

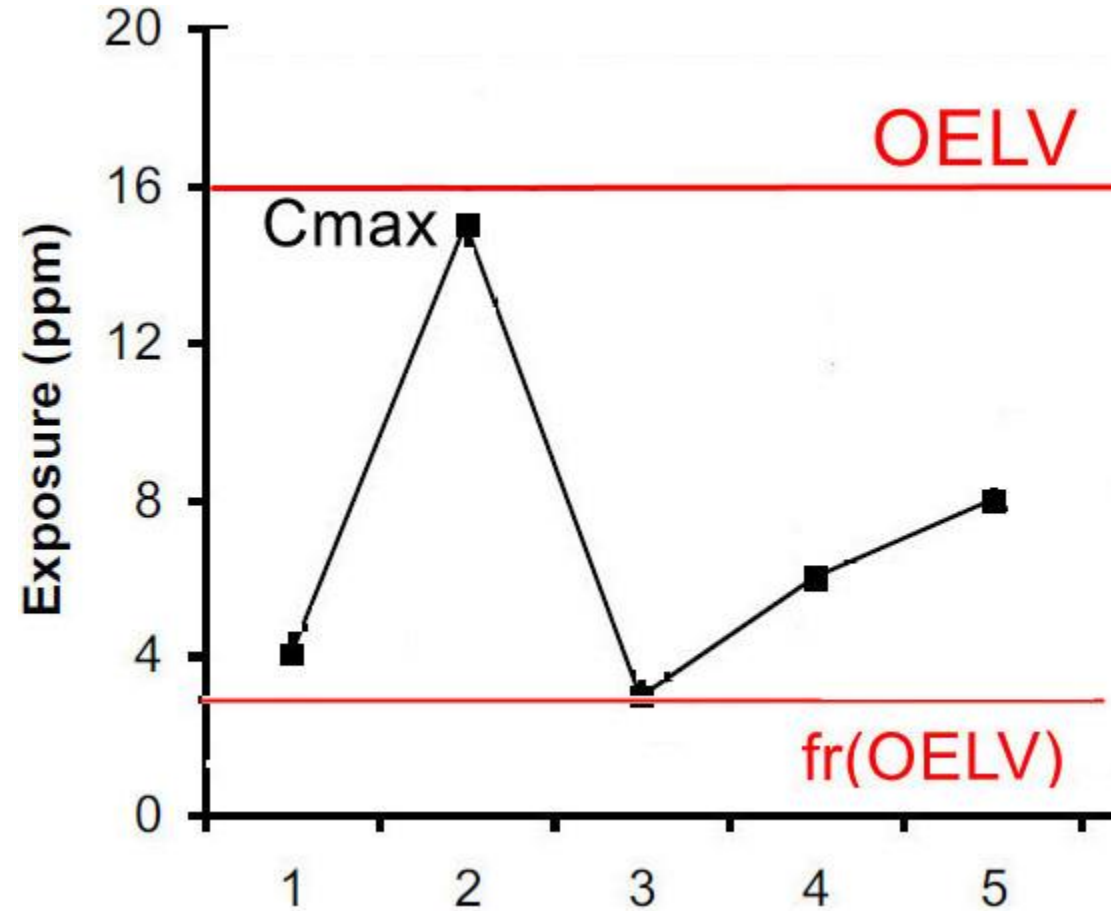
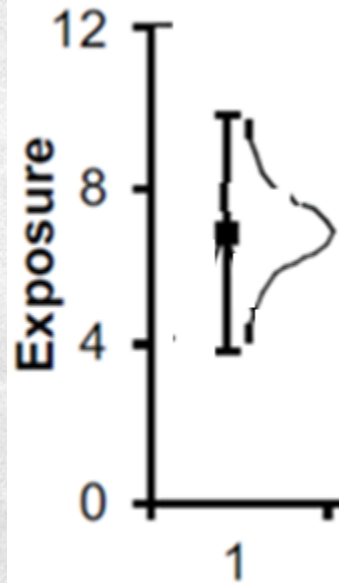


# De invloed van meetonzekerheid en omgevingsfactoren in de beoordeling van werkplaatsblootstelling.

Theo Scheffers, Robert Emonds, Peter Van Balen

240410 sessie-D 11 uur NVvA zaal 22-23

# 2 soorten spreiding



Spreiding van dag tot dag EN689

onnauwkeurigheid U meting EN482

# Onnauwkeurigheid $U$ = Expanded uncertainty

EN-482 (2021) EN 5.4.6 Tabel 1 Expanded uncertainty requirements for measurements for comparison with limit values and periodic measurements

| Reference period                       | Measuring range                           | Relative expanded uncertainty |
|--|---|-------------------------------|
| short-term<br>(for example,<br>15 min) | 0,5 times to 2 times limit<br>value       | $\leq 50 \%$                  |
| long-term                              | 0,1 times to $< 0,5$ times<br>limit value | $\leq 50 \%$                  |
| long-term                              | 0,5 times to 2 times limit<br>value       | $\leq 30 \%$                  |



# EN689 Preliminary test

## 2 Normative references

The following documents are referred to in the text in such a way that some or all of their content constitutes requirements of this document.

