

**ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ.
ΕΥΡΩΠΑΪΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ EN 12341 ΚΑΙ EN 14907**

E. ΜΑΝΩΛΗ, Α. ΚΟΥΡΑΣ, Δ. ΒΟΥΤΣΑ, Κ. ΣΑΜΑΡΑ-ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΕΓΧΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, Α.Π.Θ.
541 24 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
e-mail: emanoli@chem.auth.gr**

Περίληψη

Για τον έλεγχο της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα σε σταθερή βάση στην Ευρωπαϊκή Ένωση, τα κράτη-μέλη χρειάζεται να υιοθετήσουν πρότυπες μεθόδους δειγματοληψίας και μέτρησης. Στην παρούσα εργασία αναλύονται τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα ΕΛΟΤ EN 12341 και ΕΛΟΤ EN 14907, τα οποία παρουσιάζουν εναρμονισμένες μεθοδολογίες για την παρακολούθηση και τον έλεγχο των κλασμάτων μάζας PM_{10} και $PM_{2,5}$, αντίστοιχα, της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης της ατμόσφαιρας. Ειδικότερα, το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 12341 καθορίζει την απόδοση των οργάνων δειγματοληψίας PM_{10} ώστε να υπάρχει εναρμόνιση των ελέγχων στο πλαίσιο της οδηγίας 96/62/ΕΕ και της πρώτης θυγατρικής οδηγίας του Συμβουλίου της Ε.Ε. για τον έλεγχο και τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα της εξωτερικής ατμόσφαιρας. Το πρότυπο ορίζει ένα πρωτόκολλο έλεγχου για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων ενός υποψηφίου PM_{10} δειγματολήπτη με έναν δειγματολήπτη PM_{10} αναφοράς προκειμένου να αποδοθεί στον πρώτο ισοδυναμία αναφοράς, για τις συνθήκες που επικρατούν στην ΕΕ. Το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 14907 περιγράφει μια πρότυπη μέθοδο για τον προσδιορισμό του $PM_{2,5}$ κλάσματος της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης της ατμόσφαιρας με δειγματοληψία της σωματιδιακής ύλης σε φίλτρα και ζύγιση αυτών με τη βοήθεια ζυγού. Επιπλέον, στο πρότυπο παρέχεται μια διαδικασία για τη σύγκριση μεθόδων που διαφοροποιούνται ελάχιστα από την πρότυπη μέθοδο, καθώς και μια διαδικασία για τον προσδιορισμό ισοδυναμίας προκειμένου για μεθόδους που διαφοροποιούνται ουσιαστικά.

Λέξεις κλειδιά: $PM_{2,5}$, PM_{10} , ΕΛΟΤ EN 12341, ΕΛΟΤ EN 14907

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, αναγνωρίζοντας ότι τα διάφορα είδη σωματιδίων της ατμόσφαιρας έχουν διαφορετικές επιβλαβείς επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου και ότι ο κίνδυνος από την έκθεση σε ανθρωπογενή σωματίδια είναι υψηλότερος από τον κίνδυνο λόγω της έκθεσης σε σωματίδια φυσικής προέλευσης, εξέδωσε οδηγία (1999/30/ΕΚ) σχετικά με τις οριακές τιμές των σωματιδίων στον αέρα του περιβάλλοντος [1]. Σύμφωνα με αυτή, τα κράτη μέλη πρέπει να παρακολουθούν τις συγκεντρώσεις των κλασμάτων μάζας PM_{10} και $PM_{2,5}$ της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης της ατμόσφαιρας. Σε ό,τι αφορά στα PM_{10} , οι συγκεντρώσεις τους δεν πρέπει να υπερβαίνουν συγκεκριμένες οριακές τιμές.

Για τη συλλογή και ποσοτικοποίηση των κλασμάτων PM_{10} και $PM_{2,5}$ έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι δειγματοληψίας και προσδιορισμού. Για την

παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα σε όλη την Ε.Ε. σε σταθερή βάση, τα κράτη μέλη απαιτείται να υιοθετήσουν πρότυπες μεθόδους δειγματοληψίας και μέτρησης. Η οδηγία 1999/30/ΕΚ ορίζει ως μέθοδο αναφοράς για τη δειγματοληψία και μέτρηση των PM_{10} τη μέθοδο που περιγράφεται στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 12341 [1,3]. Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού των $PM_{2,5}$ δίνεται στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14907 [4]. Στην παρούσα εργασία γίνεται ανάλυση των δύο αυτών προτύπων.

1. Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 12341:1999, «Ποιότητα αέρα – Προσδιορισμός του κλάσματος PM_{10} της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης – Μέθοδος αναφοράς και διαδικασία δοκιμής στο πεδίο για την απόδειξη της ισοδυναμίας αναφοράς των μεθόδων μέτρησης»

1.1 Σκοπός του Προτύπου

Το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 12341 καθορίζει την απόδοση των οργάνων δειγματοληψίας PM_{10} ώστε να υπάρχει εναρμόνιση των ελέγχων στο πλαίσιο της οδηγίας 96/62/ΕΕ [2] και της πρώτης θυγατρικής οδηγίας του Συμβουλίου της Ε.Ε. για τον έλεγχο και τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος. Ως «αέρας του περιβάλλοντος» νοείται ο εξωτερικός αέρας της τροπόσφαιρας, εξαιρουμένου του αέρα στους χώρους εργασίας [1].

