

Odhad nejistoty gravimetrického stanovení hmotnostní koncentrace suspendovaných částic PM₁₀

Estimation of the uncertainty of the gravimetric determination of the mass concentration of suspended PM₁₀ particles / Abschätzung der Unsicherheit der gravimetrischen Bestimmung der Massenkonzentration von Schwebstaub PM₁₀

ING. DAVID HIRMAN^{1,2}

¹Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most

²VŠB – Technická univerzita Ostrava

Přijato: 30. 1. 2023, recenzováno: 2., 7. a 14. 2. 2023

ABSTRAKT

Pro kontrolu kvality kontinuálního stanovení hmotnostní koncentrace suspendovaných částic v měřicí síti Výzkumného ústavu pro hnědé uhlí a.s. (dále VÚHU a.s.) se používají dva sekvenční vzorkovací systémy SEQ47/50 Sven Leckel Ingenieurbüro GmbH. V roce 2022 bylo provedeno dlouhodobé ověřování kvality měření těmito systémy. Výsledky stanovení nejistoty pro měření částic PM₁₀ 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.

Two sequential sampling systems SEQ47/50 Sven Leckel Ingenieurbüro GmbH are used for quality checks of the continuous determination of the mass concentration of suspended particles in the measuring network of the Brown Coal Research Institute, Inc. (hereinafter VÚHU as). In 2022, a long-term verification of the quality of measurements by these systems was carried out. The results of the determination of uncertainty for the measurement of PM₁₀ particles 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.

Zur Qualitätskontrolle der kontinuierlichen Bestimmung der Schwebstaubmassenkonzentration im Messnetz des Forschungsinstituts für Braunkohle (VÚHU a.s.) werden zwei sequentielle Probenahmesysteme SEQ47/50 der Sven Leckel Ingenieurbüro GmbH eingesetzt. Im Jahre 2022 wurde eine Langzeitverifizierung der Qualität der Messungen mit diesen Systemen durchgeführt. Die Ergebnisse der Unsicherheitsermittlung für die PM₁₀-Messungen entsprachen den Anforderungen der Verordnung Nr. 330/2012 Slg. über die Methode der Bewertung der Verschmutzungsgrade, den Umfang der öffentlichen Information über die Verschmutzungsgrade und in Smogsituationen.

Klíčová slova: suspendované částice PM₁₀ - vzorkovací systémy - rozšířená relativní nejistota
Keywords: suspended particles PM₁₀ - sampling systems - extended relative uncertainty

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 používány kontinuální prachoměry, které pracují na bázi tří různých metod; metoda radiometrická, nefelometrická a optoelektronická. 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 standardní gravimetrická metoda. Pro realizaci této metody při kontrole kvality měření na systémech používaných v systémech VÚHU a.s. se používají dva sekvenční vzorkovací systémy SEQ47/50 Sven Leckel Ingenieurbüro GmbH. Před prováděním porovnávacích mě-

ření s kontinuálními monitory bylo nutné stanovit nejistotu metody prováděné v podmínkách naší laboratoře a měřicích stanic.

2 | POPIS GRAVIMETRICKÉ METODY STANOVENÍ HMOTNOSTNÍ KONCENTRACE PM₁₀

Definovaný objem vzduchu se prosává zařízením zachycujícím prach. Množství prachu se zjistí z přírůstku hmotnosti zachytného média po exponování při odběru vzorku ovzduší. Koncentrace prachu se vypočítá vztahem zjištěné hmotnosti prachu na objem odebraného vzorku ovzduší. Hmotnost prachu se stanoví diferenčním vážením čistých a exponovaných filtrů.

Při stanovení koncentrace aerosolových částic PM₁₀ je před vstupní sondou předřazen separátor (viz obrázek č. 1), který do vzorkovací tratě propouští pouze částice PM₁₀. Konstrukce separátoru je v souladu s ČSN EN 12341. Objem prosávaného vzorkovaného vzduchu je 2,3 m³.hod⁻¹ při stavových podmínkách na vstupu do sondy. Průtok se měří clonovým měřidlem.

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

Vzorkovací zařízení SEQ47/50 (viz obrázek č. 2) umožňuje automatický postupný odběr až 16ti vzorků v nastavených časových intervalech. Schéma vzorkovacího zařízení je na obrázku č. 3. 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. 4). Pro stabilizaci vlhkosti je v boxu umístěna nádoba s nasyceným roztokem K_2CO_3 . Filtry se kondicionují ve skříňovém exsikátoru (viz obrázek č. 5), kde je pro stabilizaci vlhkosti umístěna nádoba s nasyceným roztokem K_2CO_3 .

