

„Z komínů se kouří,
slunce oči mhouří.
Mhuř si oči, mhuř -
kdyby se z nich nekouřilo,
bylo by nám hůř.....“

(F. Halas)





Měření kvality venkovního ovzduší

Ovzduší

- **Vzduch** - v troposféře lze, mimo majoritní základní složky (dusík, kyslík, vodní páru, oxid uhličitý a vzácné plyny), považovat za dynamickou, fyzikálně nestabilní, prostorově a časově variabilní směs plynů a aerosolů.
- Stanovované složky mají široké koncentrační rozmezí od řádu **% (10^{-2})** do řádu **ppt (10^{-9})**
- Důležitou roli mají mikroklimatické parametry charakterizující odběr (tlak, relativní vlhkost, teplota či intenzita slunečního záření) a skutečnost, že mnoho přítomných složek spolu vzájemně reaguje, a to i **po** odběru vzorku
- Odběr vzorku ovzduší je **neopakovatelným** procesem

Složení vzduchu

Složka	Značka	Obsah v procentech objemu
dusík	N ₂	78,09
kyslík	O ₂	20,95
argon	Ar	0,93
oxid uhličitý	CO ₂	0,03 – 0,04
neon	Ne	1,8*10 ⁻³
helium	He	5,24*10 ⁻⁵
krypton	Kr	1,0*10 ⁻⁴
vodík	H ₂	5,0*10 ⁻⁵
xenon	Xe	8,0*10 ⁻⁶
ozón	O ₃	1,0*10 ⁻⁶
Měřené látky		1,0*10⁻⁶ - 1,0*10⁻⁹(12)

Několik základních pojmů

- **Imise (kontrace)** - znečištění ovzduší vyjádřené hmotnostní koncentrací znečišťující látky nebo stanovené skupiny znečišťujících látek
- **Emise** – proces vnášení jedné nebo více znečišťujících látek do životního prostředí
- **Zdroje** - bodové, plošné, liniové
- **Imisní limit** - hodnota nejvýše přípustné úrovně znečištění ovzduší vyjádřená v jednotkách hmotnosti na jednotku objemu při normální teplotě a tlaku (20 °C, $1,01325 \cdot 10^5$ Pa)

Staniční a „ad hoc“ měření

An aerial photograph of a multi-lane highway with traffic, overlaid with a semi-transparent yellow filter. The text "Staniční a „ad hoc“ měření" is centered on the image in a bold, blue font with a white outline.

Měření imisí v stacionární síti

- Znečištění ovzduší a jeho ochrana
- Výkon správné činnosti na úseku ochrany ovzduší (**řízení kvality ovzduší**), ozónové vrstvy a klimatického systému
- Smogové situace
 - Automatický imisní monitoring (AIM)
 - Specializovaný imisní monitoring (MIM)
 - manuální imisní monitoring
 - odběry vzorků pro stanovení těžkých kovů, pro stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků

Měřené škodliviny

Imisní a **cílové** imisní limity jsou stanoveny pro:

SO₂, NO₂ a sumu oxidů dusíku a amoniak,
suspendované částice frakce PM₁₀, CO, O₃, Pb, **Cd**,
As, **Ni**, benzen, **benzo[a]pyren**

**Další měřené škodliviny, pro které nejsou
stanoveny imisní limity:**

PM_{2,5}, VOC, další PAHs, další TK

Umístění stanice dle NV 596/2006,

příloha 4.

