

Odhad nejistoty a test shody s referenční metodou analyzátorů Fidas 200 E při měření suspendovaných částic PM₁₀

Uncertainty estimation and compliance test with the reference method of Fidas 200 E analysers in the measurement of suspended particles PM₁₀ / Schätzung der Messunsicherheit und Prüfung der Übereinstimmung mit der Referenzmethode der Analysatoren Fidas 200 E für PM₁₀-Messungen für Schwebepartikel

ING. DAVID HIRMAN^{1,2}

¹Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most; hirman@vuhu.cz

²VŠB – Technická univerzita Ostrava

Přijato: 30. 10. 2023, recenzováno: 25. 1. a 29. 1. 2024

ABSTRAKT

V měřicí síti VÚHU a.s. jsou při měření nově používány optoelektronické analyzátoři FIDAS 200 E. Před jejich zařazením do měřicí sítě byl proveden test shody s referenční gravimetrickou metodou dle ČSN EN 12341. Při vyhodnocení výsledků byla aplikována statistická metoda uvedená v ČSN EN 16450. Výsledky stanovení nejistoty byly v souladu s požadavky vyhlášky č. 330/2012 Sb, o způsobu vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích na nejistotu pro měření částic PM₁₀.

FIDAS 200 E optoelectronic analysers are newly used in the measurement network of VÚHU a.s. Before their inclusion in the measurement network, a compliance test was performed with the reference gravimetric method according to ČSN EN 12341. When evaluating the results, the statistical method specified in ČSN EN 16450 was applied. The determination results of the uncertainties were in accordance with the requirements of Decree No. 330/2012 Coll., on the method of evaluating the level of pollution, the extent of informing the public about the level of pollution and, in smog situations, the uncertainty for measuring PM₁₀ particles.

Im Messnetz von VÚHU a. s. werden neu optoelektronische Analysatoren FIDAS 200 E für Messungen eingesetzt. Vor ihrer Aufnahme in das Messnetz wurden sie auf Übereinstimmung mit der gravimetrischen Referenzmethode gemäß ČSN EN 12341 geprüft. Zur Auswertung der Ergebnisse wurde die in EN 16450 beschriebene statistische Methode angewandt. Die Ergebnisse der Unsicherheitsermittlung entsprachen den Anforderungen der Verordnung Nr. 330/2012 Slg. über die Methode der Bewertung der Verschmutzungswerte, den Umfang der Informationen für die Öffentlichkeit über die Verschmutzungswerte und in Smogsituationen über die Unsicherheit der PM₁₀-Messungen von Partikeln.

Klíčová slova: suspendované částice PM₁₀ - FIDAS 200 E - Leckel

Keywords: suspended particles PM₁₀ - FIDAS 200 E - Leckel

1 | ÚVOD

V rámci monitorování úrovně znečištění lokalit komunální zástavby v okolí povrchových lomů aerosolovými (suspendovanými) částicemi frakce PM₁₀ provozuje VÚHU a.s. 13 stacionárních stanic a jeden mobilní systém.

Pro tato měření jsou v současné době nově používány automatické monitorovací systémy FIDAS 200 E (dále jako AMS), což jsou optoelektronické kontinuální prachoměry. Před jejich zařazením do měřicí sítě byl proveden test shody s referenční gravimetrickou metodou dle ČSN EN 12341 [1]. Pro kontrolu a zajištění metrologické návaznosti pro tato měření nelze vzhledem k povaze stanovované složky používat certifikovaných referenčních standardů, které jsou obvyklé u kontinuálních monitorů plyných polutantů ve venkovním ovzduší, jako např. tlakové lahve se známou koncentrací polutantu nebo permeační trubice se zkapalněným plyným polutantem.

Pro monitorování hmotnostních koncentrací suspendovaných částic (PM₁₀ a PM_{2,5}) v ovzduší je proto v ČSN EN 12341:2014 popsána referenční gravimetrická metoda (RM).

