



Briefrapport 680708006/2010

Th. I. Hafkenschied | R. Hoogerbrugge | G. Stefess

Vergelijkend onderzoek van methoden voor bepaling van ionen in buitenlucht

Oude methode (LVS) vs. nieuwe methode (PM10)

RIVM Briefrapport 680708006/2010

Vergelijkend onderzoek van methoden voor de bepaling van ionen in buitenlucht

Oude methode (LVS) vs. nieuwe methode (PM₁₀)

Hafkenscheid, Th.L.¹, Hoogerbrugge, R.¹, Stefess, G.¹

¹ Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Centrum voor Milieumonitoring

Contact: Theo Hafkenscheid
 Centrum voor Milieumonitoring
 theo.hafkenscheid@rivm.nl

Dit onderzoek is verricht in het kader van de vernieuwing van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit

© RIVM 2010

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: 'Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave'.

Rapport in het kort

Concentraties van de genoemde ionen blijken aanzienlijk hoger wanneer ze worden gemeten in de fractie PM₁₀ van fijnstof dan wanneer gemeten in de fractie bemonsterd met de zogenaamde “LVS-methode”, welke tot 2008 in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit is gebruikt.

Wanneer wordt gekeken naar de concentraties van het zogenaamd “Secondary Inorganic Aerosol” SIA (=ammonium+nitraat+sulfaat) verkregen na monsterneming volgens de PM₁₀ en de LVS methoden, dat de concentraties SIA gemeten m.b.v. de PM₁₀ methode ca. 60% hoger is dan die gemeten m.b.v. de LVS methode.

De methode voor monsterneming van de fractie PM₁₀ van fijnstof is conform de Europese Richtlijn 2008/50/EC.

De wijziging van meetmethode heeft geen invloed op het inzicht in de hoogte van de PM₁₀ concentraties omdat de oude LVS methode niet voor PM₁₀ metingen werd gebruikt. Het inzicht in de hogere SIA fractie betekent wel dat de samenstelling van PM₁₀ nu beter bekend is. Hierdoor kan effectiever beleid gedefinieerd worden voor de reductie van concentraties van fijn stof.

Dit rapport beschrijft de resultaten van het vergelijkend onderzoek tussen de twee methoden die zijn/worden gebruikt voor het meten van concentraties van chloride, nitraat, sulfaat en ammonium in buitenlucht.

Abstract

Comparison of methods for determination of ions in ambient air

From 1994 onwards concentrations in ambient air are measured in the Netherlands National Air Quality Monitoring Network of the ions chloride, nitrate, sulphate and ammonium; the latter three compose the so-called SIA – Secondary Inorganic Aerosol.

Secondary inorganic aerosol constitutes a major fraction of particulate matter (PM). In the Netherlands SIA account for up to 50% on average of the total PM concentrations. Measured levels of SIA are used e.g. to calibrate models such as those used for producing the GCN, the large-scale pollutant concentration maps of the Netherlands. Chloride is a measure for the fraction of sea salt in particulate matter, which may be considered a contribution from a natural source, and, as a consequence, may be subtracted from the determined levels of PM.

Up to 2008 concentrations have been measured after sampling air using a so-called Low-Volume Sampler (LVS).¹ As of 2008 this method has been substituted within the frame of the renewal of the Network with a method based on sampling of the PM₁₀ fraction of ambient aerosol in conformity with European Standard EN 12341. Reasons for this move are twofold:

- Increased efficiency due to the fact that samples are used for prior determination of the mass concentration of PM₁₀
- Awareness that a significant fraction of the ions are present in the coarse fraction of PM₁₀ under typical Dutch conditions.

Changes associated with the substitution are following.

- The PM₁₀ method samples a larger fraction of ambient aerosol than the LVS method.
- The air volume sampled over a 24-hour period using the PM₁₀ method is 55,2 m³ nominally, compared to 2,5 m³ for the LVS method
- The PM₁₀ method does not involve a denuder for the scavenging of reactive gases before reaching the filter.
- The PM₁₀ method uses a quartz-fibre filter, the LVS method a cellulose filter.
- When applying the PM₁₀ method results are not corrected by default for filter blank values.

In order to investigate the (lack of) agreement between results obtained by applying both methods a series of comparative measurements has been performed in 2008. From mid August to December parallel measurements have been performed with both methods at four locations, three of the “rural background” type, one traffic station.

The results of these comparisons have been evaluated using regression analysis and determination of the (mean) ratios of results.

The comparisons show that the results obtained using both methods are relatively poorly correlated.

Evaluation of the results reveals that on average the fraction of ions sampled using the PM₁₀ method is 1,72 times that of the “LVS” method. For ammonium this increase is partly compensated due to losses caused by dissociation and evaporation. The ratios for the individual ions are given below.

¹ This LVS sampler should not be confused with the current low-volume samplers used for sampling PM₁₀ or PM_{2.5} in ambient air.

	<i>Chloride</i>	<i>Nitrate</i>	<i>Sulphate</i>	<i>Ammonium</i>
Ratio PM ₁₀ / LVS	1,86	1,74	1,74	1,13

When the ratios of the sums of mass concentrations of ammonium, nitrate and sulphate (SIA) are compared, this is 1,58, indicating that the concentrations measured using the PM₁₀ method samples are about 60% higher than those obtained using the “LVS” method.

Key words: particulate matter, PM, ions, SIA, method comparison

Inhoud

Samenvatting	7
Inleiding	9
Beschrijving van de beide methoden	10
Werkwijze	11
Resultaten	12
Chloride	12
Sulfaat	13
Nitraat	14
Ammonium	15
Discussie	17
Algemeen	17
Chloride	18
Sulfaat	19
Nitraat	19
Ammonium	20
SIA	21
Conclusies en aanbevelingen	23
Literatuur	24

Samenvatting

Vergelijkend onderzoek van methoden voor de bepaling van ionen in buitenlucht

Sinds 1994 worden in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit de concentraties in de lucht gemeten van de ionen chloride, nitraat, sulfaat en ammonium; deze laatste drie vormen het zogenaamde SIA – Secondary Inorganic Aerosol. SIA is een belangrijk bestanddeel van fijnstof (PM). In Nederland bedraagt de fractie SIA tot 50% gemiddeld van de totale PM concentraties. Gemeten concentraties van SIA worden onder meer gebruikt voor kalibratie van modellen zoals die die worden gebruikt voor de samenstelling van de GCN, de grootschalige concentratiekaarten van Nederland.

