

ZAŠTITA ZRAKA 2011

**USPOREDBA TESTOVA
ZA OCJENU EKVIVALENTNOSTI
SAKUPLJAČA LEBDEĆIH ČESTICA**

Ivan Bešlić, Krešimir Šega, Ranka Godec, Silvije Davila

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada

ini

Šibenik, Solaris 13. – 17. rujna

CILJEVI ISTRAŽIVANJA

- Usporediti rezultate različitih testova ekvivalencije
- Utvrđiti nužnost filtriranja podataka (outlier testovi)
- Utvrđiti ekvivalentnost sakupljača razvijenog u IMI-ju s referentnim sakupljačem tijekom uzorkovanja 2010. Godine (PM_{10} , $PM_{2.5}$, $PM_{1.0}$)
- Utvrđiti utjecaj različitog filtarskog materijala
- Utvrđiti utjecaj kalibracije rezultata na statističke pokazatelje za ocjenu kvalitete zraka

REFERENTNI SAKUPLJAČI

- LVS - Sven Leckel
- Q = 2,3 m³/h
- PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0}
- Filtri od kvarcnih vlakana Whatman QMA, Φ= 47 mm

SAKUPLJAČI KANDIDATI

- Pumpe i kontrola protoka – IMI
- Ulazni dio i impaktor →LVS - Sven Leckel
- Q = 2,3 m³/h
- PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0}
- Filtri od kvarcnih vlakana Pallflex Tissuequartz 2500QAT-UP Φ= 47 mm
- Filtri prethodno žareni 3 sata na t = 900°C

GRAVIMETRIJA

- Prema HRN EN 12341 i HRN EN 14907
- Kondicioniranje t = 20±1°C ; RH = 50±5 %
- Vaganje 48h + 24 h prije i nakon uzorkovanja
- Mikrovaga Mettler Toledo MX-5

METODE ODREĐIVANJA MASENE KONCENTRACIJE FRAKCIJA LEBDEĆIH ČESTICA

GRAVIMETRIJSKA METODA

- Referentna metoda HRN EN 12341 – PM₁₀
 HRN EN 14907 – PM_{2.5}
- Sakupljanje dnevnih uzorka na filtre od kvarcnih vlakana
- Određivanje mase uzorka pri definiranim uvjetima vaganja i kondicioniranja filtara
- Određivanje masene koncentracije iz mase uzorka i poznatog volumena

AUTOMATSKE METODE

- β-autenacija, optička refleksija, TEOM
- Ne-referentne metode
- Omogućuju trenutno očitavanje masenih koncentracija
- Raširene u zemljama EU

TESTOVI EKVIVALENCIJE

HRN EN 12341

– primjenjiva na gravimetrijske metode (sakupljače) – PM₁₀

➤ Usporedivost dva ne-referentna sakupljača kandidata

$$C < 100 \mu\text{gm}^{-3} \quad Cl_{95} = s_a \cdot t_{0,95} = \sqrt{\frac{\sum_i (Y_{i1} - Y_{i2})^2}{2n}} \cdot t_{0,95} \leq 5 \mu\text{gm}^{-3}$$

$$C > 100 \mu\text{gm}^{-3} \quad Cl_{95} = s_r \cdot t_{0,95} = \sqrt{\frac{\sum_i \left(\frac{2(Y_{i1} - Y_{i2})^2}{Y_{i1} + Y_{i2}} \right)}{2n}} \cdot t_{0,95} \leq 0,05$$

➤ Usporedba referentnog sakupljača i sakupljača kandidata

• Regresijski pravac: $y = x$ – normalna regresija

• $R^2 > 0,95$

• Područje prihvatljivost: $C < 100 \mu\text{gm}^{-3}$

$C > 100 \mu\text{gm}^{-3}$

$$|y_i - x_i| \leq 10 \mu\text{gm}^{-3}$$

$$0,9y_i \leq x_i \leq 1,1y_i$$

TESTOVI EKVIVALENCIJE

Orthogonal regression and equivalence test utility v.2.8

- test ekvivalencije ne-referentnih metoda
- Usporedba s referentnim sakupljačem - gravimetrija

- Područje pouzdanosti

$$y_{\pm} = y_{\text{reg}} \pm t_{0,99} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i (y_{\text{reg}} - y_i)^2}{n - 2}}$$

- Relativna proširena mjerna nesigurnost $U_{\text{rel}} \leq 25\%$

$$U_{\text{rel}} = \frac{2 \cdot u}{GV} \quad u = \sqrt{\max \left(\frac{\sum_i (y_{\text{reg}} - y_i)^2}{n - 2} - u_{\text{RM}}^2, (a + (b - 1) \cdot GV)^2 \right)}$$

- Ortogonalna regresija

FILTRIRANJE IZVORNIH (SIROVIH) PODATAKA

➤ Grubb test

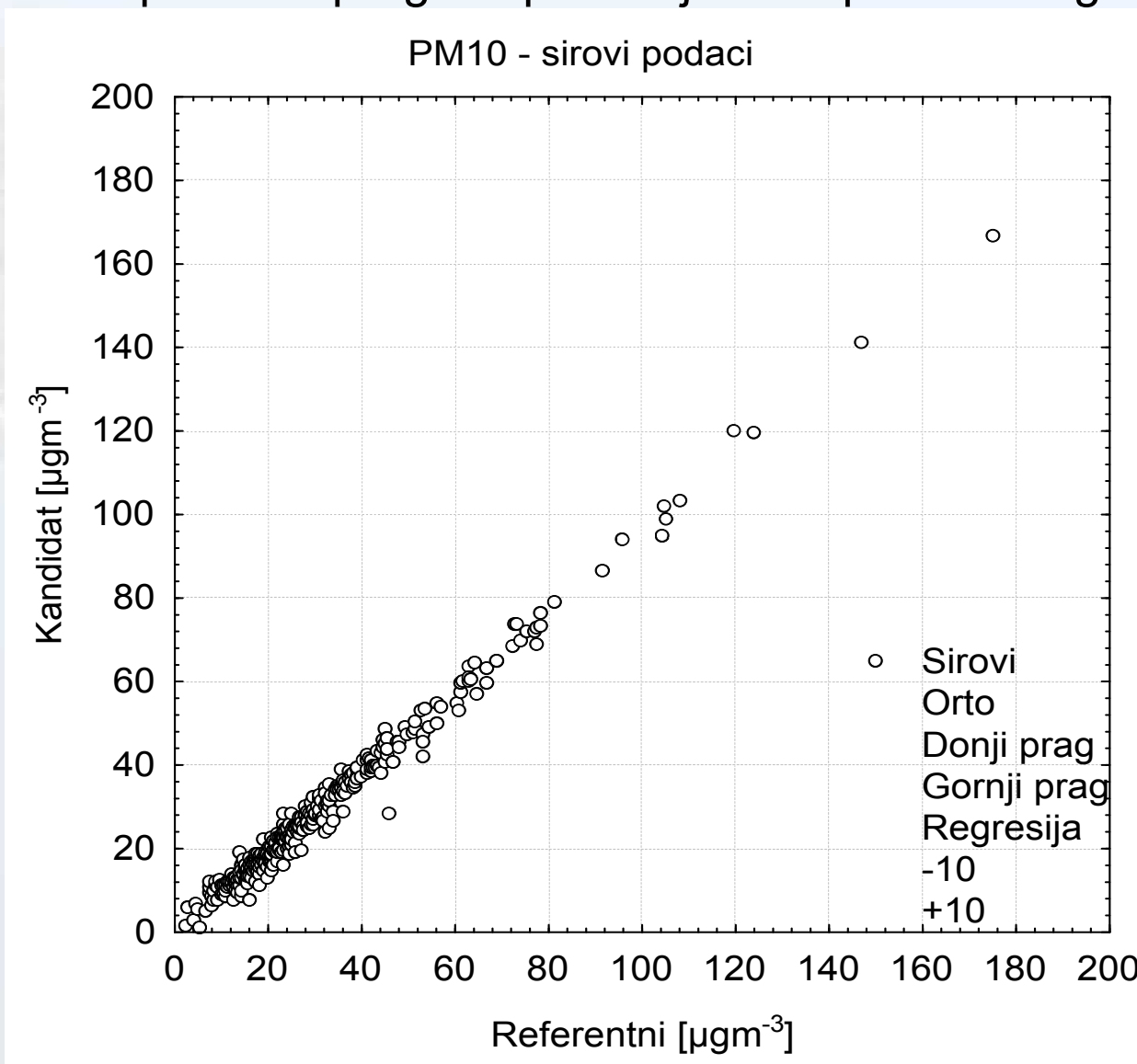
$$TP = \frac{|\{Q_{i,ext} - \langle Q_i \rangle\}|}{s_{Q_i}} \quad Q_i = Y_i / X_i \quad ; \quad N = 300 \Rightarrow TP = 3,5$$

