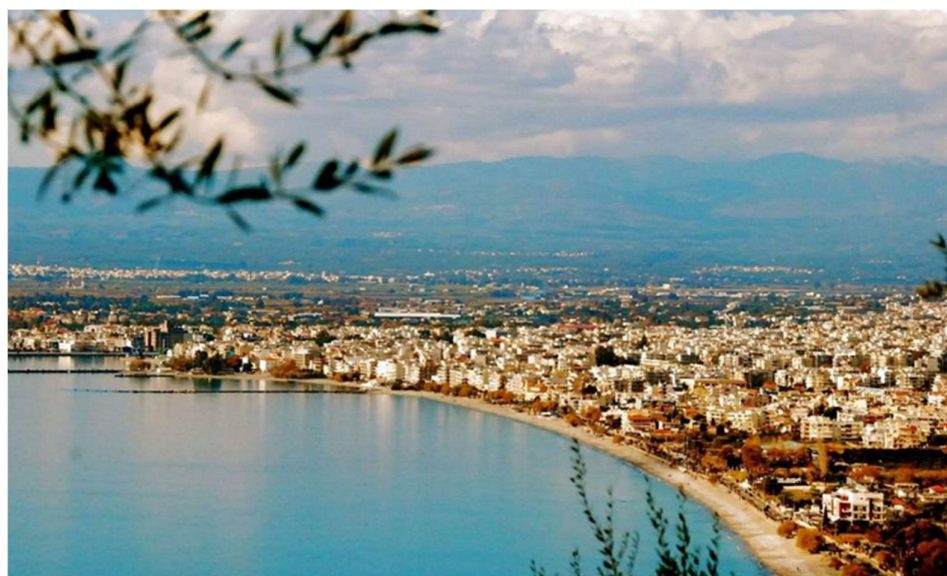


Έξυπνο, εξειδικευμένο περιβαλλοντικό παρατηρητήριο στην Μεσσηνία

Παραδοτέο 2.2 Ανάπτυξη πρωτοκόλλου διασφάλισης ποιότητας μετρήσεων των αισθητήρων (QA/QC)



Αθήνα, Μάιος 2022

Περιεχόμενα:

- I. Σκοπός
- II. Εισαγωγή
- III. Μεθοδολογία εκτίμησης ποιότητας μετρήσεων
- IV. Αποτελέσματα ελέγχου ποιότητας μετρήσεων

1. Σκοπός

Οι νέες τεχνολογίες αισθητήρες χαμηλού ή μεσαίου κόστους που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση των ρύπων προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα στην μελέτη της ποιότητας του αέρα. Παρόλα αυτά, ένα μειονέκτημά τους είναι ότι υστερούν ως προς τις πρότυπες μεθόδους στην ακρίβεια και στην πιστότητα. Για τη χρήση τους σε ένα σύστημα παρακολούθησης της ποιότητας του αέρα είναι η απαραίτητος ο έλεγχος της απόδοσής τους. Για την διασφάλιση της αξιοπιστίας όλων των αισθητήρων και των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική μελέτη του παρόντος έργου, ήταν αναγκαίο να πραγματοποιηθεί έλεγχος της ποιότητας των μετρήσεών τους (Quality Assurance/Quality Control), συγκρίνοντας τα αποτελέσματά τους με αυτά που προέρχονται από πρότυπα όργανα αναφοράς. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την ορθή χρήση των αισθητήρων χαμηλού/μέσου κόστους στην παρούσα μελέτη, αλλά και στην περαιτέρω χρήση τους σε μελλοντικές μελέτες έκθεσης. Στην παρούσα έκθεση περιγράφεται η ανάπτυξη ενός πρωτόκολλου διασφάλισης ποιότητας των μετρήσεων αισθητήρων που χρησιμοποιούνται σε αντίστοιχης χωρικής κλίμακας μελέτες έκθεσης σε αέριους ρύπους. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις δοκιμές που διεξήχθησαν στο εργαστήριο για τον έλεγχο της λειτουργίας και απόδοσης των αισθητήρων FLOW και AIRTHINX που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις των ρύπων PM₁₀, PM_{2.5}, VOC, NO₂ και CO₂

2. Εισαγωγή

Για να αξιολογηθεί η απόδοση ενός οργάνου μέτρησης και να ληφθεί υπόψη η πιθανή μετατόπιση της ευαισθησίας ή της ανταπόκρισης ή για να επικυρωθούν τα δεδομένα κατά τη συλλογή τους είναι αναγκαία η εφαρμογή προτύπων. Ωστόσο τα διαθέσιμα εργαλεία και οι μέθοδοι διασφάλισης ποιότητας και ποιοτικού ελέγχου (QA/QC) που απαιτούνται για τη διόρθωση/βελτίωση των μετρήσεων σε αισθητήρες χαμηλού/μεσαίου κόστους για την ανίχνευση αιωρούμενων σωματιδίων ή αερίων, είναι περιορισμένα. Η βαθμονόμηση των αισθητήρων, όπως και στα όργανα αναφοράς, βασίζεται σε δοκιμές ως προς ελεγχόμενες πηγές σωματιδίων ή αερίων, που για τους συγκεκριμένους αισθητήρες έχουν περιστασιακό χαρακτήρα. Έτσι, οι αισθητήρες χαμηλού/μεσαίου κόστους και οι συσκευές αναφοράς μπορούν σε γενικές γραμμές να χαρακτηρίζονται από κοινά πλαίσια και πρότυπα διασφάλισης της ποιότητας. Παρόλα αυτά, η σταθερότητα των αποτελεσμάτων θα πρέπει να επανεξετάζεται αναλόγως του είδους του οργάνου, της συχνότητας χρήσης του κ.α.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων σε διάφορα κλάσματα μεγέθους (PM_{2.5}, PM₁₀) είναι πιο πολύπλοκες από τις μετρήσεις αερίων και οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτώνται μεταβάλλονται για διαφορετικές μεθοδολογίες μέτρησης και τύπους σωματιδίων (χημική σύνθεση, πυκνότητα, σχετική υγρασία, δείκτης διάθλασης, κατανομή σχήματος και μεγέθους). Η σημαντικότερη μεταβλητή παρεμβολής που παρατηρείται σε αισθητήρες αιωρούμενων σωματιδίων χαμηλού ή μεσαίου κόστους σχετίζεται με την υγρασία καθώς υπό συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας, οι αισθητήρες μπορεί να εμφανίσουν εναλλασσόμενη και απρόβλεπτη απόδοση, πχ να παρατηρηθεί υποβάθμιση της απόδοσής τους σε υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας. Κάποια μίγματα αερολυμάτων είναι πιο ευαίσθητα στις επιδράσεις σχετικής υγρασίας από άλλα, εξ' αιτίας της χημικής τους σύνθεσης.

Από το σύνολο των διαφορών που εντοπίζονται μεταξύ των συστημάτων χαμηλού/μεσαίου κόστους ανίχνευσης αιωρούμενων σωματιδίων/αερίων και των αντίστοιχων οργάνων αναφοράς που χαρακτηρίζονται από υψηλή ακρίβεια, αξίζει να επισημανθούν οι ακόλουθες δύο: 1) Τα όργανα αναφοράς διατηρούν σταθερή σχετική υγρασία στην είσοδο δειγματοληψίας του συστήματος. Από την άλλη οι αισθητήρες χαμηλού/μεσαίου κόστους λειτουργούν σε σχετική υγρασία περιβάλλοντος. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικά αποτελέσματα ανάλογα με την υγρασιακότητα των σωματιδίων. 2) Τα όργανα αναφοράς αποτελούνται από οπτικά στοιχεία ακριβείας (για εστίαση φωτός λέιζερ και συλλογή σκεδαζόμενου φωτός), καλύτερο έλεγχο ροής σωματιδίων και εξαιρετικά ευαίσθητους οπτικούς ανιχνευτές, ο συνδυασμός των οποίων επιτρέπει πολύ μικρότερο θόρυβο υποβάθρου και βελτιωμένη ανίχνευση μικρότερων σωματιδίων. Συνοψίζοντας, από τη σχετική βιβλιογραφία προκύπτει ότι οι προσεγγίσεις χαμηλού κόστους *μπορούν να είναι χρήσιμες για ποιοτική εκτίμηση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων σε καταστάσεις μέτριων επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης*. Παράλληλα, η ανάπτυξη δικτύου αισθητήρων σε κλίμακα κοινότητας ή γειτονιάς μπορεί να παρέχει επαρκείς πληροφορίες για την κατανόηση των χωρικών ή/και χρονικών προτύπων και της κατανομής των πηγών. Αυτό μπορεί να είναι χρήσιμο για τη βελτίωση των προσεγγίσεων μοντελοποίησης, την εκτίμηση της ανθρώπινης έκθεσης ή την παραγωγή συνόλων δεδομένων για ανάλυση μακροπρόθεσμων τάσεων.