Chloride is een maat voor de fractie zeezout in fijnstof, welke kan worden beschouwd als bijdrage van natuurlijke bronnen en als zodanig mag worden afgetrokken van de vastgestelde concentraties van fijnstof.

Tot 2008 zijn de concentraties gemeten na monsterneming m.b.v. een zogenaamde low-volume sampler (LVS).

Vanaf 2008 is in het kader van de gehele vernieuwing van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit overgegaan op monsterneming conform EN 12341, d.w.z., dat de PM₁₀ aerosolfractie wordt afgevangen.

Deze vervanging heeft om twee redenen plaatsgevonden:

- Efficiency-winst omdat de genomen monsters ook kunnen worden gebruikt voor de bepaling van massa-concentraties van PM₁₀
- Het inzicht dat een belangrijk deel van de ionen zich bevindt in de grove fractie van PM₁₀.

De aanpassing is gepaard gegaan met meerdere wijzigingen.

- Met de PM₁₀ methode wordt een grotere fractie fijnstof bemonsterd dan m.b.v. de LVS-methode.
- Bij de PM₁₀ methode bedraagt het bemonsterde volume lucht per 24 uur nominaal 55,2 m³, bij de LVS-methode 2,5 m³.
- Bij de PM₁₀ methode wordt geen gebruik gemaakt van een kooldenuder om reactieve gassen te verwijderen voordat deze het filter bereiken.
- Bij de PM₁₀ methode wordt gebruik gemaakt van kwartsvezel filters, bij de LVS-methode van cellulose filters.
- Bij de PM₁₀ methode worden resultaten niet (standaard) gecorrigeerd voor niveau's van veldblanco's.

Om de verschillen/overeenkomsten tussen de resultaten verkregen m.b.v. de beide methoden te onderzoeken is in 2008 een serie vergelijkende metingen verricht tussen de twee methoden. Hiertoe zijn gedurende de periode medio augustus t/m december parallelle metingen verricht m.b.v. beide methoden op een zevental locaties, allen van het type "landelijke achtergrond". De resultaten van de vergelijkingen zijn geëvalueerd m.b.v. regressie-analyse en door bepaling van de (gemiddelde) verhoudingen tussen de resultaten.

Uit de vergelijkingen blijkt in het algemeen dat de correlaties tussen resultaten van LVS en PM₁₀ methoden relatief matig zijn.

Uit evaluatie van de resultaten blijkt dat de fractie ionen in fijnstof die wordt bemonsterd m.b.v. de PM₁₀ methode gemiddeld een factor 1,68 hoger is dan de fractie bemonsterd m.b.v. de LVS methode. Bij ammonium wordt deze toename deels gecompenseerd door verliezen t.g.v. ontleding en verdamping. Voor de individuele ionen zijn de gemiddelde ratios onderstaand weergegeven.

	<i>Chloride</i>	<i>Nitraat</i>	<i>Sulfaat</i>	<i>Ammonium</i>
Ratio PM ₁₀ / LVS	1,86	1,74	1,74	1,13

Wanneer wordt gekeken naar de verhouding tussen de som van de concentraties van het zogenaamd "Secondary Inorganic Aerosol" SIA (ammonium+nitraat+sulfaat) verkregen m.b.v. de PM₁₀ methode en de LVS methode, blijkt deze 1,58 te bedragen, d.w.z., dat de concentratie aan SIA gemeten m.b.v. de methode conform EN 12341 ca. 60% hoger is dan die gemeten m.b.v. de LVS methode.

Trefwoorden: fijnstof, PM, ionen, SIA, methode-vergelijking

Inleiding

Sinds 1994 worden in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit de concentraties in de lucht gemeten van de ionen chloride, nitraat, sulfaat en ammonium; deze laatste drie vormen het zogenaamde SIA – secondary inorganic aerosol. Tot 2008 zijn de concentraties gemeten na monsterneming m.b.v. een zogenaamde low-volume sampler (LVS).

Deze methode is destijds geïntroduceerd als “state-of-the-art” voor het meten van concentraties van ionen in relatief grootschalige netwerken.

In verband met de beleidswens tot het volgen van trends in de concentraties van deze ionen en de daaraan verbonden eis van continuïteit in de meetreeksen als functie van de tijd is de LVS methode tot 2008 in gebruik gebleven, ondanks de publicatie in 1998 van een Europese norm voor bemonstering van PM₁₀ (EN 12341, [1]).

Vanaf 2008 is in het kader van de gehele vernieuwing van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit overgegaan op monsterneming conform EN 12341.

Om de verschillen/overeenkomsten tussen de resultaten verkregen m.b.v. de beide methoden te onderzoeken is in 2008 een serie vergelijkende metingen verricht tussen de “oude” methode en de “nieuwe” methode.

De uitgevoerde vergelijking heeft als doel de overeenkomsten/verschillen tussen de beide methoden vast te stellen.

Beschrijving van de beide methoden

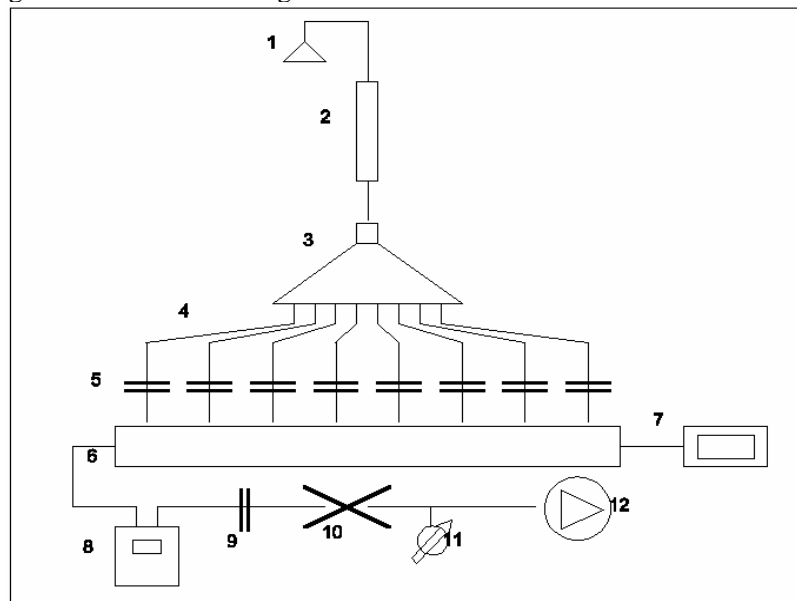
In Tabel 1 zijn de essentiële kenmerken van de beide methoden weergegeven.