EN 482, *Workplace atmospheres — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents*

## 5.5.2 preliminary test

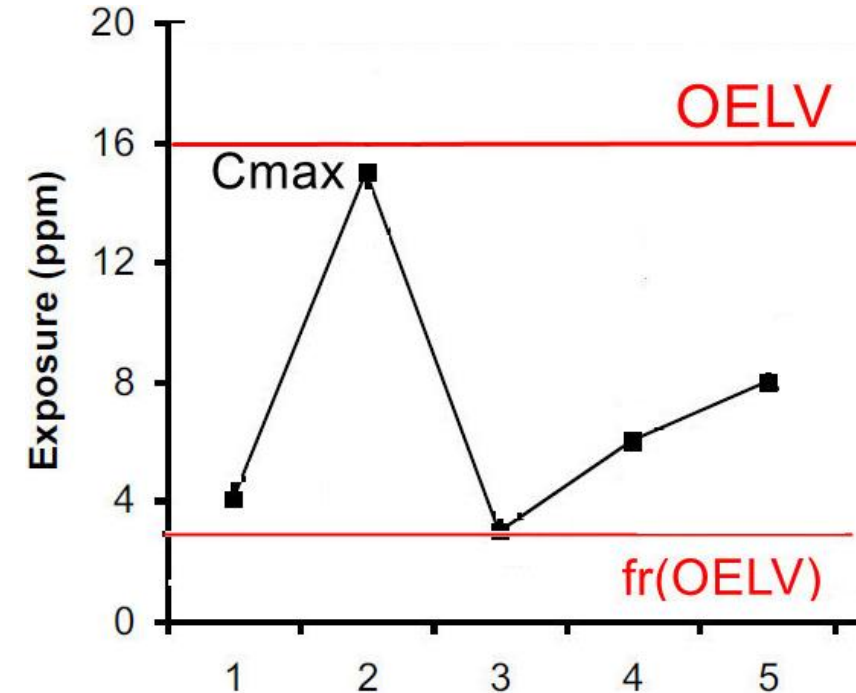
$C_{\max}$  = de **maximale** concentratie van de N=3, 4 of 5 metingen

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| $C_{\max} \leq fr(OELV)$        | Compliance                                  |
| $C_{\max} > OELV$               | Non-compliance                              |
| $fr(OELV) < C_{\max} \leq OELV$ | No decision $\Rightarrow$ more measurements |

fr=0.1 voor N=3,

fr=0.15 voor N=4,

fr=0.2 voor N=5



# EN689 Preliminary test met EN482 meetonzekerheid U

EESTI STANDARD

EVS-EN 482:2021

Workplace exposure - Procedures for the determination of the concentration of chemical agents - Basic performance requirements

## 5.5.2 preliminary test

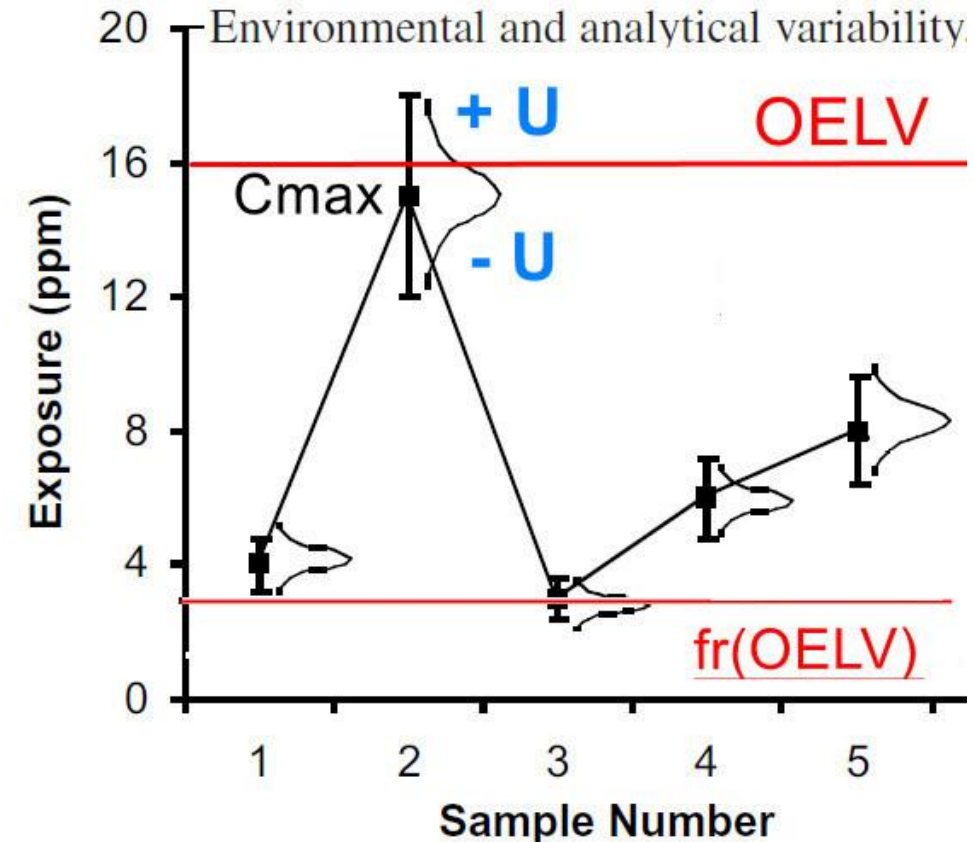
$C_{max}$  = de **maximale** concentratie van de N=3, 4 of 5 metingen

|  |   |
|--|---|
| $C_{max} * (1 + U) \leq fr(OELV)$                  | Compliance                                  |
| $C_{max} * (1 - U) > OELV$                         | Non-compliance                              |
| $fr(OELV) / (1 + U) < C_{max} \leq OELV / (1 - U)$ | No decision $\Rightarrow$ more measurements |

