примечание 2: Поскольку восприятие запаха испытателями процесс быстрый, включающий ряд вдохов за временной отрезок в 20с, важно чтобы концентрация была постоянной. Для этого используют параметр нестабильности, так как он учитывает только случайные вариации. Это упрощенный подход к нестабильности, сравнимый с подходом в ISO 9169:1994, 6.2.2. Поскольку время предоставления короткое, предполагается, что систематический компонент нестабильности (дрейф) не применим к этому требованию.

Непрерывно работающий монитор с его системой отбора проб и быстрым откликом получения данных используется для оценки нестабильности. Время нарастания и время задержки должны соответствовать интервалу между наблюдениями (около 5 секунд).

5.5 Требования к качеству оборудования, предназначенного для отбора проб

В том случае если оборудование, предназначенное для отбора проб, может быть использовано для предварительного разбавления потока газа (который должен быть отобран), оборудование должно отвечать тем же требованиям точности и нестабильности, которые применяются в отношении оборудования, предназначенного для разбавления (смотри пункт 5.4).

Метод калибровки должен обеспечивать получение таких результатов, которые отражали бы условия, при которых аппаратура используется.

Калибровка должна проводиться настолько часто, насколько это необходимо. Частота проведения калибровки и оценки должна основываться на данных о работе оборудования ранее (но, не реже одного раза в год).

ПРИМЕЧАНИЕ: Отбор проб запахов описан в разделе 7 “Отбор проб”. Однако исследования с целью завершения работы по доработке соответствующего положения все еще продолжаются. Проблема отбора проб была включена в представленном разделе и в разделе 7, но дополнительные результаты исследований необходимы для завершения представленного подраздела и раздела 7.

6 Материалы, газы и группа испытателей

6.1 Основные свойства материалов

Материалы, используемые для ольфактометрии должны обладать следующими основными свойствами:

- должны не иметь запаха: материалы не должны добавлять одорантов в пробу;
- должны выбираться с целью минимизации физического или химического взаимодействия между компонентами пробы и материалами;
- должны обладать низкой проницаемостью для минимизации потерь пробы из-за диффузии;
- должны иметь гладкую поверхность.

Оборудование для отбора проб

6.2.1 Общие положения

Оборудование для отбора проб должно отвечать ряду требований для обеспечения правильности измерений. Должна быть прописана процедура калибровки оборудования для отбора проб с различного типа источников, описанных в данном стандарте.

6.2.2 Материалы для оборудования отбора проб

Специальные материалы должны использоваться для тех частей оборудования, которые контактируют с пробой одоранта. Следующие материалы являются подходящими:

- PTFE (политетрафторэтилен);
- FEP (сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена);
- полиэтилентерефталат (PET, Nalophan™);
- нержавеющая сталь;
- стекло;
- материалы, приведенные в 6.3.1.

Каждый материал имеет определенные достоинства, определяемые его механическими, химическими и тепловыми свойствами.

Несоответствующие материалы не должны контактировать с пробой, даже если это незначительные детали (уплотнители или стыки). Например, такими материалами являются:

- силиконовая резина;
- натуральная резина.

Пробоотборники и трубки, которые взаимодействуют с пробой одоранта во время отбора, могут быть повторно использованы, только после того, как их тщательно очистят и удалят запах.

6.2.3 Кондиционирование оборудования для отбора проб

Кондиционирование оборудования для отбора проб происходит в соответствии с процедурой, описанной в п.6.3.2 для отбора проб у источника запахов.

6.2.4 Очистка и повторное использование оборудования для отбора проб

Чтобы оборудование для отбора проб не имело запаха, оно должно быть очищено. Остатки чистящих средств должны быть удалены с поверхности. Следует избегать чистящих средств и веществ, имеющих сильный запах. Последним шагом в процессе очистки должны быть сушка и продувка нейтральным газом.

ПРИМЕЧАНИЕ Эффективной процедурой очистки является погружение деталей в ультразвуковую ванну с водой и чистящим средством для посудомоечной машины (щелочь + чистящее средство). Детали находятся в ванне не менее 15 мин при температуре от 70 °C и выше. Затем детали промывают деионизированной водой и сушат, используя нейтральный газ. На последнем этапе детали можно продуть нейтральным газом, в течении времени, достаточного для того, чтобы избавиться от запаха.

6.3 Контейнеры для проб

6.3.1 Материалы для контейнеров для проб (мешков)

Пока следующие материалы² считаются пригодными для изготовления контейнеров для пробы:

- FEP (сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена);
- поливинилфторид (PVF, Tedlar™);
- полиэтилентерефталат (PET, Nalophan NA™).

Материалы должны быть проверены на пригодность оцениванием отсутствия у них запаха, а также на способность удерживать смесь одорантов с минимальными изменениями за сроки хранения, как указано в 7.3.3.

ПРИМЕЧАНИЕ В мешках из PVF фоновые концентрации выше 100 ое/м³ были отмечены в некоторых партиях, из-за выделения растворителя из пленки.

6.3.2 Кондиционирование и тестирование контейнеров для проб

Перед вводом в эксплуатацию, новые материалы для мешка (или новые партии материалов для мешка) должны быть протестированы для определения фоновой концентрации запаха. Перед использованием, мешки должны быть проверены на отсутствие утечек.

ПРИМЕЧАНИЕ Иногда новая партия может отличаться по качеству от предыдущих партий, и должна проверяться, как новый материал.

Тест для определения фоновой концентрации запаха материала для мешка должен проводиться путем заполнения нейтральным газом не менее 3 мешков, сделанных из тестируемого материала, и хранения их в течении 30 часов. Затем выполняется измерение запаха в каждом мешке для определения концентрации. Можно считать, что материал для мешка не имеет запаха, если порог запаха не был достигнут во всех мешках, или, когда самая высокая концентрация запаха, измеренная в этих мешках, во много раз ниже (по крайней мере на величину фактора шага F_s в четвёртой степени), чем у проб, которые будут храниться в этих мешках.

Мешок необходимо кондиционировать, наполняя его пробой, по крайней мере, один раз и выдувая её обратно, или с помощью его продувки пробой определенное количество времени (в зависимости от объема мешка). Если необходимо динамическое предварительное разбавление, то мешок кондиционируют с помощью однократного заполнения разбавленной пробой.

6.3.3 Чистка и повторное использование контейнеров

Мешки для пробы не могут повторно использоваться, пока каждый мешок не проверят в соответствии с процедурой, описанной в 6.3.2. Соединительные элементы, используемые с мешками для проб, могут повторно использоваться после очистки, процедура которой описана в разделе очистка оборудования для отбора проб.

6.4 Газы

6.4.1 Нейтральный газ

Нейтральный газ должен быть безопасен для дыхания и восприниматься как не имеющий запаха, на основании оценки испытателей и оператора, так чтобы он не мешал восприятию запаха при исследовании.

Нейтральный газ должен проверяться перед каждой процедурой измерения, которая начинается с опроса испытателей с просьбой оценить нейтральный газ и дать ответ, чувствуют ли они запах или нет. Если испытатели воспринимают запах (или изменения в восприятии запаха) в нейтральном газе, то должно быть произведено подробное исследование, чтобы отследить и устранить источник запаха.

² Tedlar™ является торговой маркой Dupont de Nemours. Nalophan™ является торговой маркой Kalle Nalo GmbH. Эта информация дана для удобства пользователей Европейского Стандарта и названные материалы не утверждены Европейским комитетом по стандартизации (CEN).

Нейтральный газ может использоваться:

- для разбавления проб одоранта в ольфактометре (воздух);
- для предварительного разбавления сильно пахнущих проб (азот или воздух);
- как газ-разбавитель для стандартных образцов (азот);
- как сенсорный стандарт в предоставлении (воздух).

ПРИМЕЧАНИЕ Рекомендуется, чтобы источник нейтрального газа обеспечивался следующим образом:

- сжатый воздух получают с помощью компрессора (рекомендуется компрессор без масла), затем фильтрация частиц, охлаждение и осушение воздуха для удаления частиц материала и предотвращения конденсации, и далее финальная обработка с помощью фильтра с активированным углем, для удаления остатка запаха, и затем, с помощью фильтра мелких частиц, удаление частиц активированного угля;
- азот из баллона или из устройства испарения жидкого азота;
- окружающий воздух из комнаты с очищенным от запаха воздухом (для обработки воздуха в комнате, смотри 6.6.2);
- синтетический воздух из баллона.

6.4.2 Стандартный образец: одорант (н-бутанол)

Сертифицированный стандартный образец с расширенной неопределенностью $\pm 5\%$ или менее н-бутанола (CAS-Nr. 71-36-3) в азоте должен использоваться как стандартный одорант. Стабильность стандартного образца CRM должна быть известна.

Для приготовления стандартов одорантов, должны использоваться одоранты с самой высокой чистотой из доступных для приобретения. Для н-бутанола это должен быть н-бутанол 99,9%, качества «для спектроскопии».

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Неопределенность стандартных образцов вносит свой вклад в общую неопределенность измерения концентрации запаха.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 н-бутанол был выбран стандартным образцом, исходя из истории использования и пригодности метрологической инфраструктуры, которая обеспечивает прослеживаемость стандартного образца. Предпочтительным является, тем не менее, использование стандартной смеси. Межлабораторные сличения как н-бутанола, так и обычных запахов, а также фундаментальные научные исследования показали, что предел повторяемости для смесей одорантов лучше, чем для индивидуальных компонентов. Разработка стандартных смесей будет приветствоваться.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 Нидерландский институт измерений (NMI) в Делфте выпускает первичные стандартные образцы н-бутанола в азоте, с помощью которых могут быть аттестованы стандартные образцы в качестве CRM.

6.4.3 Стандартные образцы для калибровки оборудования для разбавления

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ: Так как трассеры, например, окись углерода, могут быть токсичными, должны быть разработаны и реализованы требования безопасности для работы с трассерами при калибровке прибора.

Для калибровки оборудования для разбавления и оценки соответствия критериям, установленным в данном стандарте, должен быть применен подходящий аналитический метод. Для выбора трассера должны выполняться два требования:

- для обеспечения стабильности аналитического метода: должны использоваться стандартные образцы с расширенной неопределенностью $\pm 3\%$ или менее, в интервале от 15% до 90% диапазона измерения;
- для использования в качестве газа трассера: должен использоваться стандартный образец с неопределенностью $\pm 3\%$ или менее.

ПРИМЕЧАНИЕ Подходящим трассером оказалась окись углерода с легко доступными стандартными образцами и стабильным аналитическим методом (NDIR). Преимущество окиси углерода в том, что она не требует перенастройки контроллеров, регулирующих поток воздуха. Серьезным недостатком окиси углерода является её токсичность и связанный с этим риск. Альтернативой для инструментов разбавления, которые не используют регуляторы потока, являются пропан (с FID) или SF₆ (с ECD или инфракрасным излучением).

6.5 Устройство разбавления

6.5.1 Конструкция ольфактометра

Основные требования для материалов, которые контактируют с нейтральным или одорированным газами изложены в 6.1. При конструировании ольфактометров должны соблюдаться следующие меры предосторожности:

- длина и диаметр внутренних трубок и время пребывания должно быть минимизировано, чтобы предотвратить загрязнение одоранта;
- отверстия должны быть таких размеров, чтобы предотвратить блокировку загрязняющими частицами;
- следует избегать устройств, которые изменяют характеристики газа, например, термоанемометры;
- следует избегать устройств, которые влияют на пробу одоранта, например, изменения температуры и т.д.

Температура эталонного газа или запаха, подаваемых испытателям ольфактометром, не должна отличаться от комнатной температуры более, чем на 3 °C.

Ольфактометр должен быть сконструирован так, чтобы шум и другие раздражители не искажали для испытателя информацию о расположении или концентрации раздражителей.

6.5.2 Диапазон разбавления ольфактометра

Ольфактометр должен обеспечивать разбавление в диапазоне от менее чем 2^7 до, по крайней мере, 2^{14} с диапазоном не менее 2^{13} между максимальным и минимальным разбавлением. Фактор шага разбавления F_s должен быть установлен в соответствии с требованиями 8.3.

Предварительное разбавление может применяться для приведения концентрации пробы в соответствие с диапазоном измерения прибора (смотри 7.3.2).

6.5.3 Интерфейс между носом и ольфактометром

Воздух или смеси воздуха с одорантом становятся доступными для испытателей для сенсорной оценки с помощью различных типов портов. В данном стандарте описаны только основные принципы проектирования портов:

- конструкция должна позволять испытателю нюхать без затруднений, и, ни в коем случае, не должна мешать испытателю оценивать запах;
- поток воздуха подаваемый из порта должен быть не менее 20 л/мин;

ПРИМЕЧАНИЕ Порт должен быть определенной формы, чтобы скорость потока при его открытии составляла не менее 0,2 м/с. Чтобы не причинять испытателю дискомфорт, скорость воздуха из конуса, как правило поддерживают ниже 0,5 м/с.

- порт должен обеспечивать при открытии равномерное распределение скорости воздуха в различных поперечных сечениях, отличающуюся не более чем на 10% от средней скорости, измеренной на минимальном расстоянии 0,005 м от стенки конуса. Концентрация запаха для конуса данного типа должна быть проверена с помощью трассеров, и необходимо удостовериться в одинаковости распределения при открытии, чтобы различия в разных точках на поперечных сечениях не превышали 10% средней концентрации. При отборе пробы трассёра с поперечного сечения конуса скорость отбора пробы должна быть равна или менее скорости потока в конусе. Отбор следует проводить по сетке;
- когда используются дыхательные маски, поток воздуха должен быть достаточным для обеспечения нормального дыхания.

6.5.4 Предел определения ольфактометрических измерений

Пределом определения для измерения запаха является самая низкая концентрация запаха, отличающаяся от нулевой пробы, которая может быть определена с 95% вероятностью. Она может быть определена наполнением мешка с пробой запаха нейтральным газом на срок не превышающий максимальный срок хранения (7.3.3) и затем анализом с использованием обычной процедуры.