2 | REALIZACE TESTU EKVIVALENCE

Při testu ekvivalence byla aplikována metoda popsaná v ČSN EN 16450 [2]. Jedná se o souběžné měření dvěma vzorkovacími sekvenčními systémy SEQ47/50, výrobce Sven Leckel Ingenieurbüro GmbH, které odpovídají požadavkům gravimetrické referenční metody dle ČSN EN 12341:2014 [1] a dvěma AMS FIDAS 200 E výrobce Palas GmbH. Měření se provádí v terénních podmínkách.

2.1 | POPIS GRAVIMETRICKÉ METODY STANOVENÍ HMOTNOSTNÍ KONCENTRACE PM₁₀

Definovaný objem vzduchu se prosává zařízením zachycujícím částice atmosférického aerosolu. Hmot-



Obr. 1: Separátor frakcí PM₁₀.



Obr. 2: Vzhled vzorkovacího zařízení SEQ47/50.

nost zachycených částic se zjistí z přírůstku hmotnosti zachytného média po exponování při odběru vzorku ovzduší. Hmotnostní koncentrace aerosolu se vypočítá vztažením zjištěné hmotnosti aerosolu na objem odebraného vzorku ovzduší. Hmotnost aerosolu se stanoví diferenčním vážením čistých a exponovaných filtrů.

Při stanovení hmotnostní koncentrace aerosolových částic frakce PM₁₀ je před vstupní sondou předřazen separátor (viz obrázek č. 1), který do vzorkovací tratě propouští s 50% pravděpodobností aerosolové částice o aerodynamickém průměru 10 μm. Konstrukce separátoru je v souladu s ČSN EN 12341 [1]. Objem prosávaného vzorkovaného vzduchu je 2,3 m³.hod⁻¹ při stavových podmínkách na vstupu do sondy. Průtok se měří clonkovým měřidlem.

Pro průběžné řízení průtoku se současně měří stavové veličiny na vstupu do sondy a v prostoru clonkového měřidla.

Vzorkovací zařízení SEQ47/50 (viz obrázek č. 2) umožňuje automatický postupný odběr až 16ti vzorků v nastavených časových intervalech. Vzorky aerosolu se odebírají na filtry Whatman GF/C o průměru 47 mm.

Gravimetrické vyhodnocení se provádí ve váhově klimatizované na 20°C na vahách Mettler Toledo XP6, které jsou pro ochranu před nežádoucími vnějšími vlivy umístěny v plastovém boxu (viz obrázek č. 3). Pro stabilizaci vlhkosti je v boxu umístěna nádoba s nasyceným roztokem K₂CO₃. Filtry se kondicionují ve skříňovém exsikátoru (viz obrázek č. 4), kde je pro stabilizaci vlhkosti umístěna nádoba s nasyceným roztokem K₂CO₃.

V boxu vah a exsikátoru jsou umístěna čidla teploty a relativní vlhkosti vzduchu. Reálná teplota ve váhově se udržuje v rozsahu 19 až 21 °C. Reálná relativní vlhkost v boxu vah při vážení se udržuje v rozsahu 42 až 50 % a v exsikátoru 43 až 48 %. Pro kompenzaci elektrostatického náboje na filtru se před jeho vložením na misku vah protáhne U-elektrodou externího ionizátoru, která je umístěna v boxu vah.

Neexponované filtry před odběrem i filtry se vzorkem se kondicionují v exsikátoru po dobu ≥ 48 hodin, poté následuje první vážení. Druhé vážení se provádí po dalším kondicionování po dobu 24 h až 72 h. Shodně se vyhodnocuje i hmotnost exponovaných filtrů. V případě neexponovaných filtrů se nesmí jejich hmotnost lišit o víc než 40 μg a v případě exponovaných filtrů o víc než 60 μg.

