

Intercomparación dos equipos automáticos de PM co método de referencia



XUNTA
DE GALICIA

CONSELLERÍA DE
MEDIO AMBIENTE E
CAMBIO CLIMÁTICO

Índice

1. Introducción.....	3
2. Metodoloxía.....	4
3. Cálculo da función de corrección e a incerteza	6
4. Funcións de corrección aplicadas no ano 2024.....	9
ANEXO A: Algoritmos para o cálculo dos parámetros da regresión ortogonal	11
ANEXO B: Incerteza nos resultados do sistema automático de medida	12

1. Introducción

O Real Decreto 39/2017 do 27 de xaneiro modifica o Real Decreto 102/2011 do 28 de xaneiro relativo á mellora da calidade do aire, establecendo como método de referencia para a determinación de PM₁₀ e PM_{2,5} o descrito na norma UNE-EN 12341:2015 "Aire ambiente. Método de medición gravimétrico normalizado para a determinación da concentración máscica PM₁₀ ou PM_{2,5} da materia particulada en suspensión". Na dita norma establécese o método gravimétrico aplicado a filtros recollidos en determinados captadores con períodos de funcionamento diarios. Polo tanto, os métodos de medida en continuo non son métodos de referencia. Sen embargo, achegan unha vantaxe adicional posto que posibilitan a realización dun seguimento en base horaria dos niveis rexistrados e con iso posibilitan establecer relacións dos niveis de inmisión coas emisións na contorna e os escenarios meteorolóxicos. Cando se utiliza o método de referencia hai que ter en conta que estes métodos gravimétricos manuais proporcionan información sobre os niveis de partículas rexistrados con varios días de atraso respecto ao da medida en continuo e, ademais, a medida ten unha resolución de 24 horas. Son os métodos de medida en tempo real os que permiten obter os rexistros con carácter inmediato, o cal é de vital importancia á hora de establecer o correcto diagnóstico e informar á poboación en caso de necesidade. Ademais, a resolución horaria da medida permite a identificación de procesos e fontes de emisión con impacto na calidade do aire. Por estes motivos, a maior parte das estacións de control da calidade do aire na Unión Europea utilizan técnicas automáticas de medida de contaminantes.

Tendo en conta a "Guía para a demostración da equivalencia dos métodos de monitorización do aire ambiente" publicada no 2010 e a Norma UNE-EN 16450 "Aire ambiente. Sistemas automáticos de medida para a medición da concentración de materia particulada (PM₁₀; PM_{2,5})" publicada no 2017, avaliamos a equivalencia do sistema automático de medida (método candidato) para a medición da concentración de materia particulada co método gravimétrico (método de referencia).

Para cada un dos períodos (cálido e frío) é necesario dispoñer como mínimo de 40 pares de datos validados e promediados durante un período de 24 horas. Nun principio, os pares de datos poden quitarse da serie de datos unicamente por algunha razón técnica. Non obstante, ao aplicar os métodos de referencia ocorren erros ao manipular os filtros. Adicionalmente, permítese eliminar ata o 2,5% dos datos considerados como valor atípico (*outlier*) en tanto que os pares de datos válidos sexan ≥ 40 . Todos os datos restantes débense empregar para a avaliación posterior.

2. Metodoloxía

Para realizar este estudo da función de corrección instálase en cada estación de interese un captador gravimétrico de alto ou baixo volume con cabezal PM10 ou PM2,5 segundo proceda, para realizar a intercomparación co equipo automático de medida. Os equipos gravimétricos poden ser secuenciais (tendo un cargador de 15 ou máis filtros) ou de un só filtro. Os equipos automáticos adoitan ser TEOM baseados na técnica de microbalanza ou equipos de absorción BETA.

O Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (LMAG) realiza o pretratamento dos filtros e a Rede de Calidade do Aire de Galicia encárgase da planificación das mostraxes. Posteriormente, o LMAG realiza o tratamento dos filtros e a determinación gravimétrica. Cos datos obtidos, a Rede de Calidade do Aire realiza os cálculos necesarios para a intercomparación e a interpretación dos resultados. Nos casos nos que unha subrede industrial realiza a mostraxe externamente (sen a colaboración co LMAG) desde a Rede de Calidade do aire de Galicia comprobamos que a mostraxe se levase a cabo correctamente e realizamos os cálculos necesarios para a intercomparación e a interpretación dos resultados obtidos.

O tempo de mostraxe é de 24 horas. Cada día de retirada dos filtros e posterior programación dunha nova mostra compróbase o correcto funcionamento do equipo e realízanse as tarefas de limpeza adecuadas. Unha mostra considérase válida se o tempo de mostraxe é superior a 23 horas e se a mostraxe chegou ao volume requirido de aire. De xeito contrario, a mostra desbótase.