Когда проба запаха берется с помощью оборудования для отбора проб и оборудования для предварительного разбавления, то это оборудование становится частью системы нахождения предела определения. В этом случае предел определения для пробоотбора и системы измерения должен находиться путем взятия проб из нейтрального газа, используя зонд и контейнер для пробы. Контейнер для пробы, заполненный этим газом, потом анализируют для нахождения предела определения системы.

Должно быть проведено не менее шести независимых измерений для нахождения предела определения, который рассчитывается следующим образом:

$$\text{ПРЕДЕЛ ОПРЕДЕЛЕНИЯ} = 10^{\bar{y}_{\text{zero}}} + 10^{t_{0,95} \cdot S_{\text{zero}}} [\text{ouE/m}^3] \quad (18)$$

где

S_{zero} стандартное отклонение результатов тестирования по нулевым пробам;

$t_{0,95}$ коэффициент Стьюдента для $n-1$ степеней свободы;

$\bar{y}_{\text{zero}}$ среднее значение результатов тестирования по нулевым пробам.

Если при измерении не достигнуты индивидуальные пороги, то предел определения может быть принят равным нижнему пределу диапазона измерения:

$$\text{ПРЕДЕЛ ОПРЕДЕЛЕНИЯ} \approx Z_{\min} \cdot F_s^{1,5}$$

6.5.5 Процедура калибровки

Для обеспечения правильных характеристик разбавления, ольфактометр необходимо откалибровать с помощью трассера и монитора, который измеряет с точностью на порядок выше необходимого уровня точности оборудования для разбавления. Монитор, используемый для калибровки, необходимо откалибровать во всем диапазоне, используя стандартные образцы, с соответствующей периодичностью, но не реже чем один раз в год.

При использовании трассеров в системах разбавления, следует помнить, что смесь с трассером может иметь не такие же характеристики калибровки, как газ, для которого калибровали регулятор потока.

Для каждой настройки разбавления необходимо собрать пять результатов тестирования. Между измерениями для каждого результата тестирования проверяют прибор для разбавления, и если необходимо, устанавливают другие настройки. Каждый результат тестирования $y_{i,d}$ должен состоять минимум из десяти наблюдений o_j с частотой пробоотбора не менее одного раза в 10 с. Это важно для определения нестабильности. Время задержки монитора, включая систему отбора проб, не должно быть больше одного периода частоты пробоотбора. Для получения одного результата тестирования необходимо записать не менее 10 наблюдений.

Значение результата тестирования $y_{i,d}$ рассчитывается, как среднее значение наблюдений o_j для настроенного режима измерения. См. 5.4 для расчета точности и нестабильности.

6.5 Условия для работы испытателей

6.6.1 Помещение для измерения запаха

Три типа помещений могут использоваться для измерения концентрации запаха:

- стационарная, постоянная лаборатория, часть исследовательского института;

- передвижные модули, в специально обустроенном грузовике, фургоне или контейнере;
- специально приспособленные помещения в (или) вблизи исследуемых мест, которые предоставлены в распоряжение исследовательской команды на ограниченный срок.

Рабочая зона для испытателей должна быть приятной и без запаха. В помещении для измерения запаха следует избегать любых выделений, имеющих запах от оборудования, мебели и отделочных материалов (например, красок, настенных и напольных покрытий, фурнитуры и т.д.), а также любых утечек измеряемых пахнущих компонентов, которые могут повлиять на измерения.

Помещение необходимо хорошо проветривать. В случае, если испытатели оснащены изолирующими масками, постоянно продуваемыми нейтральным газом, требования к окружающему воздуху имеют второстепенное значение. Изменения температуры в процессе измерения должны быть меньше, чем ± 3 °C. Максимальная температура в помещении должна быть 25 °C.

Воздействие прямого солнечного света на испытателей должно быть исключено.

Помещение должно быть свободно от различных источников шума и света, которые могут оказать негативное влияние на процесс измерения.

ПРИМЕЧАНИЕ Нейтральный газ должен быть проверен группой испытателей перед каждым измерением, путем опроса панели - ощущают они запах или нет. Если группа испытателей чувствует запах или изменение в восприятии запаха нейтрального газа, то должна быть проведена тщательная проверка для обнаружения и устранения источника запаха.

6.6.2 Кондиционирование воздуха в помещении для измерения запаха

Комната для измерения запаха должна проветриваться для обеспечения испытателей свежим воздухом. Для того, чтобы поддерживать комфортную рабочую среду, в помещении для измерения запаха объемная доля CO₂ должна быть менее чем 0,15%.

Комната должна быть проветрена и воздух должен быть отчищен фильтром с активированным углем, перед входом в комнату. В том случае, если испытатели не могут приступить к измерениям по условиям некондиционного нейтрального газа, то должны быть предприняты соответствующие меры для предоставления атмосферы без запаха (т.е. фильтр с активированным углем, фильтрация частиц и т.д.).

6.7 Панель (группа испытателей)

6.7.1 Кодекс поведения для испытателей и членов панели

При наборе группы испытателей должны быть выполнены следующие условия:

- испытатели должны быть не моложе 16 лет и готовы, и способны следовать инструкциям.

Для того, чтобы отвечать требованиям для члена панели, испытатели должны соблюдать следующий кодекс поведения:

- член панели должен быть мотивирован, чтобы добросовестно выполнять свою работу;
- член панели должен быть доступен для целой сессии измерений (серий измерений в день, прерываемых только на короткие перерывы);
- член панели привлекается на срок достаточный для создания и мониторинга истории измерений;
- за 30 мин перед, и во время ольфактометрических измерений, членам панели запрещается курить, есть, пить (за исключением воды) или употреблять жевательную резинку или сладости;
- члены панели должны проявлять осторожность, чтобы не вызвать нарушение собственного восприятия или других людей, находящихся в комнате для измерения запаха, отсутствием личной гигиены или использованием духов, дезодорантов, лосьонов для тела или косметики;
- члены панели, страдающие от простуды или любой другой болезни, влияющей на восприятие запаха (т.е. аллергические приступы, синусит), должны быть исключены от участия в измерениях;

- члены панели должны находиться в комнате для измерения запаха за 15 мин до начала измерений для того чтобы, адаптироваться к окружающему фоновому запаху в комнате для измерений;
- во время измерений члены панели не должны сообщать друг другу результаты их выбора. При использовании метода «принудительного выбора» информирование о правильности выбора после измерений, может повысить мотивацию испытателей в процессе измерений;

Оператор должен гарантировать, что правила поведения известны каждому члену панели. Соблюдение правил поведения оказывает непосредственное воздействие на результаты испытания и, следовательно, имеет большое значение. Оператор должен обеспечивать сохранение мотивации у членов панели в течение измерений, и в случае необходимости должны быть предприняты корректирующие действия.

6.7.2 Отбор испытателей по индивидуальной изменчивости и чувствительности

Для того, чтобы получить надежный сенсор, состоящий из определенного числа членов панели, испытатели с определенными качествами должны быть выбраны из общей популяции в качестве членов панели.

В целях обеспечения повторяемости результатов, обонятельные отклики должны быть постоянными на сколько это возможно изо дня в день, и в течение дня.

Для обеспечения повторяемости результатов обонятельная чувствительность испытателей должна быть в пределах определенного диапазона, который намного меньше, чем вариабельность в популяции. Для достижения этой цели в качестве членов панели выбирают испытателей с конкретной чувствительностью к стандартному образцу н-бутанола.

Для подготовки новых испытателей, осведомленных с ольфактометрическими процедурами, их необходимо обучить, выполнив не менее одного измерения. Эти результаты не учитываются.

Затем, необходимо собрать не менее 10 индивидуальных оценок порога (ITE) со стандартным газом с целью отбора испытателей. В качестве стандарта необходимо использовать н-бутанол в азоте. Необходимо собрать данные для каждого испытателя за 3 сессии в разные дни, с перерывом между сессиями не менее одного дня.

Чтобы стать членом панели, данные, собранные для такого испытателя, должны соответствовать следующим критериям:

- антилогарифм стандартного отклонения, S_{ITE} , рассчитанный из десятичных логарифмов ($\log_{10}$) индивидуальных оценок порога, выраженный в единицах массовой концентрации стандартного газа, должен быть менее чем 2,3;
- среднее геометрическое индивидуальных оценок порога $ITE_{substance}$ выраженное в единицах массовой концентрации стандартного газа, должно попасть в интервал от 0,5 до 2 раз от принятого опорного значения для этого стандартного образца (для н-бутанола от 62 $\mu\text{g/l}$ до 246 $\mu\text{g/l} \equiv 0,020 \text{ pmol/mol}$ до 0,080 pmol/mol).

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Пример расчета приведен в приложении E.

Историю измерений для каждого члена панели необходимо записывать и рассчитывать индивидуальную оценку порога для стандартного одоранта, по крайней мере после каждых двенадцати измерений, в которых член панели принимал участие. Каждый раз, когда такая индивидуальная оценка порога для стандартного одоранта получена, историю измерений члена панели необходимо дополнить и оценить. Оценка должна быть произведена путем расчета параметров отбора, как показано выше, из, по крайней мере, 10 и не более 20 последних индивидуальных оценок порога, и сравнения результатов с критериями отбора. Если член панели не соответствует требованиям, он /она исключается из всех дальнейших измерений до повторного установления пригодности.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Пример расчетов подбора панели приведен в приложении E.

6.7.3 Размер панели

Минимальный размер панели для каждого измерения должен быть не менее четырех после ретроспективной проверки (смотри 9.2.3).

ПРИМЕЧАНИЕ Для улучшения предела воспроизводимости и точности рекомендуется использовать большее количество испытателей.

7 Отбор проб

7.1 Общие положения

При отборе проб следует соблюдать осторожность, чтобы здоровье и безопасность технических специалистов не были подвержены риску во время отбора. Для достижения этой цели, место отбора проб должно отвечать критериям, обозначенным в приложении А.

7.2 Выбор методики отбора проб

Выбор используемой методики отбора проб зависит от типа ольфактометрии, который планируется применить.

В данном контексте могут использоваться следующие две методики отбора проб:

- динамический отбор проб;
- отбор проб для отложенной ольфактометрии.

Выбор той или иной методики будет зависеть от исследуемого источника. Вне зависимости от сопутствующих обстоятельств, должна использоваться совершенно определенная методология отбора проб, предполагающая соответствующие условия хранения пробы (а именно отобранной репрезентативной пробы общего (суммарного) потока анализируемого газа) и ее перемещения к ольфактометру или контейнеру.

ПРИМЕЧАНИЕ: Отбор проб является важным шагом в процессе измерения концентрации запаха в газовых выбросах; он непосредственно влияет на качество и надежность результатов.

7.2.1 Отбор проб для прямой ольфактометрии

Динамический отбор проб предполагает прямую подачу пробы через систему труб к ольфактометру, без ее предварительного хранения в каком-либо контейнере. Данная методика должна применяться только к выбросам с постоянным уровнем концентрации на протяжении процесса отбора проб. Данная методика отбора проб применяется в случаях загрязнения атмосферы из организованных источников, таких как выбросы дымоходных труб, выпуск газов из резервуаров-хранилищ, биофильтры или станции очистки сточных вод.

ПРИМЕЧАНИЕ: Преимущество непосредственной ольфактометрии заключается в том, что минимальный промежуток времени между отбором пробы и измерением существенно сокращает риск изменения состава газообразной пробы из-за химических реакций или адсорбции. Недостатком прямой ольфактометрии является необходимость наличия вентилируемых помещений для проведения измерений (для того, чтобы изолировать членов испытательной группы от внешней среды, а именно, от посторонних запахов). Использование подобного оборудования сопряжено с определенными трудностями (зачастую приходится использовать очень длинные пробоотборные линии, что может привести к модификации пробы из-за конденсации, адсорбции, попадания воздуха и т. д.). В случае применения отложенной ольфактометрии точность измерения увеличивается, так как Испытатели работают в наилучших возможных условиях.

7.2.2 Отбор проб для отложенной ольфактометрии

Отбор проб для отложенной ольфактометрии происходит следующим образом – проба отбирается и передается в специальном контейнере к месту проведения отложенной ольфактометрии. Данная методика отбора проб должна применяться в том случае, если необходимые условия, касающиеся помещения для проведения исследований, не могут поддерживаться на месте проведения отбора проб, или в тех случаях, когда концентрации запаха могут варьироваться со временем (чаще всего). Данная методика может применяться в отношении всех источников выбросов пахучих веществ (как организованных, так и рассеянных, или тех, которые могут быть организованы для отбора проб).

ПРИМЕЧАНИЕ: Рекомендуется применять один из двух нижеуказанных методов отбора пробы:

- “принцип легкого”, когда мешок для отбора пробы располагается в жестком контейнере, с помощью вакуумного насоса, из контейнера удаляется воздух, а мешок наполняется пробой (объемом равном тому, что был удален из контейнера);
- непосредственная “подкачка”, когда проба подается непосредственно в мешок; при использовании данного метода необходимо соблюдать предельную осторожность, для того, чтобы предотвратить загрязнение пробы теми запахами, которые были адсорбированы на насосе и пробоотборной трубке; после каждого использования пробоотборные линии между источником и насосом должны быть продуты с помощью нейтрального газа (до полного удаления любого загрязнения).

7.3 Процедуры отбора проб

7.3.1 Метод отбора пробы

Во время отбора проб пахучих веществ, необходимо свести к минимуму любой контакт между оборудованием для отбора проб и самой пробой. Все части пробоотборного оборудования, находящиеся в контакте с пробой, должны отвечать всем требованиям, прописанным в пунктах 6.2.2 и 6.3.1

В том случае, если материалы используются повторно, следует выполнить все необходимые процедуры очистки и обработки, которые указаны в пункте 6.2.4.