2.2 | POPIS AMS FIDAS 200 E

AMS analyzátor FIDAS200 je optický aerosolový spektrometr, který určuje velikost částic pomocí rozptýleného světla jednou částicí podle teorie Lorenz-Mie. Částice se pohybují odděleně skrze optický di-



Obr. 3: Váhy Mettler Toledo XP6.

ferencovaný měřený objem, homogenně osvětleným polychromatickým světlem. Každá částice generuje rozptýlený světelný impuls detekovaný pod úhlem 85° až 95° . Početní koncentrace částic se odečte z počtu rozptýlených světelných impulsů. Amplituda (výška) rozptýleného světelného impulsu je měřítkem pro průměr velikosti částic.

Do měřicí cely je vzorek ovzduší veden nerezovou sondou, na jejímž vstupu je umístěna odběrná hlavice Sigma-2, která umožňuje reprezentativní odběr vzorku i při silném větru. Systém inteligentní kompenzace vlhkosti (IADS) eliminuje znehodnocení měření kondenzačními efekty, k čemuž využívá dynamicky regulovaný sušící systém.

Současně se měří i průtok a stavové veličiny vzorkovaného ovzduší. Z vyhodnocené hmotnosti částic prošlých měřicím systémem a průtoku vzorkovaného ovzduší se vypočítá koncentrace aerosolu. Analyzátor detekuje aerosolové částice o aerodynamickém průměru $0,18$ až $18\text{ }\mu\text{m}$ rozdělených do 64 kanálů (frakcí). Na hmotnostní koncentraci aerosolu se početní koncentrace jednotlivých frakcí převede pomocí interní transformační funkce závislé na velikosti a hustotě částic. Rozsah měření hmotnostní koncentrace je 0 až $10\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Pro následný výpočet prezentovaných frakcí PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, PM_4 a PM_{10} se používají příslušné křivky propustnosti jednotlivých frakcí, které jsou definovány v US-EPA nebo EN 481.



Obr. 4: Skříňový exsikátor.



Obr. 5: Optický aerosolový spektrometr Fidas 200E.

Změřená data jsou jednak zaznamenávána ve vnitřní paměti analyzátoru a jednak snímána a zaznamenávána jednotkou sběru dat.

Vzhledem k tomu, že prvotním principem měření je indikace jednotlivých částic aerosolu, se mez detekce a stanovitelnosti hmotnostní koncentrace aerosolu blíží k nule.



Obr. 6: Sekvenční systémy odběru referenčních vzorků SEQ47/50 při souběžných měřeních.

2.3 | TERÉNNÍ ZKOUŠKY

Terénní zkoušky byly provedeny během roku 2022. Pro odběr vzorků byly použity dva sekvenční systémy odběru referenčních vzorků SEQ47/50 (v. č. 20/0143 a 20/0144) a AMS FIDAS 200 E (v. č. 16062 a 16064). Byla prováděna souběžná párová měření dvěma systémy (viz obrázek č. 6). Celkem bylo provedeno 246 dvojic 24hodinových měření. Odběr referenčních vzorků pro gravimetrii byl prováděn na sklovláknité filtry Whatman GF/C o průměru 47 mm CAT No. 1822-047.

3 | METODA VYHODNOCENÍ

Vyhodnocení podle ČSN EN 16450 [2] zahrnuje jak odhad nejistot porovnávaných metod, tak vyhodnocení závislosti výsledků vyšetřované metody na výsledcích metody referenční.

Nejistota referenční metody

Nejistota mezi RM - $u_{bs, RM}$ se vypočítá z rozdílů všech 24hodinových výsledků referenčních přístrojů provozovaných paralelně jako:

$$u_{bs, RM}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{i,1} - x_{i,2})^2}{2n} \quad (1)$$

kde

$x_{i,1}$ a $x_{i,2}$ - jsou výsledky paralelních referenčních měření za jedinou 24hodinovou periodu i ;
 n - je počet výsledků měření za 24 hodin.