fr=0.1 voor N=3,

fr=0.15 voor N=4

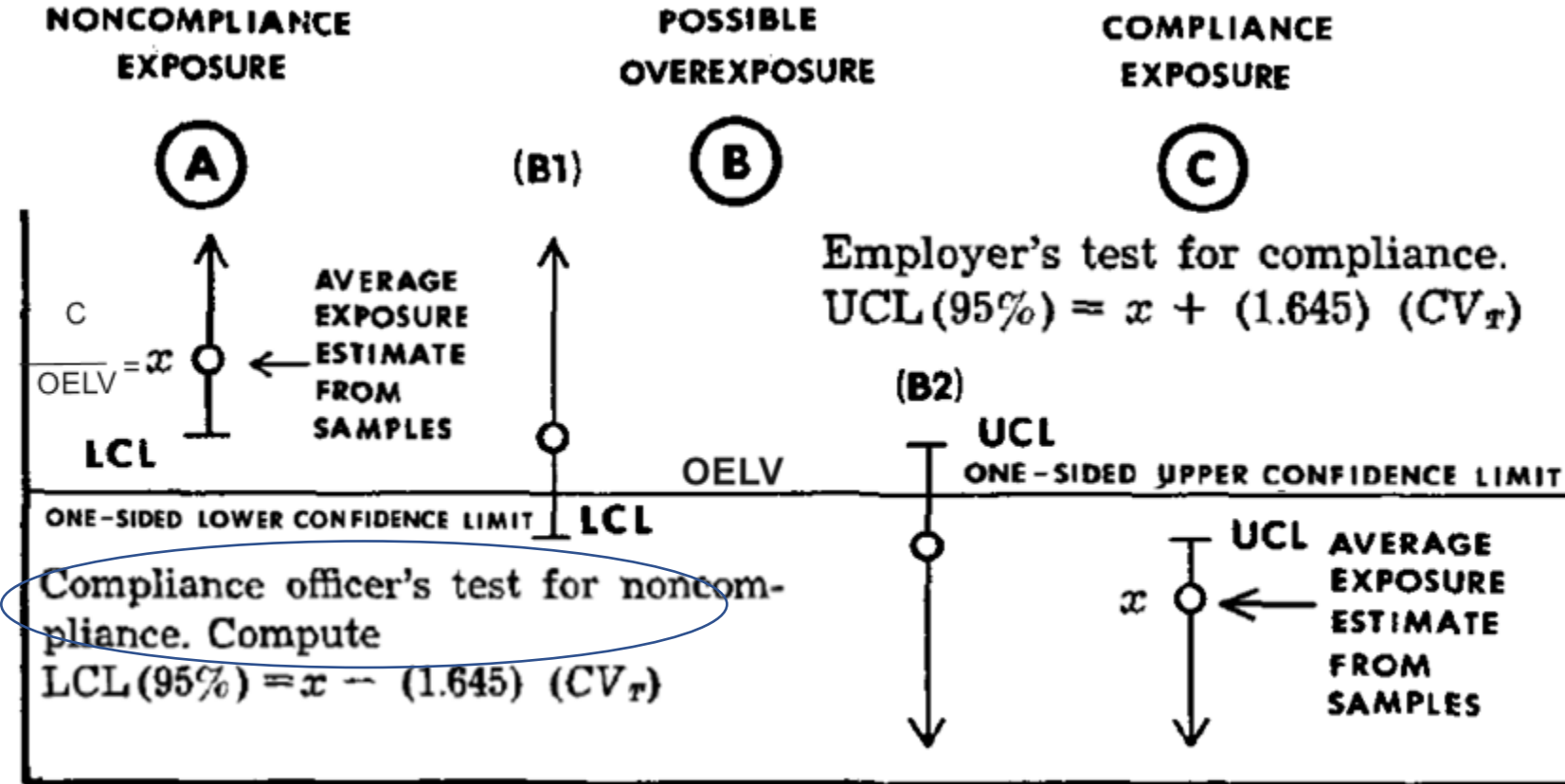
fr=0.2 voor N=5



# Fed Codex welzijn op het werk (België)

- het meetresultaat en de vergelijking van de blootstelling met de grenswaarde, met een uitspraak over de meetonzekerheid, uitgedrukt onder de vorm van een **betrouwbaarheidsinterval**.
- De werkgever die wil aantonen dat hij zijn werknemers niet blootstelt aan concentraties boven de grenswaarde, moet de bovenste grens van het betrouwbaarheidsinterval **(meetonzekerheid opgeteld bij het meetresultaat)** gebruiken.
- Om een overschrijding van de grenswaarde vast te stellen, dient de met toezicht belaste ambtenaar de onderste grens van het betrouwbaarheidsinterval te gebruiken **(meetonzekerheid afgetrokken van het meetresultaat)**.

# Single measurement US Law enforcement



Leidel DHEW (NIOSH) 77-173 Figure 4.2. Classification according to one-sided confidence limits.