- broj izbačenih parovi > 5% sakupljači nisu ekvivalentni
- Outlier testovi nisu definirani ni u HRN EN 12341 niti u Utility 2.8

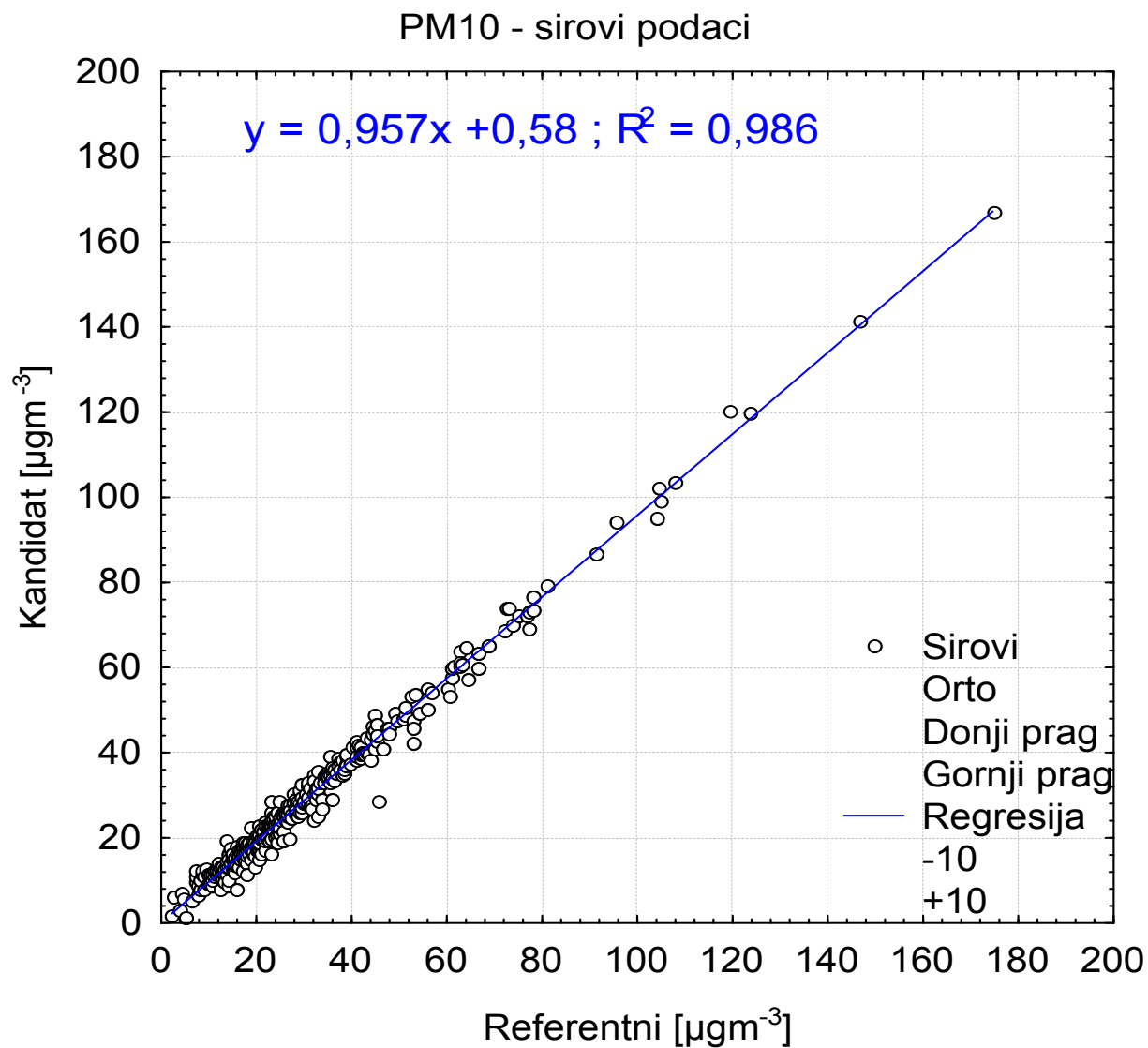
Reference

- *CEN/TC 264/WG 6* - Evaluation of the designed CEN field test procedure to demonstrate equivalence of sampling methods for the thoracic fraction of suspended particulate matter (SPM) with a reference sampling method for the thoracic fraction of SPM
- EU 22341 EN Field test experiments to validate the CEN standard measurement method for PM_{2,5}