Nejistota mezi RM $> 2,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ je známkou nevyhovujícího výkonu jednoho nebo obou přístrojů. V důsledku toho nelze sadu dat použít jako referenční datový soubor.

Nejistota mezi AMS

Nejistota mezi AMS - $u_{bs, AMS}$ se počítá z rozdílů všech 24hodinových výsledků AMS provozovaných paralelně jako:

$$u_{bs, AMS}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,1} - y_{i,2})^2}{2n} \quad (2)$$

kde

$y_{i,1}$, $y_{i,2}$ - jsou výsledky paralelních měření AMS pro jednu 24hodinovou periodu i ;
 n - je počet výsledků měření 24hodinových hodnot.

Musí být stanovena nejistota mezi AMS

- pro všechny výsledky společně;
- pro datový soubor získaný rozdělením celého souboru údajů podle koncentrací PM: větší nebo rovný $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ pro PM_{10} nebo koncentrací větší nebo rovný $18 \mu\text{g.m}^{-3}$ pro $\text{PM}_{2,5}$;

Nejistota mezi AMS > 2,5 µg.m⁻³ je důkazem nevyhovujícího výkonu jednoho nebo obou AMS.

Kalibrační funkce

Teoreticky, pokud jsou AMS a referenční metoda plně rovnocenné, vztah mezi výsledky obou metod lze popsat lineárním vztahem $y = x$. Protože měřené hodnoty obou metod jsou obvykle odlišné, předpokládá se, že vztah mezi výsledky měření AMS a referenční metodu lze popsat lineárním vztahem tvaru:

$$y_i = a + bx_i \quad (3)$$

kde

y_i - je výsledkem AMS pro jednotlivé 24hodinové období i (v µg.m⁻³ při okolních podmínkách);

x_i - je (průměrný) výsledek referenční metody pro jednotlivé 24hodinové období i (v µg.m⁻³ při okolních podmínkách);

a - je průsečík kalibrační funkce (regresní přímky) s osou dat AMS;

b - je směrnice kalibrační funkce (regresní přímky).

Algoritmus ortogonální regrese

Regresní vzorec:

$$y = a + bx \quad (4)$$

Směrnice regresní přímky (slope) b :

$$b = \frac{S_{yy} - S_{xx} + \sqrt{(S_{yy} - S_{xx})^2 + 4S_{xy}^2}}{2S_{xy}} \quad (5)$$

kde

$$S_{xx} = \sum (x_i - x_{avg})^2 \quad (6)$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - y_{avg})^2 \quad (7)$$

$$S_{xy} = \sum ((y_i - y_{avg}) \cdot (x_i - x_{avg})) \quad (8)$$

úsek na ose AMS (průsečík - intercept) a :

$$a = y_{avg} - b \cdot x_{avg} \quad (9)$$

Nejistoty směrnice regresní přímky b a úsek na ose AMS a :

$$u_b^2 = \frac{S_{xx} - ((S_{xy})^2 / S_{xx})}{(n - 2) \cdot S_{xx}} \quad (10)$$

$$u_a^2 = u_b^2 \frac{\sum x_i^2}{n} \quad (11)$$

u_b - je standardní nejistota směrnice b , vypočtená jako druhá odmocnina jeho rozptylu;

u_a - je standardní nejistota průsečíku kalibrační funkce, vypočtená jako druhá odmocnina jeho rozptylu.

Pokud výsledky zkoušek prokáží, že se směrnice b významně liší od 1 a/nebo se průsečík a významně liší od 0, AMS se kalibruje pomocí hodnot získaných pro směrnici a /nebo průsečíku všech spárovaných dat dohromady. Kalibrace se použije na celý soubor údajů AMS a na každou z výše uvedených podskupin. Příloha C k ČSN EN 16450 vysvětluje, jak provést kalibraci. Kalibraci není třeba provádět, pokud:

a) hodnota sklonu je $0,980 \leq b \leq 1,020$;

a/nebo

b) hodnota průsečíku je $-1,0 \mu\text{g.m}^{-3} \leq a \leq 1,0 \mu\text{g.m}^{-3}$;

nebo

c) zavedení dalších podmínek nejistoty vede k nevýznamné změně kombinace nejistoty AMS;

nebo

d) dojde-li k překrývání mezi doménami nejistoty referenční metody a AMS.