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 43-48 %. Pro kom-

Obr. 1: Separátor frakcí PM_{10} .



Obr. 2: Vzhled vzorkovacího zařízení SEQ47/50.



penzaci elektrostatického náboje se před vložením do vah protáhne U-elektrodou externího ionizátoru, která je umístěna v boxu vah.

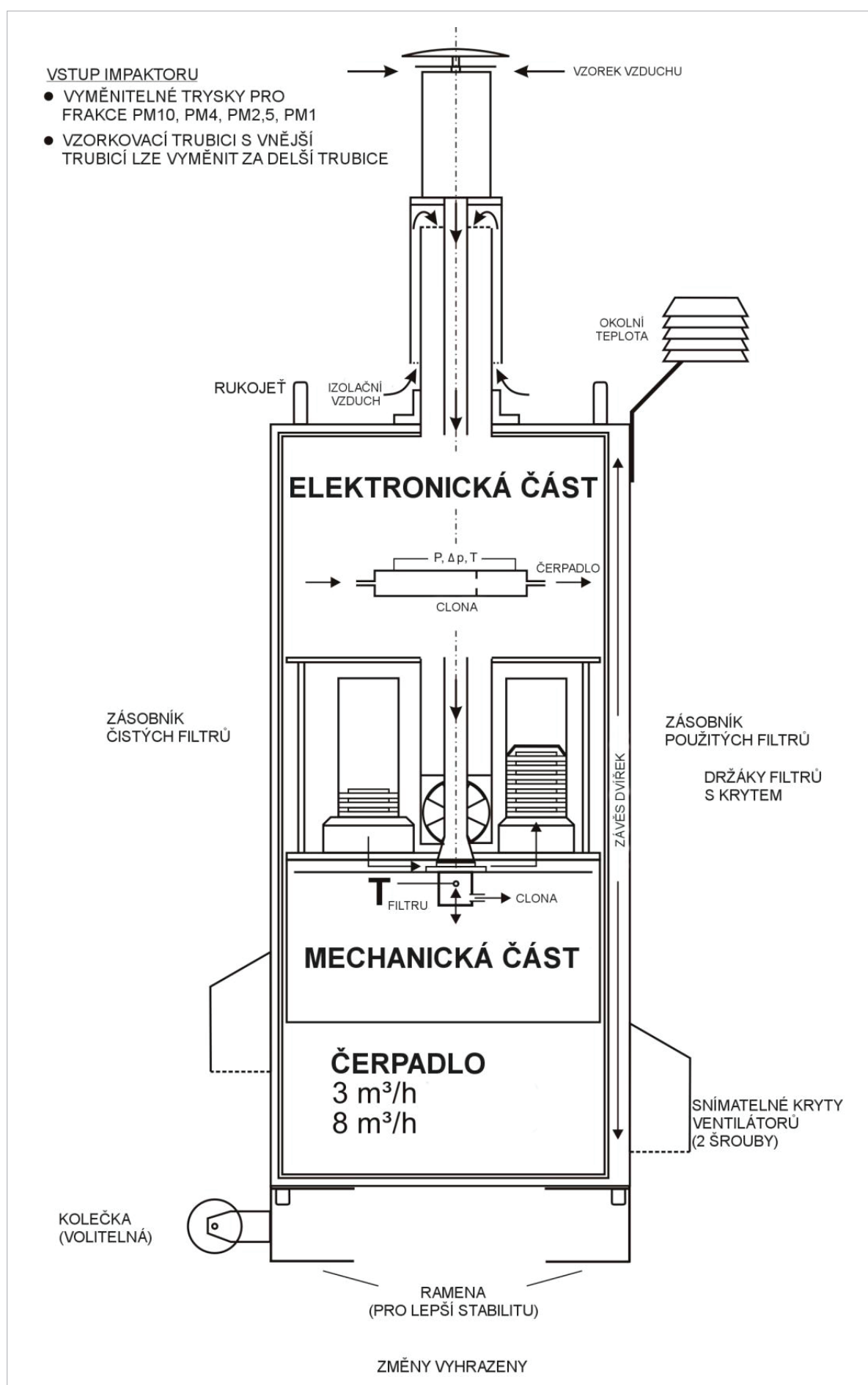
Neexponované filtry před odběrem i filtry se vzorkem se kondicionují v exsikátoru po dobu ≥ 48 hodin, poté následuje první vážení. Druhé vážení se provádí po dalším kondicionování po dobu 24 h až 72 h. Shodně se vyhodnocuje i hmotnost exponovaných filtrů. V případě neexponovaných filtrů se nesmí jejich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

3 | NEJISTOTY METODY DLE ČSN EN 12341

Obecně tvoří nejistoty měření parametr připojený k výsledku měření. Je to odhad části měření, který charakterizuje rozmezí hodnot, v němž lze předpokládat skutečnou hodnotu měřené veličiny. Nejistota se týká výsledku měření, ale i nejistot hodnot, na kterých výsledek závisí (hodnot odečítaných na použitých přístrojích, hodnot použitých konstant, korekcí apod.).