3. Μεθοδολογία εκτίμησης ποιότητας μετρήσεων

Για την αξιολόγηση των αισθητήρων, θα πρέπει να εξετάζονται:

- ✓ Η γραμμικότητα της απόκρισης του σήματος των αισθητήρων ως προς το όργανο αναφοράς, υπολογίζοντας τις γραμμικές συσχετίσεις (R^2 , παλινδρόμηση ελαχίστων τετραγώνων), αλλά και μεταξύ των ίδιου τύπου και κατασκευαστή αισθητήρων.
- ✓ Η ακρίβεια των μετρήσεων, η οποία προσδιορίζεται από την ακρίβεια (εγγύτητα μετρούμενων τιμών με πραγματικές) και την επαναληψιμότητα (εξάπλωση μετρούμενων τιμών) των μετρήσεων.
- ✓ Ο έλεγχος τυχόν ακραίων τιμών και ο τρόπος διαχείρισής τους π.χ. με την εφαρμογή μεθόδων εντοπισμού αυτών των τιμών όπως υπολογίζοντας το όριο ανίχνευσης το οποίο ορίζεται με τιμή ίση με τουλάχιστον τρεις φορές την τυπική απόκλιση των μετρήσεων του μηδενικού δείγματος, ή και πιο σύνθετων μεθόδων (πχ μέθοδος grubbs).
- ✓ Οι συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος ώστε να διασφαλίζεται όσο τον δυνατόν περισσότερο η αποφυγή ακραίων διαταραχών στις μετρήσεις η/και να υπάρχει λεπτομερή καταγραφή πηγών.

Περιγραφή διαδικασίας

Για τον έλεγχο της ποιότητας των μετρήσεων από τους αισθητήρες FLOW II και AIRTHINX που χρησιμοποιήθηκαν στην καμπάνια μετρήσεων του ISEO (Παραδοτέο 2.1: Καταγραφή καινοτόμων τεχνολογιών αποτύπωσης περιβαλλοντικών παραμέτρων, επιλογή, σχεδιασμός και υλοποίηση δικτύου μετρήσεων) ακολουθήθηκαν τα παρακάτω στάδια, τα οποία αποτελούν και ένα προτεινόμενο πρωτόκολλο διασφάλισης της ποιότητας των μετρήσεων από τα όργανα αυτά.

3.1 Παράλληλες μετρήσεις αισθητήρων και οργάνων αναφοράς

Οι μετρήσεις από τους αισθητήρες AIRTHINX και FLOW II συγκρίθηκαν με δεδομένα μετρήσεων από πρότυπο, διακριβωμένο εξοπλισμό μέτρησης, δειγματοληψίας ή ανάλυσης που ανήκει στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικής Χημείας και Καινοτόμων Τεχνολογιών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και συγκεκριμένα:

- Αυτόματος δειγματολήπτης καταγραφής κατανομής συγκέντρωσης σωματιδίων (counts/volume ή mass/ volume) σε 14 διαφορετικά κανάλια μεγέθους (GRIMM 1.108)
- Χαμηλής ροής δειγματολήπτες VOCs (30-250 ml/min)

- Αέριος χρωματογράφος (GC) με ανιχνευτή FID (Hewlett-Packard Series 5900) συνδυασμένο με σύστημα θερμικής εκρόφησης (CHROMPACK) για την ανάλυση των VOCs σε σωλήνες δειγματοληψίας tenax.
- Αέριος χρωματογράφος (GC) με ανιχνευτές FID, PID (THERMO) για ανίχνευση CO₂.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στον χώρο του εργαστηρίου για χρονικό διάστημα τέτοιο ώστε να ληφθεί ένας ικανοποιητικός αριθμός τιμών για την ανάλυση που ακολούθησε.

3.2 Έλεγχος αποτελεσμάτων - Διόρθωση τιμών

Τα αποτελέσματα από τις ταυτόχρονες μετρήσεις στο εργαστήριο μεταξύ των αισθητήρων και του διακριβωμένου εξοπλισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διόρθωση των δεδομένων του συγκεκριμένου τύπου αισθητήρα ώστε να προσεγγίζουν περισσότερο τα δεδομένα από το όργανο αναφοράς. Η διαδικασία της διόρθωσης βοηθά στον εντοπισμό και υπολογισμό γνωστών και άγνωστων παρεμβολών (bias), μέσω της εφαρμογής μιας βέλτιστης μεθοδολογίας που θα εφαρμοστεί στα δεδομένα.

Η μεθοδολογία για την αξιολόγηση των αισθητήρων που εφαρμόστηκε είναι μέσω της συνεγκατάστασης σε μια σταθερή τοποθεσία περιβάλλοντος ταυτόχρονα με τον διακριβωμένο εξοπλισμό για μια εκτενή περίοδο μετρήσεων (πχ μέρες) έτσι ώστε να παρέχονται πληροφορίες σχετικά με την απόδοση ενός αισθητήρα σε πραγματικές, εξωτερικές συνθήκες.

Το πρώτο βήμα για τη διόρθωση δεδομένων αισθητήρα είναι η σύγκριση των δεδομένων που λαμβάνονται από τους αισθητήρες και του διακριβωμένου εξοπλισμού, φροντίζοντας να ευθυγραμμιστούν οι χρόνοι δειγματοληψίας και οι μέσες περίοδοι για τις δύο πηγές δεδομένων.

Για την διασφάλιση (QA) και την διόρθωση (data correction) των δεδομένων αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε η παρακάτω μεθοδολογία στηριζόμενη στις οδηγίες του ΕΠΑ

1. **Έλεγχος ποιότητας και διασφάλιση των δεδομένων** χρησιμοποιώντας γραφικές παραστάσεις χρονοσειρών, χωρικές γραφικές παραστάσεις και στατιστικές περιλήψεις για τον εντοπισμό αμφισβητούμενων δεδομένων. Η βασική στατιστική επεξεργασία των δεδομένων μετά από την συλλογή τους είναι απαραίτητη για την διασφάλιση της σωστής συλλογής τους και της περαιτέρω επεξεργασίας και ανάλυσής τους όπως πχ. οπτικοποίηση, μοντελοποίηση. Τα βασικά περιγραφικά στατιστικά μεγέθη που υπολογίζονται περιλαμβάνουν την μέση τιμή (mean value), τυπική απόκλιση (standard deviation), ελάχιστη και μέγιστη τιμή (minimum/maximum value), ο συντελεστής μεταβλητότητας (coefficient of variation) κ.α. τα οποία και δίνουν μία εικόνα για την κεντρική τάση των τιμών μίας μεταβλητής (πχ. μέτρηση συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων), την διασπορά αυτών, καθώς και την μορφή της διασποράς τους. Η οπτικοποίηση των δεδομένων μέσω μιας σειράς διαγραμμάτων, μπορεί να δώσει επίσης σημαντικές πληροφορίες για τα δεδομένα. Συγκεκριμένα, οι χρονοσειρές που αποτελούνται από ένα σύνολο παρατηρήσεων εκφράζουν την δυναμική εξέλιξη των τιμών μίας μεταβλητής (π.χ. συγκέντρωση ρύπου) κατά την διάρκεια ίσων χρονικών περιόδων (π.χ. λεπτό, ώρα, ημέρα). Έτσι, μέσω των χρονοσειρών γίνεται εμφανής η διαχρονική συμπεριφορά μίας μεταβλητής επιτρέποντας τον εντοπισμό της τάσης, πιθανόν ακραίων τιμών, την πρόβλεψη μελλοντικών τιμών της και την σύγκρισή της με την αντίστοιχη μίας άλλης μεταβλητής. Ένας άλλος τρόπος οπτικοποίησης των δεδομένων είναι το διάγραμμα διασποράς (scatter plot) με το οποίο εξετάζεται η εξάρτηση των τιμών μίας μεταβλητής σε σχέση με τις αντίστοιχες κάποιος άλλης μεταβλητής και ο βαθμός συσχέτισής τους.
2. Εντοπισμός αρνητικών τιμών ή στιγμιαίων μηδενικών που μπορεί να συμβεί επειδή οι αισθητήρες αέρα έχουν αβεβαιότητα σε σχεδόν μηδενικές συγκεντρώσεις. Στη συνέχεια θα πρέπει να εξαιρεθούν από την επακόλουθη επεξεργασία και ανάλυση δεδομένων.