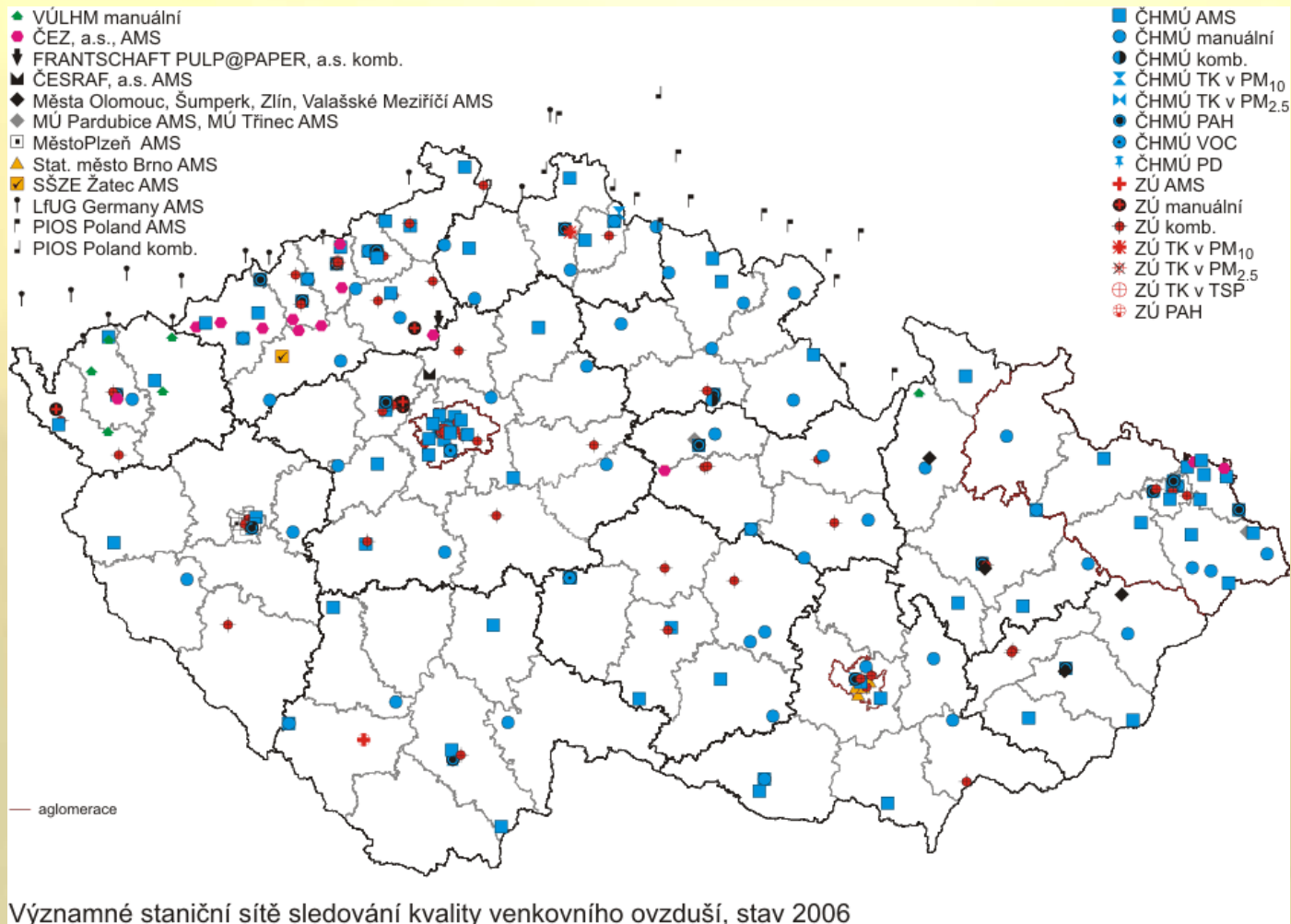
Umístění stanice podle záměru

- ochrana zdraví lidí, ochrana vegetace
- měřítko - městská, předměstská, venkovská, dopravní
- typ měření - kontinuální, indikativní
- reprezentativnost lokality
- vyloučení vlivu zdrojů

Umístění podle podmínek

- požadavky územního plánování
- viditelnost místa ve vztahu k okolí
- dostupnost technikům
- přívod elektrického proudu, telefon, ...
- požadavky na společné umístění vzorkovačů pro různé znečišťující látky
- zajištění bezpečnosti techniků i kolemjdoucích
- zabezpečení vzorkovacích zařízení

Staniční síť



Staniční síť v ČR v roce 2006 zahrnovala asi 200 stacionárních stanic (137 ČHMÚ, cca 55 ZÚ a několik dalších organizací)



manuální stanice



- Kapilárové impingery a fritové absorbéry
- Držáky filtrů
- Odběrové sondy

Používané postupy

Nepřímé metody

odběr vzorku do kolektoru (absorpce do kapaliny, adsorpce, odběr do vzorkovnice) je časově oddělen od transportu, zpracování a finální analytické koncovky

Přímé metody

... plně či částečně automatizované postupy, přístroje, které mohou pracovat bez přítomnosti obsluh, odběr vzorku není oddělen od vlastní analýzy..