Como elemento de retención empréganse filtros de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro (en captadores de alto volume) e de 47 mm de diámetro (en captadores de baixo volume), acondicionados durante 48 horas antes da pesada na sala de balanzas, a 20 ± 1 °C de temperatura e 50 ± 5 % de humidade relativa. Como xa comentamos, o tratamento dos filtros realízao o LMAG, xa que é un laboratorio acreditado por ENAC para este procedemento segundo a norma UNE EN 12341:2015.

En cada sesión de pesada, compróbanse e documéntanse as condicións da sala de balanzas onde se atopa a balanza empregada para a pesada destes filtros. Os filtros manéxanse con pinzas de teflón. Antes de usalos compróbanse, empregando unha lámpada de luz visible, para detectar defectos tales como buratos ou perdas de material que ocasionarían erros na recolección da mostra de PM.

Ao comezo de cada sesión de pesada verifícase o correcto funcionamento da balanza con pesas de referencia, de masas similares aos filtros, concretamente coa de 1 g. Ademais, na sala de balanzas mantéñense filtros brancos de referencia do mesmo tamaño e material que os que se usan para a mostraxe. O seu peso rexístrase en cada sesión de pesada. Se as masas dos filtros brancos de referencia cambiaron menos de 500 µg desde a última sesión de pesada, a súa masa media rexístrase e procédese á pesada dos filtros

coa mostra. No caso contrario, non se pesan filtros coas mostras ata que a diferenza de pesada dos brancos de referencia sexa menor de 500 μg .

Os filtros brancos para a mostraxe pésanse dúas veces cun intervalo de 24 horas. Se a diferenza entre ámbalas dúas pesadas non é superior a 500 μg o filtro é estable, polo que se calcula a media e o valor obtido tómase como a masa do filtro branco. Despois da mostraxe da materia particulada PM mantéñense os filtros na sala de balanzas durante un mínimo de 48 horas antes da primeira pesada. Tras 24 a 72 horas despois, realízase unha segunda pesada e se a diferenza entre ámbalas dúas pesadas non é superior a 800 μg calcúlase a media, e o valor obtido será o peso do filtro contendo a mostra.

A masa de PM calcúlase por diferenza entre o filtro branco e o filtro da mostraxe. A continuación créase unha base de datos cos valores de PM referidos ao volume de mostraxe ($\mu\text{g PM/m}^3$).

No caso de que algunha mostra se atope por debaixo do límite de cuantificación que teña acreditado o laboratorio será descartada para o estudo.

Respecto ao analizador automático será necesario realizar as medias diarias a partir dos datos horarios dos días de mostraxe, coincidindo coa hora de inicio e fin da mostraxe realizada. Polo xeral, as mostraxes realízanse ás 00:00 UTC e no resto dos casos ás 8:00 $\pm$ 1 hora local.

3. Cálculo da función de corrección e a incerteza

Para realizar o cálculo da función de corrección e a incerteza do equipo de medición en continuo temos elaboradas unhas follas de cálculo que teñen en conta todos os requisitos establecidos na Norma UNE-EN 16450:2017.

En primeiro lugar, establécese a relación entre o sistema automático de medida (SAM) e o método de referencia (MR) mediante regresión ortogonal:

$$y_i = a + b \cdot x_i$$

Onde,

y_i é o resultado dun equipo de medición en continuo para un período i individual de 24 h (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en condicións ambientais).

x_i é o resultado do método de referencia para un período i individual de 24 h (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en condicións ambientais).

No *Anexo A* están dispoñibles os algoritmos para o cálculo de a , b e as súas varianzas $u(a)$ e $u(b)$.

A continuación, estúdanse as precondicións para aceptar o conxunto completo dos datos:

- A pendente b é diferente non significativamente de 1: $|b - 1| \leq 2u_b$
- O termo independente a é diferente non significativamente de 0: $|a| \leq 2u_a$

Onde,

u_b é a incerteza típica da pendente b , calculada como a raíz cadrada da súa varianza.

u_a é a incerteza típica do termo independente a , calculada como a raíz cadrada da súa varianza.

En función de que a pendente (b) difira ou non significativamente de 1 e de que o termo indepenete (a) difira ou non significativamente de 0 preséntanse catro ecuacións posibles para a corrección da función de calibración.