В том случае, когда невозможно избежать адсорбции пахучих веществ, система отбора проб должна продуваться отбираемой пробой столько времени, сколько необходимо для достижения равновесного состояния адсорбции и десорбции.

В том случае, если в потоке запаха содержатся какие-либо твердые частицы, то они должны быть удалены из потока пробы.

7.3.2 Предварительное разбавление пробы.

7.3.2.1 Общие положения

Предварительное разбавление потока пахнущих газов должно применяться, когда есть риск конденсации пробы при хранении в условиях окружающей среды. Предварительное разбавление может применяться, когда проба очень горячая и нуждается в охлаждении перед введением в контейнер для пробы.

Когда используются фильтры, фильтрующие материалы должны соответствовать требованиям, установленным в п.6.2.2. Для предотвращения конденсации фильтр должен быть нагрет.

7.3.2.2 Оборудование и процедуры для статического предварительного разбавления пробы.

Статическое разбавление во время отбора пробы - происходит заполнением мешка для пробы, известного объема, с известным объемом сухого воздуха без запаха или азота перед отбором пробы из потока пахнущего газа. Эта технология не должна использоваться, когда требуется предварительное разбавление больше, чем в 3 раза. Для большего фактора предварительного разбавления нужно использовать динамическое разбавление проб. При использовании статического предварительного разбавления необходимо использовать обогреваемые трубки, чтобы быть уверенными, что не происходит конденсации перед вводом пробы в мешок, где осуществляется разбавление.

Для статического предварительного разбавления устройство, используемое для измерения объемов, должно иметь расширенную неопределенность $\pm 3\%$ или меньше.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 При факторе разбавления >3 ошибка коэффициента разбавления существенно увеличивается, из-за увеличения ошибки, связанной с измерением меньшего объема.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Когда отбор проб идет из канала со статическим давлением не равном атмосферному, или, когда динамическое давление нарастает в линии отбора, неизвестное смещение будет влиять на измерение объемов и, следовательно, коэффициент разбавления

7.3.2.3 Оборудование и процедуры для динамического предварительного разбавления пробы.

Динамическое предварительное разбавление пробы – смешивание потока пробы газа с потоком нейтрального газа.

Оборудование для динамического предварительного разбавления во время отбора проб запаха описано в приложении J.

Аппарат для динамического предварительного разбавления периодически должен калиброваться для того, чтобы коэффициент предварительного разбавления был известен и соответствовал критериям точности и приемлемого значения прецизионности (См. 5.4). Во время данной процедуры следует обратить внимание на то, что коэффициент разбавления должен оставаться неизменным на протяжении всего времени взятия проб.

ПРИМЕЧАНИЕ: Метод калибровки и проверки аппарата динамического предварительного разбавления пробы в состоянии взятия пробы обязателен. Этот метод должен быть доступен для точной оценки эффективности разбавления образцов при использовании в состоянии высоких температур, влажности и в присутствии мелких частиц:

Таблица 2 – Температурные диапазоны для проверки отбора проб

Температурный диапазон (в градусах по Цельсию)	
0 - 50	Тестирование в лабораторных условиях
50 - 100	Повышенная влажность
100-200	Возможные материальные проблемы (проблемы с герметизацией и т. д.)
> 200	Возможные материальные проблемы

Целью данных тестов является доказательство того, что пригодность пробоотборника в реальных условиях отбора такая же, как и при измерениях в лабораторных условиях. Чтобы сделать это необходимо выбрать соответствующий исследуемый газ, учитывая:

- высокие температуры;
- повышенную влажность;
- высокую концентрацию частиц;
- относительно постоянную концентрацию CO₂ (или CO), которые могут быть использованы как трассер.

Когда оборудование для разбавления используется с азотом, в качестве нейтрального газа, то фон CO₂ в атмосфере будет незначительной помехой. Прибор должен быть откалиброван с учетом сертифицированных эталонных стандартов CO или CO₂. Вместо этого трассер может быть введен с перерывами в течении всего срока нормального пробоотборного цикла. Этот метод так же может быть использован как полевой метод. Полевая проверка метода имеет цель проверить коэффициент разбавления в полевых условиях. Так как зонды проходят очистку после каждой пробоотборной сессии, проводить подобную проверку крайне желательно. Для этой цели можно использовать трассёр или проводить измерения потока (измерение потока может также использоваться в качестве проверки на предмет обнаружения утечек).

7.3.3 Транспортировка и хранение до измерений

Образцы проб должны быть проанализированы так скоро, как это возможно после пробоотбора. Промежуток между пробоотбором и измерениями не должен превышать 30 часов (по соглашению).

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Все процессы, которые могут являться причиной ухудшения образца одоранта прогрессируют со временем:

- адсорбция
- диффузия
- химическая трансформация

Химическая трансформация может быть уменьшена, путем снижения доступности кислорода и водяного пара в пробе предварительным разбавлением сухим азотом. Большое количество данных подробных систематических исследований по сохранности проб не убедительны. Пока эксперименты показывают, что потери после хранения проб в течение 24-30 часов могут быть значительными для некоторых веществ.

В течении транспортировки и хранения образцы должны храниться при температуре ниже 25°C. Тем не менее температура должна поддерживаться выше точки росы образцов чтобы избежать конденсации.

Образец не должен подвергаться попаданию прямых солнечных лучей или большому количеству дневного света для того, чтобы снизить химические реакции и диффузию.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Желательно упаковывать пакеты с пробами в жесткие контейнеры для транспортировки (См. 8.6).

7.4 Метод отбора проб

Вопросы, касающиеся метода отбора проб, изложены в приложении J.

8 Предоставление одорантов испытателям

8.1 Методика предоставления и выбора

8.1.1 Общие положения

Разные методики предоставления и выбора могут быть использованы для получения индивидуальной оценки порога. Эти методики и их требования описаны далее. Все они обеспечивают общий результат: индивидуальную оценку порога (ITE). Использование ITE, полученного любым из этих методов, является идентичным в рамках настоящего стандарта.

8.1.2 Методика “Да/Нет”

Испытателя просят оценить газ, предоставленный в определенном порту и определить, чувствует ли он какой-либо запах (Да/Нет). Испытатель информирован, что в некоторых случаях может быть предоставлена контрольная проба с нейтральным газом. Во втором порту всегда подается нейтральный газ для того, чтобы у испытателя была возможность провести сравнение.

Таблица 3. Реакция испытателей при применении методики Да/Нет

Отклик	Ощутили Вы запах?
Ложный	Нет
Истинный	Да

8.1.3 Методика “принудительного выбора”

Испытателю предоставляют два или более портов, один из них содержит стимул, а другой (-ие) содержит нейтральный газ. Расположение стимула в последовательных предоставлениях случайным образом распределено между двумя или более портами. Испытателя просят определить какой из предоставленных портов является портом со стимулом. Когда испытатель сомневается, его/её просят выбрать порт случайным образом. Для того, чтобы уменьшить изменчивость и добиться сходимости с результатами использования да/нет метода, для различия ложных и истинных ответов применяется следующая процедура. Испытателя ставят перед выбором трех вариантов ответа: стимул определенно есть в одном из портов, предположительно стимул находится в некотором из портов или стимул отсутствует. На основе полученных ответов и степени определенности этих ответов можно сделать вывод, является ли результат Истиной или Ложью³.

Таблица 4 - Реакция испытателей при применении методики принудительного выбора

Отклик	Выбор	Степень достоверности
Ложь	Неправильный	Сомнение
Ложь	Правильный	Сомнение
Ложь	Неправильный	Догадка
Ложь	Правильный	Догадка
Ложь	Неправильный	Уверенность
Истина	Правильный	Уверенность

8.2 Время оценивания и интервал между стимулами

Время, предоставляемое членам панели для оценивания предоставленного стимула, не должно превышать 15 секунд.

Интервал между стимулами должен быть достаточным, чтобы избежать привыкания испытателей к одоранту. Этот интервал должен быть как минимум 30 секунд, когда используется случайный порядок в сериях разбавлений.

Интервал между сериями разбавления должен быть не менее 30 секунд.

³ Ложь или Истина являются логическими операторами Булевой алгебры.

8.3 Количество и последовательность предоставления

Предоставления в одной серии разбавлений должны быть предоставлены либо в случайном порядке, либо по возрастанию. Фактор шага F_s должен быть между 1,4 и 2,4 (включительно). В течении измерения фактор шага должен оставаться неизменным.

ПРИМЕЧАНИЕ: На практике при текущей калибровке коэффициент разбавления может быть немного больше или меньше, чем предполагаемый коэффициент. Фактор шага между последующими разбавлениями не должен отличаться на более чем 20% от ожидаемого значения (См 5.3.2.1). Количество предоставлений в серии разбавления должно быть не менее 3, предпочтительно 5 или 6 раз.

Операторы, использующие метод Да/Нет должны включить хотя бы одну пустую пробу в каждую серию разбавления на произвольное место в порядке презентации. Для метода принудительного выбора это не требуется, так как нулевой эталон всегда предоставлен.

Серия разбавлений должна быть оценена и должна соответствовать строгим критериям, которые должны быть включены в набор данных для расчета результатов измерений:

- серии разбавлений должны выявлять индивидуальную оценку порога
- серии разбавлений должны содержать хотя бы два последовательных положительных ответа для двух показов с наивысшей концентрацией одоранта.
- в том случае, если используются контрольные пробы, и более 20% откликов на контрольные пробы являются ИСТИННЫМИ для любого члена испытательной группы – этот член испытательной группы должен быть исключен из расчета результатов данного измерения.

8.4 Первоначальное определение серий предоставлений в начале измерений

Оператор должен всегда иметь под рукой инструкцию с описанием первоначального определения (начала) первой серии разбавлений в процессе проведения измерений. Эта процедура должна исключить смещение из-за возможных предпочтений оператора, с точки зрения выбора диапазона концентраций (как при измерениях с использованием эталонных материалов, так и при проведении измерений на неизвестных пробах).

Важно четко обозначить и следовать процедуре определения диапазона разбавления, так как только в этом случае можно обеспечить получение правильной серии разбавлений для проб неизвестных запахов.

8.5 Количество раундов для определения порога панели

Количество правильных раундов в измерении должно быть не менее 2. Предварительный раунд измерений может быть проведен и его данные систематически отбрасываются (т.е. данные предварительного цикла всегда исключаются) чтобы оставить данные из следующих двух раундов, на основе которых будут проводиться вычисления.

ПРИМЕЧАНИЕ Количество раундов и количество членов панели влияет на повторяемость результатов измерения. Чем больше количество членов панели и раундов, тем лучше будет результат. Оптимальным вариантом является 5 членов панели, участвующие в 3 раундах, первый из которых будет систематически отброшен при проведении вычислений. При 4 и более раундах повторяемость результатов будет улучшена лишь не на много.

8.6 Требования безопасности для персонала, отбирающего пробы, испытателей и операторов ольфактрометра.

Во время предоставления образца и измерения запаха риск воздействия токсичных веществ должен быть учтен ответственным лицом и сведен к минимуму в любом случае. Оператор должен быть информирован о токсичности веществ, которые предоставляют испытателям. В случае, когда концентрация компонентов известна, следует согласовать определенные предельные значения воздействия для этих веществ. В том случае, если для испытателя существует какой-либо риск, оператор обязан проинформировать его об этом.

Кроме того, следует соблюдать все необходимые меры предосторожности также и в процессе транспортировки таких проб, так как разрыв мешков для отбора проб в замкнутом пространстве транспортного средства может привести к несчастному случаю с практически неразбавленной пробой отобранного газа. Следовательно, во время транспортировки и обращения с подобными пробами следует использовать жесткие газонепроницаемые контейнеры.

Пробы или калибровочные смеси, которые могут быть легковоспламеняющимися или взрывоопасными не должны храниться, транспортироваться или анализироваться (например, пропан в воздухе при достаточной концентрации).

9 Регистрация данных, вычисления и составление отчетов

9.1 Минимальные требования к регистрации данных

9.1.1 Регистрация данных пробоотбора

Для каждого отобранного образца пробы существует минимум данных, который должен был зарегистрирован:

- идентификация исследуемого источника;
- требования безопасности (см 8.6);
- определения условий процесса во время отбора пробы на источнике;
- идентификация пробы запаха;
- идентификация оператора;
- идентификация используемого оборудования для разбавления;
- дата и время отбора проб;
- реальные (внешние) условия отбора проб;
- конкретное место отбора проб на источнике запаха;
- сведения о любых предварительных разбавлениях источника, включая примененный коэффициент разбавления;
- сведения о любых отклонениях от требований данного стандарта;

9.1.2 Регистрация данных измерения

Для каждого измерения концентраций запаха существует минимум данных, который должен быть зарегистрирован:

- идентификация оператора;
- дата, время и место проводимых измерений;
- условия во время измерения;
- изначально определенные диапазоны разбавлений;
- сведения о любых предварительных разбавлениях до начала измерений, включая примененный коэффициент разбавления;
- персональный код каждого испытателя;
- число предоставленных раундов;
- число и номинальное значение предоставленных разбавлений;
- число, позиция и реакция на пустую пробу;
- реакция членов панели на все предоставленные разбавления;
- любые отклонения от требований стандарта;
- для каждого члена группы необходимо записать среднюю индивидуальную оценку порога и стандартное отклонение на отклики на стандартные материалы (n-бутанол);

9.2 Вычисление концентрации запаха в пробе на основе откликов членов панели

9.2.1 Общие положения

Фактор разбавления на уровне порога панели $\bar{Z}_{ITE, pan}$ - это фактор разбавления, который был применен к образцу для того, чтобы вызвать физиологический отклик у панели, эквивалентный 1 ouE/m^3 (См 3.3). Этот фактор разбавления является номинальным значением концентрации запаха исследуемой пробы C_{od} в ouE/m^3 . Фактор разбавления для порога панели $\bar{Z}_{ITE, pan}$ вычисляется как среднее геометрическое значение индивидуальных оценок порога (Z_{ITE}) для членов панели после ретроспективного скрининга. Тогда концентрация запаха в ouE/m^3 эквивалента числовому значению этого фактора разбавления $\bar{Z}_{ITE, pan}$.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Пример расчета приведен в приложении F.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Существует большое разнообразие методов для вычисления концентрации запаха пробы. Результаты различных методов могут заметно отличаться. Важным условием получения правильных данных является требование о том, что порог запаха панели должен попадать в центр отдельных пороговых оценок, полученных от минимального числа серий разбавления для членов панели (См. диаграмму 1). Если эти требования выполнены, то концентрация запаха исследуемого образца точно вычисляется как среднее геометрическое индивидуальных оценок порога. При использовании в расчетах "хороших данных" метод расчета оказывает незначительный эффект, в то время как на "плохих данных" чувствительность расчета к "выпадающим" значениям может иметь значительный эффект.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 Зависимость между стимулом и воспринимаемой интенсивностью является логарифмической (смотри В.2). Для выражения концентраций запаха в единице, которая отражает, прежде всего, интенсивность запаха, а не саму концентрацию запаха, рекомендуется использовать подход, аналогичный тому, что употребляется для выражения уровня звукового давления в децибелах. "Уровень запаха" может быть выражен в запахах децибелах, dB_{od} , которые рассчитываются как десятичный логарифм ($\log_{10}$) от концентрации запаха, умноженного на 10.