# Voorbeeld Cr(VI) meetmethode

**DOHS B SE**  
tsac version

DASHBOARD SEARCH EXPORT DATA SUBSCRIPTIONS LANGUAGE USER

## Occupational load name: Chromom, ion (cr 6+)

CAS#: 18540-29-9 EC-number: 606-053-1

Identity Physical Chemical Properties Hazard Properties Limit values & documents **Sampling methods**

Filter

| Rank # | Sampling method  |
|--------|--|
| #1     | Meertalige bibliografie met 'Analytical methods for chemical agents at the workplace'. Klik links op 'Naar Intern project partners webstee <a href="https://amcaw.ifa.dguv.de/WForm09.aspx">https://amcaw.ifa.dguv.de/WForm09.aspx</a> te openen |
| #2     | NIOSH NMAM method 4th edition #9101. for Chromium, hexavalent, in Settled Dust Samples. For the method <a href="https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/9101.pdf">https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/9101.pdf</a>                 |
| #3     | NIOSH NMAM method 4th edition #7703. for Chromium, hexavalent by Field-Portable Spectrophotometry. For <a href="https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/7703.pdf">https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/7703.pdf</a> |
| #4     | NIOSH NMAM method 4th edition #7600. for Chromium, hexavalent. For the method go to: <a href="https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/7600.pdf">https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/7600.pdf</a>                   |
| #5     | NIOSH NMAM method 4th edition #7604. for Chromium, hexavalent. For the method go to: <a href="https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/7604-HISTORICAL.pdf">https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/7604-HISTORICAL.pdf</a>             |
| #6     | NIOSH NMAM method 4th edition #7605. for Chromium, hexavalent by Ion Chromatography. For the method <a href="https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/7605.pdf">https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/7605.pdf</a>    |

NMAM 7600: Chromium, Hexavalent - Adobe Acrobat Reader (64-bit)

Bestand Bewerken Beeld Ondertekenen Venster Help

Start Gereedschappen NMAM 7600: Chro... x

1 / 5 83.2%

### CHROMIUM, HEXAVALENT 7600

Cr(VI) AW: 52.00 CAS: 18540-29-9 RTECS: GB6262000  
CrO<sub>3</sub> MW: 99.99 CAS: 1333-82-0 RTECS: GB6650000

METHOD: 7600, Issue 3 EVALUATION: FULL Issue 1: 15 May 1989  
Issue 3: 20 October 2015

OSHA: 0.005 mg/m<sup>3</sup> (1910.1026); C 0.1 mg/m<sup>3</sup> as CrO<sub>3</sub> (exceptions to 1910.1026) PROPERTIES: Oxidizing agent  
NIOSH: 0.0002 mg/m<sup>3</sup> (8 h); carcinogen

SYNONYMS: Vary depending upon the compound

| SAMPLING                             |  | MEASUREMENT                  |   |
|--------------------------------------|--|------------------------------|---|
| SAMPLER:                             | FILTER<br>(5.0 µm PVC membrane)                                    | TECHNIQUE:                   | VISIBLE ABSORPTION<br>SPECTROPHOTOMETRY   |
| FLOW RATE:                           | 1 L/min to 4 L/min   | ANALYTE:                     | Chromium-diphenylcarbazone complex  |
| VOL-MIN:                             | 34 L @ 0.005 mg/m <sup>3</sup>                                     | EXTRACTION SOLUTION:         | 0.25 mol/L sulfuric acid or solution of<br>20 g/L sodium hydroxide and 30 g/L<br>sodium carbonate (see steps 4 and 5) |
| -MAX:                                | 400 L  | WAVELENGTH:                  | 540 nm; 5 cm path length  |
| SHIPMENT:                            | Routine  | CALIBRATION:                 | Standard solutions of potassium<br>chromate in 0.25 mol/L sulfuric acid   |
| SAMPLE STABILITY:                    | Analyze within 2 weeks [1]   | RANGE:                       | 0.2 µg to 7 µg per sample   |
| FIELD BLANKS:                        | 2 to 10 field blanks per set                                       | ESTIMATED LOD:               | 0.05 µg per sample  |
| ACCURACY                             |  | PRECISION (S <sub>p</sub> ): | 0.029 @ 0.3 µg to 1.2 µg per sample [3]   |
| RANGE STUDIED:                       | 0.05 mg/m <sup>3</sup> to 0.2 mg/m <sup>3</sup> [2] (22 L samples) |                              |   |
| BIAS:                                | -5.48%   |                              |   |
| OVERALL PRECISION (S <sub>p</sub> ): | 0.084 [2]  |                              |   |
| ACCURACY:                            | ±18.6%   |                              |   |

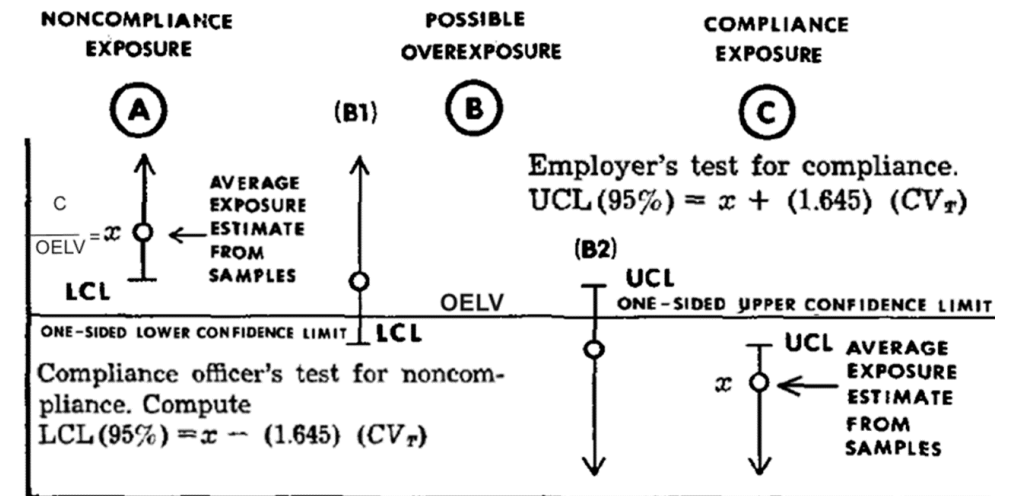


# Voorbeeld Chroom(VI) C<sub>8</sub> uur meten

- <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/7600.pdf>
- Analytische onzekerheid laboratorium 4.8% (range 0.05 - 20 µg)
- PAS debiet 1.04 liter/minuut; pomponzekerheid 3%
- Totale **uitgebreide** onzekerheid  $U=2*\sqrt{.048^2 + .03^2}=2*5.66\%=11.3\%$