Metody

Přímé metody

SO₂, NO, NO₂, CO a O₃,
poletavý prach –TSP/
PM_{10(2,5)}, patří sem i jejich
klony – NH₃, H₂S a
některé organické látky
(nejčastěji „BTeX“ –
benzen, toluen,
ethylbenzen, suma
xylenů), spektrální
postupy (Opsis, MIDAC,
lidary..)

Nepřímé metody

SO₂, NO₂/NO_x, NH₃, HCHO,
poletavý prach (TSP/PM_{10, 2,5}),
spad azbestová a minerální
vlákna, anionty, kationty
prvková analýza, skupiny látek
(VOC, PAU, PCB, PCDD/F),
pyly, mikrobiologie (plísně,
kvasinky, patogenní
bakterie...)

Přímé měřicí metody

(automatické analyzátory)

- **optické principy** - absorpce či emise určitého typu záření – UV, β - beta, IR, fluorescence, chemiluminiscence, dále rozptyl, odraz, využití laserů.....(u BTX – plynová chromatografie)
- **vzorek** prochází - manifoldem, analyzátozem (měrnou celou s měrným paprskem) – přímé, diferenční měření
- **Signál** detektoru je buď přímo digitalizován nebo převáděn na definované napěťové či proudové výstupy
- **koncentrace** - s výjimkou měření suspendovaných částic mají výstupy z měření vždy formu objemové koncentrace - ppb/ppm

Analytická koncovka - nepřímé postupy

- **Odměrné** - neutralizační titrace, srážecí titrace (vážková analýza), oxidačně redukční titrace
- **Spektrální** - spektrofotometrické metody (UV-VIZ), AAS (její modifikace ICP, OES, MS, TMA, AMA a další) a spektrometrické metody
- **Elektrochemické** - potenciometrické (pH, ISE... aj.), polarografické a voltametrické metody (speciace)
- **Separační** - plynová chromatografie a její klony (GC, GC-MS), kapalinová chromatografie a její klony včetně iontové chromatografie

Specifické odběrové systémy



HV odběrové systémy PM₁₀ a „PUF“

Vzorkování

- **Aktivní odběry - separace**
 - Záchyt do roztoků (SO_2 , NO_x , HCHO, NH_3 , ionty...)
 - Záchyt na pevný sorbent (VOC)
 - Filtrace (ionty, prach, kovy v prachu...)
 - Extrakce (pyly, mikrobiologické faktory)
 - Denudery (ionty)
- **Pasivní odběry**
 - Difúze (pasivní vzorkování)
 - Sedimentace (spad)
- **Přímý odběr** vzorku ovzduší (kanystry, plynové vaky)
- **Kombinované postupy** (PAU, PCB ...)

Vzorkování

V prvním díle Analytické příručky (1980), v části Odebírání a úprava vzorků je psáno : „**všeobecně platné předpisy pro vzorkování nelze stanovit**“ ...