Το πρότυπο ορίζει ένα πρωτόκολλο ελέγχου για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων ενός υποψήφιου δειγματολήπτη PM_{10} με έναν δειγματολήπτη PM_{10} αναφοράς. Η ισοδυναμία αναφοράς, που αποδίδεται στον υποψήφιο δειγματολήπτη, αναφέρεται μόνο στο εύρος των συνθηκών κάτω από το οποίο έγιναν οι δοκιμές πεδίου.

Η διαδικασία που δίνεται σ' αυτό το πρότυπο είναι πρακτική και επιτρέπει στα Ευρωπαϊκά ινστιτούτα ή τις βιομηχανίες να αξιολογήσουν συστήματα υποψηφίων δειγματοληπτών κάτω από διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Η ισοδυναμία αναφοράς που απονέμεται με το πρότυπο αυτό αφορά μόνο στη δειγματοληψία των αιωρούμενων σωματιδίων. Παρόλο που το όριο ανίχνευσης και η ακρίβεια της μεθόδου προσδιορισμού είναι σημαντικά, ο προσδιορισμός τους θεωρείται έξω από το σκοπό του προτύπου.

1.2 Προϋποθέσεις για ισοδυναμία αναφοράς

Η ισοδυναμία αναφοράς ενός υποψηφίου δειγματολήπτη επικεντρώνεται στα παρακάτω σημεία:

α) Συγκρισιμότητα υποψηφίων δειγματοληπτών: Υπολογίζεται από την αβεβαιότητα μεταξύ των διπλών μετρήσεων των συνδυαζόμενων δειγμάτων των υποψηφίων δειγματοληπτών. Ελέγχεται με στατιστική δοκιμή της αβεβαιότητας σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%:

$\leq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, όταν οι μέσες συγκεντρώσεις $(Y_{i1} + Y_{i2}) / 2$ που προκύπτουν από τις διπλές μετρήσεις με συνδυαζόμενους υποψηφίους δειγματολήπτες είναι $\leq 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$,

$\leq 5\%$ σε σχέση με τις μέσες συγκεντρώσεις $(Y_{i1} + Y_{i2}) / 2$ που προκύπτουν από τις διπλές μετρήσεις με συνδυαζόμενους δειγματολήπτες, όταν οι μέσες συγκεντρώσεις είναι $> 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

β) Συγκρισιμότητα υποψηφίου δειγματολήπτη και δειγματολήπτη αναφοράς: Υπολογίζεται από την αποκαλούμενη συνάρτηση ισοδυναμίας αναφοράς που περιγράφει τη σχέση μεταξύ της μετρούμενης συγκέντρωσης μάζας από τον υποψήφιο δειγματολήπτη και το δειγματολήπτη αναφοράς, αντίστοιχα. Η συνάρτηση

ισοδυναμίας αναφοράς οριοθετείται μέσα σε έναν δίπλευρο φάκελο αποδοχής, στο εύρος της σχετικής συγκέντρωσης:

$\leq 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, όταν οι συγκεντρώσεις αναφοράς x_i είναι $\leq 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
 $\leq 10\%$ σε σχέση με τις συγκεντρώσεις αναφοράς x_i , όταν οι συγκεντρώσεις αναφοράς είναι $> 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

1.3 Όργανο αναφοράς, φίλτρα και διαδικασίες ζύγισης

Η μέθοδος αναφοράς περιλαμβάνει έναν εισαγωγέα συλλογής PM_{10} συνδεδεμένο απευθείας με ένα υπόστρωμα φίλτρον και μια συσκευή ρυθμιζόμενης ροής, ενώ ακολουθεί σταθμικός προσδιορισμός των PM_{10} που συλλέγονται στο φίλτρο.

Τα φίλτρα πρέπει να έχουν διαχωριστική ικανότητα $>99,5\%$. Για τον περιορισμό σχηματισμού τεχνουργημάτων (artifacts) επάνω στο φίλτρο, πρέπει να χρησιμοποιούνται φίλτρα ινών quartz. Τόσο τα αχρησιμοποίητα, όσο και τα επιφορτισμένα φίλτρα πρέπει να φυλάσσονται σε κλιματιζόμενο χώρο με θερμοκρασία $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ και σχετική υγρασία $(50\pm 5)\%$ (θάλαμος ζύγισης). Ο ζυγός που χρησιμοποιείται πρέπει να έχει διακριτότητα τουλάχιστον $10 \mu\text{g}$ και να είναι τοποθετημένος στο θάλαμο ζύγισης.

Ως εισαγωγέας συλλογής PM_{10} μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε από τις παρακάτω συσκευές που πληροί τις διαστασιολογικές προδιαγραφές και τις προδιαγραφές απόδοσης που ορίζονται για το συγκεκριμένο σύστημα στο πρότυπο :

- α) Σύστημα μικρού όγκου (Low Volume System): Δειγματολήπτης LVS- PM_{10}
- β) Σύστημα μεγάλου όγκου (High Volume System): Δειγματολήπτης HVS- PM_{10}
- γ) Σύστημα πολύ μεγάλου όγκου (Superhigh Volume System): Δειγματολήπτης WRAC- PM_{10}

1.4 Περιοχή δειγματοληψίας

Κατά την επιλογή των τοποθεσιών συλλογής PM_{10} , δίνεται ιδιαίτερη σημασία στα χαρακτηριστικά σε κλίμακα μακροπεριβάλλοντος (δηλαδή στον τύπο της τοποθεσίας) και σε κλίμακα μικροπεριβάλλοντος (δηλαδή στο χώρο που περιβάλλει άμεσα το δειγματολήπτη).