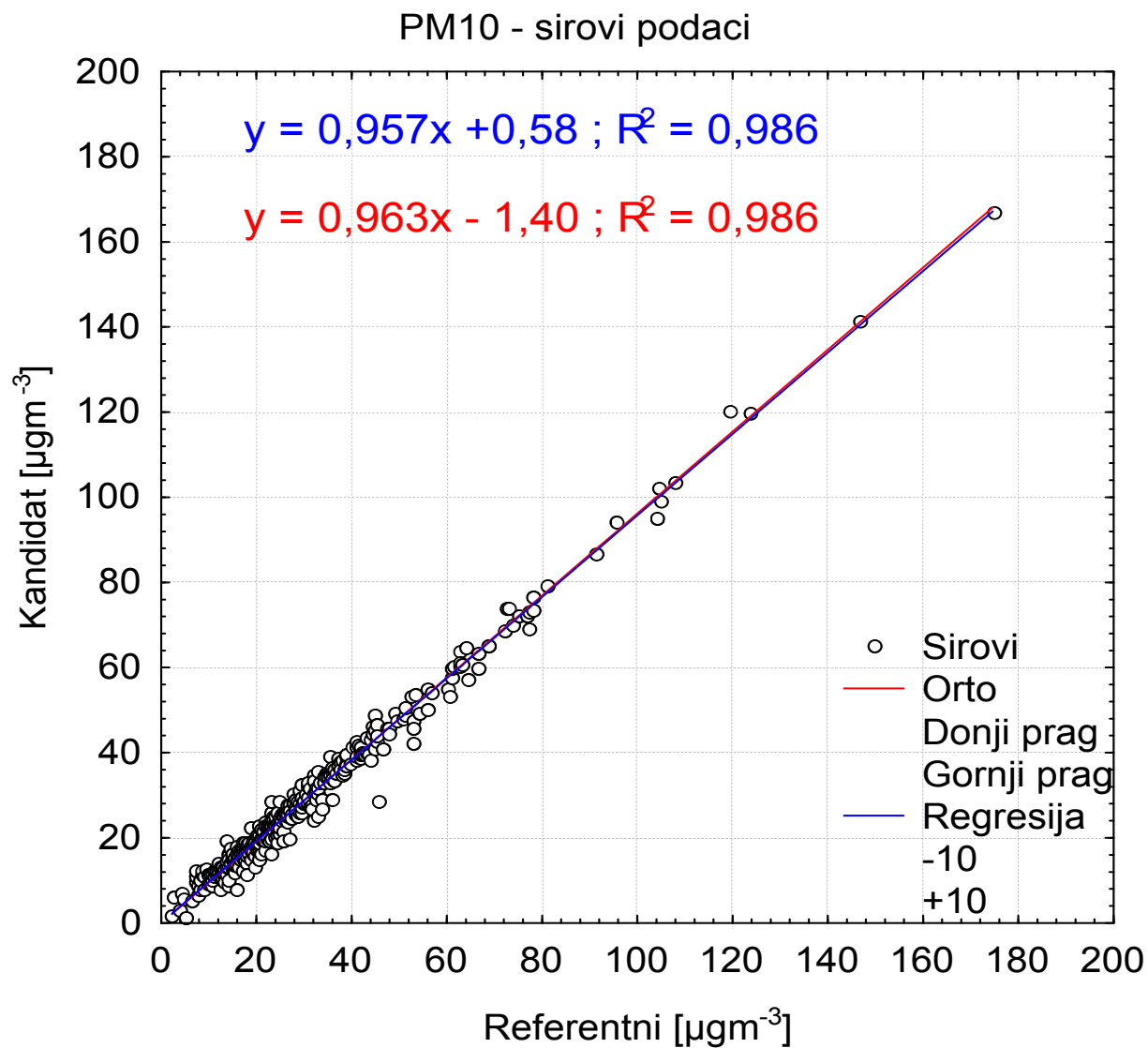
Usporedba pragova prihvatljivosti i pravaca regresije



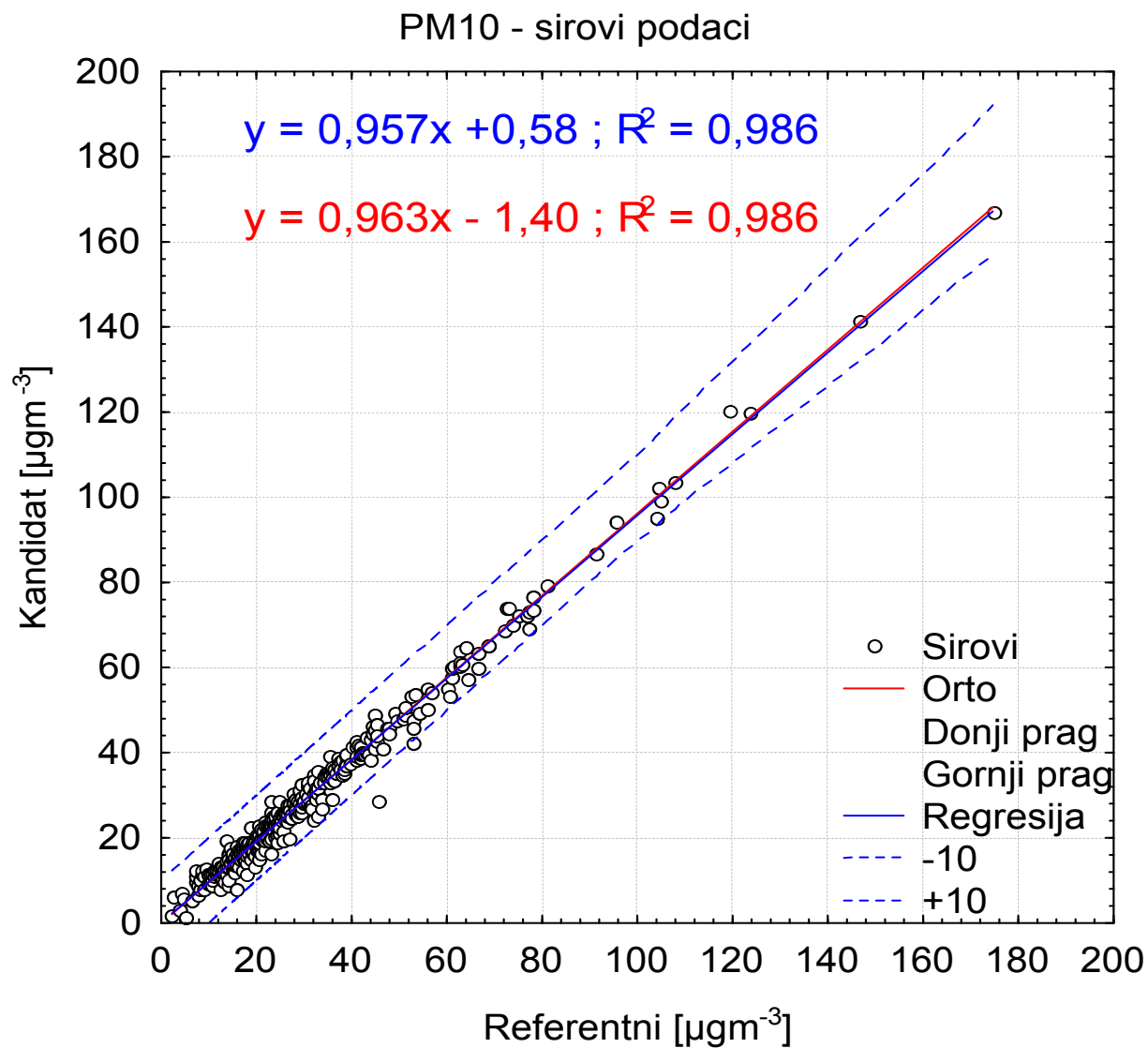
Usporedba pragova prihvatljivosti i pravaca regresije