Praví se tam i, že „**odebraný vzorek musí mít průměrné vlastnosti, složení i další charakteristické znaky zkoušeného materiálu**“

(Zkušenost získaná praxí říká, že nejistota daná procesem vzorkování může dosáhnout až **100 %**)

Ale i zde se „ledy hnuly“ a například na Př FUK i VŠCHT probíhají samostatné semináře o vzorkování a fy 2 THETA pravidelně pořádá kurs vzorkování

Měření ovzduší „ad hoc“

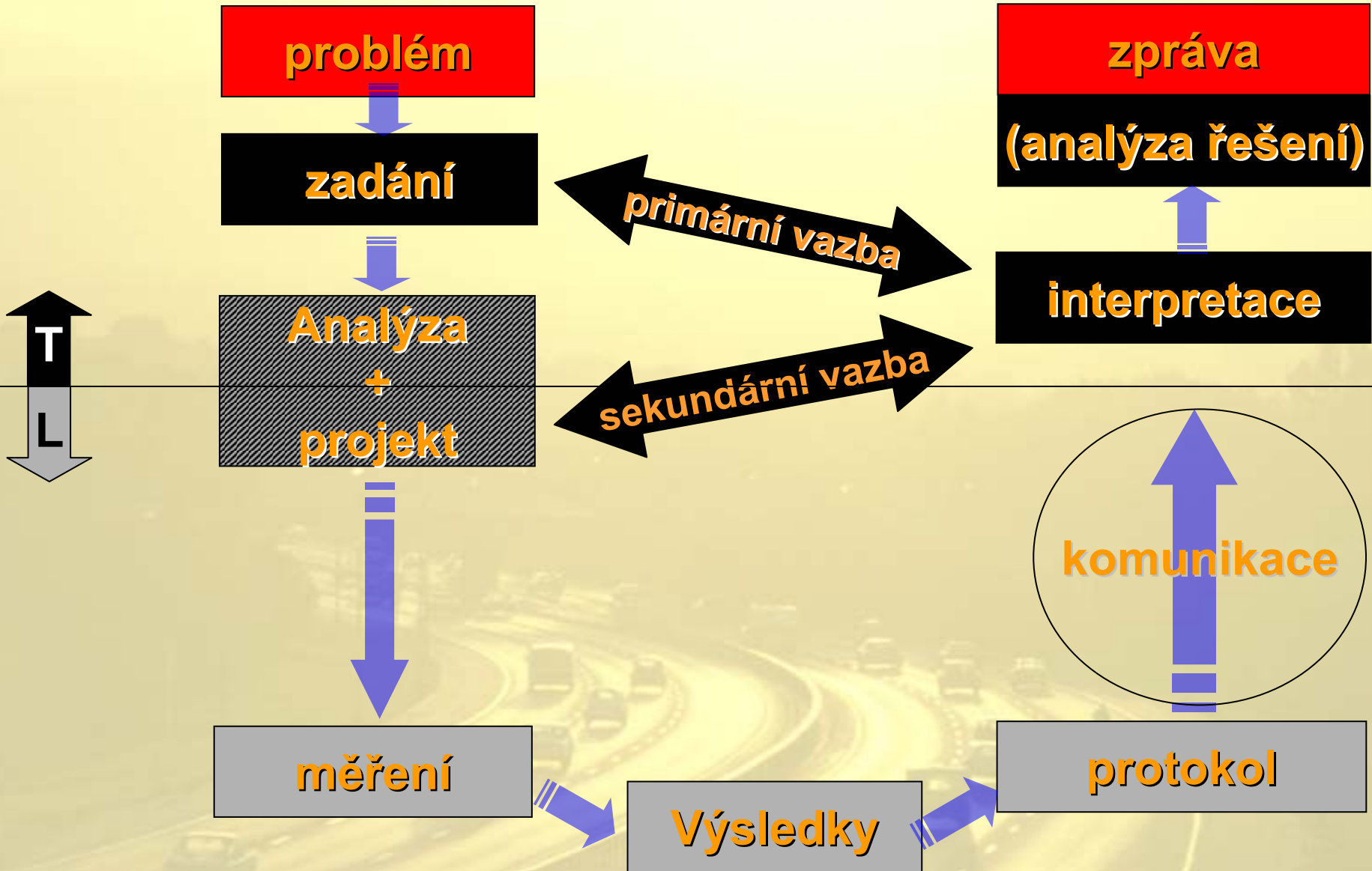
- Příprava měření
- Stanovení zájmových analytů
- Obhlídka (rekognoskace) terénu
(obhlídka lokality, výběr měřicích míst, obhlídka potenciálního zdroje/zdrojů)
- U dlouhodobějšího či složitějšího projektu diskuse se statistikem
*(statistik by měl posvětit navrhovaný **rozsah měření** v relaci k předpokládanému **rozsahu vyhodnocení**)*
- Příprava odběrové aparatury
- Odběr vzorku
- Označení, transport a uchování vzorku
- Analýza odebraného vzorku
- Vystavení protokolu