Caso	Situación	Corrección
Caso 0	$ b - 1 \leq 2u_b, a \leq 2u_a$	$y_{i,corr} = y_i$
Caso 1	$ b - 1 \leq 2u_b, a > 2u_a$	$y_{i,corr} = y_i - a$
Caso 2	$ b - 1 > 2u_b, a \leq 2u_a$	$y_{i,corr} = \frac{y_i}{b}$
Caso 3	$ b - 1 > 2u_b, a > 2u_a$	$y_{i,corr} = \frac{y_i - a}{b} = \frac{1}{b}y_i - \frac{a}{b}$

No caso de que sexa necesario realizar calibración, os valores resultantes de $y_{i,corr}$ utilízanse para calcular mediante regresión ortogonal unha nova relación $y_{i,corr} = c + d \cdot x_i$ así como os seus parámetros asociados (RSS, u_a, u_b), que son necesarios para o cálculo da incerteza.

Cando si que se cumpren as precondicións, estúdase se cumpre as seguintes condicións para a e b establecidas na Norma e no caso de non ser así será necesario realizar calibración:

- Valor da pendente é $0,980 \leq b \leq 1,020$
- Valor do termo independente é $-1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \leq a \leq 1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$

No *Anexo B* están dispoñibles as ecuacións para o cálculo das incertezas nos resultados do equipo de medición en continuo, é dicir, o sistema automático de medida (SAM), por comparación co método de referencia (MR), para os catro casos anteriores.

Calcúlase a incerteza combinada relativa do sistema automático de medida no valor límite pertinente:

$$w_{SAM}^2 = \frac{u_{yi=L}^2}{L^2}$$

Onde,

$u_{yi=L}$ é a incerteza do valor límite pertinente de PM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

L é o valor límite pertinente de PM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

(Actualmente aplícase $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM10 e $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM2,5).

O valor apropiado de $u_{yi=L}$ depende do requisito para a aplicación das correccións para valores de pendente e/ou termo independente que son diferentes significativamente de 1 ou 0, respectivamente.

A incerteza expandida relativa calcúlase multiplicando w_{SAM} por un factor de cobertura $k = 2$.

$$W_{SAM} = k \cdot w_{SAM}$$

Para que a función de corrección sexa válida, a incerteza calculada W_{SAM} deberá ser inferior á incerteza relativa expandida baseada nos obxectivos de calidade dos datos para o método de referencia W_{OCD} .

Esta incerteza está establecida no apartado 1 do Anexo V do RD 102/2011, do 28 de xaneiro, relativo á mellora da calidade do aire, sendo de 25 % tanto para PM10 como para PM2,5.

Hai que establecer a relación dos datos do SAM (y_i) cos datos do SAM corrixidos ($y_{i,corr}$ equivalentes ao MR) para así obter a función de corrección que se debe aplicar a tempo real ao sistema automático de medida.

4. Funcións de corrección aplicadas no ano 2024

A continuación, indícanse as funcións de corrección aplicadas no ano 2024 aos equipos de medición en continuo de PM₁₀ e PM_{2,5}. Todos os datos de PM do 2024 que se consulten na páxina web (<https://www.meteogalicia.gal/web/ica/datos/15/2>) xa teñen as correspondentes funcións aplicadas.

Táboa 1. Funcións de corrección de PM aplicadas no 2024.