Σε κλίμακα μακροπεριβάλλοντος, οι τοποθεσίες δοκιμής επιλέγονται έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν, τόσο συνηθισμένες, όσο και ακραίες καταστάσεις. Η αναλογία $\text{PM}_{10}/\text{SPM}$, καθώς και η συγκέντρωση μάζας των PM_{10} χρησιμεύουν ως δείκτες της χαρακτηριστικής κατάστασης υπό εξέταση:

- Το εύρος των συγκεντρώσεων των PM_{10} πρέπει να καλύπτει τουλάχιστον 150% της σχετικής οριακής τιμής της οδηγίας του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου.
- Η αναλογία $\text{PM}_{10}/\text{SPM}$ πρέπει να κυμαίνεται από $> 90\%$ έως και $\sim 50\%$. Σε κλίμακα μικροπεριβάλλοντος, ο υποψήφιος δειγματολήπτης και ο δειγματολήπτης αναφοράς πρέπει να δίνουν την ίδια αναλογία $\text{PM}_{10}/\text{SPM}$ στις ίδιες συνθήκες περιβάλλοντα αέρα, ώστε να παρέχουν συγκρίσιμα δεδομένα.

Κατ' ελάχιστο πρέπει να πληρούνται οι παρακάτω κανόνες.

- α) Η ροή γύρω από το σημείο εισαγωγής του δειγματολήπτη να μην περιορίζεται από εμπόδια (όπως μπαλκόνια, δέντρα, κατακόρυφες επιφάνειες ή τοίχους, κλπ) που επηρεάζουν τη ροή του αέρα στην περιοχή γύρω από τους δειγματολήπτες.
- β) Τα σημεία εισαγωγής των δειγματοληπτών πρέπει να είναι σε κατάλληλη απόσταση μεταξύ τους, έτσι ώστε να αποφεύγονται αμοιβαίες παρεμποδίσεις στη διαδικασία δειγματοληψίας (π.χ. όχι ο ένας κοντά στην έξοδο του αέρα της αντλίας δειγματοληψίας του άλλου).

- γ) Όλοι οι εισαγωγείς πρέπει να βρίσκονται στο ίδιο ύψος από το έδαφος (μεταξύ 1,5 m και 8 m).
- δ) Οι εισαγωγείς πρέπει να βρίσκονται μακριά από τοπικές πηγές ώστε να αποφεύγονται μεταφερόμενοι θύσανοι (π.χ. όχι κοντά στις καμινάδες οικιακής θέρμανσης της περιοχής δοκιμής).

Η επιλογή των πραγματικών θέσεων των δοκιμών γίνεται λαμβάνοντας υπόψη έναν αριθμό παραγόντων και κυρίως λειτουργικά θέματα (προσβασιμότητα, ασφάλεια έναντι βανδαλισμών, προστασία έναντι εξωτερικών καιρικών συνθηκών) και θέματα υποδομής (παροχή ηλεκτρικού ρεύματος και τηλεφώνου).

1.5 Λειτουργία δειγματοληπτών

Ο υποψήφιος δειγματολήπτης πρέπει να αποτελείται από μία κεφαλή PM_{10} άμεσα συνδεδεμένη με έναν υποδοχέα φίλτρου και μια συσκευή ρυθμιζόμενης ροής. Η μάζα των PM_{10} που συλλέγεται στο φίλτρο προσδιορίζεται σταθμικά.

Ο αριθμός των μετρήσεων που θα πραγματοποιηθούν στη διαδικασία σύγκρισης μεταξύ καθενός από τους δύο υποψήφιους δειγματολήπτες και του δειγματολήπτη αναφοράς πρέπει να είναι τουλάχιστον 40 σε σύνολο. Οι συγκεντρώσεις μάζας των PM_{10} που πρόκειται να συγκριθούν πρέπει να αναφέρονται στην ίδια χρονική βάση, δηλαδή οι μέσες συγκεντρώσεις να μετριοούνται κατά τον ίδιο χρόνο δειγματοληψίας. Κανονικά, ο χρόνος δειγματοληψίας πρέπει να είναι 24 h. Ωστόσο, χαμηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να χρειάζονται μεγαλύτερο χρόνο δειγματοληψίας, ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις μικρότερο. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις πρέπει να κατανέμονται σε ένα σχετικό εύρος τιμών. Δηλαδή, ένα μικρό εύρος συγκεντρώσεων δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βάση για την απόδοση ισοδυναμίας αναφοράς.

Οι μετρήσεις πρέπει να καλύπτουν το εύρος των περιβαλλοντικών συνθηκών που συνήθως επικρατούν στην Ε. Ε., ιδιαίτερα σε ό,τι αφορά στην ταχύτητα του ανέμου και τη σχετική υγρασία.

1.6 Επεξεργασία δεδομένων

Η συγκέντρωση μάζας των PM_{10} υπολογίζεται διαιρώντας τη μάζα των σωματιδίων στο φίλτρο με την αντίστοιχη ολική ροή κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Οι συγκεντρώσεις των PM_{10} εκφράζονται σε συνθήκες αναφοράς, έτσι ώστε να επιτυγχάνονται αξιόπιστες συγκρίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων PM_{10} που λαμβάνονται από υποψήφιους δειγματολήπτες και δειγματολήπτες αναφοράς σε διαφορετικές τοποθεσίες, χρόνους και κλιματολογικές συνθήκες.

Όλες οι συγκεντρώσεις (αναφοράς και υποψήφιες) που μετριοούνται υπόκεινται σε κατάλληλη διαδικασία επαλήθευσης ώστε να αποτρέπονται επιδράσεις εμφανώς μη αξιόπιστων δεδομένων, κυρίως λόγω τεχνικών - λειτουργικών προβλημάτων. Σε τέτοιες περιπτώσεις, τα αποτελέσματα απορρίπτονται και διερευνάται η τεχνική και η λειτουργική κατάσταση του συστήματος.