3. Εντοπισμός ακραίων υψηλών τιμών που οφείλονται πιθανών σε σφάλμα καταγραφής των αισθητήρων (πχ σταθερές τιμές στο άνω όριο ανίχνευσης του αισθητήρα). Στη συνέχεια θα πρέπει να εξαιρεθούν από την επακόλουθη επεξεργασία και ανάλυση δεδομένων.
4. Εύρεση ελλείπων χρονοσειρών κατά την διάρκεια των μετρήσεων που μπορεί να προκύψουν όταν οι αισθητήρες αέρα δεν συλλέγουν δεδομένα λόγω διακοπών ρεύματος, δυσλειτουργιών αισθητήρων, απώλειας επικοινωνιών κ.λπ. Προσπάθεια κατανόησης του προβλήματος που προκάλεσε τα δεδομένα που λείπουν. Σύμφωνα με τις οδηγίες του EPA, συνιστάται να μην αντικαθίστανται ή να συμπληρώνονται δεδομένα που λείπουν με εκτιμώμενες τιμές.
5. Αξιολόγηση πληρότητας των δεδομένων για να διασφαλιστεί ότι υπάρχουν αρκετά δεδομένα που να αντιπροσωπεύουν τις συνθήκες ποιότητας του αέρα κατά τη διάρκεια της περιόδου παρακολούθησης.
6. Εξέταση καλής συσχέτισης των δεδομένων μεταξύ των αισθητήρων. Για τον έλεγχο αυτό θα εφαρμοστούν στατιστικά τεστ πχ Spearman (μη-παραμετρικό μέτρο της στατιστικής εξάρτησης μεταξύ δύο μεταβλητών) και Pearson (το πηλίκο της διαίρεσης της συνδιακύμανσης των δύο μεταβλητών με το γινόμενο των τυπικών αποκλίσεων).
7. Διόρθωση τιμών.
 - i. Η συνάθροιση δεδομένων βοηθά στην ανάλυση και την αξιολόγηση των δεδομένων με υπολογισμό μέσου όρου (πχ ωριαίου η 15 λεπτών) για το φιλτράρισμα δεδομένων. Αυτή η διαδικασία επιτρέπει να γίνουν πιο εμφανείς οι τάσεις στα δεδομένα και να ομαλοποιηθούν από γρήγορες αλλαγές.
 - ii. Υπολογισμός συντελεστή διόρθωσης των δεδομένων χρησιμοποιώντας scatter plot. Πιο συγκεκριμένα, για την σύγκριση των μετρήσεων των αισθητήρων με τις τιμές από τα πρότυπα όργανα αναφοράς και την εξέταση του βαθμού συσχέτισης χρησιμοποιείται ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2) και στη συνέχεια μέσω της γραμμής τάσης υπολογίζεται ο συντελεστής διόρθωσης.

3.3.1 Συσκευές FLOW

Εφαρμόζοντας την παραπάνω μεθοδολογία για τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από τους αισθητήρες χαμηλού κόστους (Flow), εφαρμόστηκαν διορθωτικοί συντελεστές σύμφωνα με την σύγκριση από την συλλογή δεδομένων με τα αντίστοιχα πρότυπα όργανα για τους αέριους ρύπους. Οι αέριοι ρύποι όπου εξετάστηκαν ήταν:

- PM_{10} & $PM_{2.5}$ (Αιωρούμενα σωματίδια),
- NO_2 και
- VOC (Πτητικές Οργανικές Ενώσεις).

Αρχικά αφαιρέθηκαν από τα δεδομένα αμφισβητούμενες τιμές. Πιο συγκεκριμένα για τα PM και το NO_2 έγινε αφαίρεση στιγμιαίων μηδενικών τιμών, ενώ για τα VOCs αφαιρέθηκαν ακραίες τιμές άνω των 64000 ppb. Στις χρονοσειρές των δεδομένων που συλλέχθηκαν από τις συσκευές Flow για όλους τους αέριους ρύπους εφαρμόστηκε μέσος ορός ανά 15 λεπτά, λόγω των αυξομειώσεων των συγκεντρώσεων των ρύπων, ως αποτέλεσμα την εξομάλυνση των μετρήσεων. Στην συνέχεια, μέσω της εφαρμογής της γραμμής τάσης των δεδομένων υπολογίστηκαν οι διορθωτικοί συντελεστές για κάθε αντίστοιχο αέριο ρύπο, όπου και εφαρμόστηκαν στα δεδομένα που συγκεντρώθηκαν από τους εθελοντές τις καμπάνιας.

Στην περίπτωση των VOCs η σύγκριση έγινε με παράλληλη δειγματοληψία 30 λεπτών με χρήση TENAX tubes όπου η ανάλυση τους έγινε με χρήση συστήματος αέριας χρωματογραφίας/θερμικής εκρόφησης (GC/FID/TDS)

Στην περίπτωση των Αιωρούμενων σωματιδίων (PM_{10}) υπολογίστηκαν και εφαρμόστηκαν δυο συντελεστές διόρθωσης στα δεδομένα που συλλέχθηκαν. Παρατηρήθηκε ότι υπήρχε διαφορετική συμπεριφορά των

αισθητήρων (Flow) όταν οι συγκεντρώσεις των PM_{10} ήταν υψηλές, σε σύγκριση με μετρήσεις όταν οι συγκεντρώσεις των PM_{10} ήταν χαμηλές.

Γι' αυτόν τον λόγο υπολογίστηκαν και εφαρμόστηκαν δύο διορθωτικοί συντελεστές,

- στα δεδομένα με υψηλό λόγο συγκεντρώσεων $PM_{10}/PM_{2.5} > 5.5$, ($\gamma=a_1x$)
- ενώ στα δεδομένα με χαμηλό λόγο συγκεντρώσεων $PM_{10}/PM_{2.5} < 5.5$, ($\gamma=a_2x$)

3.3.2 Συσκευές AIRTHINX

Αντίστοιχα για τον έλεγχο των συγκεντρώσεων των ρύπων που μετρήθηκαν από τους αισθητήρες AIRTHINX, εφαρμόστηκαν ομοίως, τα παραπάνω βήματα. Πιο συγκεκριμένα για τους ρύπους PM_{10} , $PM_{2.5}$ και VOC, τα αποτελέσματα σύγκρισης με τις τιμές των οργάνων/ μεθόδων αναφοράς, υπολογίστηκαν σε ικανοποιητικά επίπεδα δεν χρειάστηκε να υπολογιστούν και εφαρμοστούν συντελεστές διόρθωσης των τιμών.

Για τις μετρήσεις του CO_2 έγινε σύγκριση με δείγματα που ελήφθησαν σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές με την μέθοδο συλλογής σε stainless steel flasks και ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο (GC-FID/PID). Τα αποτελέσματα σύγκρισης με τις τιμές των οργάνων/ μεθόδων αναφοράς, υπολογίστηκαν σε ικανοποιητικά επίπεδα δεν χρειάστηκε να υπολογιστούν και εφαρμοστούν συντελεστές διόρθωσης των τιμών.