9.2.2 Вычисления индивидуальных оценок порогов для метода Да/Нет и для метода принудительного выбора

Индивидуальная оценка порога Z_{ITE} вычисляется из одной серии разбавлений (См. 8.3).

Индивидуальная оценка порога определяется с помощью двух предоставлений в одной серии разбавлений, отсортированных в порядке уменьшения концентрации запаха, когда происходит существенное (определенное) изменение в реакции (от ИСТИННОЙ до ЛОЖНОЙ). Индивидуальная оценка порога Z_{ITE} рассчитывается как среднее геометрическое факторов разбавления двух определенных презентаций.

При проведении измерений на стандартных одорантах, данное значение может быть преобразовано в индивидуальную оценку порога, выраженную как массовая концентрация (с использованием известной концентрации эталонного газа, деленной на Z_{ITE}).

9.2.3 Ретроспективный скрининг членов панели после каждого измерения

В отношении определенного набора значений Z_{ITE} необходимо проводить ретроспективный скрининг в соответствии со следующей процедурой. Целью этой проверки является исключение тех членов панели, которые дали неверный ответ (отклик) в связи с факторами здоровья (простуда, аллергия, последствия вдыхания каких-либо веществ) или ввиду потери чувствительности к анализируемой пробе.

Ретроспективный скрининг подразумевает, что большинство членов панели будут показывать нормальную сенсорную чувствительность внутри ограничений, определяемых выбором панели с использованием стандартных материалов. Предполагается, что отклонения будут обнаружены не более, чем у одной трети членов панели.

Ретроспективный скрининг проводится на основании параметра ΔZ - соотношением между индивидуальной оценкой порога Z_{ITE}^i и средним геометрическим значением $\bar{Z}_{ITE}$ всех индивидуальных оценок порога (полученных в процессе проведения измерений).

В том случае, если $Z_{ITE} \geq \bar{Z}_{ITE}$, тогда $\Delta Z = \frac{Z_{ITE}}{\bar{Z}_{ITE}}$ (20)

и если $Z_{ITE} < \bar{Z}_{ITE}$, тогда $\Delta Z = -\frac{Z_{ITE}}{\bar{Z}_{ITE}}$.

Параметр ΔZ должен удовлетворять следующему критерию:

$$-5 \leq \Delta Z \leq 5$$

В том случае, если одна или более индивидуальных оценок порога одного или более членов испытательной группы не отвечает вышеуказанному требованию, то *все* индивидуальные оценки порога *данных членов испытательной группы с самым большим значением ΔZ* должны быть исключены из массива данных, используемых для расчета порогового значения испытательной группы (в данном измерении). После этого, заново рассчитывается $\bar{Z}_{ITE}$ (для данного измерения) и процедура скрининга повторяется. В том случае, если один или более членов испытательной группы не отвечают вышеприведенному требованию, член испытательной группы с самым большим ΔZ должен быть исключен.

Процедура скрининга должна повторяться до тех пор, пока все члены испытательной группы не будут удовлетворять всем утвержденным требованиям. Последнее полученное значение $\bar{Z}_{ITE}$ - это коэффициент разбавления с учетом порогового значения испытательной группы $\bar{Z}_{ITE,pan}$.

ПРИМЕЧАНИЕ: Хотя, согласно утвержденным требованиям, минимальное количество членов испытательной группы, которые должны принимать участие в любом измерении – 4 (смотри 6.7.3), для улучшения повторяемости рекомендуется использовать большее количество членов испытательной группы.

9.2.4 Минимальные требования для откликов (реакции) члена испытательной группы

Для определения порогового значения испытательной группы, измерение должно включать, как минимум, 8 индивидуальных оценок порога (после ретроспективного скрининга). Все члены испытательной группы должны иметь одинаковое количество ITE.

В том случае, если реакция (отклики) членов испытательной группы, не отвечает утвержденным требованиям, необходимо провести ряд дополнительных предоставлений для дополнительных членов испытательной группы. Эти дополнительные предоставления должны быть проведены в тот же день и с использованием той же пробы, что и для первой части измерений.

9.3 Расчет потока запаха из концентрации запаха и объемного расхода

Скорость потока запаха (Q_{od}) – это произведение концентрации запаха C_{od} и $\dot{V}_{R,20}$ (объемный расход при стандартных условиях: 20 градусов по Цельсию и 101,3 кПа для влажного выброса).

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Пример расчета при стандартных условиях для влажных выбросов, приведен в приложении I.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 В том случае, если скорости потоков запаха из различных источников должны быть объединены для получения суммарной скорости потока запаха, рекомендуется дополнительно использовать индивидуальные значения скорости потока запаха.

9.4 Расчет эффективности удаления запаха

Эффективность удаления запахов η_{od} рассчитывается следующим образом:

$$\eta_{od} = \frac{q_{od,crude} - q_{od,clea}}{q_{od,crude}} \quad (21)$$

В том случае, если скорости потока остаются неизменными при условии выполнения соответствующих мер по удалению запаха, вместо значений скорости потока могут использоваться концентрации запаха. Следует отметить, что здесь идет речь о чистой технической эффективности без учета возможных изменений интенсивности или качества.

ПРИМЕЧАНИЕ В приложении H приводится пример количества проб, которые необходимо отобрать на “входе” и “выходе” для определения конкретной эффективности.

9.5 Предоставление и минимальные требования для составления отчетов и архивного хранения результатов

9.5.1 Минимум данных для составления отчета

Минимум данных для составления отчета должен включать в себя следующее:

- сведения о методике, использованной во время проведения измерений (методика предоставления – смотри пункт 8.1);
- конкретные использованные данные, относительно которых в этом стандарте установлены минимальные требования (или предлагается выбор/альтернатива);
- сведения о калибровке измерений запаха, то есть последний результат проверки лаборатории, касающийся требований по общей точности;
- информация об анализируемом источнике запаха;
- условия отбора проб (связанные с источником);
- сведения о пробе (-ах) запаха;
- дата и время отбора проб;
- реальные условия отбора проб;
- информация о месторасположении точки отбора проб на источнике запаха;
- сведения о любом предварительном разбавлении (до начала проведения измерений) включая данные об использованном коэффициенте разбавления;
- дата и время проведения ольфактометрических измерений;
- условия во время проведения измерений;
- информация об использованном оборудовании для разбавления;
- рассчитанный показатель порога испытательной группы;
- рассчитанная концентрация запаха на источнике;
- сведения об использованном эталонном одоранте и использованном стандартном образце;
- информация о любых отклонениях от требований данного стандарта.

9.5.2 Минимальные данные для архивирования

9.5.2.1 Архивирование данных отбора проб

Минимум данных для архивирования касательно отбора проб должен включать в себя следующее:

- сведения о методике, использованной во время проведения отбора проб;
- конкретные использованные данные, относительно которых в этом стандарте установлены минимальные требования (или предлагается выбор/альтернатива);
- статус калибровки оборудования для пробоотбора, т.е.:
- запись результатов калибровки оборудования для отбора проб;

- запись результатов калибровки оборудования для предварительного разбавления;
- идентификация исследуемого источника;
- определение условий во время пробоотбора;
- идентификация пробы или проб запаха;
- идентификация специалистов, отбирающих пробы;
- идентификация оборудования, использованного для разбавления;
- дата и время пробоотбора;
- реальные условия отбора проб;
- место отбора на реальном источнике запаха;
- информация о любых предварительных разбавлениях, проведенных на источнике (включая данные об использованном коэффициенте разбавления);
- любые предварительные разбавления до начала измерений, включая использованный коэффициент разбавления;
- сведения о любых отклонениях от требований к отбору проб настоящего стандарта;
- сведения о любых отклонениях от требований стандарта.

9.5.2.2 Архивирование данных измерений запаха

Минимальные данные для архивирования, касающиеся измерений концентрации запаха, должны включать в себя следующее:

- сведения о методике, используемой для выполнения измерений
- запись конкретных использованных данных, относительно которых в этом стандарте установлены минимальные требования (или предлагается выбор/альтернатива);
- сведения о калибровке при измерении запаха включают в себя:
 - запись результатов калибровки оборудования предварительного разбавления;
 - запись результатов калибровки ольфактометра;
 - результаты отбора и калибровки членов испытательной группы;
 - результаты проверки лаборатории, касающиеся требований к общей точности (восприятия);
- идентификация пробы или проб запаха;
- идентификация использованного оборудования для предварительного разбавления;
- дата и время измерения запаха;
- идентификация оператора;
- условия при проведениях измерений;
- первоначально выбранный диапазон разбавлений;
- любые предварительные разбавления до начала измерений, включая использованный коэффициент разбавления;
- персональный код членов панели;

- число раундов предоставлений;
- число и номинальное значение предоставленных разбавлений;
- количество, порядок и отклики на холостые пробы;
- метод расчёта концентрации запаха пробы и результат;
- сведения об использованном эталонном одоранте и использованном стандартном образце;
- сведения о любых отклонениях от требований настоящего стандарта.

Приложение А
(обязательное)

Рабочие условия и рабочая площадка для отбора проб

Исходя из цели обеспечения безопасности, постоянная или временная рабочая площадка:

- должна иметь соответствующую рабочую зону (обычно, не менее 5 м²);
- должна выдерживать 400 кг точечной нагрузки;
- должна быть оборудована поручнями (примерно 0.5 до 1 метр в высоту) и вертикальные планки (примерно 0.25 метра)
- должна быть оборудована поручнями со съёмными цепями по всей верхней части или самозакрывающимися воротами;
- электрические розетки, вилки и соответствующее оборудование должны быть защищены от влаги, если предполагается, что они будут подвергаться прямому воздействию внешней среды.

Исходя из практических целей и обеспечения соответствующего качества, рабочая платформа:

- должна быть расположена по отношению к входным отверстиям таким образом, чтобы поручни находились на достаточном расстоянии от аппаратуры; кроме того, необходимо устранить любые препятствия, которые могут помешать установке и удалению оборудования для отбора проб (длина которого может превышать 4 метра – для крупных трубопроводов);
- должна иметь длину не менее 2 метров с лицевой стороны (длина пробоотборника + 1 метр), и ширину также не менее 2 метров.

Место проведения измерений должно быть оборудовано источником искусственного освещения и проветриваться. Необходимо обеспечить бесперебойную подачу электрического тока, а также (по необходимости) воды и сжатого воздуха, и т.д. Для передвижного оборудования могут также потребоваться тележки.

Кроме того, необходимо обеспечить соответствующую защиту персонала и оборудования, в том случае, если предполагается, что данная платформа будет подвергаться воздействию внешней среды.

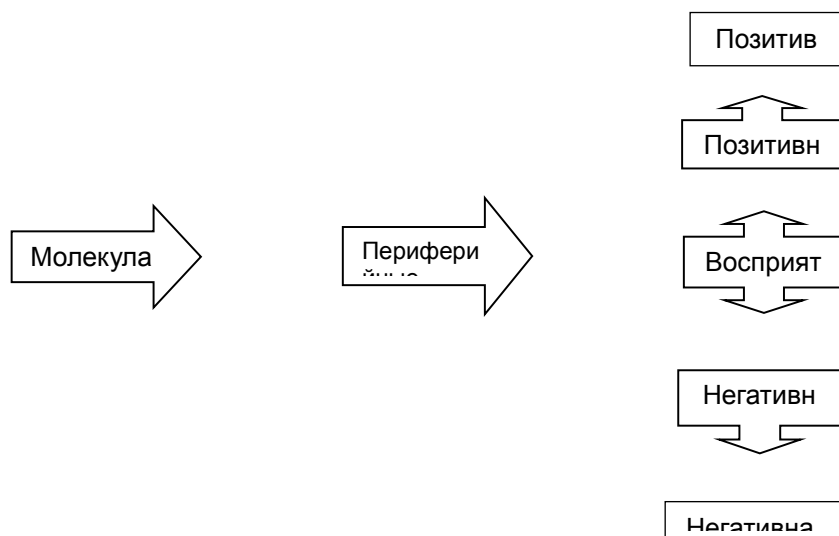
Приложение В (справочное)

Физиологические основы

В.1 Анатомические и физиологические основы

В данной части мы приведем описание только тех положений, которые имеют отношение к процедуре ольфактометрических измерений.

Органы обоняния (а также органы, отвечающие за ощущение вкуса) человека считаются самыми старыми с точки зрения эволюционного развития. С филогенетической точки зрения, стимуляция этих органов приводит к образованию сигналов, которые, в свою очередь, приводят либо к позитивной, либо к негативной реакции (начиная с обычного поглощения пищи и заканчивая социальным поведением). Процесс обоняния и соответствующие поведенческие реакции проходят на различных уровнях организма человека:



Во время периферийных процессов происходит возбуждение обонятельных клеток. На более высоком уровне (в обонятельных центрах) нервные сигналы соединяются с сигналами, поступающими из других органов чувств, и в коре головного мозга происходит окончательное формирование эмоциональной интерпретации ощущения запаха. Негативная реакция возникает ввиду негативного стимулирующего воздействия, с учетом дополнительных внешних привходящих факторов. Обонятельная область слизистой оболочки носа охватывает узкие плоские стенки носовых пазух, а также верхнюю часть верхних носовых раковин. Данная область, общая площадь которой составляет 4 квадратных сантиметра, содержит от 10 до 30 миллионов рецепторных клеток, которые объединяются в бугорки с десятками ресничек и образуют сеть в слизистой оболочке (смотри Рис В.1 и Рис. В.2).

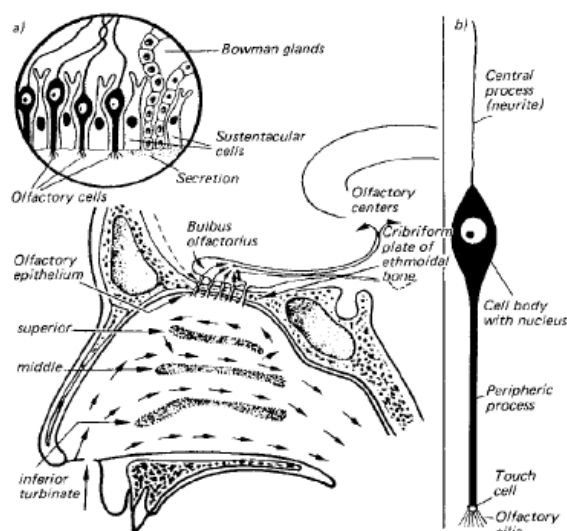


Рисунок В.1 – Анатомия человеческого носа; из VDI 3881:1986 Blatt 1 Olfaktometrie; Geruchsschwellenbestimmung; Grundlagen, VDI-Verlag GmbH, Dusseldorf, 1986, (опубликовано с разрешения Verein Deutscher Ingenieure)

Пояснения к рисунку:

- Bowman glands - боуменова железа, железа обонятельной области
- Olfactory cells – обонятельные клетки
- Secretion - секрет
- Sustentacular cells – поддерживающие клетки
- Olfactory epithelium - обонятельный эпителий
- Superior – верхняя (носовая раковина)
- Middle – средняя (носовая раковина)
- Inferior turbinate – нижняя (носовая раковина)
- Bulbus olfactorius – обонятельная луковица
- Olfactory centers – обонятельные центры
- Cribriform plate of ethmoidal bone – решетчатая пластина решетчатой кости
- Central process (neurite) – центральный процесс (нейрит)
- Cell body with nucleus – клеточное тело с ядром
- Peripheral process – периферический процесс
- Touch cell – осязательная клетка
- Olfactory cilia – обонятельная ресничка

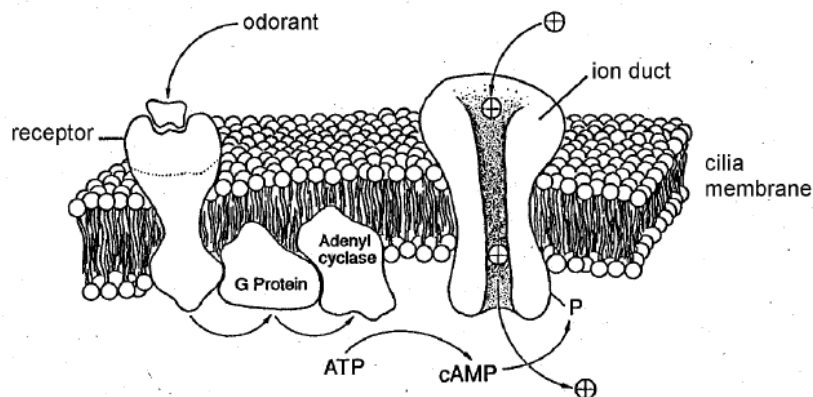
Анатомия человеческого носа

a) Нос в разрезе

b) Одна обонятельная клетка при сильном увеличении

Отредактированная иллюстрация из A.B McNaught и R. Callander [22] и K. –H.Plattig [23]

Рисунок В.2 – Модель обонятельной мембраны и передача сигналов; отредактированная версия из Plattig, H.H. Spurnasen und Feinschmecker. Die chemischen Sinne des Menschen., Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag, 1995.



Пояснения к рисунку:

- Odorant – пахучее вещество
- Receptor – рецептор
- Ion duct – ионный канал
- Cilia membrane – ресничная мембрана
- G Protein – G протеин
- Adenyl cyclase – циклаза аденилата
- ATP – Аденозин-5'-трифосфат
- CAMP – циклический Аденозин-3',5'- монофосфат
- P – каналные протеины (белки)

Предполагается, что нейросенсорные обонятельные точки расположены на ресничной поверхностной мембране. Пахучий раздражитель прикрепляется к белковому клеточному рецептору на мембране. Происходит возбуждение G протеинов (белков), что приводит к ферментативной каскадной реакции. В конце концов, каналные протеины (белки) фосфорилируются, что может привести к изменению пропускной способности ионных каналов. Предполагается, что существует от 100 до 300 классов рецепторов, и каждая клетка более или менее чувствительна к каждому пахучему веществу, и поэтому возможно огромное количество самых разных комбинаций. Последние результаты научных исследований показывают, что человек может различать более 10000 различных запахов. На сегодняшний день, не представляется возможным предсказать, насколько ощущение запаха зависит от структуры одоранта, а, следовательно, и создать систему классификации пахучих веществ.

Аксоны рецепторных клеток образуют связи, которые называют обонятельными нервами или обонятельными нитями. Эти связи позволяют обеспечить синхронное возбуждение определенного количества клеток, которые не являются непосредственными "соседями". Данный процесс усиливает воздействие раздражителя, обладающего низкой интенсивностью. Процессы латерального (побочного) торможения в последующих клеточных слоях подавляют интенсивные и продолжительные сигналы. Данный феномен получил название периферийной адаптации, которая защищает от перегрузки нервную систему человека.

Нити (филаменты) входят в контакт с обонятельными луковицами, а затем и с дендритами митральных клеток. Несколько сотен основных обонятельных нейритов сходятся в одной митральной клетке. Здесь происходит обработка полученной информации. Из обонятельной луковицы нейроны второго и третьего порядка проходят через лимбическую систему и таламус, и попадают в проекционную зону головного мозга. Петли обратной связи двигательных нервов, позволяют модифицировать раздражающее воздействие, которое является причиной центральной (основной) адаптации.

Ощущение запахов является обязательным условием для какой-либо реакции на запах. Реакция конкретного лица также зависит от других факторов, таких как индивидуальные особенности, отношение к источнику запаха, воздействие окружающей среды и т. д.

В.2 Психофизические основы

Сенсорное восприятие пахучих веществ имеет четыре основных показателя: способность к обнаружению, интенсивность, качество и гедонический тон. Способность к обнаружению запахов (или порог чувствительности) касается минимальной (теоретически возможной) концентрации пахучего раздражителя, достаточной для обнаружения определенным процентом населения. Пороговые значения не являются фиксированными физиологическими данными или физическими константами, а лишь представляют репрезентативную оценку для реакции отдельных групп населения. Для оценки порогов запаха применяются два типа методик: реакция "да/нет"

и “принудительный выбор”. В классическом варианте оценивания “да/нет” ответ, помимо других факторов, зависит от честности испытателей и их мотивации. В том случае, если какой-то конкретный раздражитель уже анализировался достаточное количество раз, в том числе и с использованием контрольных проб, ответы “да/нет” могут оцениваться с помощью теории обнаружения сигнала, когда можно контролировать даже внешние приводящие факторы.

Самая современная методика оценки чувствительности испытателей, при которой не существует опасности быть подвергнутым воздействию различных флуктуаций – это процедура принудительного выбора. На практике это выглядит следующим образом – испытателям предоставляют две или более альтернативы и просят сделать выбор между ними. Эта методика основывается на том предположении, что в случае отсутствия смещения к одной или другой альтернативе, испытатель выберет альтернативу, которая вызывает наибольшее возбуждение органов чувств. Доля правильных откликов может использоваться в качестве единицы измерения чувствительности, так как последняя всегда измеряется в сравнении с контрольными пробами. Отсюда следует, что чередование стимул (контрольные пробы) должно быть четко определено и контролироваться.

Второй показатель чувственного восприятия одорантов, интенсивность, относится к силе восприятия запахов. Интенсивность возрастает в виде функции концентрации. Соответствующая зависимость может быть описана в виде выведенной теоретическим путем логарифмической функции, согласно Weber и Fechner:

$$S = Kw \cdot \log I/I_0 \quad (22)$$

Где

S это интенсивность ощущения (полученная теоретическим путем);
 I это физическая интенсивность (концентрация запаха);
 I_0 пороговая концентрация;
 Kw коэффициент Weber-Fechner или коэффициент (пропорция) Weber.

или в виде показательной (степенной) функции Stevens:

$$S = k \cdot I^n \quad (23)$$

где

S это интенсивность ощущения (полученная эмпирическим путем);
 I физическая интенсивность (концентрация запаха);
 n это экспонента Stevens;
 k это константа.

Выбор между этими двумя вариантами зависит от используемой методики. На настоящий момент, не существует теории, которая могла бы помочь вывести психофизическую связь на основе знаний об абсолютном пороге запаха различных веществ.

Третьим показателем одоранта является его качество, то есть, на что похож его запах.

Четвертым показателем одоранта является гедонический тон. Этот показатель относится к оценке сравнительной приятности или неприятности запаха. Интенсивность запаха (и возможная негативная реакция) зависит как от качества запаха, так и от гедонического тона, в дополнение к концентрации.

Приложении С (справочное)

Пример расчета инструментальной точности и нестабильности

С.1 Данные

В соответствии с процедурой, описанной в пункте 6.5.5, для проведения калибровки используют аттестованный стандартный образец – СО в азоте с концентрацией, например, (10 000 +/- 300) микроль/моль.

В этом примере оценивается настройка одного разбавления.

На ольфактометре был установлен следующий коэффициент разбавления – 2^7 (разбавление в 128 раз). Ожидаемая величина, которая должна быть получена в процессе измерения $\mu_d = 78,1$ микроль/моль.

Монитор записывает значения O_i концентрации СО, пробы которая отбираются из конуса каждые 5 секунд. Процесс записи значений начинается в тот момент, когда оператор или система подают сигнал о том, что члены испытательной группы могут приступить к оценке запаха. Из нескольких (как минимум, 10) значений получают усреднённое значение одного тестового результата для разбавления $y_{i,d}$. В нижеприведенной таблице, приводится пример полученных значений и конечных результатов тестирования:

Таблица С.1 – Пример результатов тестирования для настройки оборудования

O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	O_6	O_7	O_8	O_9	O_{10}	$y_{i,d}$	$s_{i,d}$	i
71,2	70,6	69,8	72,6	72,1	69,3	70,5	69,3	70,3	69,5	70,5	1,148 7	1
70,2	70,5	71,2	71,4	71,8	71,4	70,9	70,1	70,8	71,3	71,0	0,560 2	2
72,2	71,5	71,1	71,1	71,0	70,8	70,9	70,9	70,6	71,5	71,2	0,462 4	3
71,2	70,5	70,9	71,4	69,9	70,4	70,8	70,4	70,8	71,3	70,8	0,469 5	4
70,8	70,9	70,9	70,6	71,5	71,2	73,0	71,9	71,4	69,9	71,2	0,833 3	5
										0,2867	= $s_{r,d}$	
										70,9	= $\bar{y}_{w,d}$	

С.2 Расчет инструментальной нестабильности

На основе полученных значений рассчитывается стандартное отклонение нестабильности:

$$s_{i,d} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (o_j - y_{i,d})^2}{(n-1)}} \quad (24)$$

Затем рассчитывается нестабильность I_d :

$$I_d = \frac{1,96 \cdot s_{i,d}}{y_{i,d}} \times 100 \% \quad (25)$$

Для $p < 0,05$ получаем следующие значения:

Таблица С.2 – Пример расчета нестабильности

$y_{i,d}$	$s_{i,d}$	l_d	I
70,5	1,148 7	3,2 %	1
71,0	0,560 2	1,5 %	2
71,2	0,462 4	1,3 %	3
70,8	0,469 5	1,3 %	4
71,2	0,833 3	2,3 %	5

Среднее значение l_d (на основе 5 значений) – это 1,9%. Так как среднее значение (1,9%) меньше соответствующего критерия ($l_d < 5\%$), настройка процесса разбавления соответствует всем установленным требованиям.

С.3 Расчет инструментальной точности

Из результатов тестирования $y_{i,d}$ рассчитывается стандартное отклонение инструментальной повторяемости:

$$s_{r,d} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,d} - \bar{y}_{w,d})^2}{(n-1)}} \quad (26)$$

В данном примере со средним тестовым результатом $\bar{y}_{w,d} = 70,9$ значение $s_{r,d} = 0,2867$.