1.7 Δοκιμές συγκρισιμότητας

1.7.1 Δοκιμή συγκρισιμότητας των υποψήφιων δειγματοληπτών

Διαφορετικοί, ίδιου τύπου υποψήφιοι δειγματολήπτες πρέπει, προφανώς, να αποδίδουν με τον ίδιο τρόπο όταν συλλέγουν το ίδιο κλάσμα αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης. Για να εκτιμηθεί η συγκρισιμότητα των υποψήφιων δειγματοληπτών μπορεί, ως

κατάλληλο μέσο, να χρησιμοποιηθεί η αβεβαιότητα (που προκύπτει από τις διπλές μετρήσεις).

Η δοκιμή επικεντρώνεται στη διαφορά D_i μεταξύ των τιμών της συγκέντρωσης Y_{i1} και Y_{i2} που προκύπτουν από την χρήση των δύο υποψήφιων δειγματοληπτών. Ιδανικά, οι δυο υποψήφιοι δειγματολήπτες είναι πανομοιότυποι και έτσι, εξετάζοντας το ίδιο κλάσμα αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης, συνεπάγεται $D_i=0$. Η διαδικασία έχει ως εξής:

- (1) Για τιμές συγκεντρώσεων Y_i κάτω από $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - α) Υπολογίζεται η μέση συγκέντρωση Y_i της i παράλληλης μέτρησης
 - β) Επιλέγονται όλες οι μέσες συγκεντρώσεις $Y_i \leq 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
 - γ) Ο συνολικός αριθμός των ζευγών συγκέντρωσης που επιλέγονται είναι $n_<$.
 - δ) Υπολογίζεται η απόλυτη τυπική απόκλιση s_a από τη σχέση: $s_a = \sqrt{\left\{ \sum D_i^2 / 2n_< \right\}}$
 - ε) Επιλέγεται ο αντίστοιχος παράγοντας student $t_{f <, 0,975}$, που ορίζεται ως το 0,975 τεταρτημόριο του δίπλευρου 95% διαστήματος εμπιστοσύνης της t - κατανομής student με $f_< = n_< - 2$ βαθμούς ελευθερίας.
 - στ) Υπολογίζεται το δίπλευρο διάστημα εμπιστοσύνης CI_{95} για τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων $Y_i \leq 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$: $CI_{95} = s_a * t_{f <, 0,975}$.
 - ζ) Ελέγχεται η συγκρισιμότητα του υποψήφιου δειγματολήπτη: Αν $CI_{95} \leq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ο υποψήφιος δειγματολήπτης πληροί τις απαιτήσεις συγκρισιμότητας γι' αυτό το εύρος των συγκεντρώσεων.
- 2) Για τιμές συγκεντρώσεων Y_i πάνω από $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$:
 - α) Επιλέγονται όλες οι μέσες συγκεντρώσεις $Y_i > 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
 - β) Ο συνολικός αριθμός των ζευγών συγκέντρωσης που εμπλέκονται είναι $n_>$.
 - γ) Υπολογίζεται η σχετική τυπική απόκλιση από τη σχέση: $s_r = \sqrt{\left\{ \sum (D_i / Y_i)^2 / 2n_> \right\}}$
 - δ) Επιλέγεται ο αντίστοιχος παράγοντας student $t_{f >, 0,975}$, που ορίζεται ως το 0,975 τεταρτημόριο του δίπλευρου 95% διαστήματος εμπιστοσύνης της κατανομής student t με $f = n_> - 2$ βαθμούς ελευθερίας.
 - ε) Υπολογίζεται το δίπλευρο διάστημα εμπιστοσύνης CI_{95} για τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων $Y_i > 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. $CI_{95} = s_r * t_{f >, 0,975}$.
 - στ) Ελέγχεται η συγκρισιμότητα του υποψήφιου δειγματολήπτη: Αν $CI_{95} \leq 0,05$, ο υποψήφιος δειγματολήπτης πληροί τις απαιτήσεις συγκρισιμότητας σε αυτό το εύρος των συγκεντρώσεων.

n : ο αριθμός των αξιολογούμενων ζευγών μετρήσεων

x_i : η i μετρούμενη τιμή της συγκέντρωσης με τη χρήση του δειγματολήπτη αναφοράς

Y_{i1} : η i μετρούμενη τιμή της συγκέντρωσης με τη χρήση του 1^{ου} υποψήφιου δειγματολήπτη

Y_{i2} : η i μετρούμενη τιμή της συγκέντρωσης με τη χρήση του 2^{ου} υποψήφιου δειγματολήπτη

$Y_1 = (Y_{i1} + Y_{i2}) / 2$: μέση τιμή της συγκέντρωσης της i παράλληλης μέτρησης των δύο υποψήφιων δειγματοληπτών, 1^{ου} και 2^{ου}

$D_i = Y_{i1} - Y_{i2}$: η διαφορά μεταξύ της i μετρούμενης τιμής των δύο υποψήφιων δειγματοληπτών, 1^{ου} και 2^{ου}

t : στατιστική δοκιμή σύμφωνα με την student t -κατανομή

CI_{95} : δίπλευρο διάστημα εμπιστοσύνης 95%

1.7.2. Δοκιμή συγκρισιμότητας του υποψήφιου δειγματολήπτη με το δειγματολήπτη αναφοράς