To co je při odběru vzorku důležité je znát (a správnou) odpověď na otázky:

- Proč?**
- Kde ?**
- Jak ?**
- Jak dlouho ?**
- Jaká jsou omezení ?**

a podle odpovědí postavit projekt měření

jak by to mělo probíhat



Interpretace

Vychází z účelu měření

- Vždy udejte její **nejistotu** včetně vysvětlení tohoto pojmu
- Nejistotu měření používejte při hodnocení jako **interval pravdivosti** naměřené hodnoty (tj. +/-)
- U vypočtené hodnoty udávejte „**rozumný**“ počet desetinných míst
- Tabeleární zpracování má výsledky **zpřehlednit**
- Grafické zpracování slouží k **srozumitelné** presentaci

Při hodnocení platí: (bez výjimek)

- Každá naměřená hodnota je vždy zpochybnitelná
– zvláště, když se do věci zapojí **právník**
(vaše vyjádření může být soudně napadnuto)
- Zákazník **neví**, co to je nejistota měření
(to, že je uvedena v protokolu mu nic neříká)
- O akreditované laboratoři
*(akreditace neznamena, že nemůže dojít k chybě, ale, že případná chyba je **dohledatelná**)*

Při zpracování zprávy:

- **Překročení** limitu/norem ještě nemusí nic znamenat
(stěžovatel má přítom pocit ohrožení zdraví)
- Pojem **rizika** je vnímán jako skutečnost
(přítom se jedná o pravděpodobnost)
- Stěžovatel z principu **neuvěří** tomu, že se nic nenašlo *(očekává pozitivní nález)*
- Provozovatel zdroje bude problémem **bagatelizovat**
(navíc bude operovat společenským zájmem)
- Nelze **generalizovat** a **zobecňovat**
(měřené hodnoty jednoznačně popisují pouze určitý interval, v určitém prostoru za určitých podmínek)

Zajištění kvality – QA/QC

The background of the slide is an aerial photograph of a multi-lane highway with several cars and trucks driving on it. The image is heavily filtered with a semi-transparent yellow color, which makes the details of the road and vehicles less distinct but still recognizable. The text 'Zajištění kvality – QA/QC' is centered over the upper portion of the image in a bold, blue, sans-serif font.

Požadavky na systém zajištění kvality

- Representativnost a účel měření
- Četnost měření a vzorkování
- Správnost a vhodnost použité měřící metody
- Spolehlivost a reprodukovatelnost použitých metod a přístrojů



Representativnost

Její uvědomění znamená si odpovědět „**ANO**“ na otázky:

- **Postihuje** provedené měření/odběr vzorku prostředí daný problém/účel měření ?
 - Byly vybrány **správné** indikátory ?
 - Byla použita **odpovídající** metodika ?
 - Byl **režim činnosti** zdroje/zdrojů standardní ?
 - Byly/nebyly **mimořádné** záležitosti v průběhu měření/vzorkování ?
- Byla zvolená vhodná **strategie vzorkování** ?
 - Representuje **časovou** variabilitu ?
 - Representuje **prostorovou** variabilitu ?
- Lze naměřené hodnoty použít pro hodnocení **expozice** či pro **hodnocení rizik** ?

Zajištění přesnosti měření

Přesnost měření je údaj o těsnosti shody mezi vzájemně nezávislými výsledky zkoušek.