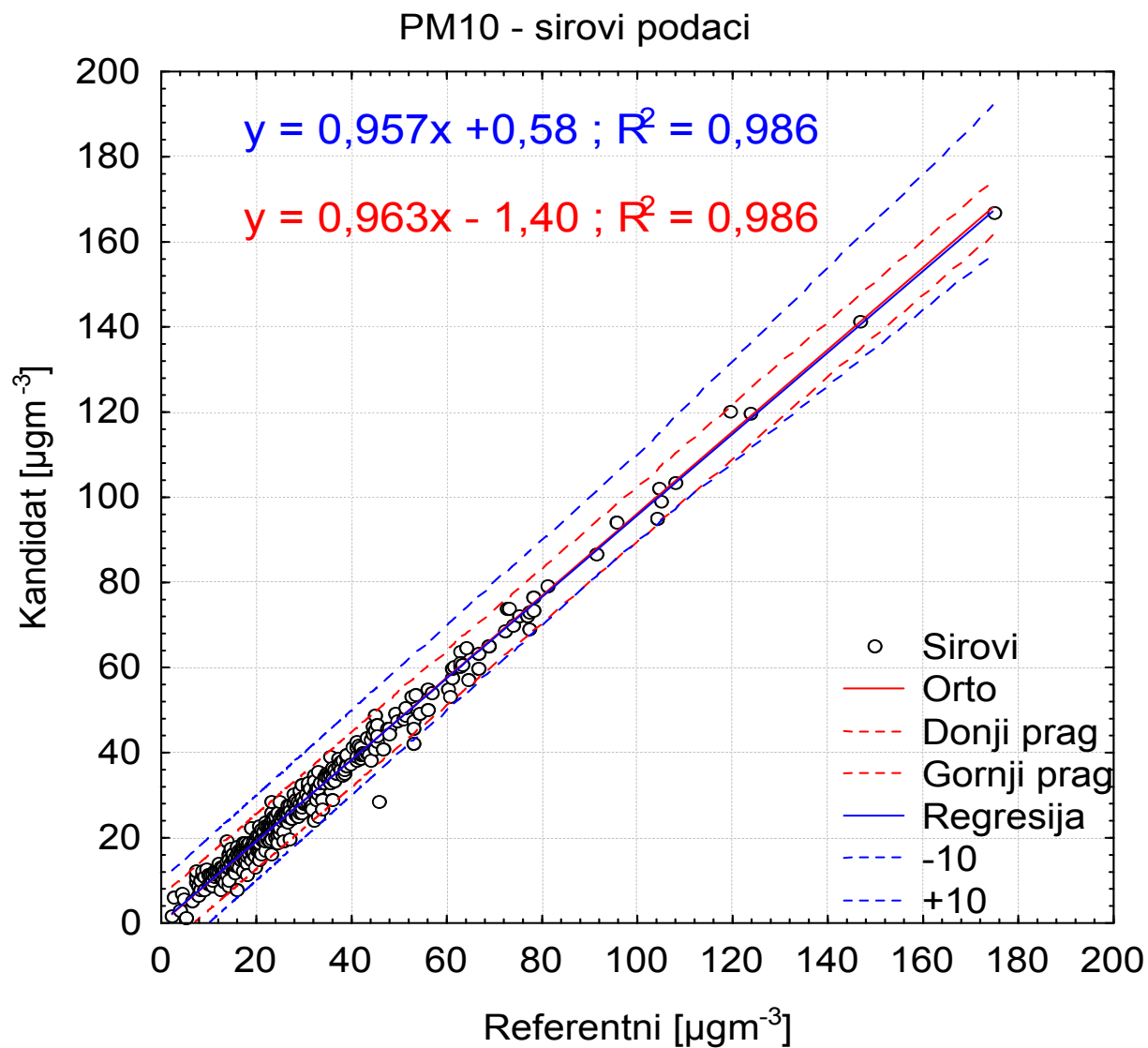
Usporedba pragova prihvatljivosti i pravaca regresije