Výsledky měření se vyjadřují v $\mu g \cdot m^{-3}$, kde objem vzduchu je vztažen na podmínky prostředí poblíž

Obr. 3: Schéma vzorkovacího zařízení SEQ47/50.



Obr. 4: Váhy Mettler Toledo XP6.



vstupu do sondy během odběru vzorků. Výsledek se vypočítá jako rozdíl hmotnosti mezi vzorkovaným a nevzorkovaným filtrem dělený objemem vzorku, který se stanoví jako průtok vynásobený dobou vzorkování (viz vzorec (1)).

$$c = \frac{m_l - m_u}{\varphi_o \cdot t} \quad (1)$$

kde

c - je koncentrace v mikrogramech na metr krychlový [$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$];

m_l - je hmotnost vzorkovaného filtru v mikrogramech [μg];

m_u - je nevzorkovaná hmota filtru v mikrogramech [μg];

φ_o - je průtok za podmínek okolí, v metrech krychlových za hodinu [$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$];

t - je doba vzorkování v hodinách [h].

3.1 | STANDARDNÍ ODCHYLKA ROZDÍLŮ MEZI STEJNÝMI VZORKOVAČI

Na rozdíl od situace u většiny ostatních látek znečišťujících ovzduší nedostatek reprezentativních referenčních materiálů znamená, že není možné vy-

hodnotit vliv jednotlivých zdrojů nejistoty na výsledek měření systematickým obměňováním každého z nich v laboratorních testech.

Kombinovaný účinek mnoha zdrojů nejistoty však lze vyhodnotit pomocí terénních měření od dvojic umístěných vzorkovačů současně měřících stejnou atmosféru, jejichž filtry jsou zpracovávány paralelně. Konkrétně slouží standardní odchylka rozdílů mezi stejnými vzorkovači u_{bs} jako míra těchto kombinovaných účinků podle vzorce (2).

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

kde

$x_{i,1}$ a $x_{i,2}$ jsou údaje o současné koncentraci od nominálně identických vzorkovačů 1 a 2;

n je počet spárovaných hodnot.

Stanovení nejistoty měření pak závisí na rozhodnutí, zda budou jednotlivé zdroje nejistoty zahrnuty do nejistoty mezi vzorkovači u_{bs} a pokud nejsou, jejich kvantifikací a vhodnou kombinací.

Obr. 5: Skříňový exsikátor.



3.2 | JEDNOTLIVÉ ZDROJE NEJISTOTY

Do modelového vzorce (1) vstupují tři měření, která kvantifikují výslednou hmotnostní koncentraci, tj. hmotnost odebraného vzorku, průtok a čas.

Níže jsou uvedeny jednotlivé zdroje nejistoty v každém z těchto vstupních měření.

- nejistota stanovení hmotnosti odebraného vzorku u_m závisí zejména na nejistotě:
 - kalibrace vah u_{mba} ,
 - hmotnosti neexponovaného filtru; u_{mu} :
 - vliv vlhkosti; u_{mib}
 - vztlak; u_{mb}
 - nulový drift vah; u_{nizd}
 - hmotnosti exponovaného filtru; u_{mi}
 - vliv expozice na prázdný filtr; u_{mfb}
 - vliv vlhkosti na částice; u_{mhp}
 - účinky hystereze v důsledku sorpce vodní páry; u_{mh}
 - vztlak; u_{mb}
 - nulový drift vah; u_{nizd}
- nejistota průtoku; u_f
- nejistota času je zanedbatelná
- variace mezi paralelním vzorkováním; u_{bs}

Obr. 6: Souběžná párová měření.