# Cr(VI) betrouwbaarheids Interval

- Analyse 5.00  $\mu\text{g}$  chroom(VI) op het PVC filter van 0.5 m<sup>3</sup> lucht
- Puntschatter  $C_{8 \text{ uur}} = 5.00/0.5 = 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Totale **uitgebreide** onzekerheid  $U = 11.3\%$
- 95% betrouwbaarheidsinterval  $Cl_{8 \text{ uur},95\%} = 10 * (1 +/- 0.113) = 8.87 - 11.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Bij OELV= $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  is dit in BE en US onzeker (B)



Leidel DHEW (NIOSH) 77-173 Figure 4.2. Classification according to one-sided confidence limits.

# NAI advies



September 2020

## Toetsen aan de grenswaarden

U heeft de blootstelling bepaald aan de hand van een kwantitatieve schatting en/of door metingen. Om te beoordelen of deze blootstelling kan leiden tot gezondheidseffecten, toetst u deze aan de grenswaarden.

### Omrekenen naar daggemiddelde blootstelling

Zo nodig kunt u de bepaalde blootstelling omrekenen naar de daggemiddelde blootstelling. U vermenigvuldigt de mate van blootstelling met de duur van de blootstelling in minuten en deelt deze vervolgens door 480 minuten (8 uur). Zie het voorbeeld hierna. Zo kunt u ook de blootstelling bij verschillende taken omrekenen naar een daggemiddelde blootstelling.

Als de schattingsmethode al rekening houdt met de duur van de handeling en uw werknemers verrichten verschillende taken, dan kunt u de berekende blootstellingen voor beide taken eenvoudig bij elkaar optellen om de daggemiddelde blootstelling te bepalen.

#### Voorbeeld:

##### De daggemiddelde blootstelling berekenen

1. Uw werknemers werken gedurende 6 uur (360 minuten) per dag met stof X. Uit metingen blijkt dat de blootstelling gedurende die 6 uur  $40 \text{ mg/m}^3$  is.

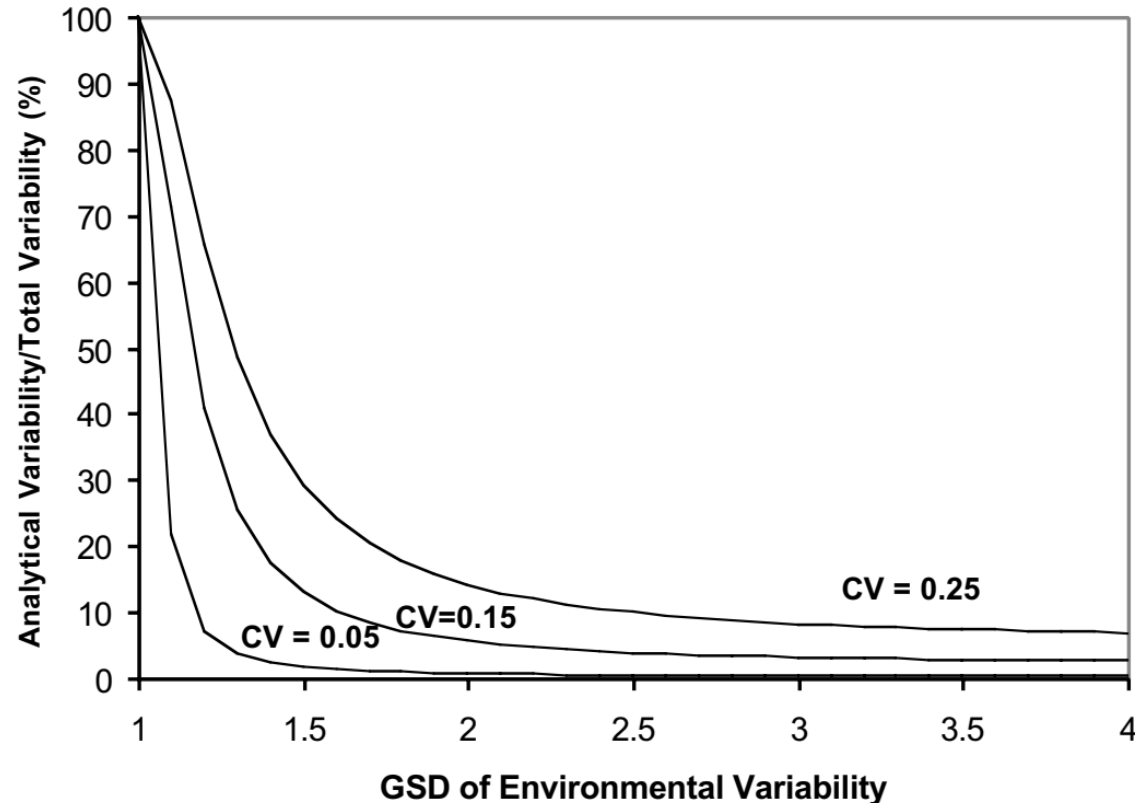
U berekent de daggemiddelde blootstelling ( $C_g$ ) als volgt:

$$C_g = \frac{40 \times 360}{480} = 30 \text{ mg/m}^3$$

# Hoe zit het met de meetonzekerheid en de statistische test van EN689?



# Bijdrage van CVt in de totale gemeten variabiliteit is veelal verwaarloosbaar (Nicas, 1991)



- $CV_t = u$
- $2CV_t = U$

**FIGURE 15.4** Analytical variability as a percentage of total variability for relatively low values of coefficient of variance of the analytical method. (Nicas, M., Simmons, B.P., and Spear, R.C., 1991, Environmental versus analytical variability in exposure measurements, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 52: 553–557.)