3.3 Αποτελέσματα ελέγχου ποιότητας μετρήσεων

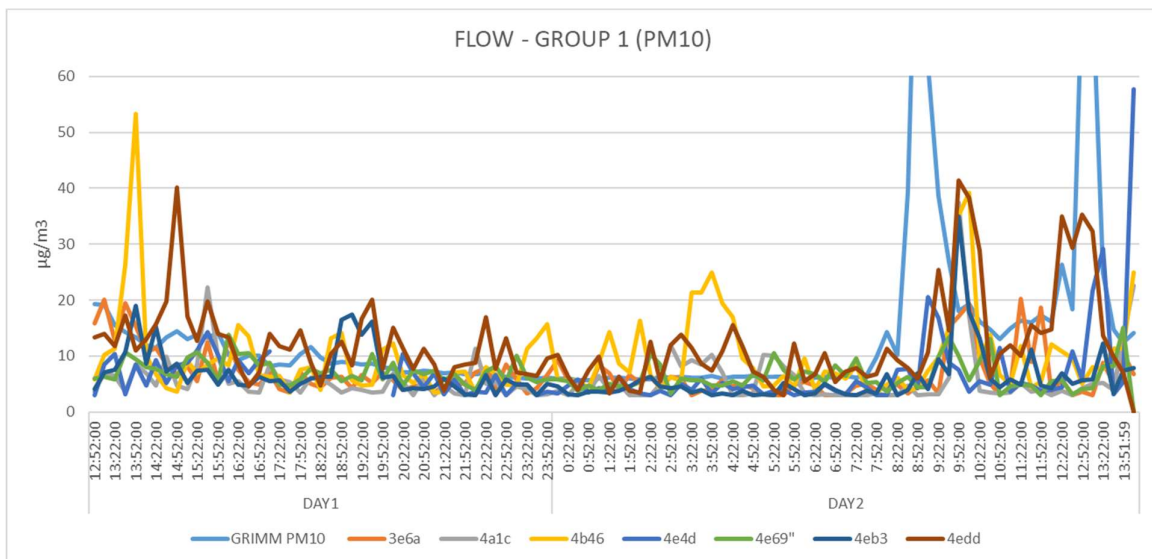
Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον έλεγχο των τιμών των αισθητήρων FLOW και AIRTHINX σε σύγκριση με τις τιμές από τα πρότυπα όργανα του εργαστηρίου) που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις του ISEO.

3.3.1 Συσκευές FLOW

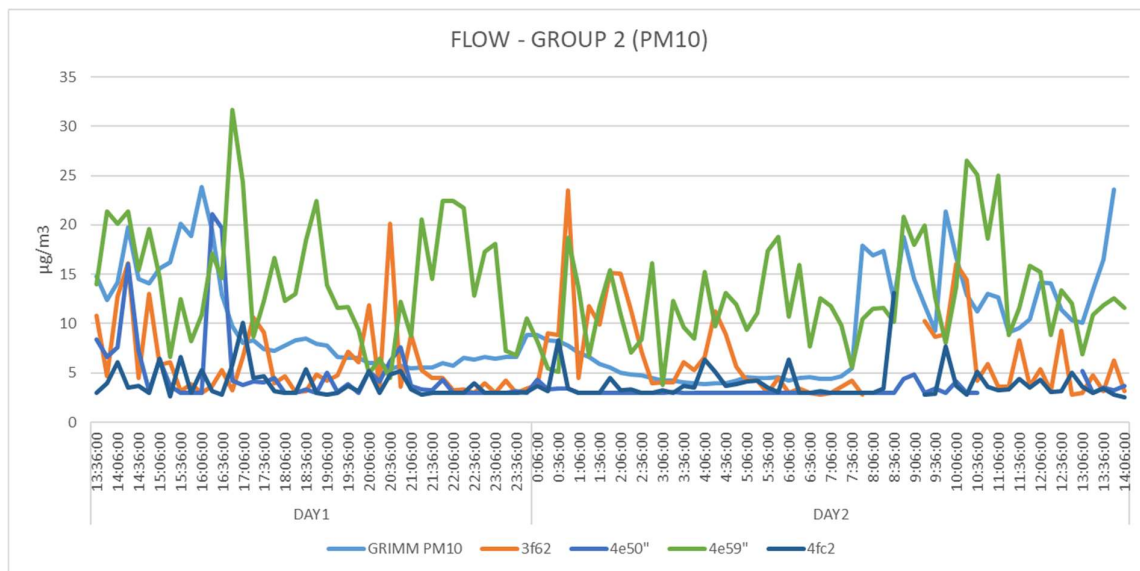
3.3.1.1 Αιωρούμενα σωματίδια

Η διακύμανση της συγκέντρωσης των Αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} με τον χρόνο όπως μετρήθηκε από τις συσκευές FLOW (ανά 5 ομάδες συσκευών) φαίνεται στα Σχήματα 1-5¹. Όπως παρατηρείται από τα σχήματα των χρονοσειρών σύγκρισης των αισθητήρων FLOW με τις τιμές του οργάνου αναφοράς GRIMM, παρατηρείται ικανοποιητική σχέση ακολουθώντας τις μεταβολές της συγκέντρωσης του ρύπου κατά την διάρκεια του χρόνου του συγκριτικού τεστ. Στο Σχήμα 6, όπου παρουσιάζεται το διάγραμμα διασποράς για την περίπτωση όπου ο λόγος $PM_{10}/PM_{2.5} > 5.5$, υπάρχει σημαντική συσχέτιση των τιμών μεταξύ τους $R^2=0.82$, με υπολογιζόμενο τον συντελεστή διόρθωσης των τιμών των αισθητήρων FLOW 1.116. Αντίστοιχα στο Σχήμα 7, παρουσιάζεται το διάγραμμα διασποράς για την περίπτωση όπου ο λόγος $PM_{10}/PM_{2.5} < 5.5$, εμφανίζει καλή συσχέτιση των τιμών μεταξύ τους $R^2=0.54$, με υπολογιζόμενο τον συντελεστή διόρθωσης των τιμών των αισθητήρων FLOW ίσο με 0.46.

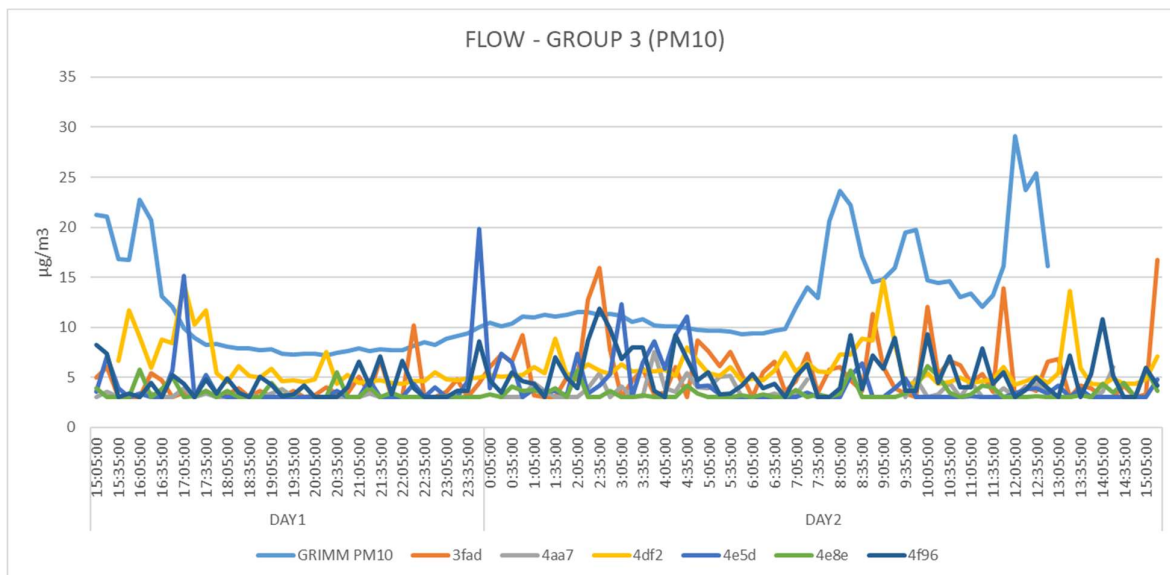
¹ Να σημειωθεί η διαφορετική χρονική περίοδος μεταξύ των 5 ομάδων των συσκευών που μετρήθηκαν, για περισσότερο ποιοτικό έλεγχο των οργάνων.