Ιδανικά, ο υποψήφιος δειγματολήπτης πρέπει να συλλέγει το ίδιο κλάσμα αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης (δηλ. PM_{10}), όπως ο δειγματολήπτης αναφοράς. Έτσι, η παρατηρούμενη συνάρτηση ισοδυναμίας αναφοράς $y = f(x)$, που περιγράφει τη σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετρούμενων με τον υποψήφιο δειγματολήπτη (y) και των μετρούμενων με το δειγματολήπτη αναφοράς (x), πρέπει να προσεγγίζουν την ιδανική συνάρτηση $y = x$, στο βαθμό που υπαγορεύτηκε από τις απαιτήσεις ποιότητας του χρήστη. Για την περιγραφή της μέγιστης επιτρεπτής απόκλισης από την ιδανική συνάρτηση ισοδυναμίας αναφοράς, χρησιμοποιείται ο ονομαζόμενος δίπλευρος φάκελος αποδοχής (two sided acceptance envelope). Αυτή η προσέγγιση βασίζεται στη λογική ότι ο χρήστης ενδιαφέρεται μόνο για τη συνολική απόκλιση των συγκεντρώσεων που προσδιορίζονται από τον υποψήφιο δειγματολήπτη και το δειγματολήπτη αναφοράς. Για μικρότερες συγκεντρώσεις, οι μετρούμενες αβεβαιότητες επηρεάζονται κατά κύριο λόγο από το χειρισμό και τη ζύγιση. Έτσι, γι' αυτό το εύρος των συγκεντρώσεων είναι κατάλληλη μια μέγιστη αποδεκτή απόκλιση. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις, οι μετρούμενες αβεβαιότητες οφείλονται κατά κύριο λόγο στη ροή δειγματοληψίας. Έτσι, για υψηλότερες συγκεντρώσεις εφαρμόζεται μια σταθερή αναλογία μέγιστης απόκλισης σε σχέση με τη συγκέντρωση.

Με βάση τα παραπάνω, η δοκιμή επικεντρώνεται στη σχέση μεταξύ των τιμών συγκέντρωσης που προκύπτουν από τις διπλές μετρήσεις με τον υποψήφιο δειγματολήπτη και το δειγματολήπτη αναφοράς.

Η διαδικασία έχει ως εξής:

- α) Υπολογίζεται η σχέση $y = f(x)$ μεταξύ της τιμής συγκέντρωσης (y) που προκύπτει από τον υποψήφιο δειγματολήπτη και της τιμής συγκέντρωσης (x) που προκύπτει από το δειγματολήπτη αναφοράς, με ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης.
- β) Υπολογίζεται ο δίπλευρος φάκελος αποδοχής, δηλαδή:
 $y = (x \pm 10) \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τιμές συγκεντρώσεων $x \leq 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ που προκύπτουν από το δειγματολήπτη αναφοράς και
 $y = 0,9 x (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ αντίστοιχα $y = 1,1x (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ για τιμές συγκεντρώσεων $x > 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ που προέρχονται από το δειγματολήπτη αναφοράς.
- γ) Σχεδιάζονται σε διάγραμμα:
 - Η ιδανική συνάρτηση ισοδυναμίας $y = x$
 - Ο δίπλευρος φάκελος αποδοχής
 - Τα μετρούμενα ζεύγη δεδομένων $\{X_i, Y_{i1}\}$ αντίστοιχα $\{X_i, Y_{i2}\}$
 - Η υπολογιζόμενη συνάρτηση ισοδυναμίας αναφοράς $y = f(x)$
- δ) Ελέγχεται η ισοδυναμία αναφοράς: Αν ο συντελεστής διακύμανσης R^2 της υπολογιζόμενης συνάρτησης ισοδυναμίας αναφοράς είναι $\geq 0,95$ για τη σχετική περιοχή συγκεντρώσεων, και η υπολογιζόμενη συνάρτηση ισοδυναμίας αναφοράς βρίσκεται μέσα στα όρια του φακέλου αποδοχής, ο υποψήφιος δειγματολήπτης πληροί τις προϋποθέσεις της ισοδυναμίας αναφοράς.

1.8 Παράδειγμα εφαρμογής του προτύπου EN 12341

Σε έρευνα που διεξήχθη στο Ελσίνκι (Φιλανδία) [5], συγκρίθηκαν με σκοπό τη διερεύνηση της ύπαρξης ισοδυναμίας αναφοράς με τη πρότυπη μέθοδο, δύο αυτοματοποιημένες μέθοδοι προσδιορισμού των PM_{10} (μετρητής απορρόφησης β-ακτινοβολίας

και αναλυτής μάζας με τη μέθοδο ταλάντωσης- TEOM), καθώς επίσης και μία σταθμική μέθοδος με τη χρήση εικονικού προσκρουστήρα ως δειγματολήπτη (Πίνακας 1).

Πίνακας 1: Δειγματολήπτες και μέθοδοι προσδιορισμού PM₁₀ που συγκρίθηκαν [5]