Затем рассчитывается предел инструментальной повторяемости:

$$r_d = t \cdot \sqrt{2} \cdot s_{r,d} \quad (27)$$

В данном конкретном случае мы получаем значение $r_d = 1,1257$

Затем рассчитывается смещение настройки разбавления $\delta_{w,d}$:

$$d_{w,d} = \bar{y}_{w,d} - \mu_d = 70,9 - 78,1 = -7,2 \quad (28)$$

95% доверительный интервал рассчитывается для результатов тестирования при $n=5$, с использованием следующего коэффициента:

$$A_{w,d} = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot n}} = 0,3162 \quad (29)$$

95% доверительный интервал тогда:

$$d_{w,d} - A_{w,d} \cdot r_d \leq \delta_{w,d} \leq d_{w,d} + A_{w,d} \cdot r_d \quad (30)$$

В данном конкретном случае это:

$$-7,2 - 0,356 \leq \delta_{w,d} \leq -7,2 + 0,356 \quad (31)$$

Затем рассчитывается точность настройки разбавления:

$$A_d = \frac{|d_{w,d}| + (A_{w,d} \cdot r_d)}{\mu_d} = \frac{7,2 + 0,356}{78,1} = 0,097 \quad (32)$$

Рассчитанное значение точности $A_d = 0,097$ соответствует утвержденному требованию ($A_d \leq 0,20$)

Приложение D (справочное)

Пример расчета измерений запаха в пределах одной лаборатории

D.1 Данные

Для проверки общего критерия качества точности измерений концентрации запаха в пределах одной лаборатории, была проведена серия измерений с использованием 59,8 микромоль/моль н-бутанола в азоте в качестве аттестованного стандартного образца.

На протяжении двух дней (подряд) были проведены десять измерений запаха в условиях повторяемости.

ПРИМЕЧАНИЕ Чрезвычайно важно, чтобы оператор обращался с пробами как с “неизвестными” пробами. Это означает, что оценка диапазона разбавления для каждой пробы должна проходить строго в соответствии с утвержденным протоколом. Если в распоряжении имеется возможность разбавления эталонного материала, рекомендуется приготавливать пробы с различными концентрациями, с целью проверки соответствия этого разбавления.

Измерения проводятся в соответствии с обычными нормами, используемыми в лаборатории. Необходимые данные:

Таблица D.1 – Пример данных для расчета прецизионности

y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9	y_{10}	$\bar{y}_w$	s_r	unit
1709	2098	1467	2830	1325	1034	1277	1132	1622	1224			ou _E /m ³
35,0	28,5	40,8	21,1	45,1	57,8	46,8	52,8	36,9	48,9			μmol/mol
1,544 0	1,454 9	1,610 3	1,324 9	1,654 5	1,762 2	1,670 5	1,722 9	1,566 7	1,688 9	1,600 0	0,132 6	log ₁₀ (μmol/mol)

D.2 Расчет точности (выраженной в виде повторяемости)

На основе полученных данных рассчитывается стандартное отклонение воспроизводимости:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_w)^2}{(n-1)}} = 0,1326 \quad (33)$$

Затем рассчитывается предел воспроизводимости:

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot s_r = 2,2622 \cdot 1,4142 \cdot 0,1326 = 0,4242 \quad (34)$$

Полученное значение сравнивается с критерием для предела воспроизводимости:

$$r \leq 0,477$$

Так как $r = 0,4242 \leq 0,477$, предел воспроизводимости отвечает утвержденным требованиям.

Предел воспроизводимости в не-логарифмическом выражении равен:

$$10^r = 2,66 \quad (35)$$

Это означает, что соотношение между двумя единичными измерениями, проведенными с использованием одного и того же тестируемого материала в данной лаборатории с учетом условий повторяемости, в 95% случаев не будет превышать 2,66.

D.3 Расчет точности

Внутри-лабораторное смещение δ_w оценивается следующим образом:

$$d_w = \bar{y}_w - \mu = -1,4000 + 1,3979 = -0,0021 \quad (36)$$

где $\bar{y}_w$ - это среднее значение результатов тестирования и μ - это принятое стандартное значение (после преобразования в $\log_{10}$).

Затем рассчитывается 95% доверительный интервал для внутри-лабораторного смещения δ_w с помощью следующего коэффициента (для $n=10$):

$$A_w = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot n}} = 0,22361 \quad (37)$$

Затем рассчитывается 95% доверительный интервал для внутри-лабораторного смещения δ_w :

$$d_w - A_w \cdot r \leq \delta_w \leq d_w + A_w \cdot r \quad (38)$$

отсюда получаем:

$$-0,0021 - 0,22361 \cdot 0,4242 \leq \delta_w \leq -0,0021 + 0,22361 \cdot 0,4242 \quad (39)$$

Затем рассчитывается переменная A:

$$A = |d_w| + (A_w \cdot r) = 0,0021 + 0,22361 \cdot 0,4242 = 0,09695 \quad (40)$$

Полученное значение отвечает общему критерию для точности $A \leq 0,217$.

ПРИМЕЧАНИЕ Для обеспечения точности измерений, которые проводятся в течение более длительного периода времени, необходимо проводить ежегодно по крайней мере два испытания. Однако, эта частота зависит от фактического значения измеренного смещения. В любом случае, оценка точности должна проходить с такой частотой, которая позволит предотвратить неприемлемый дрейф результатов испытаний.

Приложение Е (справочное)

Пример расчетов, необходимых для выбора группы испытателей

Е.1 Данные

Испытатели выбираются в зависимости от индивидуальной вариабельности и чувствительности, необходимых для того, чтобы соответствовать требованиям группы испытателей.

В данном конкретном примере, испытатель А оценивается на основе индивидуальных оценок порога стандартного образца н-бутанола ($ITE_{\text{бутанол}}$) (смотри пункт 6.7.2). После обучения, следующие индивидуальные оценки порога были измерены в течение трех дней с помощью стандартного образца н-бутанола, с объемной долей 59,8 частей на миллион:

Таблица Е.1 – Пример данных, необходимых для выбора членов панели.

y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9	y_{10}	$\bar{y}_w$	S_r	единицы
512	2048	1024	2048	1024	2048	8192	2048	1024	4096	-	-	разбавление
0,1168	0,0292	0,0584	0,0292	0,0584	0,0292	0,0073	0,0292	0,0584	0,0146	-	-	$\mu\text{mol/mol}$
-0,9326	-1,5346	-1,2336	-1,5346	-1,2336	-1,5346	-2,1367	-1,5346	-1,2336	-1,8356	-1,4744	0,3481	$\text{Log}_{10} (\mu\text{mol/mol})$

Е.2 Выбор членов испытательной группы

На основе полученных данных, рассчитывается стандартное отклонение для выбора членов

испытательной группы (с использованием логарифмических экспериментальных значений – $\log_{10}$):

$$s_{ITE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_{ITE})^2}{(n-1)}} = 0,3418 \quad (41)$$

Полученное значение сравнивается с критерием для выбора членов испытательной группы:

$$10^{s_{ITE}} \leq 2,3 \quad (42)$$

Так как $10^{0,3418} = 2,20 \leq 2,3$, то стандартное отклонение для выбора испытательной группы, отвечает необходимым требованиям.

Кроме того, проводится сравнение антилогарифма среднего значения $10^{-1,4744} = 0,034$ с критерием

для выбора испытательной группы:

$$0,020 \leq 10^{\bar{y}_{ITE}} \leq 0,080 \quad (43)$$

Испытатель А отвечает обоим критериям выбора для членов испытательной группы, и может быть утвержден в качестве члена испытательной группы.

Исходя из целей соблюдения требований, прописанных в пункте 6.7.2, члены группы регулярно проверяются с помощью значений $ITE_{\text{бутанола}}$, которые регулярно измеряют и записывают. Для описанной выше процедуры оценки берут не менее 10 и не более 20 последних значений $ITE_{\text{бутанола}}$ для данного члена группы.

Приложение F
(справочное)

Пример расчета концентрации запаха на основе реакции членов испытательной группы

F.1 Данные, необходимые для применения методики принудительного выбора с использованием фактора достоверности и расчет результатов.

Измерения проводились с испытательной группой из 8 членов. Были проведены три раунда. В данном случае, по методике принудительного выбора членов испытательной группы попросили определить, где расположен пахучий раздражитель, и сказать уверены ли они, сомневаются или догадываются о своём решении.

На основе полученных данных определяется уровень “Достоверности” испытателя в отношении каждого предоставления (в нижеприведенной таблице обозначается в понятиях “Истинный” и “Ложный”).

Таблица F.1 – Список результатов наблюдений панели, полученных по методике принудительного выбора

Отклик	Код результата	Результат выбора	Уровень достоверности
	0	Нет	Нет
Ложный	1	Неверный	Сомнения
Ложный	2	Верный	Сомнения
Ложный	3	Неверный	Догадка
Ложный	4	Верный	Догадка
Ложный	5	Неверный	Уверенность
Истинный	6	Верный	Уверенность

Ниже представлены данные наших измерений (ИСТИННЫЕ отклики (код 6) прописаны жирным шрифтом на темном фоне). Так как значения, полученные в первом раунде, систематически отбраковываются в данной конкретной лаборатории (смотри пункт 8.5), Индивидуальные Оценки Порога для первого раунда не рассчитываются.

Таблица F.2 – Пример данных для расчёта результата измерений концентрации запаха (методика принудительного выбора)

Dilution Z	32768	16384	8192	4096	2048	1024	512	256	128	First screening		Second screening	
Panel member										Z_{ITE}	ΔZ	Z_{ITE}	ΔZ
Round 1													
A		1	1	3	3	6	6						
B		1	1	1	2	4	6	6					
C		2	2	2	4	5	4	6					
D		2	2	3	6	6							
E		3	3	2	4	4	6						
F		2	1	4	4	4	6						
G		2	1	3	5	4	6						
H	2	4	6	6	6	6							
Round 2													
A		1	1	2	4	6	6			1 448	-1,4	1 448	1,0
B		1	1	2	1	3	5	6	6	362	-5,4	362	-4,0
C		2	1	2	3	2	6	6		724	-2,7	724	-2,0
D		1	2	4	6	6				2 896	1,5	2 896	2,0
E		2	3	2	4	6	6			1 448	-1,4	1 448	1,0
F		2	1	4	6	6				2 896	1,5	2 896	2,0
G		1	2	4	4	6	6			1 448	-1,4	1 448	1,0
H	4	6	6	6	6	6				23 170	11,8		0,0
Round 3													
A		1	1	2	6	6	6			2 896	1,5	2 896	2,0
B		1	1	2	1	6	6	6		1 448	-1,4	1 448	1,0
C		2	1	2	3	2	6	6		724	-2,7	724	-2,0
D		1	2	4	4	6	6			1 448	-1,4	1 448	1,0
E		2	3	2	6	6	6			2 896	1,5	2 896	2,0
F		2	1	4	3	6	6			1 448	-1,4	1 448	1,0
G		1	2	4	4	6	6			1 448	-1,4	1 448	1,0
H	4	4	6	6	6	6				11 585	5,9		0,0
$\bar{Z}_{ITE}$										1 961		1 448	

Примечания к рисунку:

First screening – первый скрининг

Second screening – второй скрининг

Dilution – разбавление

Panel member – член испытательной группы

Round – раунд

После проведения измерений рассчитывается среднее геометрическое индивидуальных оценок порога:

$\bar{Z}_{ITE} = 1\,961$. Затем проводится первый ретроспективный скрининг. Его результаты показали, что член испытательной группы Н имеет $\Delta Z = 11,8$, а член испытательной группы В имеет $\Delta Z = 5,9$ (оба за пределами критерия $-5 \leq \Delta Z \leq 5$). Результаты для члена испытательной группы Н, у которого самое большое значение $-\Delta Z$,

отбраковываются. Новое значение $\bar{Z}_{ITE}$ равно 1448. Значения ΔZ проверяются еще раз, и теперь все они находятся в интервале ± 5 .

Значение коэффициента разбавления при предельном значении для выбора членов испытательной группы $\bar{Z}_{ITE, \text{раз}}$ равно 1448. Тогда концентрация запаха в анализируемой пробе равна:

$$c_{\text{од}} = 1\,448 \times 1 \text{ оу}_E/\text{м}^3 = 1\,448 \text{ оу}_E/\text{м}^3.$$

F.2 Данные для методики “да/нет” и расчет результатов

Измерение проводили с использованием 5 членов испытательной группы. Измерение проводили в три раунда. В данном конкретном случае, членов испытательной группы попросили сказать ощущают ли запах (ДА) или не ощущают его (НЕТ).

Из этих двух вариантов ответа на презентацию получается, что один вариант является «Истинным» или «Ложным», согласно следующей таблице:

Таблица F.3 – Схема для оценки результатов наблюдений панели для методики “Да/Нет”

Отклик	Результат выбора
не доступно	0
Ложный	НЕТ
Истинный	ДА

Ниже представлены данные наших измерений (ИСТИННЫЕ отклики прописаны жирным шрифтом на темном фоне). Так как значения, полученные в первом раунде, систематически включаются в данной конкретной лаборатории, то Индивидуальные Оценки Порогов для первого раунда так же рассчитываются.

Таблица F.4 – Пример данных для расчёта результата измерений концентрации запаха (по методике “Да/Нет”)

Panel member								First screening	
								Z_{ITE}	ΔZ
Round 1 dilutions	1 024	512	2 048	blank	256	128	64		
A	N	Y	N	N	Y	Y	Y	724	2,0
B	N	N	N	N	Y	Y	Y	362	1,0
C	N	N	N	N	Y	Y	Y	362	1,0
D	N	Y	N	N	N	Y	Y	181	-2,0
E	N	N	N	N	N	Y	Y		
Round 2 dilutions	1 024	512	256	64	128	blank			
A	N	N	N	Y	Y	N		181	-2,0
B	N	Y	Y	Y	Y	N		724	2,0
C	N	N	N	Y	Y	N		181	-2,0
D	N	N	N	Y	Y	N		181	-2,0
E	N	N	N	Y	Y	Y			
Round 3 dilutions	256	128	512	blank	1 024	64			
A	Y	Y	Y	N	N	Y		724	2,0
B	Y	Y	N	N	N	Y		362	1,0
C	Y	Y	N	N	N	Y		362	1,0
D	Y	Y	Y	N	N	Y		724	2,0
E	Y	Y	Y	Y	N	Y			
	$\bar{Z}_{ITE}$							362	

Пояснения к рисунку:

Panel member - член испытательной группы

First screening – первый скрининг

Round dilutions – разбавления в раунде

Blank – контрольная проба

В течении этих трех раундов, член испытательной группы Е дважды отреагировал (“Да”) на контрольную пробу (“пустышку”). Так как только 20% из его откликов на контрольную пробу могут быть признаны позитивными, все его отклики удаляются из расчета порога панели.

