

## ДОДАТОК 10.А

(довідковий)

### ІНФОРМАЦІЯ ПРО ЕФЕКТИВНІСТЬ МЕТОДУ

#### 10.А.1 Загальні положення

Метод було підтверджено:

- під час міжлабораторного порівняльного випробування аналітичних методів з аналізу сульфатів у розчинах;
- під час шести польових випробувань на установках для спалювання відходів, сумісного спалювання та великих спалювальних установках.

#### 10.А.2 Міжлабораторне порівняльне випробування аналітичних методів

У міжлабораторному порівняльному випробуванні взяли участь двадцять дві лабораторії. Метод іонної хроматографії застосовувався 21 учасником, а титриметричний метод – шістьма.

Чотири різні зразки було надано учасникам для аналізу; кожний зразок підлягав трикратному вимірюванню.

- Холоста проба;
- стандартний розчин, що містить  $(50,1 \pm 0,1)$  мг/дм<sup>3</sup>  $SO_4^{2-}$ ;
- абсорбційний розчин, що містить приблизно 61 мг/дм<sup>3</sup>  $SO_4^{2-}$ ;
- розчин для додавання, що містить приблизно 86 мг/дм<sup>3</sup>  $SO_4^{2-}$ .

Результати стандартного відхилення показників повторюваності та відтворюваності, отримані учасниками, наведено в таблиці 10.А.1 та таблиці 10.А.2.

Таблиця 10.А.1 – Стандартне відхилення повторюваності

Зразок	Іонна хроматографія		Титриметричний метод	
	$s_r$ , мг/дм <sup>3</sup> $SO_4^{2-}$	$s_r$ , % від виміряного значення	$s_r$ , мг/дм <sup>3</sup> $SO_4^{2-}$	$s_r$ , % від виміряного значення
Стандартний розчин 50,1 мг/дм <sup>3</sup> $SO_4^{2-}$	0,8	1,7	1,0	2,0

Абсорбційний розчин приблизно 61 мг/дм <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,2	2,0	0,8	1,2
Розчин для додавання приблизно 86 мг/дм <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,1	2,5	1,5	1,7

**Таблиця 10.А.2 – Стандартне відхилення відтворюваності**

Зразок	Іонна хроматографія		Титриметричний метод	
	S <sub>R</sub> , мг/дм <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>R</sub> , % від виміряного значення	S <sub>R</sub> , мг/дм <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>R</sub> , % від виміряного значення
Стандартний розчин 50,1 мг/дм <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,1	4,1	2,7	5,5
Абсорбційний розчин приблизно 61 мг/дм <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,8	8,0	4,7	7,7
Розчин для додавання приблизно 86 мг/дм <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,6	6,5	6,1	7,0

### 10.А.3 Польові випробування

#### 10.А.3.1 Загальні положення

Метод було підтверджено під час шести польових випробувань на установках для спалювання відходів, сумісного спалювання та великих спалювальних установках. Кожне випробування проводили щонайменше чотирма різними європейськими вимірювальними групами з 10 країн.

#### 10.А.3.2 Характеристики установок

Було проведено наступні польові випробування:

— Перше польове випробування: стенд INERIS у Верней-ан-Алатт (Франція). Стенд імітує викиди від згоряння або спалювання відходів. У випробуванні взяли участь п'ять команд. Подвійні вимірювання проводили не одночасно, а послідовно. Було створено п'ять різних газових матриць. У межах кожної матриці проводили два послідовні вимірювання. Додатково виконували ще два послідовні вимірювання в газових матрицях зі змінними концентраціями димових газів. Загалом усіма командами було проведено 12 вимірювань.

— Друге польове випробування: сміттєспалювальний завод у Данії. У випробуванні взяли участь чотири команди, які виконували подвійні вимірювання одночасно. Загалом усіма командами було виконано 16 вимірювань.

— Третє польове випробування: сміттєспалювальний завод в Італії. У випробуванні взяли участь чотири команди. Дві пари команд (по дві команди в кожній) проводили подвійні вимірювання синхронно, тоді як усі чотири команди одночасно виконували одноразові вимірювання. Загалом кожна пара команд виконала шість подвійних вимірювань, а всі команди разом – 12 одноразових вимірювань.