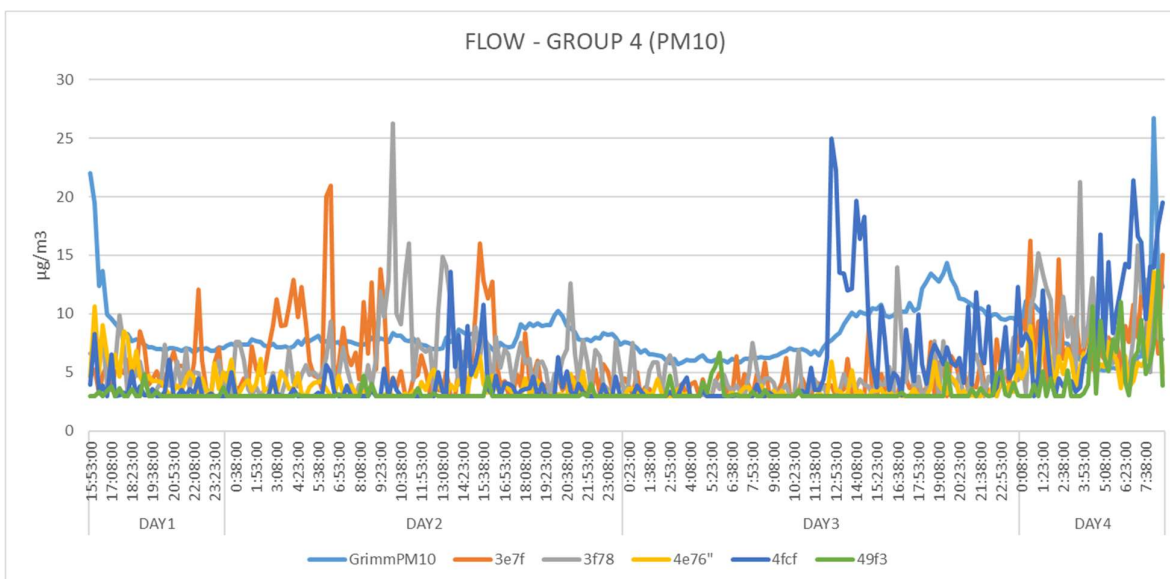
Σχήμα 1: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων PM_{10} των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM.



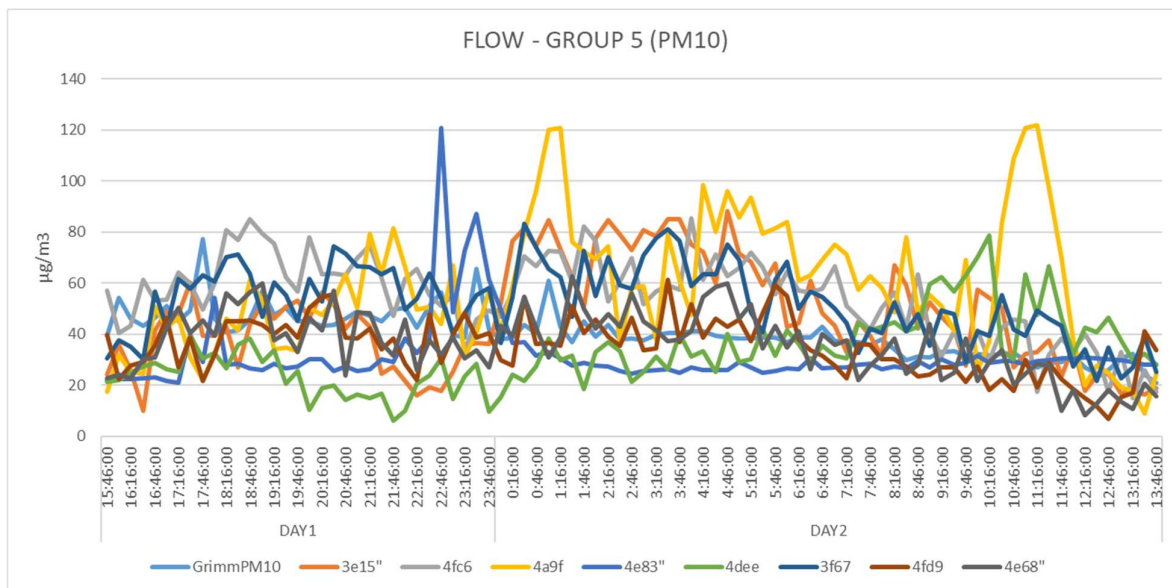
Σχήμα 2: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων PM_{10} των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM.



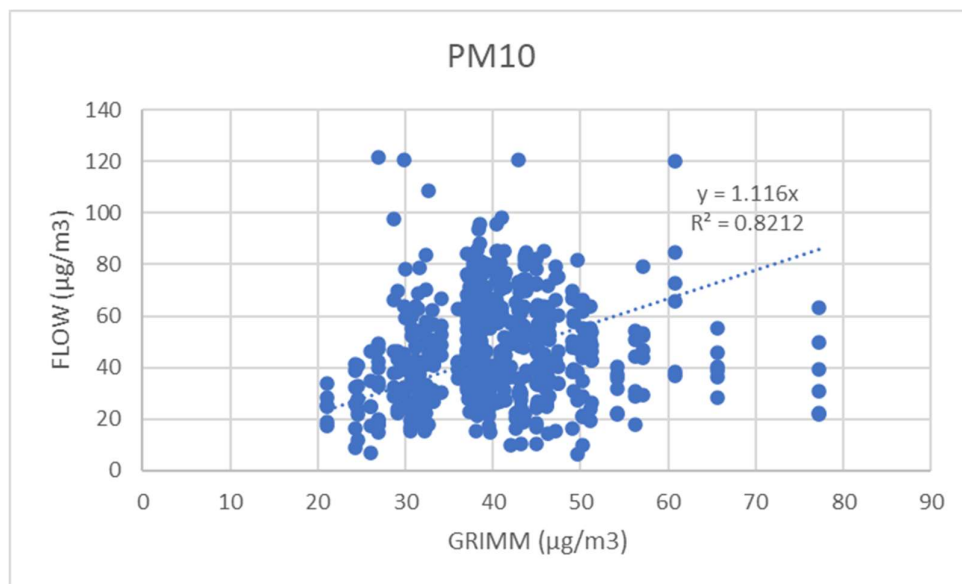
Σχήμα 3: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων PM_{10} των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM.



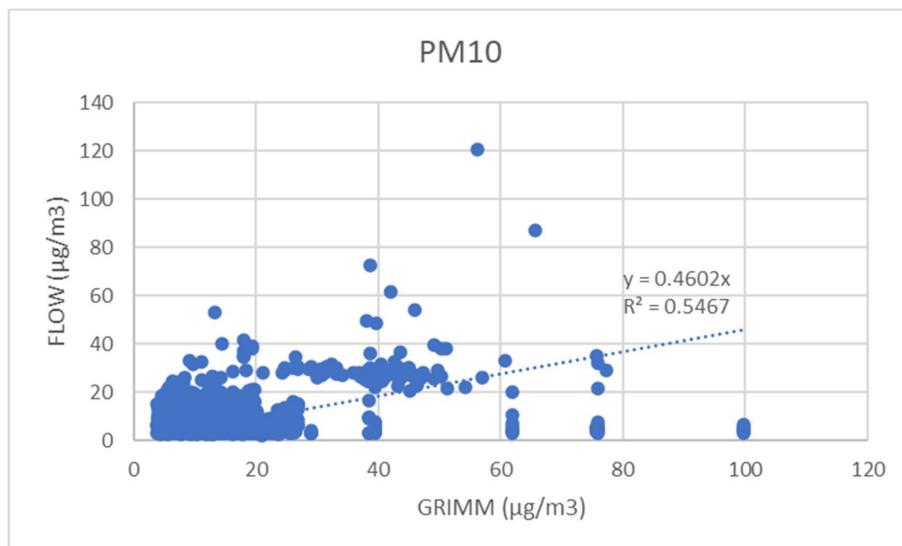
Σχήμα 4: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων PM_{10} των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM.



Σχήμα 5: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων PM_{10} των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM.