Tabel 1. Kenmerken van beide methoden

	<i>LVS</i>	<i>EN 12341</i>
Voorafscheider	Geen. Ontwerp: zie figuur 1	Low-volume sampler conform EN 12341
Bemonsterd volume lucht	2,5 m ³ ^a	55,2 m ³ nominaal ^a
Monsternameduur	24 uur	24 uur
Filter	Whatman 42 cellulose	Whatman QMA kwartsvezel
Extractiemiddel	Water	Water
Analyse	Ion chromatografie (chloride, nitraat, sulfaat) Continuous-flow analyse (ammonium)	Ion chromatografie (chloride, nitraat, sulfaat) Continuous-flow analyse (ammonium)

^a Bij 101,3 kPa en 20 °C.

Uit Tabel 1 blijkt dat – behalve het type voorafscheider - ook het bemonsterde volume lucht en het type filter verschillen tussen beide methoden. Tevens bevat de LVS methode een kooldenuder; hiermee wordt voorkomen dat gasvormige componenten het filter bereiken en zich hieraan kunnen hechten of met het aanwezige materiaal kunnen reageren.



Figuur 1 Schematische weergave van de opstelling (LVS) voor meting van sulfaat, nitraat, ammonium en chloride in buitenlucht aerosol.

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1: aanzuigtrechter | 7: elektronische stuurklok |
| 2: kooldenuder | 8: gasmeter |
| 3: verdeelstuk | 9: beschermingsfilter |
| 4: aanzuigslangen | 10: kritische opening |
| 5: filterkoppen | 11: onderdrukmeter |
| 6: manifold en kleppenkast | 12: vacuümpomp |

Werkwijze

Gedurende de periode medio augustus t/m december 2008 zijn parallelle metingen verricht m.b.v. beide methoden op een zevental locaties:

- Locatie 131 – Vredepeel: 10/9/2008 t/m 31/12/2008
- Locatie 235 – Huijbergen: 12/9/2008 t/m 17/12/2008
- Locatie 444 – De Zilk: 29/8/2008 t/m 30/12/2008
- Locatie 538 – Wieringerwerf: 14/8/2008 t/m 30/12/2008
- Locatie 627 – Bilthoven: 18/9/2008 t/m 30/12/2008
- Locatie 929 – Valthermont: 25/9/2008 t/m 30/12/2008
- Locatie 934 – Kollumerwaard: 14/8/2008 t/m 30/12/2008.

Alle locaties zijn van het type “landelijke achtergrond”.

De meetperiodes voor de verschillende locaties komen niet geheel overeen.

Bovendien beslaan de meetperiodes slechts een beperkt gedeelte van het jaar 2008, en zijn de gevonden concentraties en relaties (wellicht) niet representatief voor een geheel jaar.

Van de m.b.v. beide methoden verkregen resultaten zijn die resultaten geselecteerd

- Welke voor beide methoden op dezelfde meetdag op dezelfde locatie beschikbaar
- Welke voor de LVS methode niet als < detectiegrens zijn gerapporteerd.

Deze resultaten zijn vervolgens vergeleken m.b.v. orthogonale regressie uitgaande van de hypothese dat de resultaten van beide methoden een vergelijkbare onzekerheid hebben:

$$y = a + b.x \tag{1}$$

Waarbij:

- y = resultaat LVS
- x = resultaat EN 12341
- a = asafsnede
- b = helling.

Na een eerste regressie-analyse zijn de datasets ontdaan van gegevensparen waarvoor de resultaten sterk afwijken van het gevonden verband. Per ion is maximaal 2,5% van de gegevens verwijderd. De keuze van 2,5% is enigszins arbitrair, maar heeft als reden dat bij het werken met handmatige methoden de kans op bv. verwisseling van monsters niet ondenkbeeldig is.

De regressie-analyse is uitgevoerd zowel op alle verzamelde gegevens per ion, als op gegevens per ion per locatie.

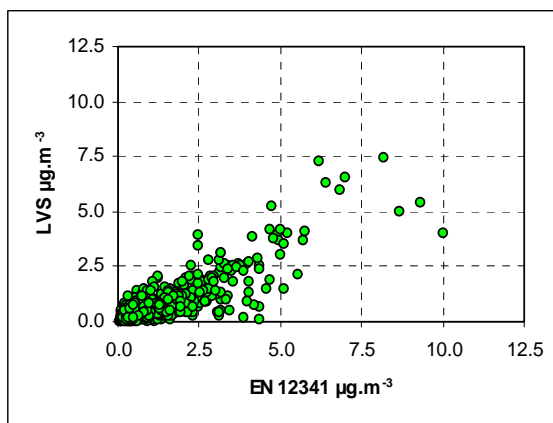
Tevens is gekeken naar de verhoudingen van de resultaten verkregen m.b.v. de beide methoden.

Resultaten

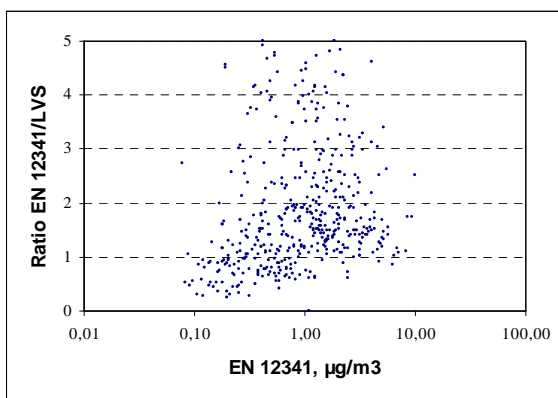
De resultaten van de analyses zijn onderstaand weergegeven. Onzekerheden zijn uitgebreide onzekerheden (95% betrouwbaarheid).

Chloride

Alle gegevens



<i>REGRESSIE-ANALYSE</i>		
Helling b	0,703	
Onzekerheid van b	0,016	significant
Afsnede a	-0,20	
Onzekerheid van a	0,03	significant
Gegevensparen	645	
r ²	0,71	



<i>Gemiddelde PM10</i>	<i>Gemiddelde LVS</i>	<i>Ratio</i>
1,21	0,65	1,86

Voor chloride blijkt de ratio nieuw/oud nagenoeg concentratie-onafhankelijk. Dit betekent in principe dat de helling *b* de verandering weergeeft in de vangst-efficiency voor chloride tussen de beide samplers.