— Четверте польове випробування: когенераційна установка сумісного спалювання у Швеції. Котли з киплячим шаром працюють на паливних сумішах з деревної стружки, будівельних відходів, торфу та вугілля. Дві пари команд проводили подвійні вимірювання синхронно, тоді як усі чотири команди одночасно виконували одноразові вимірювання. Загалом кожна пара команд виконала шість подвійних вимірювань, а всі команди разом – 12 одноразових вимірювань.

— П'яте польове випробування: цементний завод з сумісним спалюванням у Німеччині. В якості палива використовували вугілля, мазут і вторинне паливо (наприклад, папір, пластик, текстиль і шини). У випробуванні взяли участь чотири команди, які виконували подвійні вимірювання одночасно. Загалом усі команди виконали 16 подвійних вимірювань.

— Шосте польове випробування: вугільна електростанція в Німеччині. Чотири команди виконували подвійні вимірювання одночасно. Загалом усі команди виконали 12 подвійних вимірювань.

Огляд характеристик димових газів наведено в таблиці 10.А.3.

**Таблиця 10.А.3 – Характеристики димових газів під час польових випробувань**

№ польового випробування	Установка	Паливо	Характеристики димових газів						
			Т °С	O <sub>2</sub> %	NO <sub>x</sub> мг/м <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> мг/м <sup>3</sup>	CO мг/м <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O %	PM мг/м <sup>3</sup>
1	Теплоелектростанція <sup>а</sup>	Природний газ	< 150	3-13	10-1300	10-2000	20-400	10-21	< 1

2	Установка спалювання відходів	Комунальні відходи	90-110	8-11	180-250	25-250	5-15	13-19	1-5
3	Установка спалювання відходів	Комунальні відходи	85-105	16-18	61-78	5-50	0-2	8-12	1-5
4	Установка сумісного спалювання відходів	Деревина, відходи, вугілля	70-80	4-6	4-70	0-10	50-150	8-12	0-20
5	Установка сумісного спалювання відходів	Вугілля, нафта, відходи	140-170	4-6	440-1060	60-170	260-740	23-26	5-10
6	Теплоелектростанція	Вугілля	130-140	8,9-9,2	110-140	1000-1130	3-6	5,5-8	< 50
<sup>a</sup> Імітація димових газів на стенді									

### 10.A.3.3 Межі кількісного визначення

Під час польових випробувань були встановлені такі межі кількісного визначення:

- аналіз методом іонної хроматографії: від  $0,15 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$  до  $0,6 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$ , середнє значення –  $0,3 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$ ;
- титриметричний метод: від  $3 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$  до  $30 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$ . За умови належної підготовки персоналу, досяжним є рівень  $3 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$ .

### 10.A.3.4 Повторюваність і відтворюваність

#### 10.A.3.4.1 Загальні положення

Стандартне відхилення повторюваності  $s_r$  і стандартне відхилення відтворюваності  $s_R$  визначають на основі даних, отриманих під час міжлабораторних випробувань на установках, описаних у 10.A.3.2.

Стандартне відхилення повторюваності  $s_r$  (див. формула (10.A.1)) та повторюваність у польових умовах  $r$  (див. формула (10.A.2)) обчислюються відповідно до ISO 5725-2 та ISO 5725-6 за результатами подвійних вимірювань, виконаних тією самою лабораторією (див. таблиця 10.A.4 та таблиця 10.A.5):

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{A. 1})$$

$$r = \sqrt{2}t_{0,95;n-1}S_r \quad (A.2)$$

де  $s_r$  – стандартне відхилення повторюваності;

$x_i$  –  $i$ -те вимірне значення сигналу;

$\bar{x}$  – середнє арифметичне значення вимірних сигналів  $x_i$ ;

$t_{0,95;n-1}$  – коефіцієнт Ст'юдента для рівня довіри 95 % і ступеня свободи  $n - 1$ , де  $n$  – кількість подвійних вимірювань;

$r$  – повторюваність у польових умовах.