Usporedba pragova prihvatljivosti i pravaca regresije

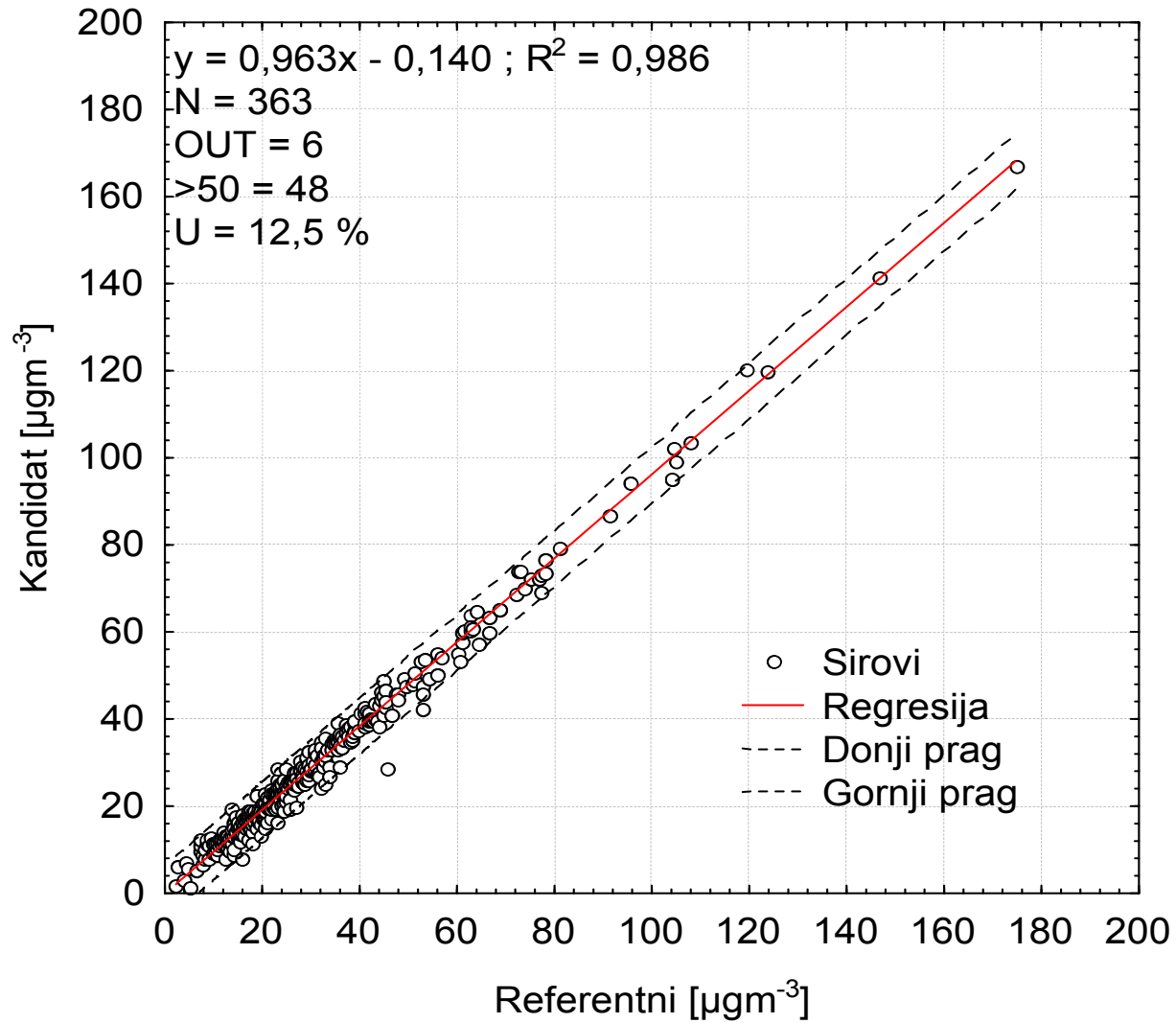


Usporedba pragova prihvatljivosti i pravaca regresije



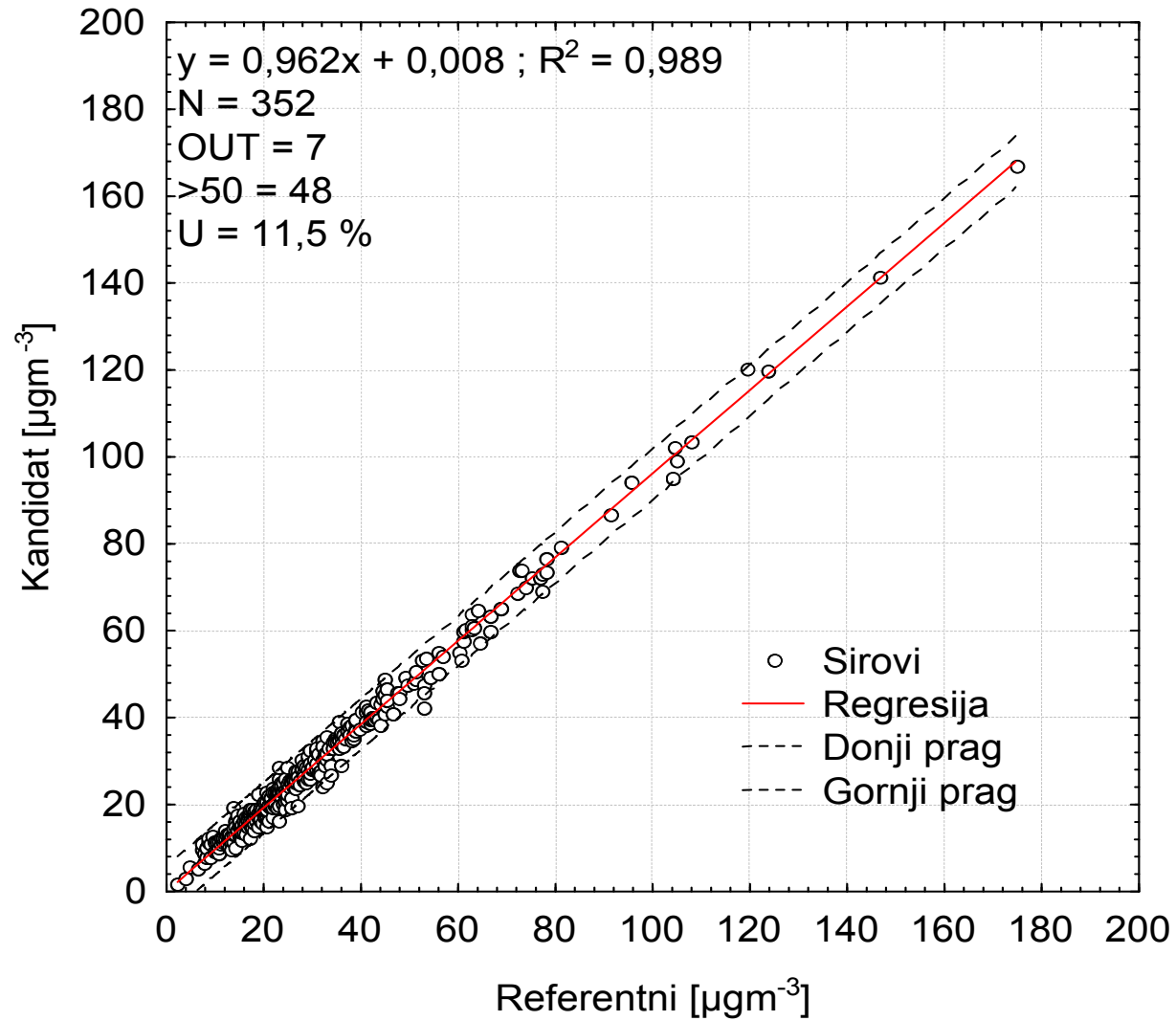
Primjena Grubb testa

PM10 - sirovi podaci



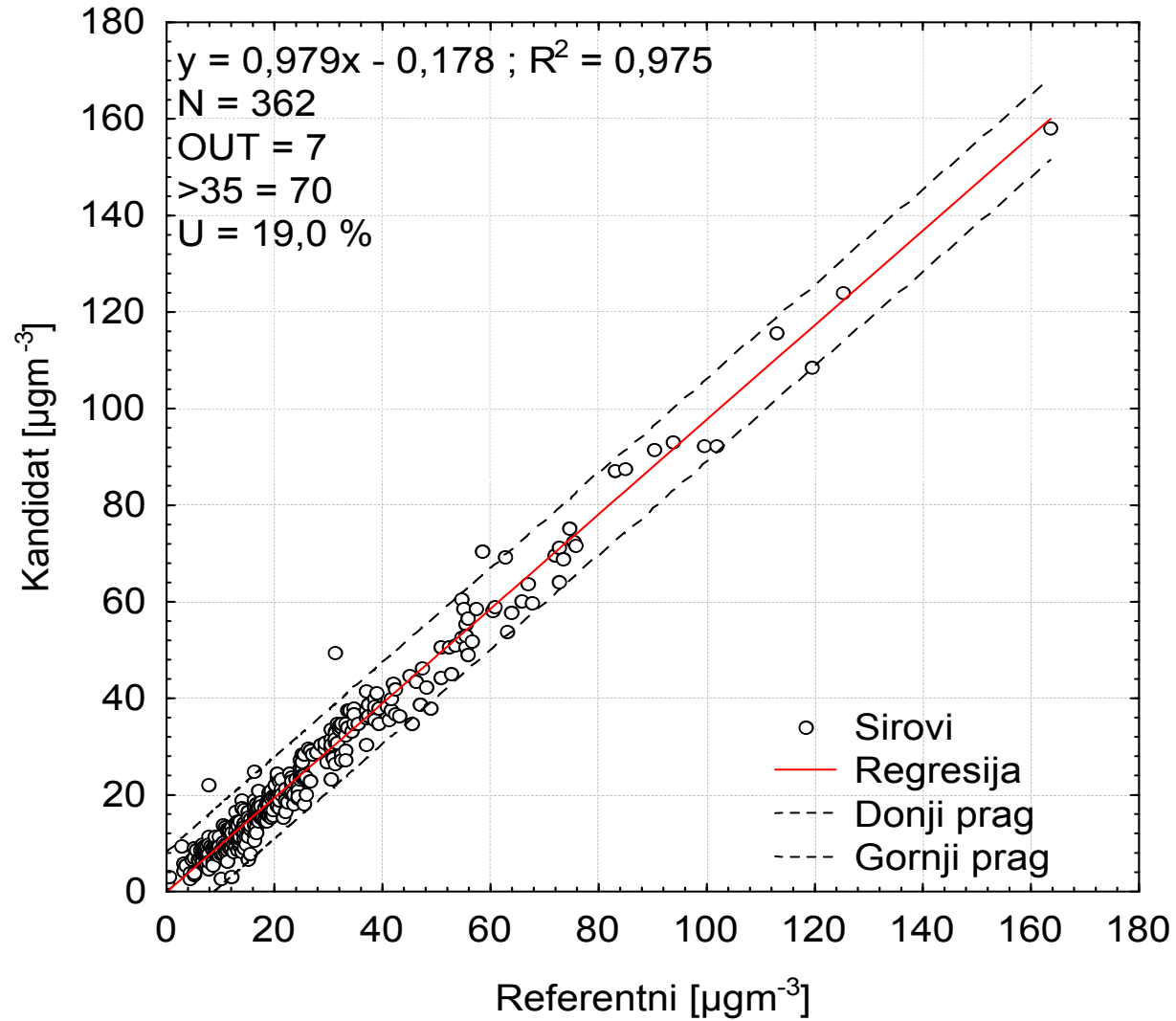
Primjena Grubb testa

PM10 - sirovi podaci (Grubb)