Gegevens per locatie

Tabel 3. Resultaten chloride per locatie

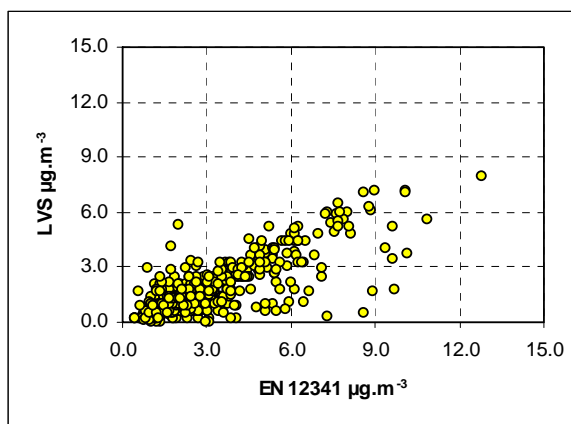
<i>Locatie</i>	<i>Helling b</i>	<i>Asafsnede a</i>	<i>Aantal gegevensparen</i>	<i>Ratio gemiddelden</i>
131	0,411 (0,084)	-0,06 (0,10)	95	2,95
235	0,315 (0,094)	0,06 (0,12)	86	2,63
444	0,890 (0,062)	-0,33 (0,16)	107	1,41
538	0,491 (0,064)	-0,08 (0,12)	109	2,31

627	0,715 (0,090)	-0,17 (0,12)	78	1,85
929	0,61 (0,14)	-0,08 (0,22)	49	1,87
934	0,630 (0,056)	-0,03 (0,12)	121	1,64

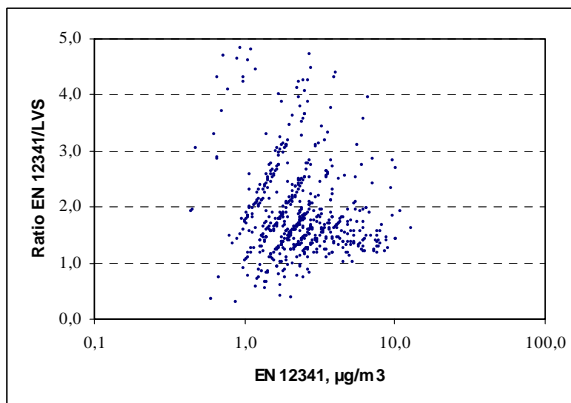
De gevonden relaties tussen de resultaten verkregen m.b.v. oude en nieuwe methoden blijken sterk locatie-afhankelijk.

Sulfaat

Alle gegevens



REGRESSIE-ANALYSE		
Helling b	0,636	
Onzekerheid van b	0,017	significant
Afsnede a	-0,15	
Onzekerheid van a	0,06	significant
Gegevensparen	640	
r ²	0,64	



Gemiddelde PM10	Gemiddelde LVS	Ratio
2,81	1,63	1,72

Voor sulfaat blijkt de ratio oud/nieuw nagenoeg concentratie-onafhankelijk. Dit betekent in principe dat de helling van het verband de verandering weergeeft in de vangst-efficiency voor sulfaat tussen de beide samplers.

Gegevens per locatie

Tabel 5. Resultaten sulfaat per locatie

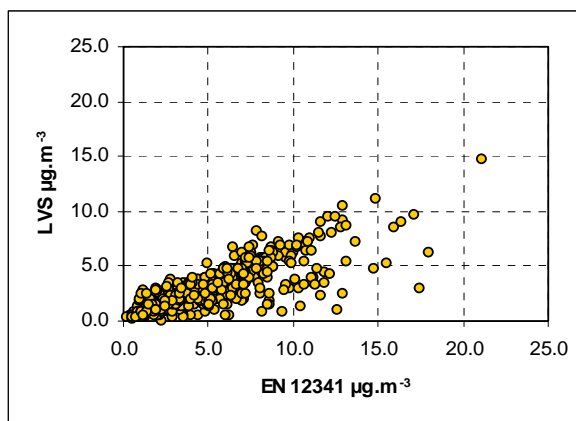
Locatie	Helling b	Asafsnede a	Aantal gegevensparen	Ratio gemiddelden
131	0,643 (0,048)	-0,24 (0,18)	94	1,77
235	0,123 (0,122)	0,98 (0,46)	84	2,36

444	0,739 (0,070)	-0,37 (0,22)	106	1,66
538	0,494 (0,060)	-0,03 (0,20)	108	2,07
627	0,808 (0,056)	-0,24 (0,18)	80	1,39
929	0,724 (0,066)	-0,34 (0,24)	49	1,65
934	0,741 (0,058)	-0,17 (0,18)	125	1,49

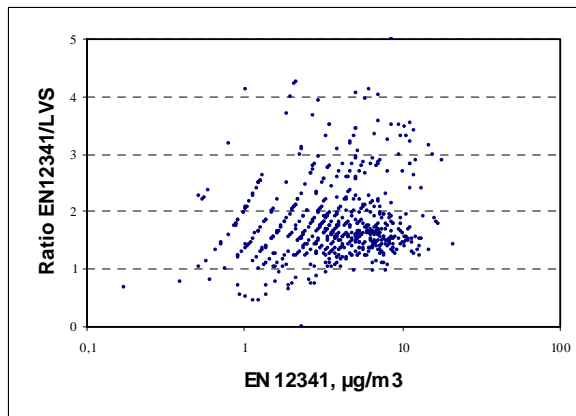
De gevonden relaties tussen de resultaten verkregen m.b.v. oude en nieuwe methoden blijken sterk locatie-afhankelijk.

Nitraat

Alle gegevens



<i>REGRESSIE-ANALYSE</i>		
Helling b	0,557	
Onzekerheid van b	0,028	significant
Afsnede a	0,09	
Onzekerheid van a	0,16	
Gegevensparen	622	
r ²	0,67	



<i>Gemiddelde PM10</i>	<i>Gemiddelde LVS</i>	<i>Ratio</i>
4,89	2,81	1,74

Voor nitraat blijkt de ratio nieuw/oud enigszins concentratie-afhankelijk. Bij hogere concentraties neemt de ratio toe. Dit wijst op concentratie-afhankelijke verschillen in sampling efficiency van nitraat tussen beide methoden.