Стандартне відхилення відтворюваності  $s_R$ , що використовують для оцінювання розширеної невизначеності  $U$  (див. формула (10.A.3)), а також відтворюваність у польових умовах  $R$  (див. формула (10.A.4)), обчислюють відповідно до ISO 5725-2 за результатами паралельних вимірювань, виконаних одночасно кількома лабораторіями (див. таблиця 10.A.6 та таблиця 10.A.7):

$$U = t_{0,95;np-1}S_R \quad (A.3)$$

$$R = \sqrt{2}t_{0,95;np-1}S_R \quad (A.4)$$

де  $U$  – оцінка розширеної невизначеності;

$s_R$  – стандартне відхилення відтворюваності;

$t_{0,95;np-1}$  – коефіцієнт Ст'юдента для рівня довіри 95 % і ступеня свободи  $np - 1$ , де  $n$  – кількість вимірювань, а  $p$  – кількість лабораторій;

$R$  – відтворюваність у польових умовах.

#### 10.A.3.4.2 Повторюваність

Таблиця 10.A.4 – Повторюваність у польових умовах для методу іонної хроматографії

Польове випробування	Концентрація	Кількість команд	Кількість подвійних вимірювань	Стандартне відхилення повторюваності $S_r$	Повторюваність $r$

	Діапазон мг/м <sup>3</sup>	Середнє значення мг/м <sup>3</sup>			мг/м <sup>3</sup>	мг/м <sup>3</sup>	%
1A	16-27	21	5	2	2,9	9,3	45
1B	40-63	54	5	2	3,1	9,9	18
1C	200-241	219	5	2	4,8	15,4	7
1D	884-1038	961	5	2	26	82,4	9
1E	1889-2174	2088	5	2	100	319	15
1F	871-1033	930	5	1	24	95,8	10
1G	180-221	198	5	1	4,5	17,7	9
2	25-210	87	4	16	a	11,6	13
3	6-50	27	4	12	b	6,6	25
4	0,4-9	3,5	2	5	0,49	2,0	57
5	64-169	108	4	12	7,5	22,6	21
6	1000-1123	1055	4	12	37	116	11
a	$s_r = 0,029C + 1,18 \text{ мг/м}^3$						
b	$s_r = 0,076C + 0,11 \text{ мг/м}^3$						

Було визначено такі функції, виражені як масові концентрації у мг/м<sup>3</sup>:

$$s_r(C) = 0,00002 \frac{\text{мг}^3}{\text{мг}} C^2 + 0,0096C + 2,471 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3} \quad (\text{A. 5})$$

$$s_{r,limit}(C) = 0,000024 \frac{\text{мг}^3}{\text{мг}} C^2 + 0,0115C + 2,96 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3} \quad (\text{A. 6})$$

$$r(C) = 0,0000566 \frac{\text{мг}^3}{\text{мг}} C^2 + 0,0272C + 6,99 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3} \quad (\text{A. 7})$$

де  $C$  – масова концентрація, у мг/м<sup>3</sup>.

**Таблиця 10.А.5 – Повторюваність у польових умовах для методу Торіна**

Польове випробування	Концентрація	Кількість команд	Кількість подвійних вимірювань	Стандартне відхилення повторюваності $s_r$	Повторюваність $r$

	Діапазон мг/м <sup>3</sup>	Середнє значення мг/м <sup>3</sup>			мг/м <sup>3</sup>	мг/м <sup>3</sup>	%
1A	17-27	22	4	2	0,34	1,1	5,1
1B	40-63	55	4	2	1,2	3,9	7,1
1C	207-241	220	4	2	5,3	17,7	8,0
1D	869-1031	946	4	2	23	78,4	8,3
1E	1889-2299	2098	4	2	52	175	8,3
1F	795-1025	926	4	1	23	103	11,1
1G	191-221	209	4	1	5	22,5	10,8
2	26-204	86	4	16	a	12,3	14,3
3	9-51	30	4	12	b	10,6	35,4
4	2,8-9,6	5,6	2	11	1,6	5,0	90,9
5	70-170	111	3	12	6,8	21,2	19,1
6	973-1089	1018	4	12	30	93,3	9,2
a	$s_r = 0,034C + 1,15 \text{ мг/м}^3$						
b	$s_r = 0,053C + 1,8 \text{ мг/м}^3$						

Було визначено такі функції, виражені як масові концентрації у мг/м<sup>3</sup>:

$$s_r(C) = 0,0245C + 1,208 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

(A. 8)

$$s_{r,limit}(C) = 0,0294C + 1,45 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

(A. 9)

$$r(C) = 0,0693C + 3,417 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

(A. 10)

де  $C$  – масова концентрація, у мг/м<sup>3</sup>.