Má několik složek:

- Opakovatelnost
- Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost
- Mezilaboratorní reprodukovatelnost
- Nejistota měření



Zajištění správnosti měření

Základem je víceúrovňová kontrola

- Interní kontrola
- Externí kontrola



Interní kontrola - 1

Interní kontrolní systém

Slouží pouze ke kontrole stavu přístroje – výsledky interní kontroly **nesmí** být použity ke **změně** nastavení přístroje ... !

- Cyklická kontrola ZERO a SPAN
(Ize i kontrola linearity odezvy systému – tzv. multipoint kontrola)
- Možnost automatického i manuálního řízení
- Archivace výsledků kontrol a jejich využití pro vyhodnocení stavu měření
- Zpracovaný systém náprav a nedostatků

Interní kontrola 2

Regulační diagramy - A

Jsou součástí statistického řízení kvality – tak jak jsou používány v laboratořích obsahují:

- Vyjádření výsledků v časové sekvenci se zobrazením kontrolních limitů uvnitř, kterých se systém ve stavu **statistické regulace** pohybuje
- Varovné meze $- 2 * \delta$ až $+ 2 * \delta$
- Regulační meze $- 3 * \delta$ až $+ 3 * \delta$
- Centrální linii tu určuje **střední** hodnota kontrolních měření
- Pravidla pro hodnocení trendů a cyklů

Interní kontrola 3

Regulační diagramy - B

Do regulačního diagramu se často vynáší rozdíl měřené a vztažné hodnoty – **diferenční** přístup - centrální linie má hodnotu **0**

Důvodem je **cyklická-režimová** změna vztažné hodnoty při externích kalibracích na sekundární standardy vyšší kalibrační hierarchie.



Interní kontrola 4

Regulační diagramy - C

Regulační diagram sám o sobě nestačí pouze **indikuje** možný problém.

Vždy je nutno dále testovat a opakovaným proměřením stanovit **zdroj chyby** (nezávislý referenční materiál či standard).

Zajistit nápravu stavu (správné nastavení, servisní zásah) či případně optimalizovat systém revizí, údržby a externích kalibračních auditů.



Externí kontrola - 1

Pravidelný kalibrační audit na standardy vyšší úrovně – **zajištění metrologické návaznosti**.

Ověřené tlakové lahve se zvláštními plyny a vícebodová kalibrace – MULTIPOINT. Používají se

- Primární referenční materiály – tj. koncentračně přizpůsobené standardy
- Systémy ověřené technologiemi primárního standardu
- Transferstandardy – metrologicky **navázané** pracovní etalóny

Externí kontrola – 2

(audity)

- Smějí být prováděny organizací obecně **uznávanou**, **pověřenou** nebo **akreditovanou** pro tuto činnost
- Jejich interval musí být volen tak, aby v jeho průběhu nepřekročila chyba měření **5 %**. Interval určuje nejslabší článek řetězu
- Kalibrační audit je nutný i v případě indikace problému regulačním diagramem
- O každém kalibračním auditu musí existovat **záznam-protokol**, který popisuje stav **před a po** včetně kvantifikace nalezené chyby

Externí kontrola – 3

(kruhové testy – MPZ)

- Zcela **rovnoprávná** součást všech systémů zajištění kvality-jakosti
- V případě akreditovaného systému je účast **povinná**
- MPZ zařazené do Národního programu testování způsobilosti laboratoří garantovaného **ČIA**:
 - stanovení VOC, PAU, TK, SO₂, NO₂/NO_x
 - pro mobilní systémy (od roku 1994), obsahuje jak MULTIPOINT tak 12 hodinový test stability přístrojů
 - analýzy složek (NO, CO a SO₂) v tlakových lahvích - určeno pro automatické stacionární stanice
 - připravuje se - optické čítače částic

I při dodržení **všech** požadavků na zajištění QA/QC se může stát, že víme **přesně**, **kde** se stala chyba, **kdo** za ní může a **jak** to příště zajistit, aby se chyba už neopakovala, původní vzorky však mohou být a často i jsou **nenávratně ztraceny**.

Žádná data nemohou být **zpětně** validována. Chyba takzvaného odborného **odhadu**, byť podepřeného statistikou totiž může být **větší** než byla chyba původní.....