Gegevens per locatie

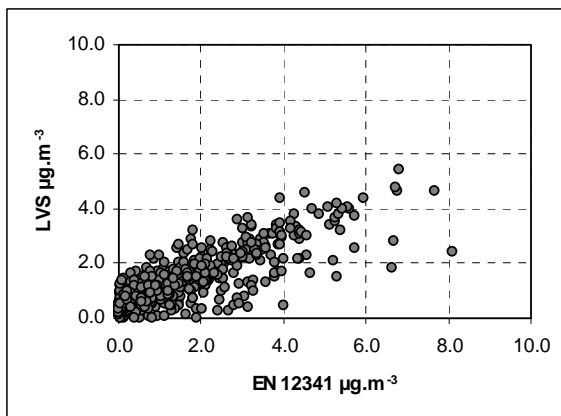
Tabel 4. Resultaten nitraat per locatie

Locatie	Helling b	Afsnede a	Aantal gegevensparen	Ratio gemiddelden
131	0,644 (0,064)	-0,39 (0,42)	95	1,74
235	0,39 (0,10)	0,06 (0,12)	81	2,22
444	0,698 (0,052)	-0,30 (0,26)	101	1,60
538	0,389 (0,054)	0,36 (0,34)	107	2,17
627	0,647 (0,064)	0,31 (0,38)	80	1,41
929	0,623 (0,042)	0,07 (0,24)	43	1,57
934	0,551 (0,054)	0,35 (0,32)	115	1,60

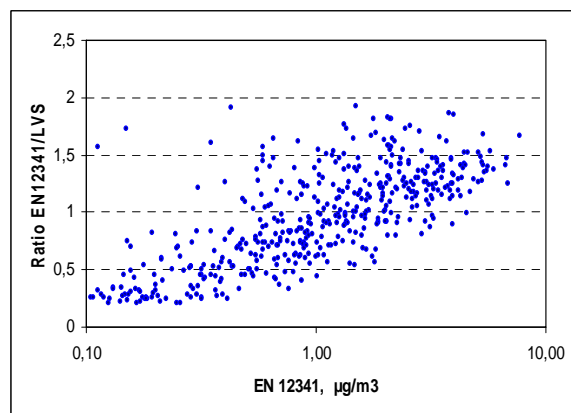
De gevonden relaties tussen de resultaten verkregen m.b.v. oude en nieuwe methoden blijken sterk locatie-afhankelijk.

Ammonium

Alle gegevens



REGRESSIE-ANALYSE		
Helling b	0,604	
Onzekerheid van b	0,028	significant
Afsnede a	0,39	
Onzekerheid van a	0,06	significant
Gegevensparen	646	
r ²	0,69	



Gemiddelde PM10	Gemiddelde LVS	Ratio
1,39	1,23	1,13

Voor ammonium blijkt de ratio nieuw/oud sterk concentratie-afhankelijk. Bij hogere concentraties neemt de ratio toe. Dit wijst op concentratie-afhankelijke verschillen in sampling efficiency van ammonium tussen beide methoden.

Gegevens per locatie

Tabel 2. Resultaten ammonium per locatie

<i>Locatie</i>	<i>Helling b</i>	<i>Asafsnode a</i>	<i>Aantal gegevensparen</i>	<i>Ratio gemiddelden</i>
131	0,631 (0,058)	0,38 (0,12)	94	1,15
235	0,50 (0,11)	0,36 (0,24)	86	1,35
444	0,671 (0,062)	0,36 (0,10)	106	1,00
538	0,413 (0,058)	0,43 (0,12)	108	1,41
627	0,669 (0,056)	0,52 (0,12)	80	0,97
929	0,732 (0,072)	0,20 (0,14)	49	1,15
934	0,693 (0,056)	0,42 (0,10)	123	0,98

De gevonden relaties tussen de resultaten verkregen m.b.v. oude en nieuwe methoden blijken sterk locatie-afhankelijk.

Discussie

Algemeen

De vergelijkingen tussen resultaten van “oude” en “nieuwe” methoden levert matige correlaties op. Voor alle ionen wordt de relatie tussen oude en nieuwe methoden gekarakteriseerd door een verband met een helling die significant kleiner dan 1 is. Behalve voor ammonium gaat dit ook samen met een verhouding tussen gemiddelde resultaten van nieuw en oud die beduidend groter dan 1 is. Een eerste conclusie is dat met de nieuwe methode (PM₁₀ monsterneming) significant hogere concentraties anionen worden bepaald dan met de LVS methode. Het verschil wordt gekenmerkt door een factor 1,7 tot 1,9.

Deze bevinding komt overeen met die van Visser et al. [2], Schaap et al. [3], Weijers et al.[4] en Van Putten et al. [5] bij vergelijking van resultaten verkregen m.b.v. de LVS methode en andere methoden. Hogere concentraties van de ionen in fijnstof betekent dat het de bekende fractie van fijnstof groter wordt en dus dat het onbegrepen van fijnstof verkleind. Omdat de samenstelling van fijnstof hierdoor beter bekend is kan ook effectiever beleid worden gedefinieerd om de niveaus van fijnstof te reduceren.

Een gedeeltelijke verklaring is, dat de door de LVS afgevangen deeltjesfractie een “cut-off” diameter heeft die beduidend lager is dan die van de PM₁₀ sampler. Hiermee kan in elk geval het resultaat voor chloride worden verklaard aangezien chloride vooral in de grove fractie van PM₁₀ wordt aangetroffen. Voor de andere anionen zou mogen worden verwacht dat het verschil tussen de beide methoden voor wat betreft de monsterneming kleiner is: nitraat en sulfaat worden vooral verwacht in de fijne fractie van PM₁₀.

Echter, onder typisch Nederlandse klimatologische omstandigheden (hoge luchtvochtigheid) kunnen de zouten van deze ionen relatief grote hoeveelheden water binden, waardoor aangroei van de deeltjes plaatsvindt. Dit kan de aanwezigheid van aanzienlijke concentraties van ammoniumnitraat en –sulfaat in de grove fractie van PM₁₀ verklaren. Dit effect hoeft echter niet noodzakelijkerwijs voor alle ionen tot eenzelfde verhoging van de vangst-efficiency te leiden.