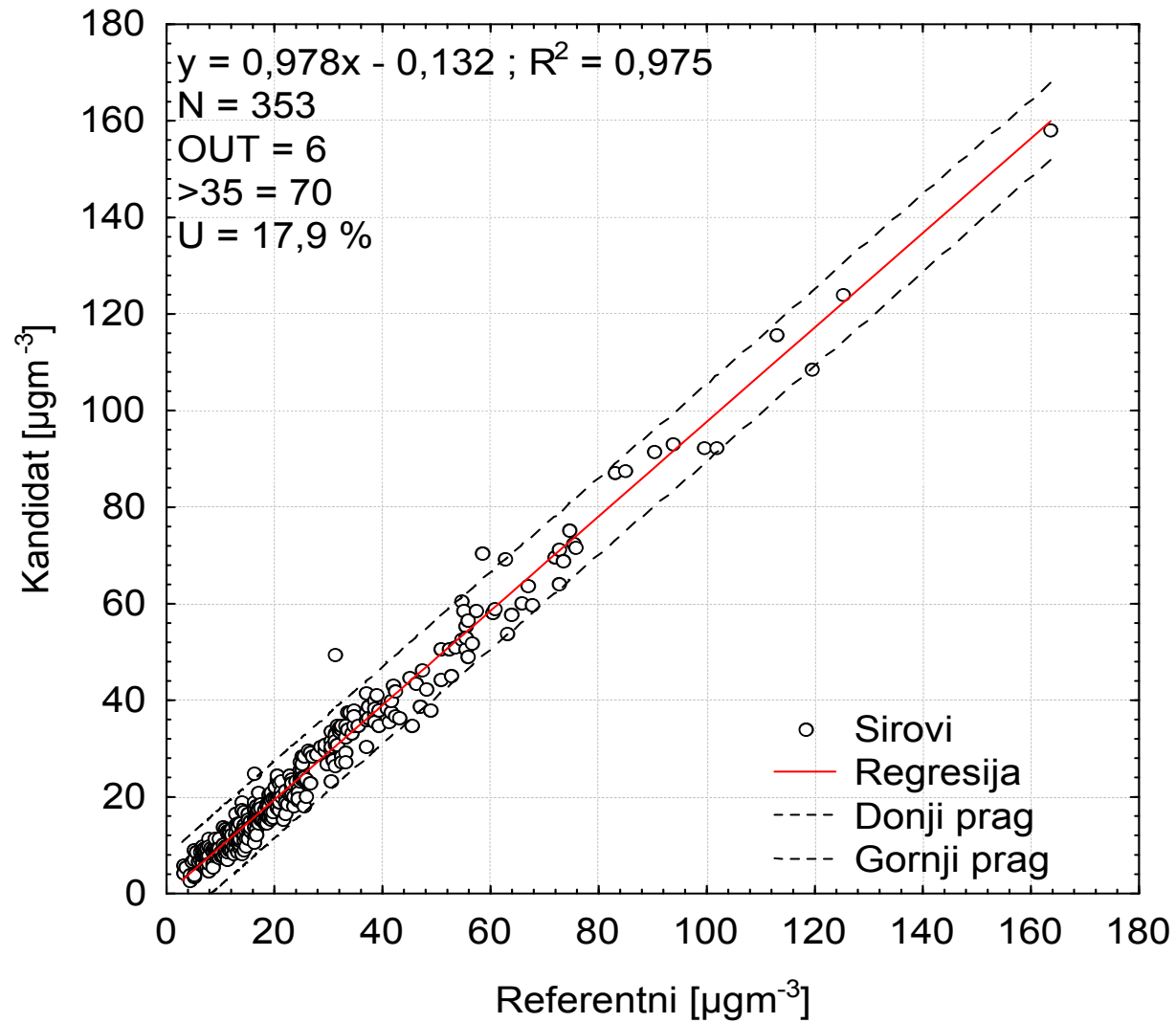
Primjena Grubb testa

PM2.5 - sirovi podaci



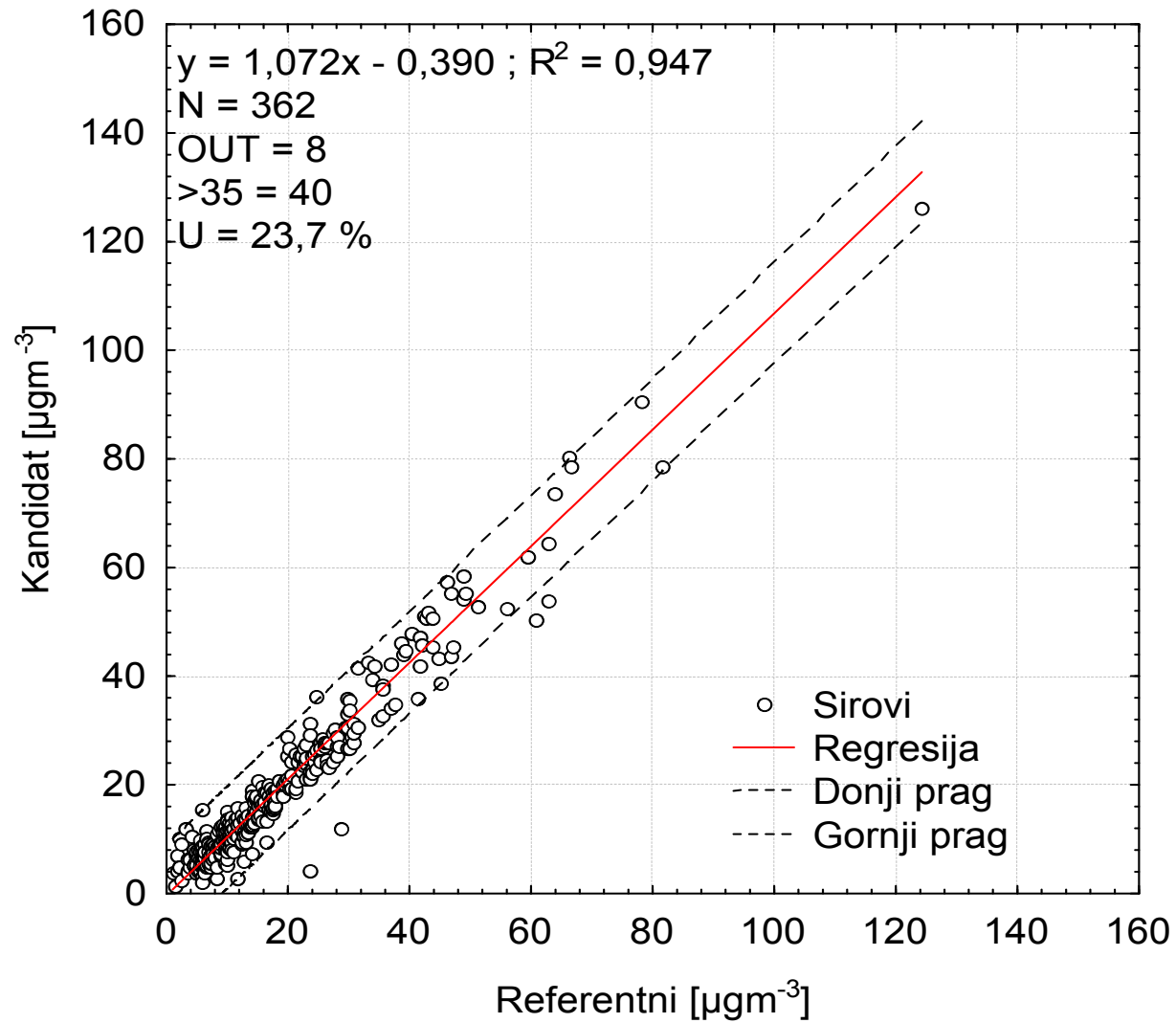
Primjena Grubb testa

PM2.5 - sirovi (Grubb)