### 10.A.3.4.3 Відтворюваність

Таблиця 10.A.6 – Відтворюваність у польових умовах для методу іонної хроматографії

Польове випробування	Концентрація	Кількість команд	Кількість подвійних вимірювань	Стандартне відхилення відтворюваності $s_R$	Оцінка розширеної невизначеності $U$	Відтворюваність $R$

	Діапазон мг/м <sup>3</sup>	Середнє значенн я мг/м <sup>3</sup>			мг/м <sup>3</sup>	мг/м <sup>3</sup>	%	мг/м <sup>3</sup>	%
1A	16-27	21	5	2	4,0	9,0	42,9	13	62
1B	40-63	54	5	2	7,0	16	29,7	22	41
1C	200-241	219	5	2	15	33	15,1	46	21
1D	884-1038	961	5	2	74	167	17,4	236	25
1E	1889-2174	2088	5	2	137	311	14,9	440	21
1F	871-1033	930	5	1	102	282	30,3	398	43
1G	180-221	198	5	1	17	47	23,8	66	33
2	25-210	87	4	16	a	15,4	17,7	22	25
3	6-50	27	4	12	b	5,9	21,8	8,3	31
4	0,4-9	3,5	4	12	0,78	1,7	48,6	2,4	69
5	64-169	108	3	12	8,9	20	18,5	28	26
6	1000-1123	1055	4	12	56	123	11,7	174	16
a	$s_R = 0,044C + 3,5 \text{ мг/м}^3$								
b	$s_R = 0,032C + 1,8 \text{ мг/м}^3$								

Було визначено такі функції, виражені як масові концентрації у мг/м<sup>3</sup>:

$$s_R(C) = 0,0678C + 3,47 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

(A.11)

$$U(C) = 0,135C + 6,94 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

(A.12)

$$R(C) = 0,192C + 9,81 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

(A.13)

де  $C$  – масова концентрація, у мг/м<sup>3</sup>.

Таблиця 10.А.7 – Відтворюваність у польових умовах для методу Торіна

Польове випробування	Концентрація	Кількість команд	Кількість подвійних вимірювань	Стандартне відхилення відтворюваності $s_R$	Оцінка розширеної невизначеності $U$	Відтворюваність $R$

	Діапазон мг/м <sup>3</sup>	Середнє значенн я мг/м <sup>3</sup>			мг/м <sup>3</sup>	мг/м <sup>3</sup>	%	мг/м <sup>3</sup>	%
1A	17-27	22	4	2	4,0	9,4	42,7	13	61
1B	40-63	55	4	2	8,1	19	34,5	27	49
1C	207-241	220	4	2	15	35	16,0	49	22
1D	869-1031	946	4	2	76	179	18,9	253	27
1E	1889-2299	2098	4	2	181	427	20,4	604	29
1F	795-1025	926	4	1	112	357	38,6	504	54
1G	191-221	209	4	1	5,0	16	7,7	22	11
2	26-204	86	4	16	a	20,8	24,2	30	35
3	9-51	30	4	12	b	8	26,7	11	36
4	2,8-9,6	5,6	4	8	2,2	5,1	91	7	129
5	70-170	111	3	12	8,3	18	16,2	25	23
6	973-1089	1018	4	12	47	103	10,1	147	14
a	$S_R = 0,088C + 2,37 \text{ мг/м}^3$								
b	$S_R = -0,0049C + 3,6 \text{ мг/м}^3$								

Було визначено такі функції, виражені як масові концентрації у мг/м<sup>3</sup>:

$$S_R(C) = 0,0841C - 0,8086 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

(A. 14)

$$U(C) = 0,168C - 1,617 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

(A. 15)

$$R(C) = 0,2379C - 2,287 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

(A. 16)

де  $C$  – масова концентрація, у мг/м<sup>3</sup>.

### 10.A.3.5 Ефективність поглинання

Ефективність поглинання було визначено для концентрацій у діапазоні від 20 мг/м<sup>3</sup> до 2000 мг/м<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>.

Умови відбору проб:

- об'єм відібраного газу за 30 хв: від 45 дм<sup>3</sup> до 200 дм<sup>3</sup>;
- об'єм абсорбційного розчину в кожному абсорбері: від 25 см<sup>3</sup> до 80 см<sup>3</sup>;
- усі результати демонстрували ефективність поглинання вище 95 %.