

ДОДАТОК 7.Е
(довідковий)
ПОПЕРЕДНІ ВИПРОБУВАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ
МІНЕРАЛІЗАЦІЇ ТА РЕЗУЛЬТАТИВНОСТІ АНАЛІТИЧНИХ МЕТОДИК

7.Е.1 Аналітична ефективність стандартних зразків

Під час попередніх випробувань ефективність мінералізації та результативність аналітичних методик визначали із застосуванням суміші стандартного зразка BCR 176, розбавленої кварцовим порошком, а також розчину, одержаного шляхом мінералізації цієї суміші. Для цього використовували стандартний зразок BCR 176, зазначену суміш та розчин після мінералізації.

Таблиця 7.Е.1 — Стандартний зразок (BCR), суміш і розчин

		Номінальне значення BCR 176, (мг/кг)	Номінальне значення суміші ^a , (мг/кг)	Номінальне значення розчину ^b , (мкг/л)
Елементи, що підлягають визначенню	As	93,3	2,26	2,38
	Cd	470	11,39	11,99
	Co	30,9	0,75	0,79
	Cr	863	20,91	22,02
	Cu	1 302	31,55	33,22
	Mn	1 390	33,68	35,46
	Ni	123,5	2,99	3,15
	Pb	10 870	263,4	277,3
	Sb	412	9,98	10,51
	Tl	2,85	0,07	0,074
	V	—	—	—
Додаткові елементи	Hg	31,4	0,76	0,80
	Se	41,2	0,99	1,04
	Fe	21 300	516,1	543,5
	Zn	25 770	624,5	657,5
	Hg	31,4	0,76	0,80

^a Приготовано шляхом змішування 250 мг BCR та 10,0 г кварцового порошку.
^b Приготовано шляхом мінералізації 1 579,4 мг суміші у 15 навісах із доведенням об'єму до 1 500 мл.

У попередньому випробуванні мінералізацію суміші проводили за допомогою різних кислотних сумішей, а отримані розчини аналізували. Для перевірки лише аналітичної методики також було проаналізовано розчин, описаний раніше (див. Таблицю 7.Е.1). Було встановлено, що оброблення HNO₃/HF у закритому посуді з PTFE (див. Таблицю 7.Е.2) забезпечує вищі виходи. Різні аналітичні методики – атомно-абсорбційна спектроскопія з графітовою пічкою (GF-AAS), ICP-OES та ICP-MS – дали еквівалентні результати.

Стандартні відхилення результатів для мінералізації HNO₃/HF у закритому посуді з PTFE та для розчину, наведеної в Таблиці 8.Е.1, наведені в Таблиці 7.Е.2.

Таблиця 7.Е.2 — Результати вимірювань BCR 176, сумішей та розчинів

Елементи		Номинальне значення суміші ^a , (мг/кг)	Стандартне відхилення (%)	Номинальне значення розчину, (мкг/л)	Стандартне відхилення (%)
Елементи, що підлягають визначенню	As	2,26	20	2,38	57
	Cd	11,39	13	11,99	24
	Co	0,75	58	0,79	57
	Cr	20,91	22	22,02	9
	Cu	31,55	11	33,22	23
	Mn	33,68	9	35,46	23
	Ni	2,99	27	3,15	63
	Pb	263,4	16	277,3	10
	Sb	9,98	21	10,51	39
	Tl	0,07	110 ^a	0,074	132 ^a
	V	3,80	109	5,50	32

^a Декілька результатів вимірювань були нижчими за межу виявлення.

Під час двох польових випробувань суміш, описана в Таблиці 7.Е.1, аналізувалася разом із зразками з установки. Результати разом із даними попередніх випробувань наведені в Таблиці 7.Е.3.

Таблиця 7.Е.3 — Результати вимірювань стандартних зразків

Дані польових випробувань					Дані попередніх випробувань	
Елемент	Номинальне значення ^a (мг/кг)	Середнє значення лабораторії (мг/кг)	Стандартне відхилення (мг/кг)	Стандартне відхилення (%)	Середнє значення лабораторії (мг/кг)	Стандартне відхилення (%)
As	2,26	2,24	1,17	52	2,50	20
Cd	11,39	10,6	2,4	23	9,90	13
Co	0,75	0,85	0,39	46	1,00	58
Cr	20,91	11,9	5,9	50	15,4	22
Cu	31,55	26,7	4,4	16	27,5	11
Mn	33,68	28,4	8,2	29	31,7	9
Ni	2,99	5,71	6,32	111	3,10	27
Pb	263,4	248	74	30	247	16
Sb	9,98	9,54	4,77	50	10,50	21
Tl	0,07	0,31	0,39	126	0,90	110
V	3,80	1,24	1,11	90	3,80	109

^a Суміш (див. Таблицю 7.Е.1).