Een andere complicerende factor is de vorm van de “cut-off” functie. De moderne PM₁₀ samplers zijn zo ontwikkeld dat deeltjes kleiner dan “cut-off” praktisch allemaal en deeltje groter dan de “cut-off” vrijwel niet worden doorgelaten. Bij het oude LVS instrument was dit verloop zeer waarschijnlijk veel vlakker zodat er ook bij hele kleiner deeltjes al verliezen optreden en anderzijds grotere deeltjes nog steeds een kans hebben om te worden meegewogen.

Voorts valt op dat de helling gevonden voor ammonium laag is (0,6), maar wordt gecompenseerd door een hoge waarde voor de asafsnode (+0,39 µg.m⁻³). De verhouding van de gemiddelde meetresultaten voor ammonium tussen PM₁₀ en LVS methode is relatief laag (1,13) in vergelijking met de verhouding gevonden door Weijers et al.[4] van 1,54.

Ook voor nitraat wordt een positieve asafsnode gevonden (+0,09 µg.m⁻³), terwijl deze voor chloride en sulfaat (significant, 95%) negatief is. De negatieve asafsneden kunnen deels worden verklaard uit het feit dat de resultaten van de oude methode zijn gecorrigeerd voor resultaten van veldblanco’s terwijl de resultaten van de nieuwe methode niet zijn gecorrigeerd. In dit geval zijn de veldblanco’s alleen gebruikt voor kwaliteitscontrole.

Een nadere beschouwing van het effect van terugcorrectie van de resultaten van de oude methode voor veldblanco's is weinig zinvol omdat de correctie inherent is aan de oude methode. Bovendien zou een dergelijke actie alleen de asafsneden van de gevonden verbanden beïnvloeden.

De positieve asafsneden kunnen worden verklaard uit verschillen in verliezen van ammonium en nitraat door gebruik van verschillende filtertypes voor de beide methoden. Deze filtertypes hebben verschillende retentie-karakteristieken voor de bemonsterde ionen.

Volgens Wittmaack & Keck [6] treden geen verliezen op aan ammonium, chloride en nitraat door verdamping wanneer cellulose filters worden gebruikt, terwijl dit bij gebruik van kwartsvezel filters wel het geval is [7]. Voor sulfaat zijn de beide filtertypes gelijkwaardig. Dit verschijnsel wordt bevestigd voor ammonium en nitraat door beschouwing van de ratios PM_{10}/LVS als functie van de concentratie van de beide ionen. Bij lage concentraties blijken de ratios hoger te zijn, wat wijst op lagere retentie van deze ionen op kwartsvezel filters. Voor chloride wordt dit verschijnsel niet waargenomen.

Noot. De in [6] gebruikte kwartsvezel filters zijn bindervrij, dit i.t.t. de Whatman QMA filters. Dit kan een verklaring zijn voor de bevindingen voor chloride.

Een tweede conclusie is daarom dat de verbanden tussen de resultaten van de oude en nieuwe methoden voor elk ion afzonderlijk dienen te worden beschouwd.

Chloride

Voor chloride is de ratio tussen concentraties gemeten m.b.v. LVS methode en PM_{10} methode nagenoeg concentratie-onafhankelijk. De grootte van de ratio wordt echter sterk beïnvloed door de aanwezigheid van een aanzienlijk aantal negatieve meetresultaten voor de LVS methode. Deze zijn het gevolg van het standaard toepassen van een blanco-correctie.

Wanneer de negatieve meetresultaten buiten beschouwing worden gelaten worden bij evaluatie de volgende resultaten gevonden.

<i>REGRESSIE-ANALYSE</i>		
Helling b	0,685	
Onzekerheid van b	0,018	significant
Afsnede a	-0,14	
Onzekerheid van a	0,03	significant
Aantal gegevensparen	533	
r^2	0,69	

<i>Gemiddelde</i>	<i>Gemiddelde</i>	<i>Ratio</i>
<i>PM10</i>	<i>LVS</i>	
1,40	0,81	1,71

De ratio van de gemiddelde meetwaarden is nagenoeg gelijk aan die voor sulfaat (1,72).

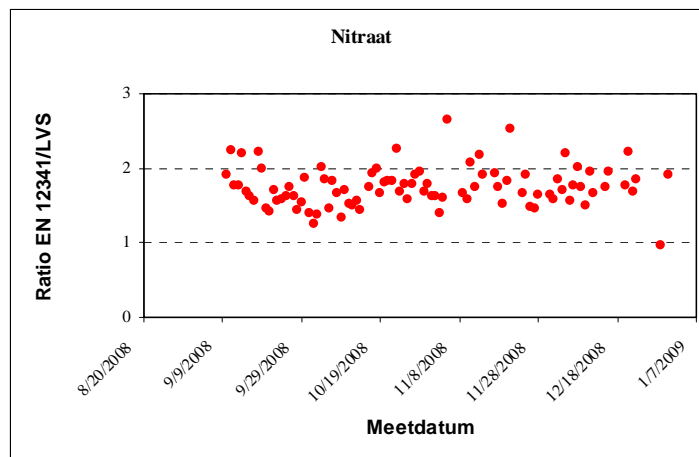
Verder is de mediaan berekend van de ratios van individuele paren van meetresultaten verkregen met beide methoden. Deze bedraagt 1,73.

Sulfaat

Voor sulfaat is de ratio tussen concentraties gemeten m.b.v. LVS methode en PM₁₀ methode nagenoeg concentratie-onafhankelijk. De relatie tussen de resultaten van beide methode is goed vergelijkbaar met die voor chloride wanneer bij chloride negatieve meetresultaten buiten beschouwing worden gelaten (ratio PM₁₀/LVS = 1,72)

Nitraat

Voor nitraat zijn de ratios tussen concentraties gemeten m.b.v. LVS methode en PM₁₀ methode enigszins concentratie-afhankelijk. De gemiddelde ratio tussen resultaten van PM₁₀ en LVS bedraagt echter 1,74, hetgeen vergelijkbaar is met de gevonden verhoudingen voor sulfaat en chloride. Om eventuele invloeden van buitenluchttemperatuur te onderzoeken, zijn de ratios voor locatie 131 uitgezet tegen de data waarop de metingen hebben plaatsgevonden. Van locatie 131 mag op basis van historische gegevens worden verwacht dat concentraties en variaties hierin van nitraat het hoogst zullen zijn van alle onderzochte locaties. Op basis van de beschikbare gegevens kan echter geen significante invloed van temperatuur worden aangetoond.