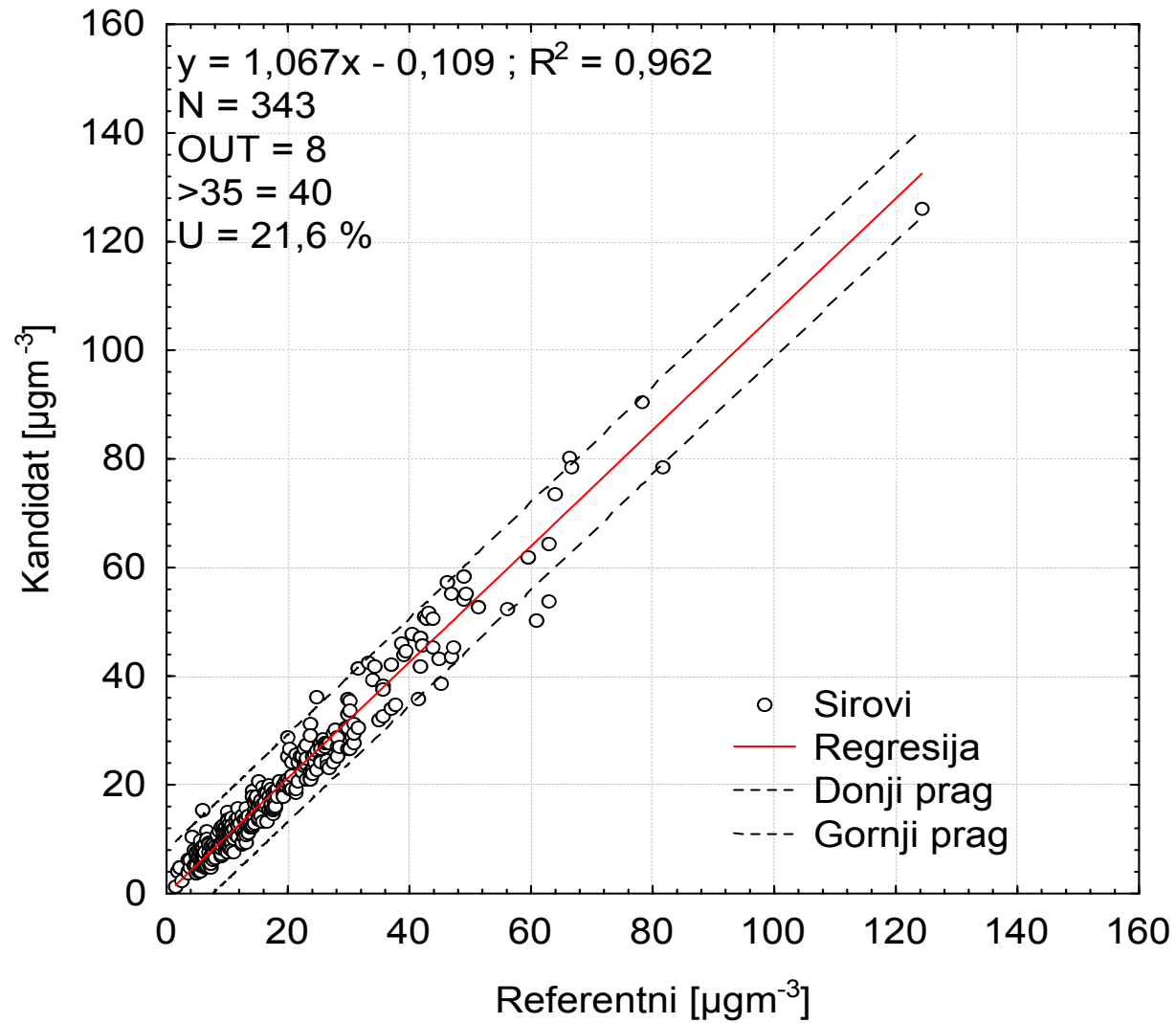
Primjena Grubb testa

PM1 - sirovi podaci



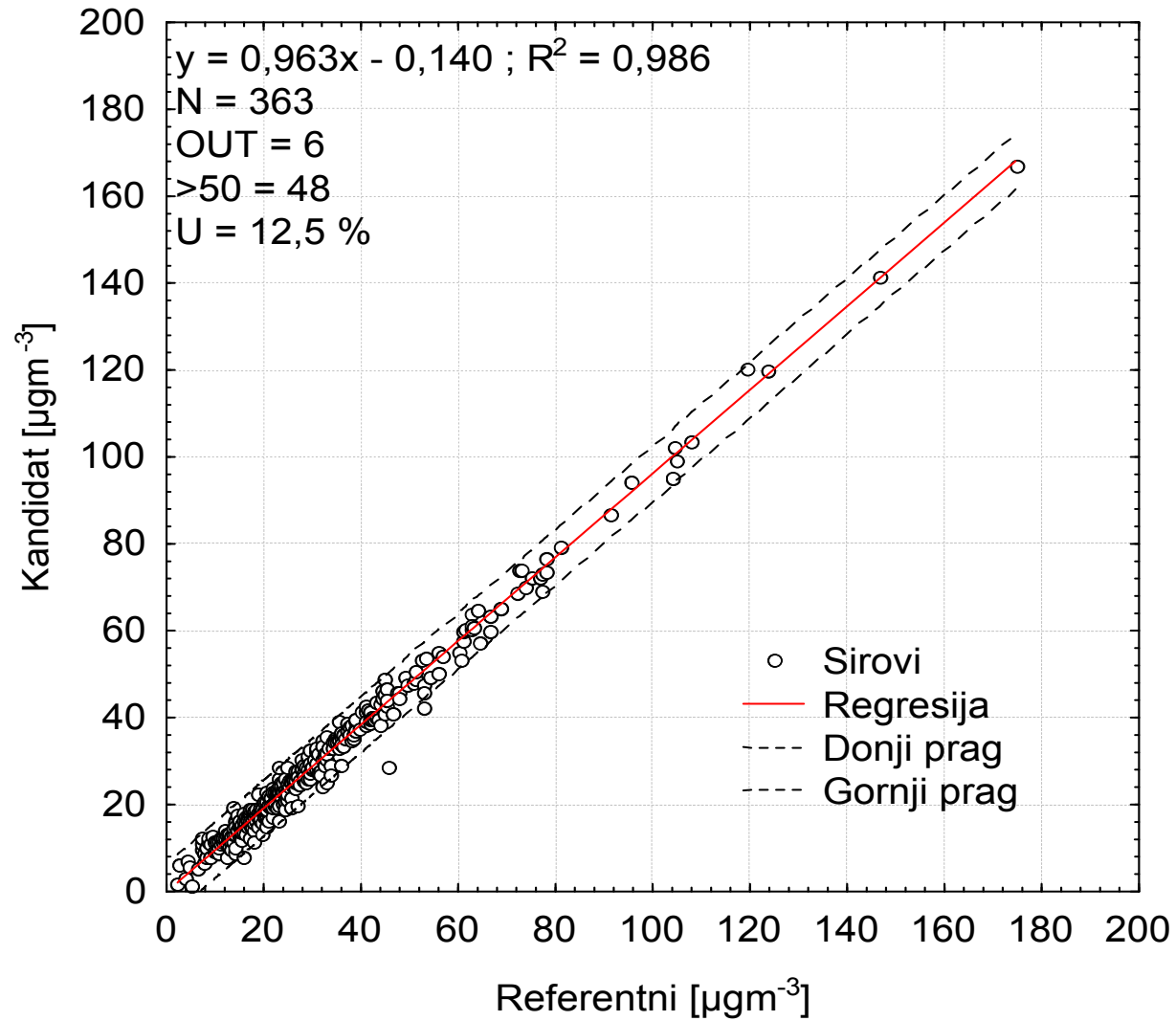
Primjena Grubb testa

PM1 - sirovi (Grubb)