# Invloed meetonzekerheid U op EN689

- (Foute) vooronderstellingen
  - Met meetonzekerheid  $U (=2*CVt)$  maak je geen vrienden
  - Invloed meetonzekerheid U “verdwijnt” met toenemende steekproefomvang N
  - Lab’s kunnen ‘alle’ stoffen zeer nauwkeurig analyseren
- Bedenkingen
  - Niet de GSD (Nicas, 1991) wordt vergeleken met OELV, maar  $C_{max}$  en  $C_{95,70}$
  - Verdwijnt de onzekerheid ook de AH gebruikelijke steekproefomvang  $2 < N < 7$ ?
  - Meetonzekerheid is combinatie analyse **en monstername**
- Vragen
  - Hoe groot is de invloed van U op  $C_{95,70}$ ?
  - Voor de ranges van U, GSD en N in de praktijk

# Aanpak

$C_{95,70} \rightarrow$  *klassiek volgens statistische methode EN689 § 5.5.2*

*voor verschillende waarden van  $U$ , GSD en steekproefomvang*  
 $U_{C95,70} \rightarrow$  *met Monte Carlo simulaties*

$U_{C_{95,70}}$  values for  $U = 30\%$  ( $CVt = 15\%$ )

| Sample Size | GSD  |      |      |      |      |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
|             | 1.1  | 1.5  | 2    | 3    | 4    | 7    | 10   |
| 3           | 0.96 | 0.85 | 0.83 | 0.82 | 0.81 | 0.81 | 0.80 |
| 6           | 0.51 | 0.39 | 0.37 | 0.36 | 0.35 | 0.35 | 0.34 |
| 20          | 0.30 | 0.19 | 0.17 | 0.16 | 0.16 | 0.15 | 0.15 |

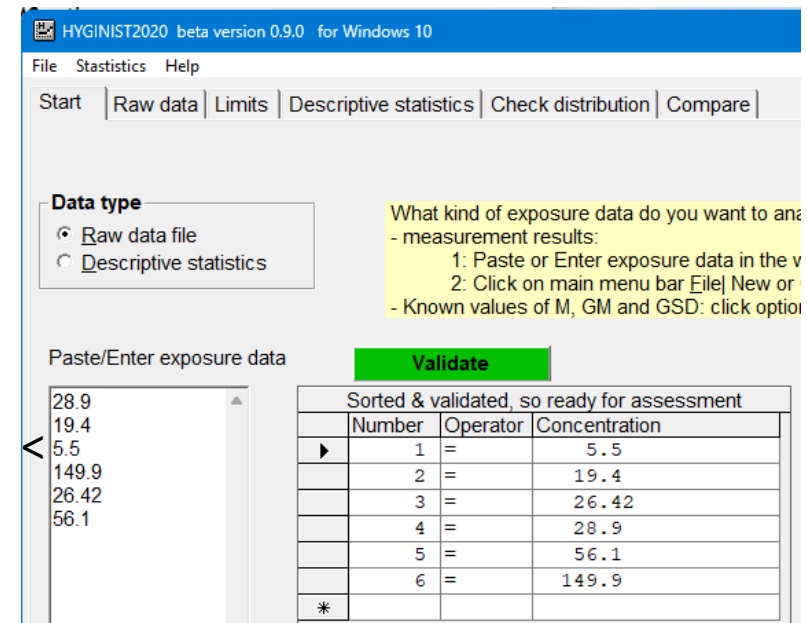
95% Uncertainty interval  $[C_{95,70} \cdot (1 - U_{C_{95,70}}), C_{95,70} \cdot (1 + U_{C_{95,70}})]$

# Example U=30%

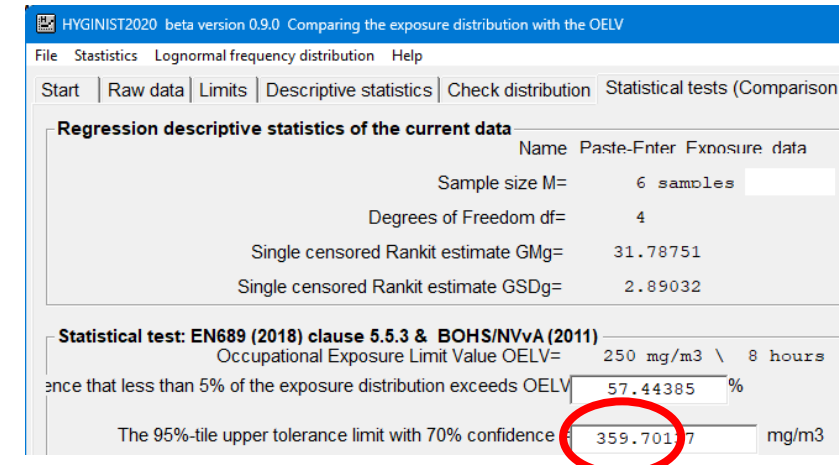
N=6, GM=31.78, GSD=2.89 →  $C_{95,70}=359,7$