После проведения измерений рассчитывается среднее геометрическое индивидуальных оценок порога:

$\bar{Z}_{ITE} = 362$. Затем проводится первый ретроспективный скрининг. Все члены испытательной группы соответствуют критерию $-5 \leq \Delta Z \leq 5$. Остаются 4 “годных” члена испытательной группы (что как раз достаточно, так как минимальное количество членов испытательной группы равно 4). Значение коэффициента разбавления при пороге панели $\bar{Z}_{ITE, \text{пан}}$ равняется 362.

Тогда концентрация запаха в анализируемой пробе равна: $C_{od} = 362 \times 1 \text{ ou}_E/\text{m}^3 = 362 \text{ ou}_E/\text{m}^3$.

ПРИМЕЧАНИЕ В том случае, если одна из индивидуальных оценок порога члена испытательной группы не отвечает установленным требованиям, так как значение ΔZ находится за пределами допустимого интервала, тогда расчет группового порога группы невозможен, так как остаются только три члена испытательной группы (в то время, как минимум, необходимо 4).

Приложение G (справочное)

Пример расчета, применяемого для определения необходимого количества измерений концентрации запаха, для получения заданной прецизионности

Этот пример относится к пункту приложения J.3. Предполагается, что прецизионность установленная для стандартного образца (н-бутанол) применяется в отношении измерений с использованием не-эталонных материалов (окружающие запахи).

Это допущение позволяет нам определить стандартное отклонение для совокупности результатов тестирования, которое может применяться для статистической оценки сравнительно небольшого количества результатов, которое обычно получают на практике при измерении запаха.

В качестве отправной точки для определения стандартного отклонения для повторных измерений, можно использовать значение для стандартного отклонения повторяемости (определенного экспериментальным путем), или значение, полученное на основе критерия прецизионности:

Это означает, что с помощью критерия для предела повторяемости можно вывести стандартное отклонение s_r с учетом:

$$10^r = 3$$

Так как:

$$10^r = 10^{t \cdot \sqrt{2} \cdot s_r} = 3, \text{ то} \quad (44)$$

$$s_r = 0,1721 \text{ (смотри также пункт 5.3.3.2).}$$

Тогда 95% доверительный интервал для оценки ожидаемого значения m от концентрации запаха определяется как:

$$\bar{y}_w - t \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}} \leq m \leq \bar{y}_w + t \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad (45)$$

где

m – это ожидаемое значение результатов тестирования;

t – это t-коэффициент Student для $n = \infty$ ($t=2,0$ для 95% доверительного интервала);

$\bar{y}_w$ - это среднее значение результатов тестирования.

Используя эту формулу можно рассчитать доверительный интервал для определенного количества результатов тестов, проведенных на идентичных пробах. Доверительные интервалы приведены в таблице ниже, включая пример ожидаемых значений для $m=1000$.

Таблица G.1 – Зависимость между числом повторных проб, анализируемых для определения концентрации запаха, и 95% доверительным интервалом для среднего значения

n	$2,0 \frac{s_r}{\sqrt{n}}$	$10^{2,0 \frac{s_r}{\sqrt{n}}}$	lower limit	m	upper limit	lower limit	m	upper limit
			$\log_{10}(ou_E/m^3)$	$\log_{10}(ou_E/m^3)$	$\log_{10}(ou_E/m^3)$	ou_E/m^3	ou_E/m^3	ou_E/m^3
1	0,344 3	2,209 3	2,655 7 ≤	3,0	≤ 3,344 3	453 ≤	1 000	≤ 2 209
2	0,243 4	1,751 6	2,756 6 ≤	3,0	≤ 3,243 4	571 ≤	1 000	≤ 1 752
3	0,198 8	1,580 4	2,801 2 ≤	3,0	≤ 3,198 8	633 ≤	1 000	≤ 1 580
4	0,172 1	1,486 4	2,827 9 ≤	3,0	≤ 3,172 1	673 ≤	1 000	≤ 1 486
5	0,154 0	1,425 5	2,846 0 ≤	3,0	≤ 3,154 0	702 ≤	1 000	≤ 1 425
6	0,140 5	1,382 1	2,859 5 ≤	3,0	≤ 3,140 5	724 ≤	1 000	≤ 1 382
7	0,130 1	1,349 3	2,869 9 ≤	3,0	≤ 3,130 1	741 ≤	1 000	≤ 1 349
8	0,121 7	1,323 5	2,878 3 ≤	3,0	≤ 3,121 7	756 ≤	1 000	≤ 1 323
9	0,114 8	1,302 4	2,885 2 ≤	3,0	≤ 3,114 8	768 ≤	1 000	≤ 1 302
10	0,108 9	1,284 9	2,891 1 ≤	3,0	≤ 3,108 9	778 ≤	1 000	≤ 1 285

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Статистические нормы применяются к результатам независимых испытаний (тестов). Так как в ольфактометрии в качестве “датчика” используются люди, то фактор независимости испытаний может подвергаться воздействию “эффекта от накопленного опыта”.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 В том случае, если лаборатория может обеспечить еще более высокое значение точности g , чем $10^3=3$, то именно это значение может быть применено во время расчетов.

Приложение Н (справочное)

Пример расчета для определения количества измерений концентрации запаха, необходимых для обнаружения различий между двумя средними

Этот пример относится к пункту 5.3.3.2. Предполагается, что прецизионность установленная для стандартного образца (н-бутанол) применяется в отношении измерений с использованием не-эталонных материалов (окружающие запахи).

Это допущение позволяет нам определить стандартное отклонение для совокупности результатов тестирования, которое может применяться для статистической оценки сравнительно небольшого количества результатов, которое обычно получают на практике при измерении запаха.

В качестве отправной точки для определения стандартного отклонения для повторных измерений, можно использовать значение для стандартного отклонения повторяемости (определенного экспериментальным путем), или значение, полученное на основе критерия прецизионности:

Это означает, что с помощью критерия для предела повторяемости можно вывести стандартное отклонение s_r с учетом:

$$10^r = 3$$

Так как:

$$10^r = 10^{t \cdot \sqrt{2} \cdot s_r} = 3, \text{ то} \quad (46)$$

$$s_r = 0,1721 \text{ (смотри также пункт 5.3.3.2).}$$

Вариация различий между результатами тестирования (значения скорости потока запаха до и после обработки) – это сумма этих вариаций. Так как вариация результатов тестирования до и после обработки равны (S_r^2), то вариация различий равна:

$$s_D^2 = 2 \cdot s_r^2 \text{ и } s_D = \sqrt{2} \cdot s_r = \sqrt{2} \cdot 0,1726 = 0,2434 \quad (47)$$

Затем определяется 95% доверительный интервал для оценки ожидаемого значения различия между средними результатами тестирования до и после обработки m_D :

$$\bar{y}_D - t \cdot \frac{s_D}{\sqrt{n}} \leq m_D \leq \bar{y}_D + t \cdot \frac{s_D}{\sqrt{n}} \quad (48)$$

где

$\bar{y}_D$ - это среднее значение результатов тестирования;

m_D - это ожидаемое значение результатов тестирования;

t – это t-коэффициент Student для $n = \infty$ (для 95% доверительного интервала $t=2,0$).

В качестве примера, приводится расчет эффективности биофильтра. Для этой цели, проводятся параллельные измерения концентрации запаха ($n=6$), на потоке газа, поступающего на очистку, и потоке очищенного газа. Эти концентрации $C_{od, crude}$ и $C_{od, clean}$ (в ОУЕ/м³) преобразуются затем в логарифмы ($\log_{10}$) и проводится расчет различий между результатами параллельных измерений. Эти различия являются “экспериментальными” (тестовыми) значениями для данного конкретного примера ($y_{i,D}$). Среднее число этих значений ($\bar{y}_D$) является оценкой ожидаемого значения m_D .

Зависимость между m_D и эффективностью η_{od} равна:

$$\eta_{od} = 1 - 10^{m_D} \quad (49)$$

Ниже приводятся 6 результатов параллельных измерений грязного и чистого воздуха:

Таблица Н.1 – Пример данных и расчет эффективности удаления запаха

I	C _{od, crude}	C _{od, clean}	log ₁₀ (C _{od, crude})	log ₁₀ (C _{od, clean})	y _{iD}
1	5 000	500	3,699	2,699	-1,000
2	6 000	650	3,778	2,813	-0,965
3	5 500	600	3,740	2,778	-0,962
4	7 000	650	3,845	2,813	-1,032
5	8 000	700	3,903	2,845	-1,058
6	6 500	650	3,813	2,813	-1,000
average			3,796	2,793	-1,002 9 = $\bar{y}_D$
antilog			6258	622	

Пояснения к рисунку:

Average – усредненное значение

Antilog – антилогарифм

Исходя из цели расчета доверительного интервала для эффективности фильтров, необходимо сначала рассчитать доверительный интервал для m_D (следует использовать формулу 48):

$$-1,0029 - 2,0 \cdot \frac{0,2434}{\sqrt{6}} \leq m_D \leq -1,0029 + 2,0 \cdot \frac{0,2434}{\sqrt{6}} \quad \text{равно}$$

$$-1,0029 - 0,1988 \leq m_D \leq -1,0029 + 0,1988 \quad \text{равно} \quad (50)$$

$$-1,2017 \leq m_D \leq -0,8041 \quad , \text{ или в антилогарифме}$$

$$0,063 \leq 10^{m_D} \leq 0,158$$

Это означает, что доверительный интервал для эффективности очистного оборудования:

$$(1 - 0,158) \leq \eta_{od} \leq (1 - 0,063) \quad \text{или}$$

$$84,2 \% \leq \eta_{od} \leq 93,7 \% \quad (51)$$

В следующей таблице приводится зависимость между доверительным интервалом для эффективности фильтров и количеством результатов параллельных измерений (с учетом вышеуказанных значений повторяемости и эффективности фильтра).

Таблица Н.2 – Зависимость между количеством повторных проб, подвергаемых анализу для измерения концентрации запаха, и 95% доверительным интервалом для эффективности удаления запаха с помощью соответствующего оборудования

n	η_{od}	10^{m_D}	m_D	$t \cdot \frac{s_D}{\sqrt{n}}$	Lower limit confidence interval	10^{m_D}	Upper limit confidence interval	Lower limit confidence interval	$1 - 10^{m_D} = \eta_{od}$	Upper limit confidence interval
1	90	0,1	-1	0,486 9	0,032 6	$\leq 0,1$	$\leq 0,306 8$	69,3 %	$\leq 90,0$ %	$\leq 96,7$ %
2	90	0,1	-1	0,344 3	0,045 3	$\leq 0,1$	$\leq 0,220 9$	77,9 %	$\leq 90,0$ %	$\leq 95,5$ %
3	90	0,1	-1	0,281 1	0,052 3	$\leq 0,1$	$\leq 0,191 0$	80,9 %	$\leq 90,0$ %	$\leq 94,8$ %
4	90	0,1	-1	0,243 4	0,057 1	$\leq 0,1$	$\leq 0,175 2$	82,5 %	$\leq 90,0$ %	$\leq 94,3$ %
5	90	0,1	-1	0,217 7	0,060 6	$\leq 0,1$	$\leq 0,165 1$	83,5 %	$\leq 90,0$ %	$\leq 93,9$ %
6	90	0,1	-1	0,198 8	0,063 3	$\leq 0,1$	$\leq 0,158 0$	84,2 %	$\leq 90,0$ %	$\leq 93,7$ %
7	90	0,1	-1	0,184 0	0,065 5	$\leq 0,1$	$\leq 0,152 8$	84,7 %	$\leq 90,0$ %	$\leq 93,5$ %
8	90	0,1	-1	0,172 1	0,067 3	$\leq 0,1$	$\leq 0,148 6$	85,1 %	$\leq 90,0$ %	$\leq 93,3$ %
9	90	0,1	-1	0,162 3	0,068 8	$\leq 0,1$	$\leq 0,145 3$	85,5 %	$\leq 90,0$ %	$\leq 93,1$ %
10	90	0,1	-1	0,154 0	0,070 2	$\leq 0,1$	$\leq 0,142 5$	85,7 %	$\leq 90,0$ %	$\leq 93,0$ %

Пояснения к рисунку:

Lower limit confidence interval – Нижний предел доверительного интервала

Upper limit confidence interval – Верхний предел доверительного интервала

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Статистические нормы применяются к результатам независимых испытаний (тестов). Так как в ольфактометрии в качестве “датчика” используются люди, то фактор независимости испытаний может подвергаться воздействию “эффекта от накопленного опыта”.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 В том случае, если лаборатория может обеспечить еще более высокое значение точности g , чем $10^{\pm 3}$, то именно это значение может быть применено во время расчетов.

Приложение I (справочное)

Пример расчета скорости потока запаха (при стандартных условиях) для влажных выбросов

В данном конкретном случае рассматривается измерение скорости организованного потока газа, насыщенного водяными парами. Условия в трубе: давление – 110 кПа, температура – 60 °С и 100% относительная влажность.

Так как поток газа был насыщен водяными парами, то проба была предварительно разбавлена для того, чтобы предотвратить конденсацию в контейнере с пробой в условиях хранения (20 °С). При 60 °С максимальное давление водяных паров равно 19,9 кПа. Максимальное давление при 20 градусах по Цельсию равно 2,33 кПа. Для гарантированного предотвращения конденсации, проба должна быть разбавлена в 20 раз. В этом случае давление водяных паров, равное 1,00 кПа соответствует конденсации при температуре, равной 6,9 °С.

Измеренная концентрация запаха C_{od} равнялась 8 000 ОУЕ/м³ (лабораторные условия 20 °С и 101,3 кПа). Это соответствует концентрации в трубе $C_{od} = 20 \times 8\,000 \text{ ОУЕ/м}^3 = 160\,000 \text{ ОУЕ/м}^3$.