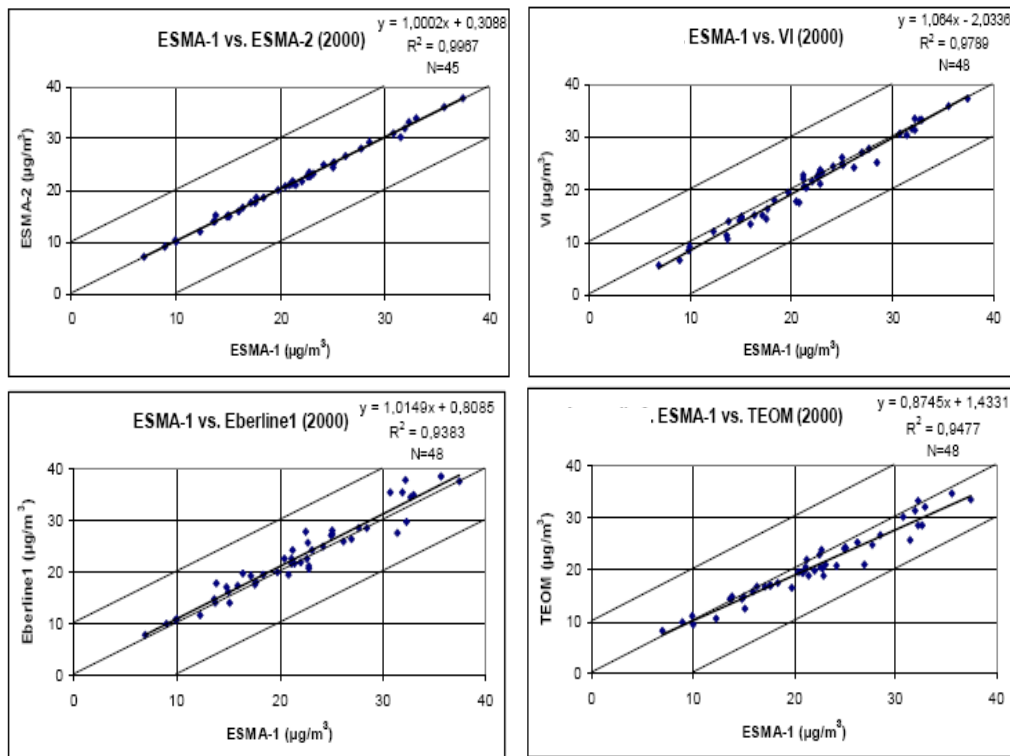
Όργανο	Ταχύτητα ροής (L/min)	Αρχή της μεθόδου προσδιορισμού
Δειγματολήπτης αναφοράς ESM Andersen FH95 SEQ LVS-PM10 (ESMA-1)	38,3	Σταθμική μέθοδος
ESMA-2	38,3	Σταθμική μέθοδος
Εικονικός προσκρουστήρας (VI)	16,7	Σταθμική μέθοδος
Eberline FH 62 I-R (Eberline 1)	16,7	β-Ακτινοβολία
TEOM 1400ab	16,7	Μέθοδος ταλάντωσης

Οι δειγματοληψίες έγιναν στο Ελσίνκι, σε απόσταση 14m από δρόμο σχετικά μεγάλης κυκλοφορίας (13000 αυτοκίνητα κατά μέσο όρο την ημέρα, από τα οποία το 1/3 ντιζελοκίνητα). Ο σταθμός ήταν τοποθετημένος σε σκεπή σε ύψος 3,5 m από το έδαφος. Οι δειγματοληψίες ήταν 24ωρες και έγιναν σε δύο περιόδους: φθινόπωρο του 2000 (7 εβδομάδες) και χειμώνα/άνοιξη του 2001 (8 εβδομάδες). Ως δειγματολήπτες αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν δύο LVS-PM₁₀ που πληρούσαν τις διαστασιολογικές προδιαγραφές και τις προδιαγραφές απόδοσης που ορίζονται στο Πρότυπο EN 12341 (Πίνακας 1, ESMA1 και ESMA2) και οι οποίοι συγκρίθηκαν μεταξύ τους.

Οι συγκεντρώσεις των PM₁₀ στα δείγματα του δειγματολήπτη αναφοράς (ESMA1) κυμάνθηκαν για τη φθινοπωρινή περίοδο στην περιοχή από 6,9-37,4 μg/m³, με μέση τιμή 21,8 μg/m³ και τυπική απόκλιση 7,4 μg/m³ και για τη χειμερινή/ανοιξιάτικη περίοδο στην περιοχή 5,4-65,8 μg/m³ με μέση τιμή 25,0 μg/m³ και τυπική απόκλιση 12,5 μg/m³.

Οι μέσες συγκεντρώσεις PM₁₀ που προέκυψαν από όλους τους υποψήφιους δειγματολήπτες διέφεραν λιγότερο από 10 μg/m³ από τη μέση συγκέντρωση του δειγματολήπτη αναφοράς, όπως ορίζει το πρότυπο EN12341 για συγκεντρώσεις PM₁₀ ≤ 100 μg/m³, δηλαδή η απαίτηση του προτύπου ικανοποιούνταν σε όλες τις περιπτώσεις. Ωστόσο, το κριτήριο του R² ≥ 0,95 βρέθηκε να πληροί μόνον η σταθμική μέθοδος με τον εικονικό προσκρουστήρα (R²=0,97), ενώ για τον μετρητή β-ακτινοβολίας και το TEOM οι τιμές R² ήταν 0,94 και 0,91 αντίστοιχα και επομένως σ' αυτούς δεν αποδόθηκε ισοδυναμία αναφοράς με τον πρότυπο δειγματολήπτη. Σημειώνεται ότι από τη σύγκριση των δύο δειγματοληπτών αναφοράς (ESMA1 και ESMA2) προέκυψε R²=0,99.

Στο Σχήμα 1 δίνονται τα διαγράμματα που περιλαμβάνουν την ιδανική συνάρτηση ισοδυναμίας (y=x : y η τιμή της συγκέντρωσης που προκύπτει από τον υποψήφιο δειγματολήπτη και x η τιμή της συγκέντρωσης που προκύπτει από τον δειγματολήπτη αναφοράς), το δίπλευρο φάκελο αποδοχής, τα μετρούμενα ζεύγη τιμών (X_i, Y_i) και την υπολογιζόμενη συνάρτηση ισοδυναμίας (y=f(x)), για κάθε έναν από τους υποψήφιους δειγματολήπτες, για τα δείγματα της φθινοπωρινής περιόδου. Στο Σχήμα 1 δίνεται επίσης το διάγραμμα με τις παραπάνω πληροφορίες για τα δεδομένα που προκύπτουν από τους δύο δειγματολήπτες αναφοράς.