**Interval  $C_{95,70,+/-U}=230 - 489$**

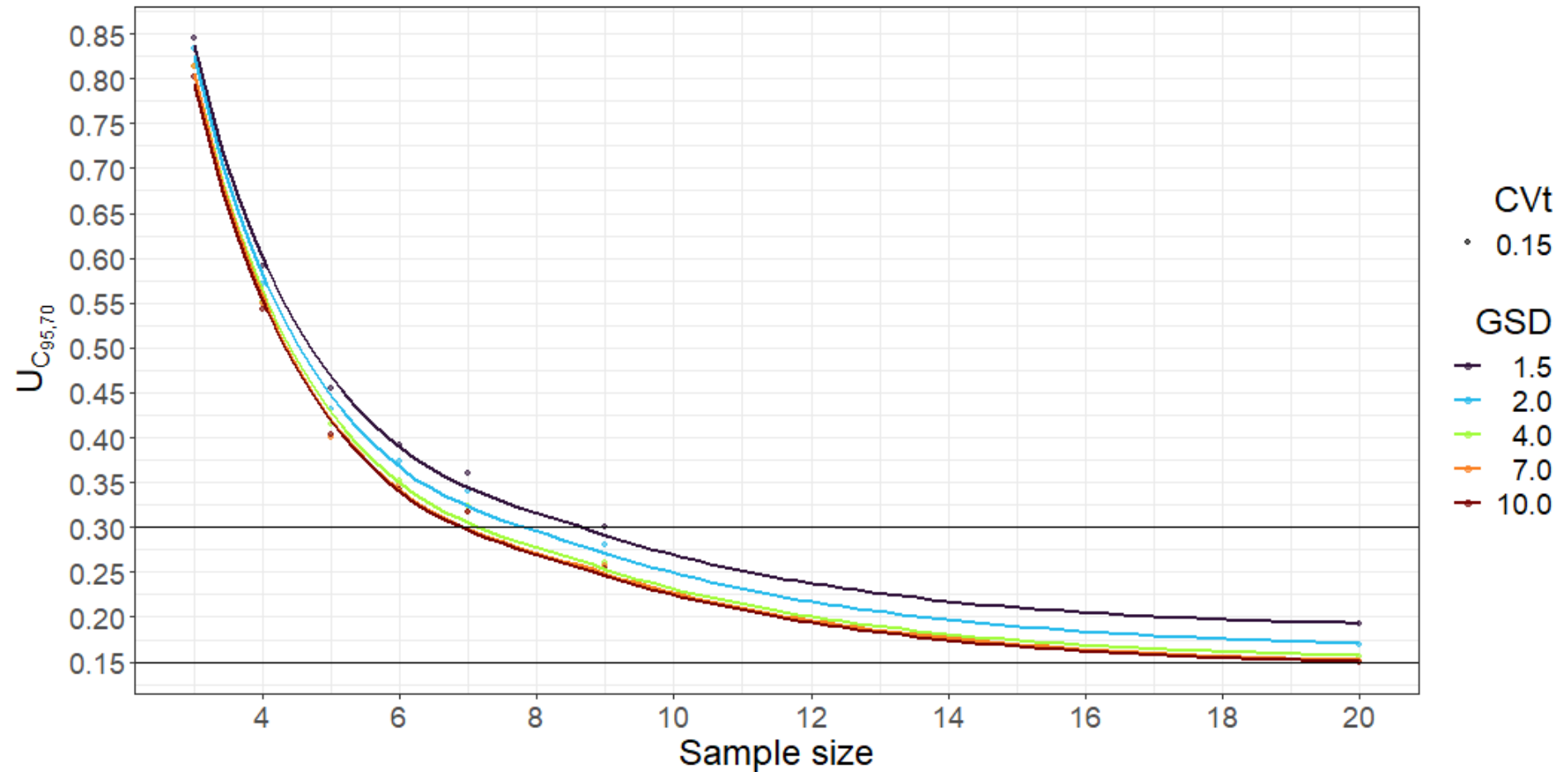
interval  $[C_{95,70} \cdot (1 - U_{C_{95,70}}), C_{95,70} \cdot (1 + U_{C_{95,70}})]$



| Sample Size | GSD  |      |      |      |      |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
|             | 1.1  | 1.5  | 2    | 3    | 4    | 7    | 10   |
| 3           | 0.96 | 0.85 | 0.83 | 0.82 | 0.81 | 0.81 | 0.80 |
| 6           | 0.51 | 0.39 | 0.37 | 0.36 | 0.35 | 0.35 | 0.34 |
| 20          | 0.30 | 0.19 | 0.17 | 0.16 | 0.16 | 0.15 | 0.15 |



# Expanded uncertainty of $C_{95,70}$ for $U=30\%$





# Conclusions

# Conclusies vanuit de eerste bevindingen

- $C_{95,70}$  wordt in de AH praktijk beïnvloed door de meetonzekerheid  $U$
- professionals moeten de meetonzekerheid  $U$  meenemen in de adviezen bij gebruik van:
  - Een enkele meting
  - de preliminary test (PM) (NVvA symp 2022)
  - $C_{95,70}$ . Eerste bevinding:
    - Bij steekproefomvang  $n < 7$  is de invloed groter dan in de PM (bij  $U=30\%$ , EN482)
    - Invloed neemt relatief af met toename GSD
- de precieze omvang van  $U_{C_{95,70}}$  is mathematisch nog niet gevangen in een functie van  $N$  en GSD





Where do we go from here?