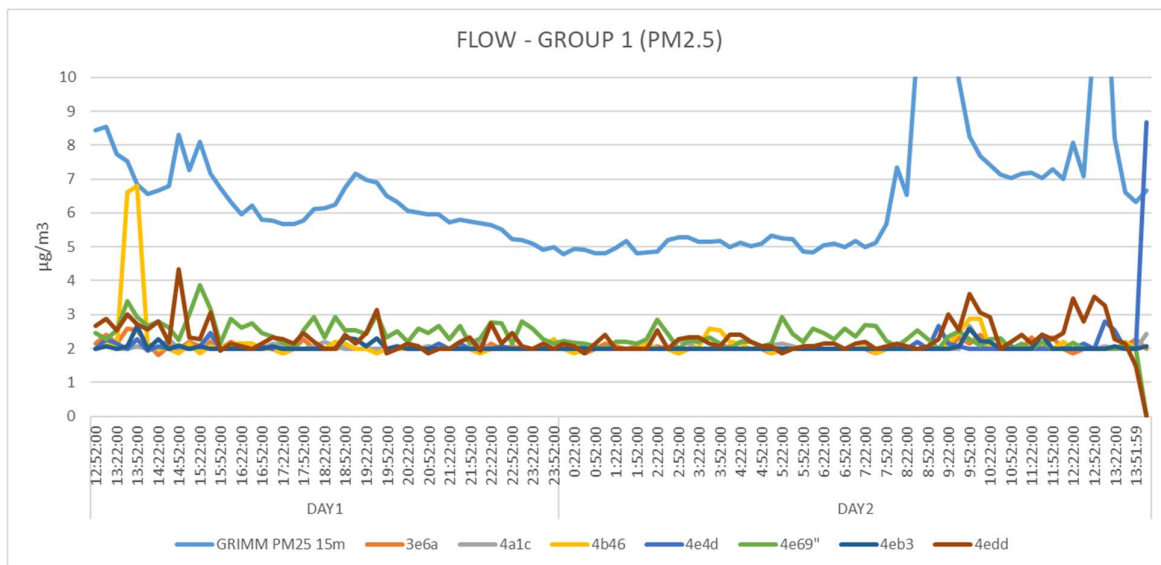


Σχήμα 6: Διάγραμμα διασποράς των συγκέντρωσεων PM_{10} των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM ($PM_{10}/PM_{2.5} > 5.5$) - Συντελεστής διόρθωσης.



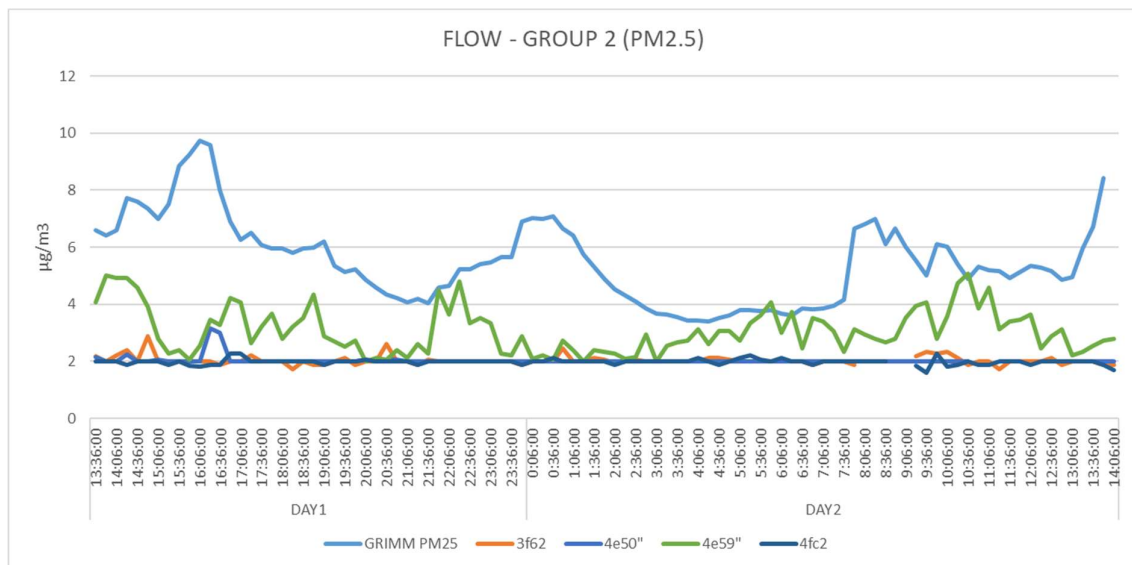
Σχήμα 7: Διάγραμμα διασποράς των συγκέντρωσεων PM_{10} των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM ($PM_{10}/PM_{2.5} < 5.5$) - Συντελεστής διόρθωσης.

Η διακύμανση της συγκέντρωσης των Αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ με τον χρόνο όπως μετρήθηκε από τις συσκευές FLOW (ανά 5 ομάδες συσκευών) φαίνεται στα Σχήματα 8-12². Όπως παρατηρείται από τα σχήματα των χρονοσειρών σύγκρισης των αισθητήρων FLOW με τις τιμές του οργάνου αναφοράς GRIMM, παρατηρείται ικανοποιητική σχέση ακολουθώντας τις μεταβολές της συγκέντρωσης του ρύπου κατά την διάρκεια του χρόνου του συγκριτικού τεστ. Στο Σχήμα 13, παρουσιάζεται το διάγραμμα διασποράς όπου υπάρχει σημαντική συσχέτιση των τιμών μεταξύ τους $R^2=0.68$, με υπολογιζόμενο τον συντελεστή διόρθωσης των τιμών των αισθητήρων FLOW 0.36.

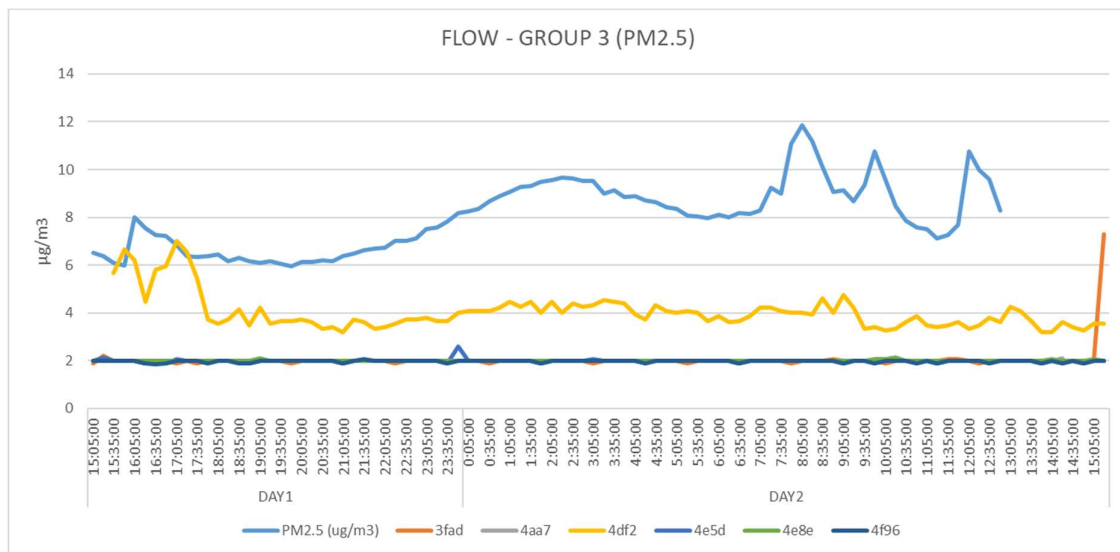


Σχήμα 8: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM.

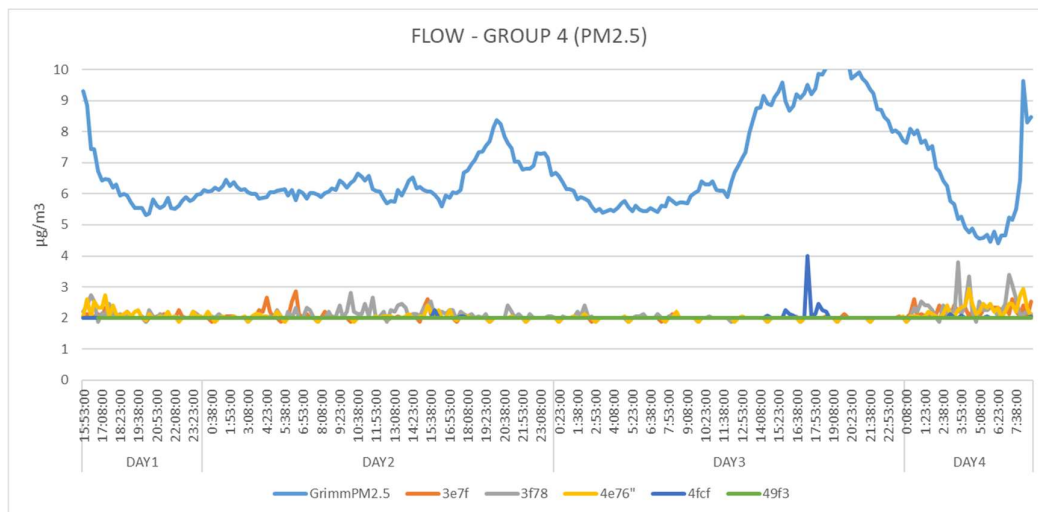
² Να σημειωθεί η διαφορετική χρονική περίοδος μεταξύ των 5 ομάδων των συσκευών που μετρήθηκαν, για πιο ποιοτικό έλεγχο των οργάνων.