Σχήμα 1. Αποτελέσματα ελέγχου ισοδυναμίας αναφοράς διαφόρων δειγματοληπτών PM₁₀ [5].

2. Πρότυπο EN 14907:2005, «Ποιότητα περιβάλλοντος αέρα –Πρότυπη μέθοδος σταθμικής μέτρησης για τον προσδιορισμό του PM_{2,5} κλάσματος μάζας αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης»

2.1 Σκοπός του προτύπου

Το πρότυπο περιγράφει την πρότυπη μέθοδο για τον προσδιορισμό της PM_{2,5} συγκέντρωσης μάζας της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης στον αέρα με δειγματοληψία της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης σε φίλτρα και ζύγιση αυτών με τη βοήθεια ζυγού. Αναφέρεται σε περίοδο δειγματοληψίας 24 ωρών και οι μετρήσεις εκφράζονται ως µg/m³, όπου ο όγκος του αέρα είναι ο όγκος σε συνθήκες εξωτερικής ατμόσφαιρας κοντά στην του κεφαλή δειγματολήπτη στο χρόνο της δειγματοληψίας. Το εύρος της εφαρμογής του προτύπου είναι από 1 µg/m³ (δηλαδή το όριο ανίχνευσης της πρότυπης μεθόδου, εκφρασμένο σαν την αβεβαιότητά της) έως τουλάχιστον 120 µg/m³. Αν και η πρότυπη μέθοδος δεν έχει επικυρωθεί για συγκεντρώσεις πάνω από 120 µg/m³, το εύρος της εφαρμογής της μπορεί άνετα να επεκταθεί στις συνηθισμένες συγκεντρώσεις που προσδιορίζονται στον αέρα, μέχρι περίπου τα 200 µg/m³, όταν χρησιμοποιούνται φίλτρα ναλονημάτων ή quartz.

Το πρότυπο περιέχει:

- Ένα εγχειρίδιο της μεθόδου αναφοράς της σταθμικής μέτρησης των PM_{2,5}.
- Μια περίληψη των χαρακτηριστικών απόδοσης της μεθόδου, συμπεριλαμβανομένης της αβεβαιότητας της μεθόδου.
- Ως παράρτημα, μια διαδικασία προσδιορισμού ισοδυναμίας άλλων μεθόδων μέτρησης (όπως μη αυτοματοποιημένων σταθμικών ή αυτοματοποιημένων

μεθόδων) με την μέθοδο αναφοράς που περιγράφεται στο πρότυπο. Η διαδικασία αυτή ορίζει δυο τρόπους προσέγγισης ανάλογα με το αν η υποψήφια μέθοδος διαφοροποιείται ελάχιστα ή ουσιαστικά από τη μέθοδο αναφοράς. Στην πρώτη περίπτωση, όπου υπάρχουν μόνο ελάχιστες διαφορές από τη μέθοδο αναφοράς παρέχει μια διαδικασία για τη σύγκριση μόνο των σχετικών διαφορών (όπως διαφορετικές διαδικασίες αποθήκευσης ή εξισορρόπησης φίλτρων), αντί για μια πλήρη δοκιμή πεδίου. Για τη δεύτερη περίπτωση, όπου περιλαμβάνονται πλήρεις σειρές δοκιμών πεδίου, η αναλυτική περιγραφή για τη διεξαγωγή των δοκιμών προκειμένου να αποδοθεί ισοδυναμία περιγράφεται σε οδηγία του ευρωπαϊκού συμβουλίου [6]. Τα χαρακτηριστικά της πιστότητας (precision) και της απόδοσης (performance) που περιγράφονται σε αυτό το Ευρωπαϊκό Πρότυπο έχουν προσδιοριστεί σε εννέα διαφορετικές δοκιμές σύγκρισης και επαλήθευσης-αξιολόγησης. Αυτές οι δοκιμές έγιναν σε 9 διαφορετικές περιοχές σε χώρες της βόρειας, κεντρικής και νότιας Ευρώπης για να καλυφθεί ένα μεγάλο εύρος σχετικών συνθηκών περιβάλλοντος.

2.2 Περιγραφή της αρχής της μεθόδου μέτρησης αναφοράς

Ως εισαγωγέας συλλογής $PM_{2,5}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε από τις παρακάτω συσκευές που πληροί τις διαστασιολογικές προδιαγραφές και τις προδιαγραφές απόδοσης που ορίζονται για το συγκεκριμένο σύστημα στο πρότυπο:

- α) Σύστημα μικρού όγκου (Low Volume System): Δειγματολήπτης LVS- $PM_{2,5}$
- β) Σύστημα μεγάλου όγκου (High Volume System): Δειγματολήπτης HVS- $PM_{2,5}$

Ο εξωτερικός αέρας διέρχεται από την είσοδο (κεφαλή) του δειγματολήπτη – εκλεκτική για το κλάσμα $PM_{2,5}$ με γνωστή, σταθερή ταχύτητα ροής. Το κλάσμα των $PM_{2,5}$ συλλέγεται σε φίλτρο (υαλονημάτων, ινών quartz ή PTFE, με διαχωριστική ικανότητα $\geq 99,55\%$ σε αεροδυναμική διάμετρο $0,3 \mu m$) για γνωστή περίοδο περίπου 24 ωρών. Η μάζα των $PM_{2,5}$ προσδιορίζεται με ζύγιση του φίλτρου σε σταθερές συνθήκες [κλιματιζόμενο χώρο (θάλαμο ζύγισης) με θερμοκρασία $(20 \pm 1)^\circ C$ και σχετική υγρασία $(50 \pm 5)\%$] πριν και μετά τη συλλογή της σωματιδιακής ύλης. Ο ζυγός που χρησιμοποιείται πρέπει να έχει διακριτότητα τουλάχιστον $10 \mu g$ και να είναι τοποθετημένος στο θάλαμο ζύγισης.