Pokud je požadována korekce, provede se úprava jednotlivých hodnot AMS podle vzorce:

$$y_{i,corr} = \frac{y_i - a}{b} \quad (12)$$

Výsledná hodnota $y_{i,corr}$ se použije k výpočtu nového vztahu ortogonální regrese:

$$y_{i,cor} = c + dx_i \quad (13)$$

Nejistota výsledků AMS

Pro vyhodnocení nejistoty výsledků AMS se používá následující vztah:

$$u_{yi}^2 = \frac{RSS}{(n - 2)} - u_{RM}^2 + [a + (b - 1)L]^2 \quad (14)$$

kde

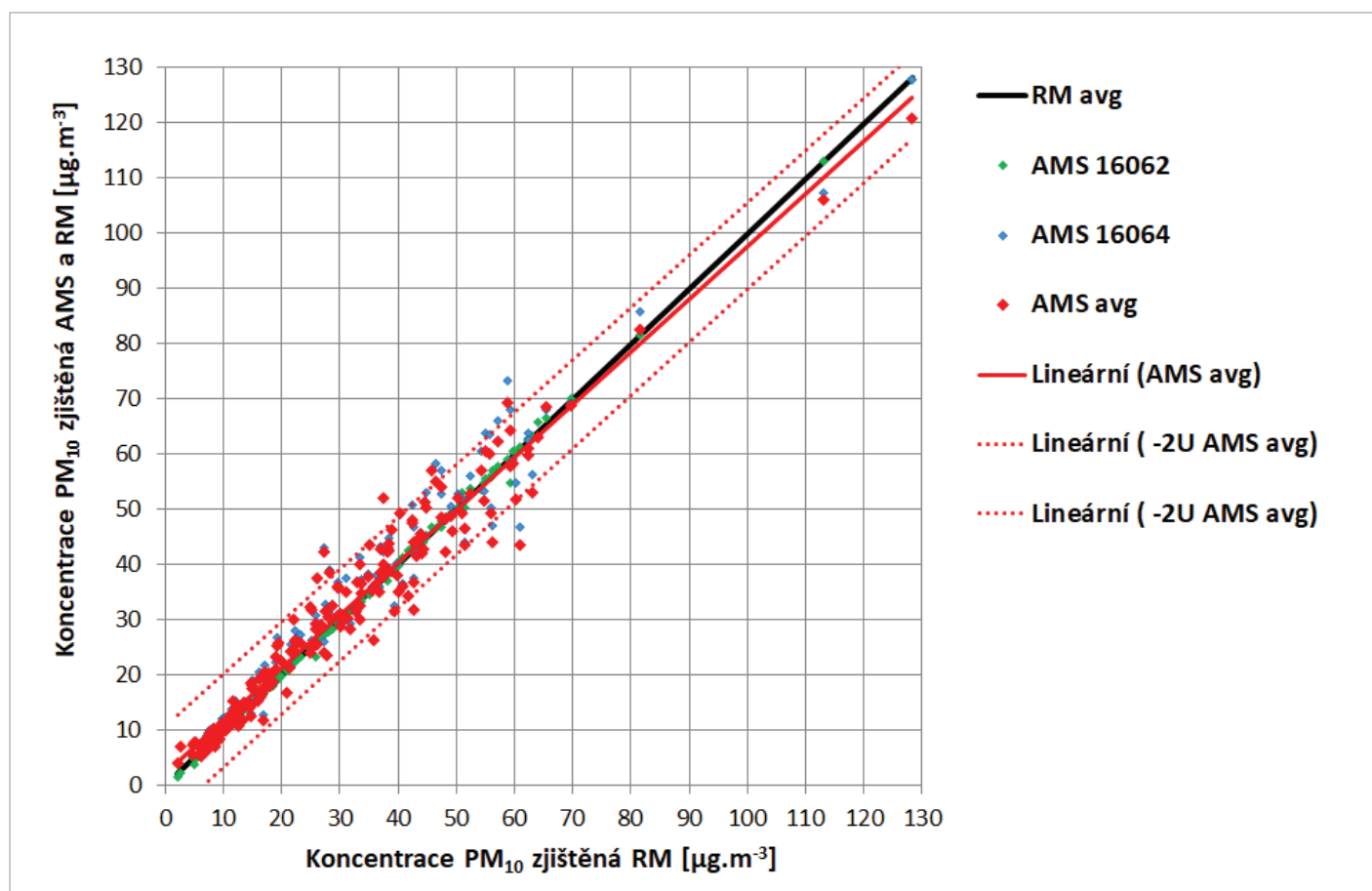
u_{yi} - je nejistota výsledku měření AMS y_i ;

RSS - je reziduální součet čtverců vyplývajících z ortogonální regrese;

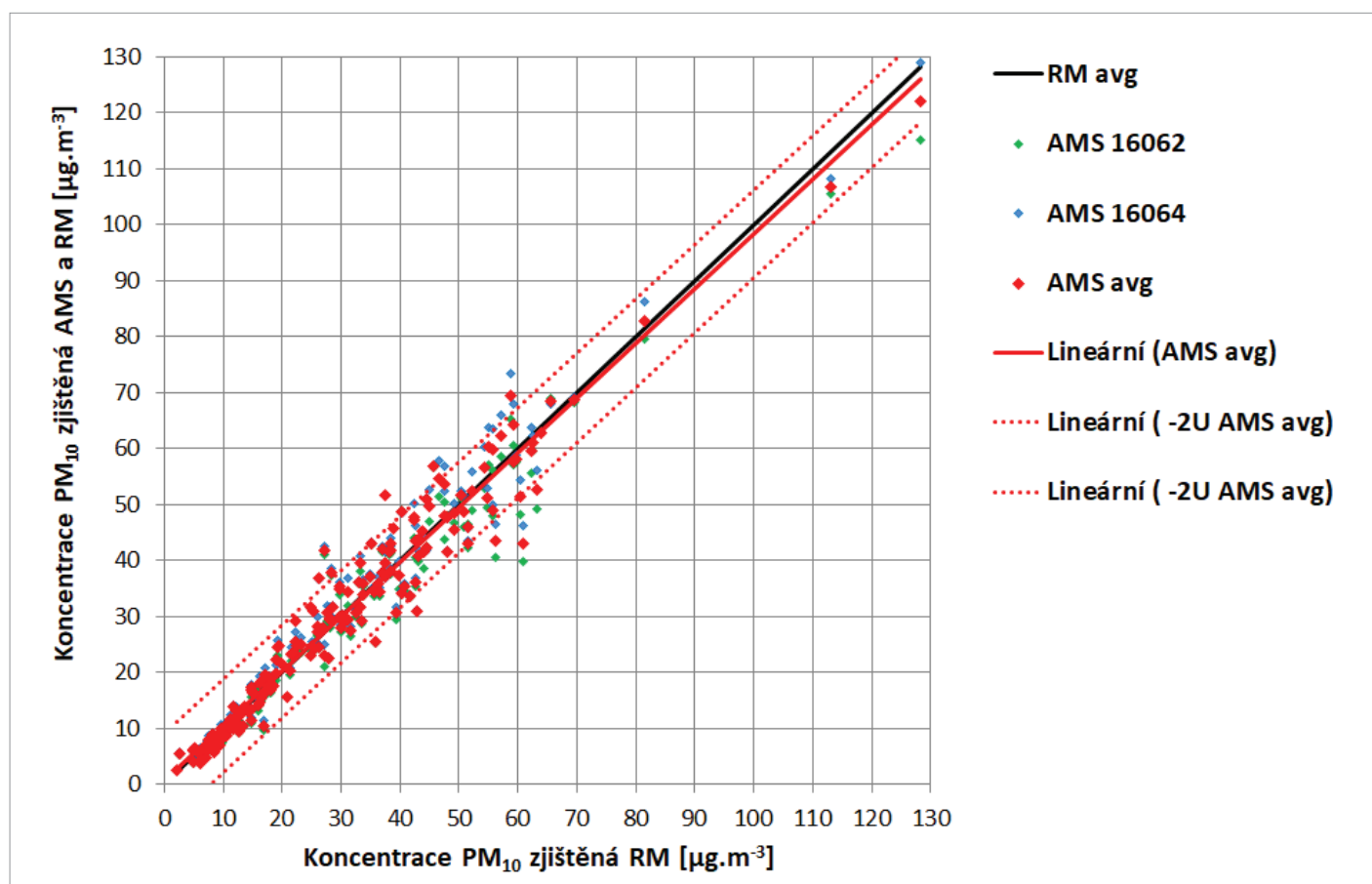
n - je počet datových párů použitých pro regresi;

u_{RM} - je náhodná nejistota referenční metody; u_{RM} se počítá jako $u_{bs,RM}$, stanoví se pomocí vzorce (1) s použitím duplicitních referenčních výsledků jako vstupu;

L - je denní limitní hodnota pro PM₁₀ (50 µg.m⁻³) nebo náhradní denní limitní hodnota pro PM_{2,5} (30 µg.m⁻³).



Obr. 7: Porovnání výsledků měření a jejich regresních přímek vztahu zjištěných hodnot AMS a RM.



Obr. 8: Porovnání výsledků měření a jejich regresních přímek vztahu korigovaných hodnot AMS a RM.

RSS se vypočítá podle vzorce:

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - a - b_{xi})^2 \tag{15}$$

Pokud byla provedena korekce výstupu AMS, vypočítá se nejistota podle vzorce:

$$u_{yi,corr}^2 = \frac{RSS}{(n-2)} - u_{RM}^2 + [c + (d-1)L]^2 + u_a^2 + L^2 u_b^2 \tag{16}$$

Tabulka 1: Výsledky testu ekvivalence AMS s RM provedeného laboratoří VÚHU a.s.

Parametr	Původní nekorigované výsledky	Korigované výsledky	Požadavky vyplývající z norem a legislativy
směrnice (slope)	0,971	1,001	0,980 ≤ b ≤ 1,020
průsečík (intercept)	1,556 µg.m ⁻³	-0,021 µg.m ⁻³	-1,0 µg.m ⁻³ ≤ a ≤ 1,0 µg.m ⁻³
nejistota směrnice	0,015	0,015	-
nejistota průsečíku	0,533 µg.m ⁻³	0,549 µg.m ⁻³	-
nejistota v limitní hodnotě	4,43 µg.m ⁻³	4,66 µg.m ⁻³	-
rozšířená relativní nejistota v limitní hodnotě	17,7 %	18,6 %	25%
nejistota paralelního měření dvou RM	0,83 µg.m ⁻³	2 µg.m ⁻³	
nejistota paralelního měření dvou AMS	2,13 µg.m ⁻³	2,19 µg.m ⁻³	2,5 µg.m ⁻³

Tabulka 2: Porovnání korigovaných výsledků testu ekvivalence prachoměru Fidas 200 provedeného laboratoří VÚHU a. s. s korigovanými výsledky typových zkoušek provedených TÜV pro firmy Palas a Horiba.