Скорость потока $\dot{V}_s$ измерена в трубе в соответствии с процедурами, описанными в ISO 9096. В данном примере, скорость потока в площади А с поперечным сечением 20 м² равнялась 5 м/с. Отсюда был рассчитан объемный расход потока - $5 \text{ м/с} \times 20 \text{ м}^2 = 100 \text{ м}^3/\text{с}$.

Затем этот объемный расход потока (полученный при 20 °С и 101,3 кПа) рассчитывается в соответствии со стандартом ISO 10780 для "влажных" условий:

$$\dot{V}_{R,20} = \dot{V}_s \cdot \frac{(273 + 20)}{(273 + t)} \cdot \frac{p_s}{101,3} \quad (52)$$

где

p_s - это абсолютное давление в трубе;

$\dot{V}_{R,20}$ - это объемный расход потока при стандартных условиях;

t - температура в трубе (в градусах Цельсия).

С учетом вышеприведенных условий проведения измерений получаем:

$$\dot{V}_{R,20} = 5 \cdot 20 \cdot \frac{293}{(273 + 60)} \cdot \frac{110}{101,3} = 95,5 \text{ м}^3/\text{с} \quad (53)$$

Таким образом, скорость потока запаха q_{od} , равна:

$$q_{od} = 95,5 \cdot 160\,000 = 15,3 \cdot 10^6 \text{ ОУЕ/с} \quad (54)$$

Приложение J (справочное)

Стратегия отбора проб

J.1 Общие положения

При выборе стратегии отбора проб необходимо учитывать характеристики массового расхода запаха и цели проведения измерений.

В стратегии проведения отбора проб должны быть учтены следующие аспекты, которые могут быть проверены во время подготовительного визита на предполагаемое место отбора проб:

- необходимо определить производственный процесс, приводящий к появлению запаха;
- оценка токсичности и потенциального риска неблагоприятного воздействия любых выбросов на членов испытательной группы;
- определение месторасположения точек выбросов запаха;
- определение (возможных) вероятных флуктуаций выбросов запаха (во времени); подобная оценка может быть проведена с помощью специального оборудования, предназначенного для обеспечения постоянного контроля (например, FID);
- определение точек отбора проб запаха;
- оценка условий, оказывающих воздействие на выбросы запахов:
 - а) неконтролируемых условий (например, погодных);
 - б) контролируемых условий (или условий, которые могут, в принципе, контролироваться).

J.2 Время отбора проб

Период отбора должен быть определен с учетом изменений массового расхода (выбросов) запаха, которые могут происходить со временем.

ПРИМЕЧАНИЕ В том случае, если предполагается, что концентрация пахучего вещества в потоке газа постоянна, необходимо определить среднюю концентрацию выбросов посредством анализа трех разовых проб (отобранных в случайно выбранные моменты в течение одного дня). Кратковременные изменения выбросов, происходящие в течение нескольких минут, могут быть определены посредством отбора трех проб за короткий период. Изменения, происходящие в течение более продолжительного периода времени, могут быть оценены посредством отбора проб в соответствующее время на протяжении всего цикла выбросов.

J.3 Количество проб

Для обеспечения точной количественной оценки потока пахучих газов, необходимо отобрать достаточное количество проб. При этом следует учитывать:

- прецизионность методики измерения, включая отбор проб;
- доверительный уровень, необходимый для достижения обоснованных выводов в результате исследования.

ПРИМЕЧАНИЕ В Приложении G приводится пример расчета количества проб, необходимых для обеспечения требуемой прецизионности измерений концентраций запаха.

J.4 Отбор проб из точечного источника

J.4.1 Оборудование для отбора проб

Отбор проб из точечного источника, например, из вентиляционных отверстий, может быть произведен с помощью оборудования для отбора проб, состоящего из зонда, подводящей трубки и, при необходимости, фильтра частиц, расположенного перед системой отбора проб. См. также ISO 10396.

Для расчета скорости потока запаха необходимо измерить объемный расход потока, в соответствии с ISO 10780 (смотри также J.6.2 и ISO 9096 – изокинетический метод отбора проб). Когда скорость воздуха не может быть определена ввиду недостаточности измерительного диапазона тех методик, которые описаны в ISO 10780, необходимо воспользоваться дополнительным оборудованием, предназначенным для измерения малых скоростей потока воздуха.

Пример расчета скорости потока запаха приведен в приложении I.

J.4.2 Процедура отбора проб

Место отбора проб должно быть выбрано таким образом, чтобы предотвратить воздействие смешанных потоков воздуха. В том случае, если поток воздуха однороден и полностью смешан, то можно использовать репрезентативную точку отбора проб, которая расположена в поперечном сечении потока. В том случае, если имеет место неполное смешение (например, если речь идет о пульсирующем потоке), пробоотборный зонд должен располагаться от края до края выходного отверстия, это позволит отобрать репрезентативную пробу. Проба из поперечного сечения трубы должна отбираться в соответствии с ISO 10780.

J.4.3. Процедуры калибровки

Процедура калибровки должна проходить в соответствии с пунктом J.5.3.

J.5 Отбор проб из диффузных источников

J.5.1 Оборудование и процедуры для отбора проб

Какого-либо единого метода не существует. Применяются различные методы с использованием навесов, ветровых тоннелей и микрометеорологические методы.

Материалы, используемые в оборудовании должны отвечать требованиям, прописанным в пункте 6.2.2.

J.5.2 Навесы

Жидкая или твердая поверхность покрывается жестким навесом известной площади. Навес продувается свободным от каких-либо запахов воздухом (при известном объемном расходе потока). Воздух равномерно обдувает всю поверхность. Скорость потока воздуха – это параметр, который является важным с точки зрения результата, поэтому его необходимо фиксировать. Репрезентативные пробы запахов собираются у выходного отверстия навеса. Должны быть сделаны измерения запаха, чтобы убедиться, что воздух доставляемый к навесу действительно свободен от запаха. В том случае, если под навес попадает воздух, содержащий какие-либо запахи, это должно быть немедленно отмечено и учтено при расчете удельной скорости потока запаха (смотри также 6.5.4).

ПРИМЕЧАНИЕ Примером используемого оборудования является навес, закрывающий известную площадь источника запаха.

Широкое распространение получили навесы (кожухи) Lindvall, хотя они изначально разрабатывались только для проведения сравнительных измерений скорости переноса (запахов) с поверхности. Возможны определенные отличия в дизайне. Существует потребность в стандартизации и переоценке базовых физических предпосылок. Главный вопрос заключается в том, может ли реальная структура потока, встречающаяся в атмосферном/почвенном/водном пограничном слое, быть на самом деле смоделирована под навесом, как это предполагается.

Существуют мнения, что это невозможно (реальные условия никогда не могут быть смоделированы под навесом). Следовательно, для моделирования реальных условий переноса, навесы должны быть разработаны таким образом, чтобы поток под навесом был полностью турбулентным для достижения воспроизводимых условий переноса.

Другим примером является использование туннелей, которые в настоящее время применяются в контролируемых экспериментах для сравнения различных покрытий поверхности. Сфера применения данной методики весьма ограничена, так как в туннелях используют на входе атмосферный воздух, который не всегда свободен от запахов.

Для расчета удельного расхода запаха, объемную скорость потока через туннель измеряют стандартным методом.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ Удельная скорость потока запаха и концентрация запаха напрямую зависят от используемого оборудования и скорости потока воздуха над поверхностью эмиссии.

Требуются дальнейшие исследования для достижения следующих целей:

1. Основная цель: описание и определение подходящего метода для сравнения скоростей переноса одорантов с поверхностей (почвы и воды)
2. Вторая цель: описание и определение метода для измерения скорости переноса с поверхности в контролируемых стандартных условиях в диапазоне реальных условий;
3. Третья цель: определить факторы, которые влияют на скорость переноса в реальных условиях (скорость ветра, температура поверхности, влажность, микробиологическое окружение).

Необходима валидация методов отбора проб для каждой из этих трех целей применения. Каждая цель имеет специфические проблемы и требования, с повышением сложности от 1 до 3:

1. Основная цель:

- определение метода для сравнения скоростей переноса одорантов с поверхностей (почвы и воды);
- проведение научных исследований;
- проверка метода и определение его эксплуатационных характеристик для определения количества проб, необходимых для фиксирования отличий с известным значением доверительного уровня.

2. Вторая цель.

- определение методики, необходимой для измерения скорости переноса с поверхности при контролируемых стандартных условиях в диапазоне реальных условий;
- проведение научных исследований;
- метод валидации посредством сравнения;
- Метод определения порога обнаружения (выше фонового);
- проверка метода на водной поверхности, используя данные по влажности как меру коэффициента переноса с поверхности.

3. Третья цель:

- определение факторов, влияющих на скорость переноса в реальных условиях (скорость ветра, температура поверхности, количество влаги, микробиологическая фаза);
- проведение научных исследований;
- сравнение результатов исследований под навесом с эталонной методикой для определения скорости эмиссии.

J.5.3 Процедуры калибровки

В настоящий момент, не существует какой-либо утвержденной единой процедуры калибровки или соответствующей стандартной методики. Отбор проб должен калиброваться в реальных условиях, т.е. со снятым навесом.

ПРИМЕЧАНИЕ Микрометеорологический метод может служить как метод калибровки для определения скорости переноса в реальных условиях (для моделирования запахов можно использовать H_2O или NH_3). Метод необходимо сделать более точным и провести его валидацию. Данный метод может быть протестирован на водных поверхностях, используя данные по влажности как меру коэффициента переноса с поверхности.

J.6 Отбор проб из вентилируемых диффузных источников

J.6.1 Общие положения

Вентилируемые диффузные источники – это рассеянные источники с потоком воздуха, например, биофильтры, вентилируемые жидкости. Для отбора проб из вентилируемых диффузных источников, могут использоваться две методики:

- пробоотборные навесы;
- покрытие пленкой всего источника (или его большей части), что позволяет отбирать пробу смешанных выбросов.

J.6.2 Оборудование для отбора проб и соответствующие процедуры

Определенная область источника покрывается навесом. Данное оборудование применяется уже довольно давно: навесы обычно покрывают от 0,5 м² до 2 м² с цилиндрическим выпускным отверстием меньшего диаметра в их верхней части, который позволяет проводить измерения потока воздуха.

Навес не должен препятствовать нормальному потоку воздуха от источника; для более тщательного регулирования потоков воздуха под навесом можно использовать специальные вентиляторы. Проба должна отбираться из головной части после того, как под навесом произойдет воздухообмен, по меньшей мере, должно смениться три объема. Навес должен покрывать достаточное количество точек на поверхности эмиссии, чтобы можно было получить репрезентативную пробу.

Для расчета скорости потока запаха, необходимо измерить объемный расход во входном отверстии, с использованием ISO 10780.

Следует учитывать изменения характеристик потока и концентраций, которые происходят на поверхности источника. Могут быть использованы 2 метода:

- покрытие всего источника, и устройство выхода, позволяющего отбирать смешанные пробы (предпочтительный метод);
- отбор проб в отдельных точках поверхности, исходя из предположения, что они представляют всю поверхность.

В последнем случае, объемный расход потока с поверхности может быть “оценен” тем же способом. Затем точки могут быть распределены по классам в зависимости от значений объемного расхода потока. На этой основе, можно определить достаточное количество пробоотборных точек, для оценки концентрации в рамках определенного класса. В заключении необходимо провести ретроспективную оценку для определения того, была ли проба действительно репрезентативной в рамках одного класса.

J.6.3 Процедуры калибровки

В настоящий момент, не существует какой-либо утвержденной единой процедуры калибровки или соответствующей стандартной методики.

ПРИМЕЧАНИЕ В случае использования навеса, калибровка может быть произведена на модельном биофилтре с помощью методики покрытия; в данном случае, с помощью доступных технологий можно измерить у входного отверстия суммарный поток воздуха, проходящий сквозь фильтр. Концентрация может быть определена инструментально, с помощью подходящего трассера, который может быть добавлен на вход (например, SF₆).

J.7. Отбор проб из фугитивных источников

Количественное измерение выбросов из фугитивных источников связано с большим количеством ошибок. Мы не можем рекомендовать использование какой-либо методики.

ПРИМЕЧАНИЕ Примерами фугитивных источников являются негерметичные вентили. Вместо анализа фугитивных выбросов, можно использовать количественный анализ.

Bibliography

ENV 13005, *Guide to the expression of uncertainty in measurement*.

EN 45020, *Standardization and related activities - General vocabulary (ISO/IEC Guide 2:1996)*.

ISO 5492, *Sensory analysis — Vocabulary*.

ISO 5725-1:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions*.

ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*.

ISO 5725-4:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method*.

ISO 6879, *Air quality - Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods*.

ISO 9096, *Stationary source emissions - Determination of concentration and mass flow rate of particulate material in gas-carrying ducts - Manual gravimetric method*.

ISO 9169, *Air quality - Determination of performance characteristics of measurement methods*.

ISO 10396, *Stationary source emissions; sampling for the automated determination of gas concentrations*.

ISO VIM:1993	<i>International vocabulary of basic and general terms in metrology</i> .
Hangartner, M., e.a.	<i>Improved recommendations on olfactometric measurements, COST 681 working group 'Odour Measurement', in Env. Techn. Letters, Vol. 10, pp231-236, 1989.</i>
Lide, D.R.	<i>CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1994, ISBN0-8493-0475-X, page A105.</i>
van Harreveld, A.P.	<i>Interlaboratory Comparison of Olfactometry. Validation of draft CEN standard Air Quality - odour concentration measurement by dynamic olfactometry', Avoncliff, UK, 1997.</i>
van Harreveld, A.P., Heeres, P.	<i>Quality control and optimisation of dynamic olfactometry using n-butanol as a standard reference odorant, STAUB Reinhaltung der Luft, February 1995.</i>