Estación	Parámetro	Punto mostraxe	Función de corrección	Incerteza
A Coruña - Riazor	PM10	15030001_10_49	$[MR]_i = 1,470 + 0,702 [SAM]_i$	13,20%
A Coruña - Torre de Hércules	PM10	15030027_10_49	$[MR]_i = 0,929 + 0,805 [SAM]_i$	16,00%
A Grela	PM10	15030021_10_47	$[MR]_i = 1,031 [SAM]_i$	14,59%
Areeiro	PM10	36038008_10_49	$[MR]_i = -2,178 + 1,143 [SAM]_i$	17,02%
Campo de fútbol	PM10	15078005_10_49	$[MR]_i = 0,957 [SAM]_i$	23,21%
Cee	PM10	15023004_10_47	$[MR]_i = 1,607 + 0,903 [SAM]_i$	11,67%
Dumbría	PM10	15034008_10_47	$[MR]_i = -1,553 + 1,217 [SAM]_i$	8,40%
Escola de Música	PM10	27902002_10_A	$[MR]_i = -2,955 + 0,915 [SAM]_i$	12,55%
Est-Ou	PM10	27057001_10_47	$[MR]_i = 1,905 + 1,152 [SAM]_i$	14,05%
Fraga Redonda	PM10	15070006_10_47	$[MR]_i = 0,916 [SAM]_i$	24,39%
Lugo	PM10	27028005_10_49	$[MR]_i = -2,779 + 1,234 [SAM]_i$	20,48%
Magdalena	PM10	15070002_10_47	$[MR]_i = 0,916 [SAM]_i$	24,39%
Mourence	PM10	27065004_10_47	$[MR]_i = 0,916 [SAM]_i$	24,39%
Ourense - Gómez Franqueira	PM10	32054004_10_49	$[MR]_i = 3,530 + 1,286 [SAM]_i$	19,37%
Parque da Cega	PM10	15005015_10_A	$[MR]_i = 0,800 [SAM]_i$	12,91%
Pastoriza	PM10	15005011_10_47	$[MR]_i = 1,903 + 0,940 [SAM]_i$	18,05%
Sabón-Embalse	PM10	15005014_10_49	$[MR]_i = 1,078 [SAM]_i$	18,41%
San Pedro	PM10	15030028_10_49	$[MR]_i = 2,926 + 0,909 [SAM]_i$	11,85%
Santiago - Campus	PM10	15078007_10_49	$[MR]_i = 1,270 [SAM]_i$	14,16%
Santiago - San Caetano	PM10	15078008_10_49	$[MR]_i = 1,475 + 0,907 [SAM]_i$	11,56%
Teixeiro	PM10	15032001_10_46	$[MR]_i = 1,681 + 0,903 [SAM]_i$	14,49%
Vigo - Lope de Vega	PM10	36057026_10_49	$[MR]_i = 2,914 + 1,054 [SAM]_i$	9,17%
Xove	PM10	27025015_10_47	$[MR]_i = -1,443 + 1,090 [SAM]_i$	16,21%
Xubia	PM10	15055003_10_A	$[MR]_i = 2,116 + 0,855 [SAM]_i$	13,72%
2-Oeste	PM10	36057022_10_47	$[MR]_i = 0,953 [SAM]_i$	13,30%

Estación	Parámetro	Punto mostraxe	Función de corrección	Incerteza
A Coruña - Torre de Hércules	PM2,5	15030027_9_49	$[MR]_i = 2,176 + 0,855 [SAM]_i$	23,03%
A Grela	PM2,5	15030021_9_47	$[MR]_i = -2,922 + 1,167 [SAM]_i$	22,94%
Cee	PM2,5	15023004_9_47	$[MR]_i = 1,222 [SAM]_i$	7,57%
Lugo	PM2,5	27028005_9_49	$[MR]_i = 1,135 [SAM]_i$	19,46%
Parque da Cega	PM2,5	15005015_9_A	$[MR]_i = 0,830 [SAM]_i$	18,36%
1-Este	PM2,5	36057021_9_47	$[MR]_i = 1,519 + 1,000 [SAM]_i$	22,63%

ANEXO A: Algoritmos para o cálculo dos parámetros da regresión ortogonal

Ecuación de regresión:

$$y = a + b \cdot x$$

Pendente b :

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

Onde:

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i$$

Termo independente a :

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$$

Varianzas da pendente e termo independente:

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

$$u_a^2 = u_b^2 \frac{\sum x_i^2}{n}$$

ANEXO B: Incerteza nos resultados do sistema automático de medida

Caso 0. Ningunha corrección para a pendente e termo independente

Úsase a seguinte relación para a avaliación da incerteza dos resultados do SAM:

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

Onde:

u_{yi} é a incerteza do resultado de medición do SAM y_i

RSS é a suma dos residuos dos cadrados resultante da regresión ortogonal

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2$$

n é o número de pares de datos usados para a regresión

u_{RM} é a incerteza aleatoria do método de referencia

L é o valor límite diario para PM10 (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ou valor límite diario substituto para PM2,5 (30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Caso 1. Corrección para o termo independente requirido

Cando a función de calibración necesita ser corrixida para o termo independente sendo significativamente diferente de 0, úsase a seguinte relación para a avaliación da incerteza dos resultados do SAM:

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

Onde:

$u_{yi,corr}$ é a incerteza do resultado y_i de medición do SAM obtida despois da corrección

c, d son os novos coeficientes de regresión obtidos tras a corrección

RSS é a suma dos residuos dos cadrados resultante da regresión ortogonal dos datos calibrados

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_{i,corr} - c - dx_i)^2$$

Caso 2. Corrección para a pendente requirida

Cando a función de calibración necesita ser corrixida para unha pendente que é significativamente diferente a 1, úsase a seguinte relación para a avaliación da incerteza dos resultados do SAM:

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

Con RSS calculada como no Caso 1.

Caso 3. Corrección para a pendente e o termo independente requiridos

Cando a función de calibración necesita ser corrixida para a pendente que é significativamente distinta de 1 e o termo independente que é significativamente diferente de 0, úsase a seguinte relación para a avaliación da incerteza dos resultados do SAM:

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

Con RSS calculada como no Caso 1.