Номинальне значення V взято з попередніх випробувань.

7.Е.2 Коментарі щодо даних польового дослідження

7.Е.2.1 Загальні положення

До початку роботи робочої групи по всій Європі застосовувалися численні методи відбирання проб і аналітичні процедури. На основі чотирьох широко визнаних методів відбирання проб та двох поширених аналітичних методик для визначення металів і металоїдів у дуже низьких концентраціях були проведені попередні випробування в різних лабораторіях та пробні тести на одній установці. За результатами цих випробувань було розроблено план відбирання проб та аналітичну методику для польового тесту. З огляду на різне аналітичне обладнання в європейських лабораторіях та необхідні межі виявлення слід було допустити використання повного спектра методів – від ААС до ICP-OES і ICP-MS.

Сміттєспалювальна установка з дуже низьким рівнем викидів не підходила, оскільки вимірювані значення були б нижчими за межі виявлення, що ускладнювало отримання надійних даних щодо характеристик продуктивності. Іншою важливою проблемою під час вибору відповідної установки була необхідність наявності щонайменше чотирьох портів відбирання проб у тій же поперечній площині каналу, а також наявність платформи з достатнім простором для розміщення чотирьох систем відбирання проб і команд. Через це було дуже важко знайти відповідну установку з достатньо високими викидами для всіх окремих металів і металоїдів.

У травні 1998 року була проведена перша серія польових випробувань на муніципальній сміттєспалювальній установці за участю лабораторій із шести європейських країн. Спроби збільшити викиди під час випробування не вдалися, тому багато результатів були нижчими за межу виявлення. Польове випробування показало, що методи відбирання проб давали порівнянні результати на цільовій концентрації.

Після демонстрації застосовності стандарту робоча група організувала другий польовий контрольний тест, метою якого було підтвердити стандартне відхилення повторюваності та міжлабораторне стандартне відхилення методів (відтворюваність). Ці контрольні вимірювання мали на меті перевірити всі мінімальні вимоги до відбирання проб, екстракції, очищення, ідентифікації та кількісного визначення.

Після тривалого і трудомісткого пошуку відповідної установки другий контрольний тест було проведено в червні 2000 року. Однак на цій установці викиди під час польового випробування були значно нижчими, ніж під час попередніх тестів.

На цій установці не було можливості одночасно виконати паралельні подвійні вимірювання всіма чотирма командами через обмеженість простору в каналі. Як і раніше, вимірювання проводилися так: у два різні дні дві різні команди виконували подвійні вимірювання, а у два інші дні всі чотири команди виконували паралельні одиночні вимірювання.

Відібрані проби склалися з абсорбційних розчинів, пилових фільтрів та промивних рідин. Проби, відібрані окремими командами, аналізувалися у власних лабораторіях на вміст As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Sb, Tl і V. Детальні результати відбирання проб та аналізу, а також розрахунки повторюваності та відтворюваності для обох тестів наведені в окремих звітах (CEN/TC 264/WG 10 N 172 та N 173 [2]) із урахуванням ISO 5725-2 [12].

Концентрації більшості елементів у відхідних газах під час випробувань були низькими. Через це велика кількість результатів опинилася нижче меж виявлення аналітичних методик. Щоб уникнути відхилення надто великої кількості результатів під час розрахунку повторюваності та відтворюваності, робоча група вирішила проводити розрахунки, використовуючи значення, рівні половині межі виявлення, відповідно до Резолюції 59 робочої групи:

«WG 10 вирішує, що для звіту, якщо значення проби або контрольного зразка менше межі виявлення, слід використовувати значення, рівне $\frac{1}{2}$ межі виявлення для розрахунку. Якщо і значення проби, і контрольного зразка менше межі виявлення, для розрахунку слід брати значення $\frac{1}{2}$ межі виявлення, при цьому слід розуміти, що істинне значення знаходиться між 0 та межею виявлення».

Регулятор повинен надати чіткі вказівки щодо цього питання, оскільки воно є важливим не лише для цих забруднювачів, а й для інших, наприклад, діоксинів та подібних речовин.

Повторюваність (repeatability) була розрахована на основі стандартного відхилення результатів подвійних вимірювань. Відтворюваність (reproducibility) була розрахована за результатами паралельних одиночних вимірювань. Межі виявлення зазвичай є фіксованими для певної кількості (суб-) зразка (наприклад, об'єм рідини в абсорбері або маса фільтрувального матеріалу). Навіть якщо концентрація в зразках змінюється нижче межі виявлення, повідомлені значення залишаються однаковими (фіксованими). Теоретично це означає, що повторюваність буде ідеальною (нуль відсотків).

У польових випробуваннях межі виявлення відрізнялися більш ніж у 10 разів, а для деяких елементів — більше ніж у 100 разів. Тому повідомлена повторюваність може бути більшою, ніж вона є насправді. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що команди використовували різні аналітичні методи.

Відтворюваність може впливати й іншим чином. Наприклад, якщо команди А і В повідомляють істинні значення для зразка, а команди С і D повідомляють значення нижче своєї межі виявлення, тоді відтворюваність буде більшою, ніж якби команди С і D мали нижчі межі виявлення і також повідомляли істинні значення. Тобто розрахована відтворюваність прагне до максимального значення. Через це повідомлені повторюваність і відтворюваність, наведені в Таблицях 7.D.2 і 7.D.3, є зсіненними і повинні використовуватися лише як орієнтовні величини.

У попередніх випробуваннях визначали ефективність мінералізації та результативність аналітичних методик (див. Таблиці 7.E.1 та 7.E.2). Та сама тверда суміш, що використовувалася в попередніх випробуваннях, аналізувалася кожною командою під час польових тестів (див. Таблицю 7.E.3). Розраховані стандартні відхилення цих результатів допомогли оцінити повторюваність і відтворюваність для всього процесу.

7.E.2.2 Попередня підготовка та аналіз

Результати аналізу значною мірою залежать від якості мінералізації, тобто як використовувані кислоти (HF/HNO_3 , HNO_3), так і спосіб нагрівання (мікрохвильова піч, духовка, нагрівальна плита) впливають на результати вимірювань. Тому процедури, наведені у пунктах 7.7.3.3 та 7.7.3.4, повинні суворо виконуватися.

7.E.2.3 Ефективність абсорбції

Ефективність абсорбції для різних специфічних елементів (див. Таблицю 7.D.1) не залежить ні від типу елемента, ні від конфігурації системи відбирання проб (основний потік або бічний потік). За концентрацій, що перевищують межу виявлення, ефективність абсорбції в більшості випадків перевищує 80 %. Нормалізація до 100 % шляхом розрахунку не проводиться.

7.E.2.4 Межа виявлення

Аналітичну методику та об'єм відбираного газу слід організувати таким чином, щоб межа кількісного визначення для кожного елемента та кожної частини системи відбирання проб забезпечувала поле контрольного зразка (field blank) менше 10 % встановленого регламентованого значення викидів, зазначеного в пункті 8.5 (або іншого критерію відповідно до критерію LoQ – див. Додаток 7.G.1).

Ця вимога відповідає моніторингу граничних значень $0,05 \text{ мг/м}^3$ (для сумарного вмісту Cd та Tl) та $0,5 \text{ мг/м}^3$ (для сумарного вмісту As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb і V) відповідно до Директиви щодо промислових викидів (Annex VI) [1].

7.E.2.5 Повторюваність та відтворюваність

Як зазначалося раніше, результати польових випробувань, наведені в Таблицях 7.D.2 і 7.D.3, відображають труднощі, пов'язані з дуже низькими концентраціями металів та використанням двох аналітичних методик із межами виявлення, що відрізняються більш ніж у 10 разів, а часто і в 100 разів. За результатами попередніх випробувань та аналізу стандартної суміші

під час польових тестів (див. Таблицю 7.Е.3) для елементів, значно перевищуючих межу виявлення, очікувана повторюваність і відтворюваність знаходяться в межах від 30 % до 100 %.