Παράγοντες κλειδιά που μπορούν να επηρεάσουν το αποτέλεσμα της μέτρησης, και οι οποίοι αναφέρονται και αξιολογούνται στις διαδικασίες που περιγράφονται στο Πρότυπο, περιλαμβάνουν:

- Απώλειες απόθεσης κλάσματος μη πτητικών $PM_{2,5}$, μέσα στις σωληνώσεις ανάμεσα στην είσοδο και στο φίλτρο
- Μη ελεγχόμενες απώλειες, λόγω πτητικότητας των ημιπτητικών $PM_{2,5}$, τόσο ανάμεσα στις σωληνώσεις μεταξύ εισόδου και φίλτρου, όσο και πάνω στο φίλτρο σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή μεταξύ συλλογής και ζύγισης.
- Πιθανές αλλαγές στο βάρος των φίλτρων ή το κλάσμα των $PM_{2,5}$ εξαιτίας του προσροφημένου νερού, λανθασμένης απώλειας ή προσθήκης υλικού, άνωσης ή στατικού ηλεκτρισμού.
- Την ταχύτητα ροής

2.3 Διαδικασίες επαλήθευσης ποιότητας / ελέγχου ποιότητας (QA/QC) και χαρακτηριστικά απόδοσης της μεθόδου

Οι διαδικασίες QA/QC που περιγράφει το πρότυπο διακρίνονται σε εκείνες που εκτελούνται με κάθε μέτρηση και σε εκείνες που εκτελούνται λιγότερο συχνά.

Οι διαδικασίες QA/QC που χρησιμοποιούνται σε κάθε μέτρηση περιλαμβάνουν (α) το χειρισμό και εγκλιματισμό (conditioning) του φίλτρου, (β) τις συνθήκες δωματίου ζύγισης, (γ) τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας των οργάνων ζύγισης, (δ) τη χρήση λευκών φίλτρων (blank).

Επιπρόσθετες διαδικασίες QA/QC, που εφαρμόζονται σε τακτική βάση, περιλαμβάνουν (α) τον έλεγχο και διακρίβωση της ροής, (β) τη διακρίβωση του ζυγού, (γ) τη συντήρηση και έλεγχο του συστήματος δειγματοληψίας.

Για όλες τις παραπάνω διαδικασίες ορίζονται στο πρότυπο συγκεκριμένα πρωτόκολλα που πρέπει να ακολουθηθούν. Επιπλέον, το πρότυπο ορίζει, περιγράφει και αξιολογεί τα χαρακτηριστικά με βάση τα οποία ελέγχεται η απόδοση της μεθόδου. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι:

- Η αβεβαιότητα των μετρήσεων που γίνονται με την πρότυπη μέθοδο: Προσδιορίζεται σύμφωνα με την προσέγγιση GUM.
- Οι επιμέρους πηγές αβεβαιότητας: Γίνεται καταγραφή τους, διερευνάται εάν αυτές προσδιορίζονται από δοκιμές πεδίου ή με άλλο τρόπο και συνδυάζονται για να δώσουν τη συνδυασμένη αβεβαιότητα της μεθόδου μέτρησης.
- Το αποτέλεσμα της σύγκρισης της αβεβαιότητας με τους στόχους ποιότητας των δεδομένων που δίνονται επίσης στο πρότυπο και προκύπτουν από τις προτεινόμενες ημερήσιες και ετήσιες οριακές τιμές για τα PM_{2,5}.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Οδηγία 1999/30/EK του Συμβουλίου της 22^{ας} Απριλίου 1999 σχετικά με τις οριακές τιμές διοξειδίου του θείου, διοξειδίου του αζώτου και οξειδίων του αζώτου, σωματιδίων και μολύβδου στον αέρα του περιβάλλοντος. Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L 163/41-60.
- [2] Οδηγία 96/62/EK του Συμβουλίου της 27^{ης} Σεπτεμβρίου 1996 για τη εκτίμηση και τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα περιβάλλοντος. Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L 296/0055-0063.
- [3] Ελληνικό πρότυπο ΕΛΟΤ EN 12341 (1999). Ποιότητα αέρα – Προσδιορισμός του κλάσματος PM10 της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης – Μέθοδος αναφοράς και διαδικασία δοκιμής στο πεδίο για την απόδειξη της ισοδυναμίας αναφοράς των μεθόδων μέτρησης.
- [4] Ελληνικό πρότυπο ΕΛΟΤ EN 14907 (2006). Ποιότητα περιβάλλοντος αέρα – Πρότυπη μέθοδος σταθμικής μέτρησης για τον προσδιορισμό PM_{2,5} κλάσματος μάζας αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.
- [5] M. Sillanpaa, S. Saarisoski, T. Koskentalo, R. Hillamo, V.M. Kerminen (2002). PM10 monitoring and intercomparison with the reference sampler in Helsinki – Report 2002 (December 12, 2002). http://www.fmi.fi/kuvat/FINAl_PM_Report.pdf
- [6] Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods. EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence (in preparation, will be specified after Formal Vote).