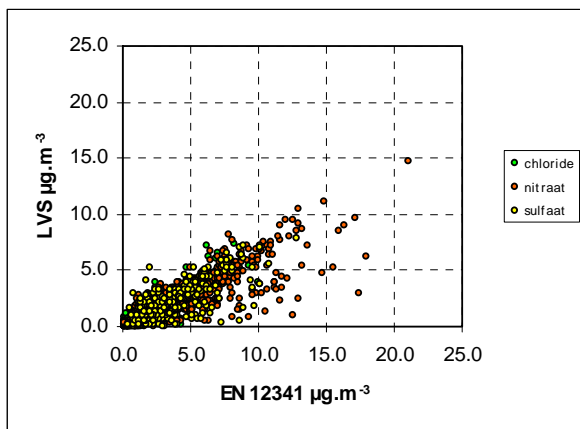


Het trachten te beschrijven van de concentratie-afhankelijkheid van de ratio voor nitraat is derhalve weinig zinvol, mede door de grote spreiding in de gevonden resultaten.

In verband met het kunnen beoordelen van de vergelijkbaarheid van de ratios PM₁₀/LVS voor de anionen is besloten alle gegevens samen te voegen en aan regressie-analyse te onderwerpen. Het resultaat is onderstaand weergegeven.

De ratio tussen de gemiddelde meetwaarden voor alle anionen samen bedraagt 1,73. Aangezien de asafsnode van bovenstaand verband niet significant afwijkt van (0,0) is de analyse herhaald, nu met forcering van het verband door (0,0). De resulterende relatie is

$$LVS = 1,72 \cdot PM_{10}$$



REGRESSION OUTPUT		
Helling b	0,584	
Onzekerheid van b	0,008	significant
Afsnede a	-0,02	
Onzekerheid van a	0,03	
Aantal gegevensparen	1795	
r ²	0,74	

Voor de anionen kan daarmee worden gesteld dat de resultaten van de PM₁₀ methode gemiddeld ca. 70% hoger zijn dan die van de LVS methode.

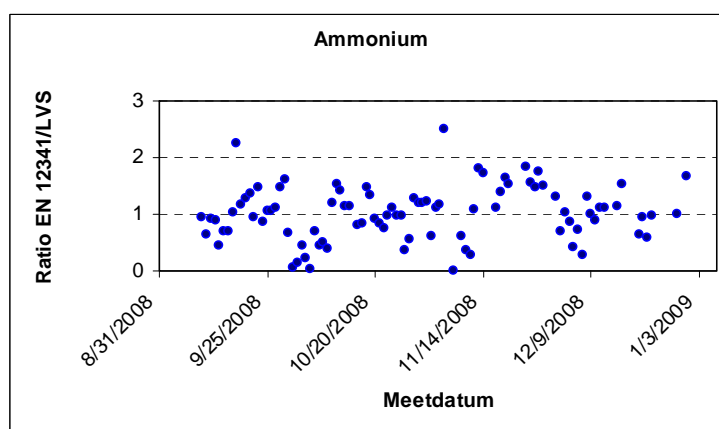
Ammonium

Voor ammonium zijn de ratios tussen concentraties gemeten m.b.v. LVS methode en PM₁₀ methode concentratie-afhankelijk. Dit is toe te schrijven aan twee verschijnselen op die elkaar deels compenseren:

- een hogere vangst-efficiency door bemonstering van PM₁₀ t.o.v. de LVS fractie van PM
- verliezen van ammonium die concentratie-gerelateerd zijn.

Om eventuele invloeden van buitenluchttemperatuur te onderzoeken, zijn de ratios van de resultaten voor locatie 131 uitgezet tegen de data waarop de metingen hebben plaatsgevonden. Van locatie 131 mag op basis van historische gegevens worden verwacht dat concentraties en variaties hierin van ammonium het hoogst zullen zijn van alle onderzochte locaties.

Op basis van de beschikbare gegevens kan echter geen invloed van temperatuur worden aangetoond.



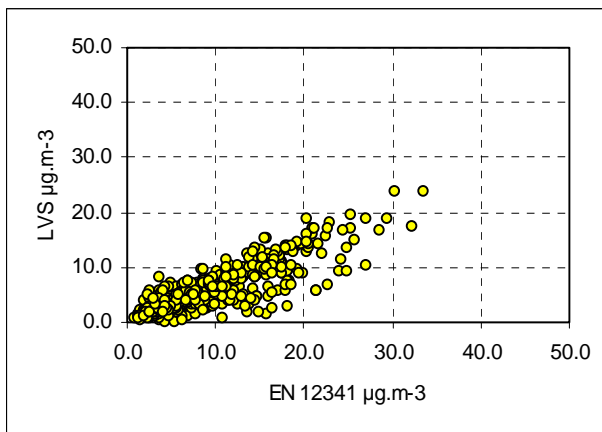
Getracht is de afhankelijkheid van de verschillen tussen PM_{10} en LVS meetwaarden te beschrijven m.b.v. modellen waarbij de ratio wordt toegeschreven aan de beide bovengenoemde factoren. Hierbij is voor de vangstefficiency de factor 1,73 gekozen, zijnde de factor gevonden voor de gecombineerde ratio van de meetwaarden van de anionen.

Diverse modellen waarbij de verschillen zijn gemodelleerd als functie van de concentratie van ammonium zijn doorgerekend m.b.v. de Excel solver functie door minimalisatie van de residuele kwadratensom (RSS) van de orthogonale regressie met als randvoorwaarden dat de helling van het verband 1 is en de asafsnee 0.

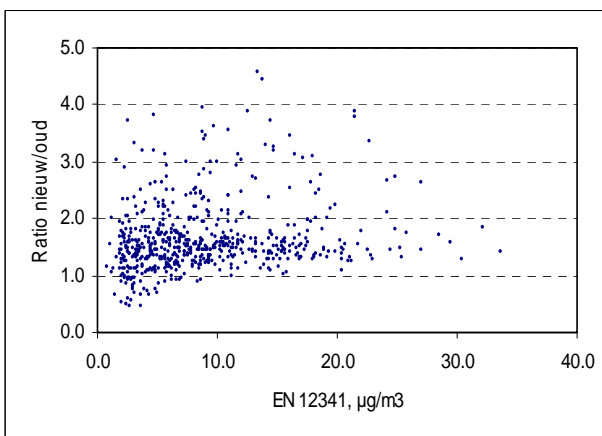
Uit deze analyse blijkt dat geen model kan worden gevonden dat de concentratie-afhankelijkheid zodanig beschijft dat de RSS van het verband hiermee significant wordt beïnvloed.