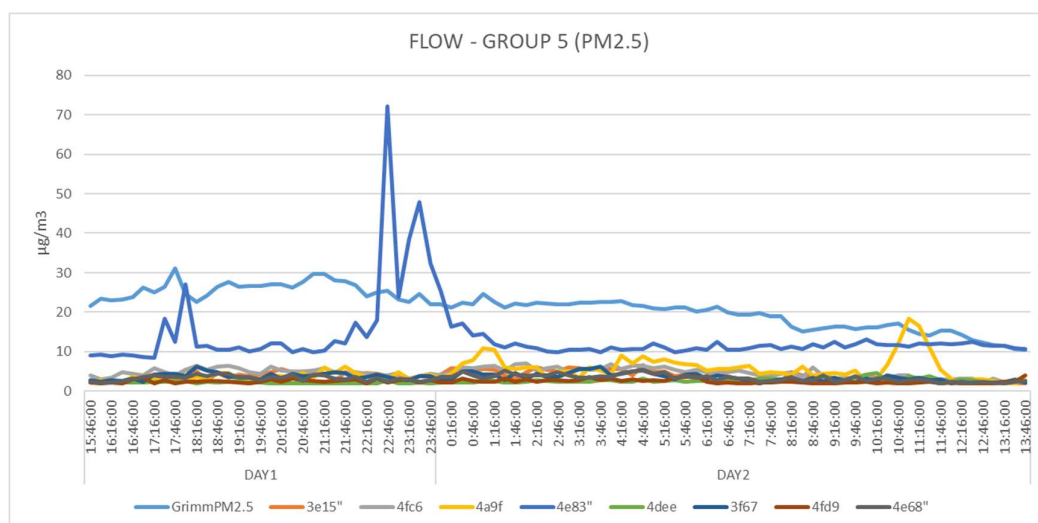
Σχήμα 9: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων PM_{2.5} των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM.



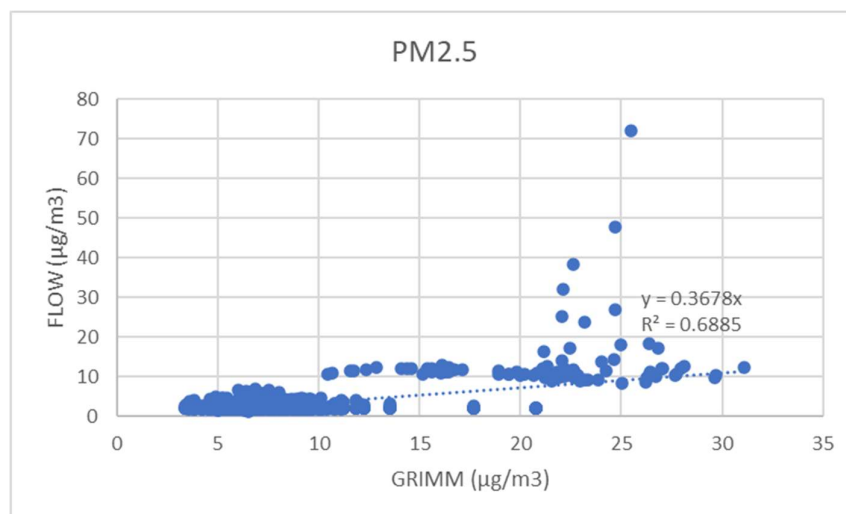
Σχήμα 10: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων PM_{2.5} των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM.



Σχήμα 11: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM.



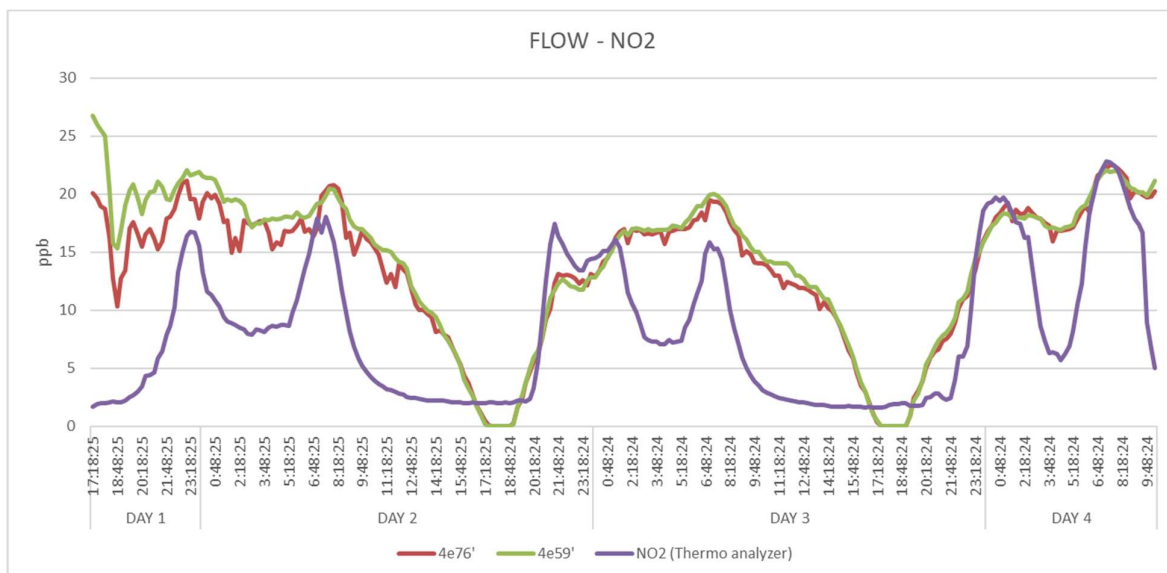
Σχήμα 12: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM.



Σχήμα 13: Διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς GRIMM - Συντελεστής διόρθωσης.

3.3.1.2 NO₂

Η διακύμανση της συγκέντρωσης του NO₂ με τον χρόνο όπως μετρήθηκε από τις συσκευές FLOW φαίνεται στο Σχήμα 14.



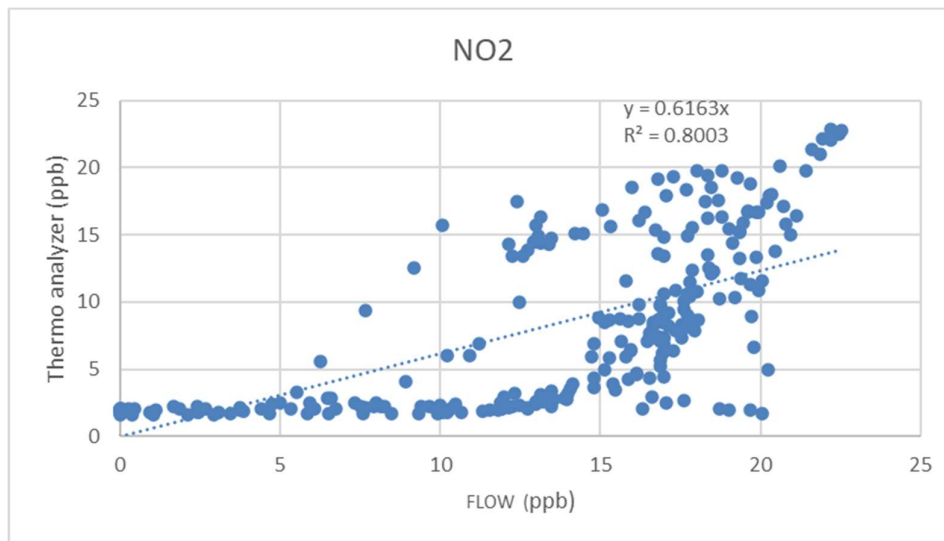
Σχήμα 14: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων NO₂ των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς Thermo Analyzer.

Όπως παρατηρείται, υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ τους, όπως αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα του Spearman test (Πίνακας 1).

Πίνακας 1: Αποτελέσματα Spearman test για τις μετρήσεις NO₂ από τις συσκευές FLOW.