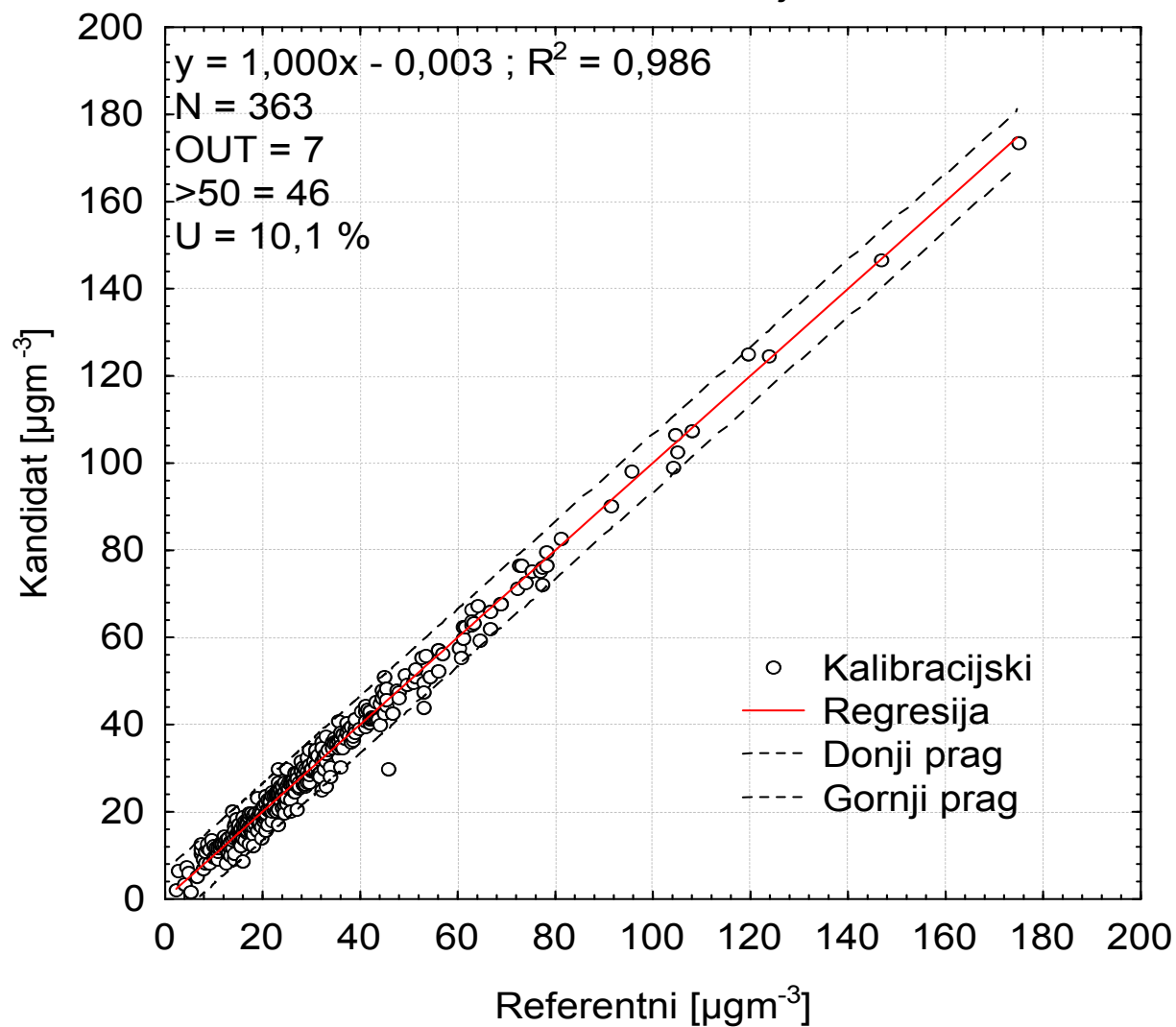
Primjena kalibracije rezultata

PM10 - sirovi podaci



Primjena kalibracije rezultata

PM10 - nakon kalibracije



Utjecaj kalibracije rezultata na statističke parametre za ocjenu kvalitete zraka

PM₁₀

Tablica 1

Parametar	Referentni	Ne-referentni bez kalibracije	Ne-referentni nakon kalibracije
N	363	363	363
C _{sred} [µgm ⁻³]	30,85	29,57	30,85
> 50	48	42	46
U [%]		12,5	10,1
pravac		$y = 0,963 \cdot x - 0,140$	$y = 1,000 \cdot x - 0,003$

N – broj parova uzoraka

C_{sred} – srednja godišnja vrijednost masene koncentracije

> 50 – broj prekoračenja dnevne granične vrijednosti

U – ukupna proširena mjerna nesigurnost

Utjecaj kalibracije rezultata na statističke parametre za ocjenu kvalitete zraka

PM_{2.5}

Tablica 2

Parametar	Referentni	Ne-referentni bez kalibracije	Ne-referentni nakon kalibracije
N	362	362	362
C _{sred} [µgm ⁻³]	25,17	24,46	25,20
> 35	70	70	70
U [%]		19,0	18,9
pravac		$y = 0,979 \cdot x - 0,178$	$y = 1,000 \cdot x - 0,003$

N – broj parova uzoraka

C_{sred} – srednja godišnja vrijednost masene koncentracije

> 50 – broj prekoračenja dnevne granične vrijednosti

U – ukupna proširena mjerna nesigurnost

Utjecaj kalibracije rezultata na statističke parametre za ocjenu kvalitete zraka

PM_{1.0}

Tablica 3

Parametar	Referentni	Ne-referentni bez kalibracije	Ne-referentni nakon kalibracije
N	362	362	362
C _{sred} [μgm ⁻³]	18,03	18,93	18,03
> 35	40	44	40
U [%]		23,7	19,2
Pravac		$y = 1,072 \cdot x - 0,390$	$y = 0,998 \cdot x - 0,010$

N – broj parova uzoraka

C_{sred} – srednja godišnja vrijednost masene koncentracije

> 50 – broj prekoračenja dnevne granične vrijednosti

U – ukupna proširena mjerna nesigurnost

ZAKLJUČCI

1. Sakupljači razvijeni na IMI-ju zadovoljavaju zahtjevima HRN EN12341 (PM_{10}) i zahtjevima testa ekvivalencije nereferentnih metoda
2. Korištenje filtera različitih proizvođača i različitih priprema ne narušava objektivnost i točnost rezultata
3. Filtriranje izvornih podataka (Grubb test) ne pridonosi boljim rezultatima testova ekvivalencije no uzrokuju gubitak vrlo vrijednih rezultata
4. Kalibracijom rezultata dobivenih nereferentnim sakupljačem ili nereferentnom metodom moguće je korigirati statističke parametre za ocjenu kvalitete zraka na način da se podudaraju s parametrima dobivenim referentnom metodom.

HVALA NA PAŽNJI