Tabulka 1: Odhad nejistoty gravimetrického stanovení hmotnostní koncentrace suspendovaných částic PM₁₀

Nejistota	Symbol	Hodnota	Koeficient	Dílčí nejistota	Jednotky	Poznámka
stanovení hmotnosti	u_m	-	-	49,45	µg	v
kalibrace vah	u_{mba}	8,5	$1/\sqrt{3}$	4,91	µg	k
hmotnosti neexponovaného filtru	u_{mu}	-	-	7,54	µg	v
vliv vlhkosti	u_{mib}	12,6	$1/\sqrt{3}$	7,27	µg	m
vztlak	u_{mb}	3,0	$1/\sqrt{3}$	1,73	µg	n
nulový drift	u_{nizd}	1,7	$1/\sqrt{3}$	0,98	µg	m
hmotnosti exponovaného filtru	u_{mi}	-	-	48,62	µg	v
vliv expozice na prázdný filtr	u_{mfb}	25,0	$1/\sqrt{3}$	14,43	µg	m
vliv vlhkosti na částice	u_{mhp}	20,8	$1/\sqrt{12}$	6,00	µg	m
účinky hystereze v důsledku sorpce vodní páry	u_{mh}	46,0	1	46,0	µg	n
vztlak	u_{mb}	3,0	$1/\sqrt{3}$	1,73	µg	n
nulový drift	u_{nizd}	1,7	$1/\sqrt{3}$	0,98	µg	m
nejistota průtoku	u_f	3	$1/\sqrt{3}$	1,73	%	n
variace mezi paralelním vzorkováním	u_{bs}	1,47	$1/\sqrt{3}$	0,85	µg.m ⁻³	m

Poznámka: v – výpočet, m – měřeno, n – doporučeno v ČSN EN 12341:2014, k – zjištěno v kalibračním listu

4 | TERÉNNÍ ZKOUŠKY

Během roku 2022 byly provedeny terénní zkoušky zaměřené na odhad nejistoty měření 24hodinových hodnot hmotnostní koncentrace suspendovaných částic ve venkovním ovzduší gravimetrickou metodou. Pro odběr vzorku byly použity sekvenční systémy odběru vzorku SEQ47/50. Byla prováděna souběžná párová měření dvěma systémy (viz obrázek č. 6). Celkem bylo provedeno 246 dvojic 24hodinových měření. V rámci vyhodnocení bylo prováděno i vážení kontrolního závaží s hmotností podobnou hmotnosti filtrů. Výsledky byly použity při odhadu některých dílčích nejistot pro celkové vyhodnocení nejistoty tohoto měření (viz tab. 1).

5 | ODHAD NEJISTOTY STANOVENÍ KONCENTRACE PM₁₀

Relativní nejistota celého procesu stanovení u_c , vztažená k mezní hodnotě, se pak odhadne podle vzorce (3):

$$u_c^2 = \frac{u^2(m_1 - m_u)}{(m_1 - m_u)^2} + u^2(\varphi) + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{u_{bs}^2}{L^2} \tag{3}$$

kde

- $(m_1 - m_u)$ se počítá na úrovni mezní hodnoty;
- L je denní mezní hodnota (24hodinový imisní limit pro aerosolové částice PM₁₀ je 50 µg.m⁻³);
- jmenovitý objem vzorku 55,2 m³ (2,3 m³ / h x 24 h).

Rozšířená relativní nejistota U při 95% úrovni spolehlivosti je dána vzorcem (4):

$$U = 2 \cdot U_c \tag{4}$$

Relativní nejistota odhadnutá podle vzorce (3)
 $U_c = 3,0 \%$.

Rozšířená relativní nejistota U podle vzorce (4)
 $U = 6,0 \%$.

V ČSN EN 12341 [1] je proveden příklad odhadu rozšířené relativní nejistoty z mezních dílčích nejistot. Výsledná hodnota je 7,7 % při koncentraci PM₁₀ 50 µg.m⁻³.

6 | ZÁVĚR

Během roku 2022 bylo prováděno ověření kvality gravimetrického stanovení hmotnostní koncentrace suspendovaných částic PM₁₀ při používání sekvenčních odběrových systémů SEQ47/50 v podmínkách provozu měřicí sítě VÚHU a.s. Byla zjištěna rozšířená relativní nejistota 6,0 %, což s velkou rezervou splňuje požadavek vyhlášky č. 330/2012 Sb. [2] na nejistotu menší než 25 %.

LITERATURA

[1] ČSN EN 12341:2014 Kvalita ovzduší – Referenční gravimetrická metoda stanovení hmotnostní koncentrace frakcí aerosolových částic PM₁₀ a PM_{2,5}.
[2] Vyhláška č. 330/2012 Sb., o způsobu vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích.