

ДОДАТОК 7.G
(нормативний)
ВИЗНАЧЕННЯ ТА ЗВІТУВАННЯ МЕЖ ВИЯВЛЕННЯ ТА КІЛЬКІСНОГО
ВИЗНАЧЕННЯ

7.G.1 Вступ до розділу «Межа виявлення та кількісного визначення»

Аналітичні лабораторії, що дотримуються EN ISO/IEC 17025:2017, зобов'язані здійснювати валідацію нестандартних методів, лабораторно розроблених методів та стандартних методів, які використовуються поза межами їхнього призначення або були змінені, а також визначати їх характеристики ефективності [1, CEN 2017]. Валідація зазвичай включає визначення межі виявлення (LoD) та межі кількісного визначення (LoQ).

У сфері аналізу води у 2017 році не існувало загального стандарту EN, що визначав би LoD або LoQ. Проте визначення наведено у Директиві 2009/90/EC, що встановлює технічні специфікації для хімічного аналізу та моніторингу стану води відповідно до Рамкової директиви з вод [40, EC 2009]:

- **Межа виявлення (Limit of Detection, LoD)** – сигнал або значення концентрації, вище якого можна стверджувати з певним рівнем довіри, що зразок відрізняється від контрольного зразка (blank), що не містить аналізованого компонента.

- **Межа кількісного визначення (Limit of Quantification, LoQ)** – кратне значення межі виявлення, що відповідає концентрації компонента, яку можна достовірно визначити з прийнятним рівнем точності та правильності. LoQ може бути обчислена з використанням відповідного стандарту або зразка та може бути отримана з найнижчої точки калібрування на калібрувальній кривій, виключаючи контрольний зразок (blank).

Хоча моніторинг промислових стічних вод не охоплюється Директивою 2009/90/EC [8], наведені визначення можуть бути застосовані й у цьому контексті.

Для вимірювань викидів у повітря наведено подібне, але більш загальне визначення у EN 14793:2017 [9]:

- **Межа виявлення (LoD)** – найменша концентрація вимірюваної величини, яка може бути виявлена, але не кількісно визначена за умов проведення експерименту, описаних для методу.

- **Межа кількісного визначення (LoQ)** – найменша концентрація вимірюваної величини, яка може бути кількісно визначена за умов проведення експерименту, описаних для методу.

Подальші специфікації наведені в окремих стандартах, наприклад, EN 1948-3:2006 [10] для вимірювання викидів PCDD/PCDF у повітря від стаціонарних джерел.

Існує кілька інших термінів, таких як межа визначення, межа застосування, практична межа звітування або межа демонстрації, але вони, як правило, використовуються в значенні межі кількісного визначення (LoQ).

Будь-який метод вимірювання повинен мати відповідний LoQ щодо рівня викидів, який вимірюється. У цьому документі LoQ повинна бути меншою за 10 % від ELV (граничного значення викидів). Деякі держави-члени вже встановили ці вимоги до ефективності, наприклад, у Франції LoQ має бути меншою за 20 % від ELV (і <30 % ELV у спеціальних випадках).

LoD та LoQ сильно залежать від ефективності лабораторії та можливих змін або адаптацій до конкретних умов. Наприклад, для періодичних вимірювань можна адаптувати час відбирання проб і/або обрати аналітичний метод для досягнення прийнятного LoQ. Тому важливо, щоб разом з результатами вимірювань повідомляли LoQ і, бажано, також LoD.

Це дозволяє ефективніше використовувати дані під час оцінки результатів вимірювань. У цьому сенсі Виконавча Рішення Комісії 2012/119/EU щодо збору даних та складання BREF у пункті 7.5.4.7.2 зазначає, що LoD та LoQ повинні надаватися як довідкова інформація разом із даними про викиди під час збору даних, якщо вони доступні. Крім того, у пункті 7.3.3 цього

рішення допускається використання виразу типу '«< X до Y», коли нижню межу діапазону неможливо точно визначити, якщо подані дані близькі до LoD [39, EU 2012].

Якщо LoQ невідома або не зазначена, її можна оцінити як кратне значення LoD, наприклад, помноживши LoD, наведене у відповідному стандарті (EN), на коефіцієнт 3. Однак перевагу слід віддавати характеристикам ефективності методу, специфічним для конкретної лабораторії.

7.G.2 Межа виявлення (LoD)

Значення вимірювання можна відрізнити від аналітичного контрольного зразка (blank) з довірою 99 %. Межа виявлення виражається як середнє значення аналітичного blank (b_{ave}) плюс три стандартні відхилення аналітичного blank (S_b):

$$LoD = b_{ave} + 3S_b \quad (7.G.1)$$

де:	LoD	межа виявлення;
	b_{ave}	середнє значення аналітичного холостого дослідження;
	S_b	стандартне відхилення аналітичного холостого дослідження.

7.G.3 Межа кількісного визначення (LoQ)

Межа, вище якої можливе кількісне визначення вимірюваної величини, виражається як середнє значення аналітичного контрольного зразка (blank) плюс десять стандартних відхилень аналітичного зразка.

$$LoQ = b_{ave} + FS_b \quad (7.G.2)$$

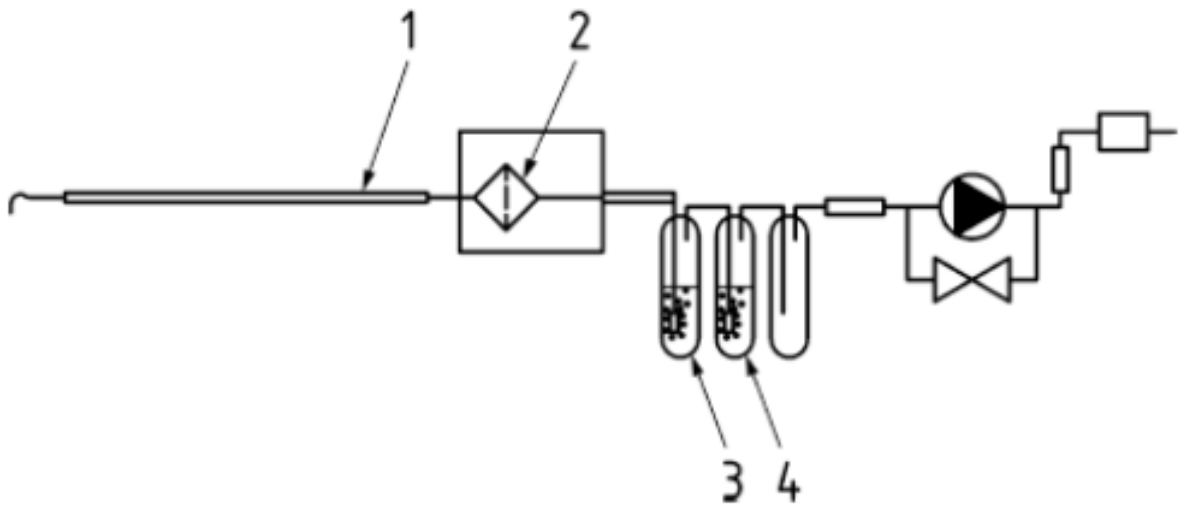
де:	LoQ	межа кількісного визначення;
	b_{ave}	середнє значення аналітичного холостого дослідження;
	S_b	стандартне відхилення аналітичного холостого дослідження;
	F	10.

У цьому документі межу кількісного визначення (LoQ) бажано обчислювати на основі середнього значення аналітичного зразка (b_{ave}).

7.G.4 Правила об'єднання результатів для різних частин пробовідбірної системи металів при рівнях на межі кількісного визначення (LoQ) або нижче неї

Цей додаток надає правила для підсумовування концентрацій елементу, зафіксованого в різних компонентах пробовідбірної системи (зонда — промивні рідини, фільтр, імпінгери або бульбери тощо), а також для підсумовування різних металів у кожній групі металів, якщо один або декілька компонентів системи мають аналітичну концентрацію на рівні LoQ або нижче рівня LoQ. Вимірювання нижче LoQ слід мінімізувати, задавши відповідну тривалість та об'єм відбору проби.

Наступний **рисunek (Рис. 7.G.1)** показує спрощену схему пробовідбірної системи з кількома компонентами, кожен з яких може накопичувати метали різними способами: шляхом фільтрації, осадженням на внутрішніх поверхнях насадки та зонду, або абсорбцією при пропусканні газу через розчин у імпінгері.



Позначення компонентів:

1. Зонд (probe)
2. Фільтр (filter)
3. 3 і 4. Газоподібні сполуки: Бульбери 1 та 2 (Bubbler 1 and 2)

Рис. 7.G.1 — Спрощена схема пробовідбірної системи з кількома компонентами
У цьому підході концентрації нижче LoQ вважаються рівними LoQ/2.

Слід звернути увагу, що на великих спалювальних установках із високими витратами димових газів може здаватися, що масові викиди великі, і вони можуть перевищувати конкретні нормативні межі або пороги звітності про забруднення. Таке ж явище може спостерігатися під час розгляду груп елементів.

Порівняння концентрацій із польовим зразком.

Окрім врахування LoQ, концентрація металів групи А та групи В повинна бути вищою за польовий зразок для кожної групи, щоб отримати достовірний результат, який не спотворений забрудненням з локального середовища.

Якщо виміряна концентрація нижча за польовий зразок, результатом слід вважати польовий зразок, як показано на Рис. 7.G.2.

Щоб уникнути штучно завищених масових викидів у звітах, важливо, щоб польовий зразок був низьким відносно металів, відібраних під час вимірювання димових газів. Це досягається шляхом: максимізації об'єму проби (наприклад, відбір основним потоком із подовженою тривалістю відбору); ретельного промивання та подальшого очищення компонентів пробовідбірної системи.

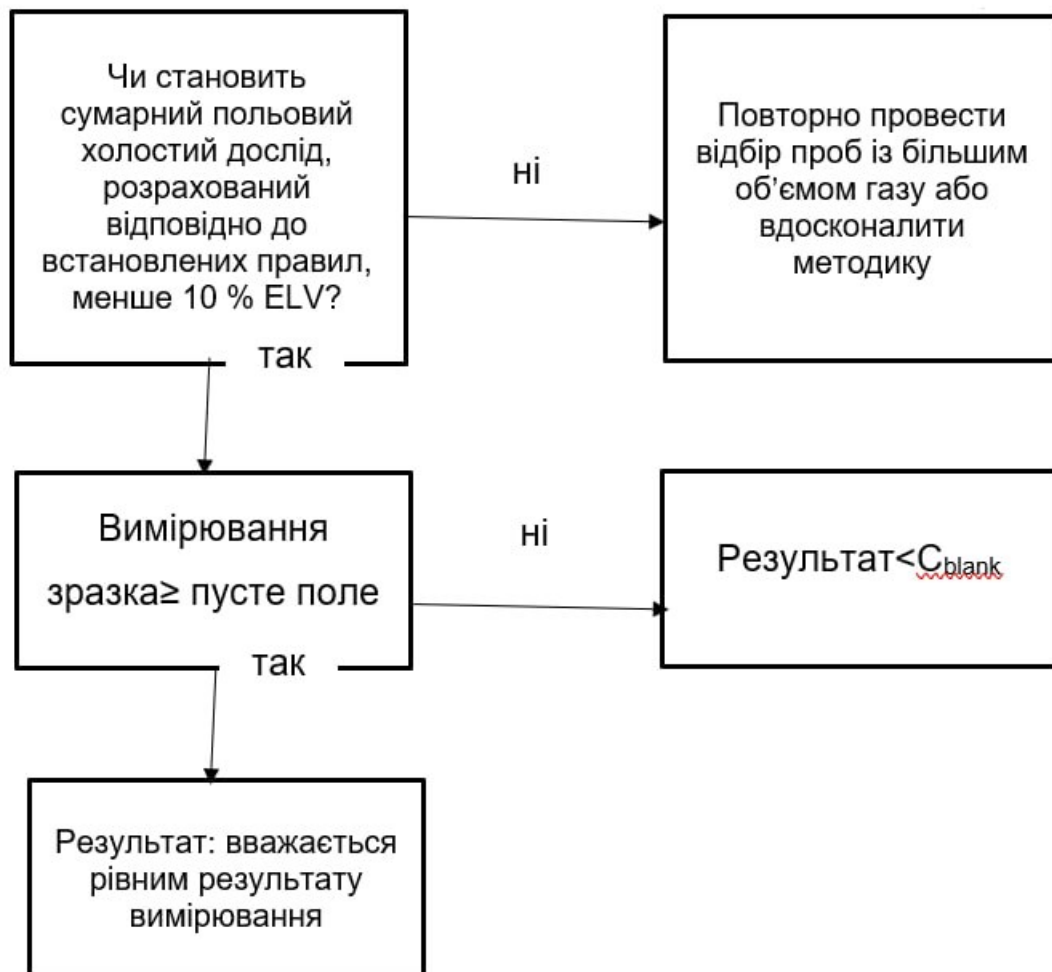


Рис. 7.G.2 — Порівняння концентрацій із польовим зразком

Щоб порівняти результат вимірювання з польовим зразком, якщо сума аналізованих концентрацій нижча за LoQ, слід застосовувати правило підсумовування $LoQ/2$, як описано вище.

Див. також гіпотетичний приклад у Таблиці 7.G.1 нижче.

EXAMPLE C_{d+Tl}

$ELV = 0,05 \text{ mg/Nm}^3$ $10\% ELV = 0,005 \text{ mg/Nm}^3$

Припускається, що $C_{blank} < 10\% ELV$ і, отже, відповідає вимогам.

У цьому прикладі є чотири компоненти пробовідбірної системи, які підсумовуються: промивна рідина з зонду (probe rinse), фільтр (filter), бульбер 1 (bubbler 1), бульбер 2 (bubbler 2), а також останній імпінгер (impinger), кожен із яких має $LoQ = 0,001 \text{ mg/Nm}^3$ у цьому прикладі:

Таблиця 7.G.1 — Гіпотетичний приклад порівняння результату вимірювання з польовим зразком

	Вимірювання (М)				Поле порожнє (мг/Нм ³)				Відповідність Chlank LoQ<10% Від ГДК	Результат (мг/Нм ³)
	Склад 1	Склад 2	Склад 3	Склад 4	Склад 1	Склад 2	Склад 3	Склад 4		
Сд	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	Вважається, що в цьому випадку	<0,002
Тl	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	Вважається, що в цьому випадку	<0,002
Разом										<0,004

Наприклад:

- **Сomp 1:** Фільтр
- **Сomp 2:** Промивний розчин
- **Сomp 3:** Імпінджери 1 і 2
- **Сomp 4:** Останній імпінджер

Використання правила LoQ/2 може призвести до завищення оцінки концентрації, а отже, у випадках, коли виділяється великий об'єм газу, як на великих спалювальних установках або подібних об'єктах, слід проявляти особливу обережність під час використання концентрацій, отриманих на основі LoQ, для розрахунку масових викидів.

Тому вкрай важливо, щоб об'єми газу, відібрані під час відбирання проб металів, були достатні для мінімізації кількості проб із невиявленими металами. У таких випадках може знадобитися консультація з національними нормативними документами та компетентними органами щодо найкращого способу розрахунку масових викидів.