Parametr	Jednotky	Korigované výsledky VÚHU	TÜV	
			Fidas 200S (Palas) [5]	Fidas 200S (Horiba APDA 372) [6]
počet měření	-	246	316	227
korekční faktor směrnice (slope) b	-	1,030	0,964	0,945
korekční faktor průsečíku (intercept) a	µg.m ⁻³	-1,602	1,340	1,422
korigovaná směrnice (slope) b	-	1,010	1,000	0,999
korigovaný průsečík (intercept) a	µg.m ⁻³	-0,021	0,010	0,015
nejistota směrnice	-	-0,015	0,009	0,011
nejistota průsečíku	µg.m ⁻³	0,549	0,208	0,249
rozšířená relativní nejistota v limitní hodnotě	%	18,6	7,51	7,22
nejistota paralelního měření dvou RM	µg.m ⁻³	0,83	0,58	0,67
nejistota paralelního měření dvou AMS	µg.m ⁻³	2,19	0,65	1,10

Relativní standardní nejistota se vypočítá podle vzorce:

$$w_{AMS}^2 = \frac{u_{y_i=L}^2}{L^2} \quad (17)$$

kde

$u_{y_i} = L$ - je nejistota při příslušné mezní hodnotě PM (v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);

L - je příslušná mezní hodnota PM (v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Rozšířená relativní nejistota výsledků AMS W_{AMS} se vypočítá podle vzorce:

$$W_{AMS} = 2 \cdot w_{AMS} \quad (18)$$

4 | VYHODNOCENÍ TESTU

V tabulce 1 jsou porovnány výsledky statistického vyhodnocení testu ekvivalence [3].

Na obrázku č. 7 jsou graficky porovnány výsledky měření a jejich regresní přímky vztahu zjištěných hodnot AMS a RM.

Na obrázku č. 8 jsou graficky porovnány výsledky měření a jejich regresní přímky vztahu korigovaných hodnot AMS a RM.

V tabulce 2 jsou porovnány nekorigované výsledky testu provedeného laboratoří VÚHU s nekorigovanými výsledky převzatými z dostupných zpráv z typových zkoušek, které byly vydány TÜV Rheinland Energy GmbH v roce 2016 v rámci certifikace shody systému Fidas 200 (Palas) a Horiba APDA372, což je označení přístroje Fidas 200, který je dodáván v rámci měřicích celků Horiba.

Korekční faktory směrnice b a průsečíků a jsou v obou případech testů provedených TÜV přibližně ve stejné úrovni. Korekční faktory zjištěné při testech prováděných laboratoří VÚHU se od nich mírně liší. Je to pravděpodobně způsobeno charakterem aerosolu v lokalitě severozápadních Čech, který může být odlišný od aerosolu z lokalit, ve kterých byly realizovány testy TÜV.

5 | ZÁVĚR

Během roku 2022 bylo provedeno ověření shody měření koncentrace suspendovaných částic PM_{10} s referenční metodou dle ČSN EN 12341 měřicím systémem Fidas 200E v podmínkách provozu měřicí sítě VÚHU a.s. Výsledek testu potvrdil shodu jak s EN ČSN 12341, tak i s dalšími legislativními požadavky (Vyhláška č. 330/2012 Sb.).

LITERATURA

[1] ČSN EN 12341: Kvalita ovzduší – Referenční gravimetrická metoda stanovení hmotnostní koncentrace frakcí aerosolových částic PM_{10} a $\text{PM}_{2,5}$.

[2] ČSN EN 16450: Kvalita ovzduší — Automatické měřicí systémy pro stanovení aerosolových částic (PM_{10} ; $\text{PM}_{2,5}$).

[3] Vyhláška č. 330/2012 Sb., o způsobu vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích.

[4] IMP 104.4, Odhad nejistoty a test shody s referenční metodou a stanovení mezí detekce a stanovitelnosti analyzátorů Fidas 200 E, Příloha 4.

[5] https://qal1.de/report/0000040212_21227195C_palas_Fidas200S_de.pdf

[6] https://qal1.de/report/0000043107_21226418C_horiba_APDA372_de.pdf