SIA

Om een vergelijking met resultaten van andere onderzoeken mogelijk te maken is ook voor SIA als geheel (ammonium + sulfaat + nitraat) gekeken naar de relatie tussen resultaten van nieuw en oud. Hiertoe zijn voor alle dagen waarop valide gegevens voor ammonium, nitraat en sulfaat beschikbaar waren deze gesommeerd (in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). De resultaten zijn onderstaand weergegeven.



<i>REGRESSIE-ANALYSE</i>		
Helling b	0,626	
Onzekerheid van b	0,014	significant
Afsnede a	0,06	
Onzekerheid van a	0,15	
Gegevensparen	610	
r^2	0,74	



<i>Gemiddelde PM10</i>	<i>Gemiddelde LVS</i>	<i>Ratio</i>
9,00	5,69	1,58

Hieruit blijkt dat de verhouding tussen alle nieuwe en oude resultaten voor SIA kan worden beschreven m.b.v. een factor = 1,58, alhoewel de correlatie tussen nieuwe en oude resultaten matig is. De verhouding is niet afhankelijk van de concentratie van het SIA.

Conclusies en aanbevelingen

Bij de overgang van het meten van concentraties van ionen in buitenlucht m.b.v. de oude “LVS-methode” naar de nieuwe methode, gebaseerd op monsterneming van PM₁₀, is een aantal veranderingen opgetreden die van invloed zijn op de (relatie tussen) de meetresultaten.

- Met de PM₁₀ methode wordt een gedefinieerde fractie fijnstof bemonsterd die anders is dan de (ongedefinieerde) fractie fijnstof die m.b.v. de LVS-methode is bemonsterd.
- Bij de PM₁₀ methode wordt geen gebruik gemaakt van een kooldenuder om reactieve gassen te verwijderen voordat deze het filter bereiken.
- Bij de PM₁₀ methode wordt gebruik gemaakt van kwartsvezel filters, bij de LVS-methode van cellulose filters. Deze hebben een andere retentie voor semi-vluchtige verbindingen en hun ontledingsproducten, m.n. voor ammoniumnitraat.
- Bij de PM₁₀ methode worden resultaten niet *de facto* gecorrigeerd voor niveau's van veldblanco's, bij de LVS-methode werd dit wel gedaan. Omdat de resultaten van de LVS-methode als zodanig (gecorrigeerd) zijn gebruikt is niet verder naar de invloed van deze correctie gekeken, ofschoon het gemiddelde veldblanco-niveau voor ammonium voor 2007 voor stations 131 en 444 ca. 1,3 µg.m⁻³ bedroeg.

Ter vergelijking: de gemiddelde blanco-waarden voor de PM₁₀ methode bedragen:

- Ammonium: 0,018 µg/m³
- Chloride: 0,019 µg/m³
- Nitraat: 0,036 µg/m³
- Sulfaat: 0,044 µg/m³.

Uit de vergelijking blijkt in het algemeen dat de correlaties tussen resultaten van oude en nieuwe methode relatief matig zijn, ook voor sulfaat, waarvan mag worden verwacht dat alleen de verandering van de bemonsterde fractie fijnstof effect zal hebben op de meetresultaten.

De bevindingen van de evaluatie van de resultaten zijn, dat de fractie ionen die wordt bemonsterd gemiddeld met een factor 1,72 toeneemt. Bij ammonium wordt deze toename deels gecompenseerd door verliezen t.g.v. ontleding en verdamping. Om de effecten van de verandering van filtertype beter te kunnen evalueren zouden parallel metingen kunnen worden uitgevoerd met PM₁₀-samplers voorzien van de beide filters.

De veranderde gemeten concentraties chloride kunnen gevolgen hebben voor de reductie van niveau's van PM₁₀ vanwege de bijdrage van zeezout.

Wanneer wordt gekeken naar de verhouding tussen de som van de concentraties van het zogenaamd “Secondary Inorganic Aerosol” SIA (ammonium+nitraat+sulfaat) verkregen m.b.v. de PM₁₀ methode en de LVS methode, blijkt deze 1,58 te bedragen, d.w.z., dat de concentratie aan SIA gemeten m.b.v. de methode conform EN 12341 ca. 60% hoger is dan die gemeten m.b.v. de LVS methode. Hierbij kan worden opgemerkt dat de LVS methode al was geïmplementeerd voor publicatie van de norm EN 12341 en destijds als “state-of-the-art” werd beschouwd. Bij eerdere aanpassing van de methode voor het meten van concentraties van ionen in buitenlucht aan EN 12341 zouden de gevonden verschillen al eerder zijn waargenomen; echter, een dergelijke aanpassing heeft om redenen van continuïteit van meetgegevens (trend-analyse) nooit plaatsgevonden.

Literatuur

- [1] EN 12341: 1998. Air quality – Determination of the PM₁₀ fraction of suspended particulate matter – reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods. CEN, Brussels.
- [3] Visser, H., Buringh, E., van Breugel, P.B. Composition and origin of airborne particulate matter in The Netherlands. RIVM Report 650010029, 2001.
- [3] Schaap, M., G. Spindler, M. Schulz, K. Acker, W. Maenhaut, A. Berner, W. Wieprecht, N. Streit, K. Muller, E. Brüggemann, X. Chie, J.-P. Putaud, R. Hitzenberger, H. Puxbaum, U. Baltensperger, H. ten Brink. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the “INTERCOMP” campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmos. Environ.* 38 (2004) 6487-6496.
- [4] Weijers, E., E. Sahan, H.M. ten Brink, M. Schaap, J. Matthijsen, R.P. Otjes, F. van Arkel. Presence and characteristics of secondary inorganic aerosols in the Netherlands; measurements and modelling. Rapport in voorbereiding.
- [5] Putten, E.M van, Mennen, M.G. Laboratorium onderzoek naar vijf methoden voor het meten van ammonium aerosol (1998) RIVM rapport 722601004.
- [6] Keck, L., Wittmaack, K. Effect of filter type and temperature on volatilisation losses from ammonium salts in aerosol matter. *Atmos. Environ.* 39 (2005) 4093-4100.
- [7] Wittmaack, K., Keck, L. Thermodesorption of aerosol matter on multiple filters of different materials for a more detailed evaluation of sampling artefacts. *Atmos. Environ.* 38 (2004) 5205-5215.