# Wat doen we hier nu mee?

Robbie, Peter en Theo

- nemen de tijd om dit mathematisch verder uit te werken
- Presenteren dit op de IOHA2024 in Dublin
- Hebben wat contacten internationaal
- Verwerken meetnauwkeurigheid  $U$  in IHAaligner
  - Reeds gebeurd voor de individuele meting en de preliminary test

# IH-Aligner v 9.3.4-light

Automatisch opslaan  Home Save Undo Print ... IH-AI

G6 fx 0%

|   | A | B   | C                 | D             | E | F  | G                   |
|---|---|---|-------------------|---------------|---|--|---------------------|
| 1 |   | <b>Explanation</b>  | <b>IH-Aligner</b> |               |   |  | Versie: 9.3.4-light |
| 2 |   | Sampled substance   |                   |               |   |  | 20-11-2023          |
| 3 |   | OELV  |                   | <make choice> |   |  |                     |
| 4 |   | Reference period OELV (Rp)  | <make choice>     |               |   |  |                     |
| 5 |   | Daily Exposure duration SEG<br>(If appropriate, change the default 480) |                   |               |   | Personal Air Sampling method   | specify             |
| 6 |   |   |                   |               |   | Relative expanded Uncertainty (%)<br>EN482 (2021) 6.1. g formula (4) & Annex B<br>ISO-IEC Guide98-3 (2008) | 0%                  |



# Wat moeten jullie hier nu mee?

- Laboratoria moeten de **analytische** nauwkeurigheid rapporteren aan de klant
- De EN689 'appraiser' (beoordelaar) moet de **totale** nauwkeurigheid van de meting rapporteren aan de klant
- De communicatie over meetonnauwkeurigheid moet beter
  - NVvA werkgroep Toxische stoffen
  - De NEN werkgroep Binnenlucht

# Meetonzekerheid rapportages laboratoria

## Analyse

|                     |  |
|---------------------|--|
| Meettijd (min)      | 363                                    |
| Volume (l)          | 776                                    |
| Soort monster       | Glasvezel filter zonder binder (25 mm) |
| Pomp nr             | GIL+                                   |
| Flow voor (ml/min)  | 2103                                   |
| Flow na (ml/min)    | 2171                                   |
| Vershil (voor/na) % | 3,2                                    |

| Parameter                 | Absoluut |    | Relatief(1) |                   |
|---------------------------|----------|----|-------------|-------------------|
| Endotoxine                | 0,250    | EU | <0,322      | EU/m <sup>3</sup> |
| Stof <b>gravimetrisch</b> | < 0,05   | mg | <0,06       | mg/m <sup>3</sup> |

\*< Het analyseresultaat is kleiner dan de rapportagegrens van de desbetreffende methode.

(1) Deze analyse resultaten zijn berekend op basis van het (evt. door de opdrachtgever) opgegeven volume of meettijd

Meetonzekerheid op aanvraag.

## ANALYSERAPPORT

### Resultaat

Het monster is onderzocht op aanwezigheid van de

| Component                          | Gehalte in |                   |
|------------------------------------|------------|-------------------|
|                                    | ppm        | mg/m <sup>3</sup> |
| Zwavelwaterstof (H <sub>2</sub> S) | :          | -                 |
| Zwavedioxide (SO <sub>2</sub> )    | :          | -                 |
| Koolstofdioxide (CS <sub>2</sub> ) | :          | -                 |

- niet aangetroffen (<0,01 ppm)

De onderste detectiegrens bij deze analyse 0,01 ppm.

Bij < 1 mg/m<sup>3</sup> is de nauwkeurigheid 0.1 mg/m<sup>3</sup> absoluut.

Bij > 1 mg/m<sup>3</sup> is de nauwkeurigheid 10% relatief.



Vragen?

# Webexpo voorbeeld jerome

The screenshot displays the 'WebExpo Prototype [C#] - SEG + Between-Worker Analysis' interface. It is divided into several sections: 'Observations' with a list of six values; 'Statistical model' with radio buttons for 'Type' (Log-normal selected) and 'Distribution' (Log-normal selected), and a 'Measurement error' section (None selected); 'MCMC options' with input fields for iterations (10000), burn-in (500), thinning (1), and initial values for mu (-1,204) and sigma (0,916); 'Interpretation options' with fields for exposure limit (100) and credible interval probability (90); and 'Prior distributions of mu and sigma' with fields for mu (Min: -20, Max: 20) and sigma. On the right, a 'Numerical results' panel lists various statistical outputs with their values and credible intervals.

| Numerical results                           |   |
|---|---|
| Geometric mean                              | 26.9 [9.96 - 65.5]  |
| Geometric standard deviation                | 3.49 [2.24 - 8.88]  |
| Exceedance (%)                              | 14.3 [2.82 - 39.3]  |
| Exceedance - Overexposure risk (%)          | 87.4  |
| Critical percentile                         | 204. [77.7 - 1270.]   |
| Critical percentile - Overexposure risk (%) | 87.4  |
| Arithmetic mean                             | 59.8 [25.2 - 387.]  |
| Arithmetic mean - Overexposure risk (%)     | 25.5  |
| Markov chains (CSV)                         | <a href="C:\Users\strod\AppData\Local\Temp\markov-202404090">C:\Users\strod\AppData\Local\Temp\markov-202404090</a> |