Correlations NO ₂						
			NO ₂ _3f67	NO ₂ _4e76	NO ₂ _4e59	NO ₂ _Thermo_analyzer
Spearman's rho	NO ₂ _3f67	Correlation Coefficient	1.000	.877**	.813**	.716**
		Sig. (2-tailed)		<0.001	<0.001	<0.001
		N	261	261	261	261
	NO ₂ _4e76	Correlation Coefficient	.877**	1.000	.945**	.745**
		Sig. (2-tailed)	<0.001		<0.001	<0.001
		N	261	261	261	261
	NO ₂ _4e59	Correlation Coefficient	.813**	.945**	1.000	.651**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001		<0.001
		N	261	261	261	261
	NO ₂ _Thermo_analyzer	Correlation Coefficient	.716**	.745**	.651**	1.000
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	
		N	261	261	261	261

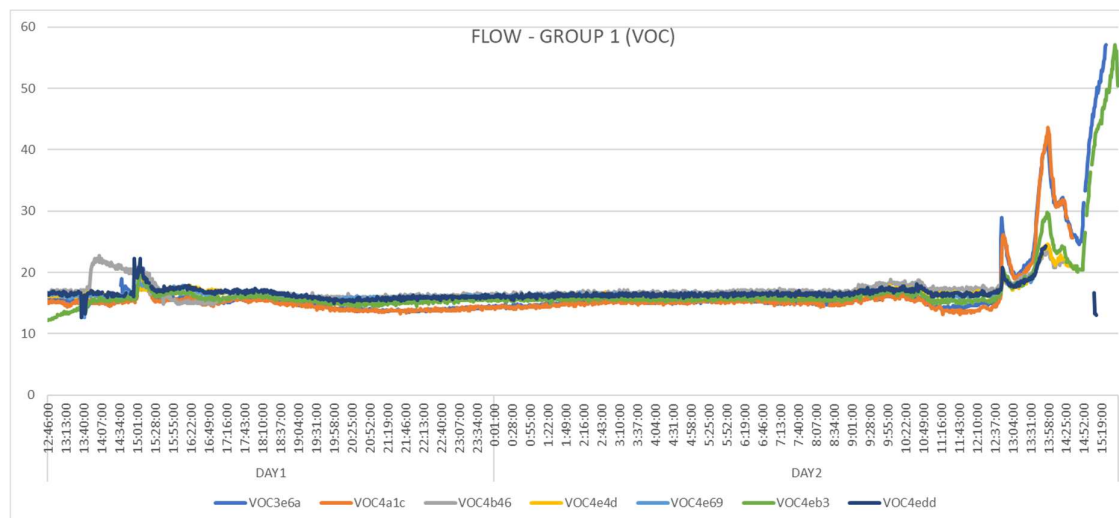
Στο Σχήμα 15, παρουσιάζεται το διάγραμμα διασποράς όπου υπάρχει σημαντική συσχέτιση των τιμών μεταξύ τους $R^2=0.80$, με υπολογιζόμενο τον συντελεστή διόρθωσης των τιμών των αισθητήρων FLOW 0.61.



Σχήμα 15: Διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων NO_2 των αισθητήρων FLOW και του οργάνου αναφοράς Thermo Analyzer - Συντελεστής διόρθωσης.

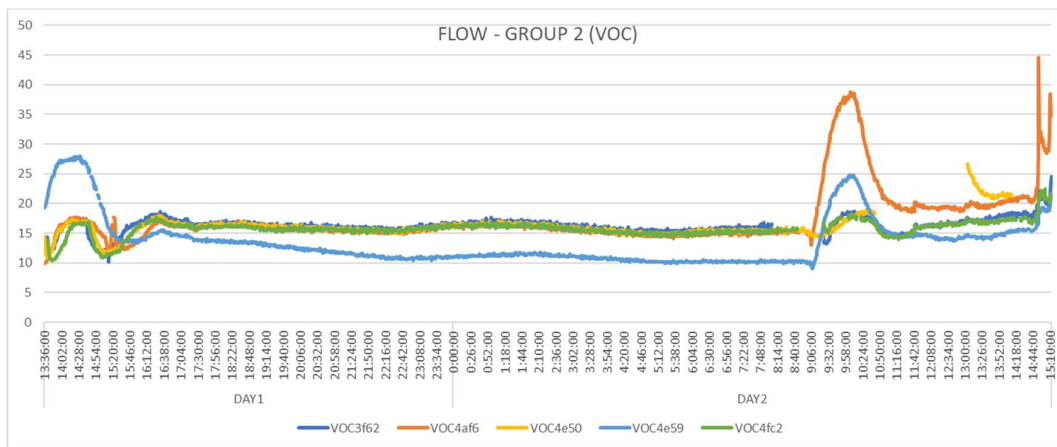
3.3.1.3 Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC)

Η διακύμανση της συγκέντρωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων VOC με τον χρόνο όπως μετρήθηκε από τις συσκευές FLOW, όπως φαίνεται στα Σχήματα 16-20³. Όπως παρατηρείται, υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ τους, όπως αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα του Spearman test (Πίνακες 2-6).

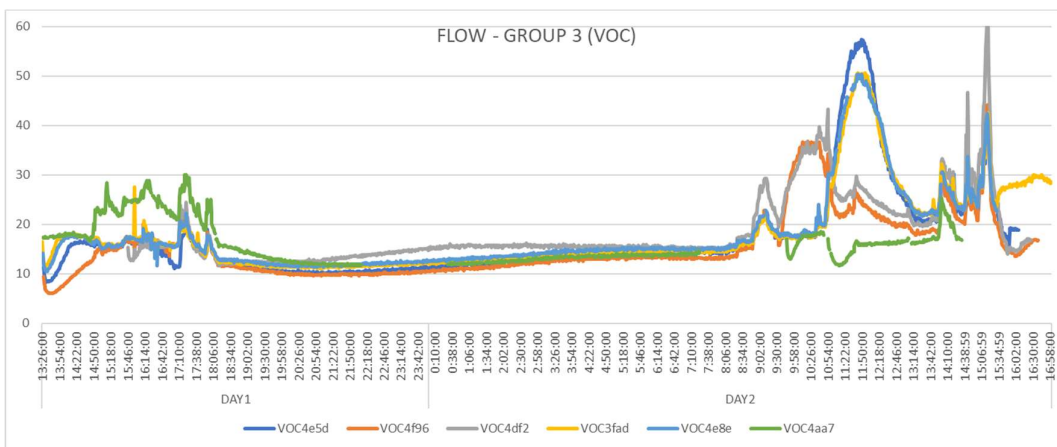


Σχήμα 16: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων VOC των αισθητήρων FLOW.

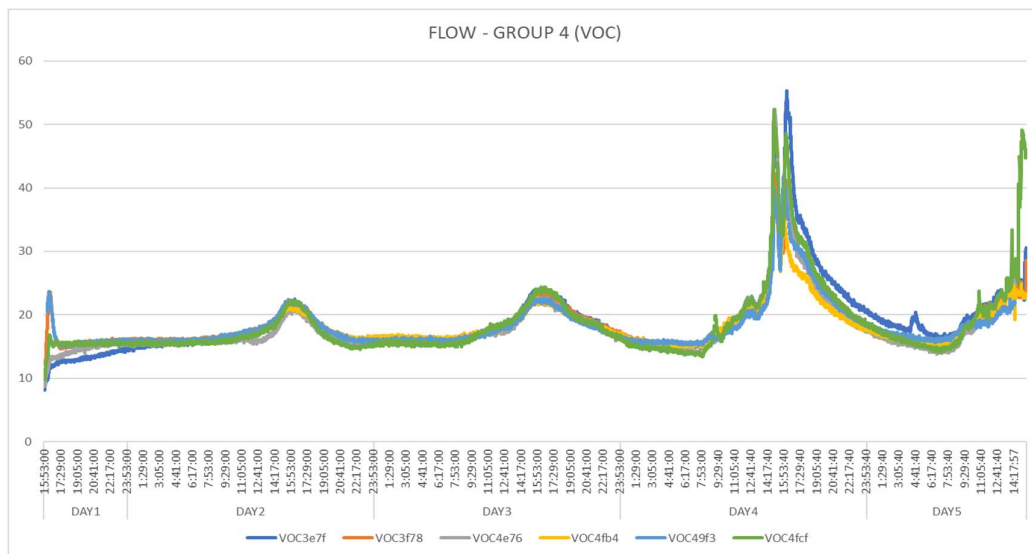
³ Να σημειωθεί η διαφορετική χρονική περίοδος μεταξύ των 5 ομάδων των συσκευών που μετρήθηκαν, για πιο ποιοτικό έλεγχο των οργάνων.



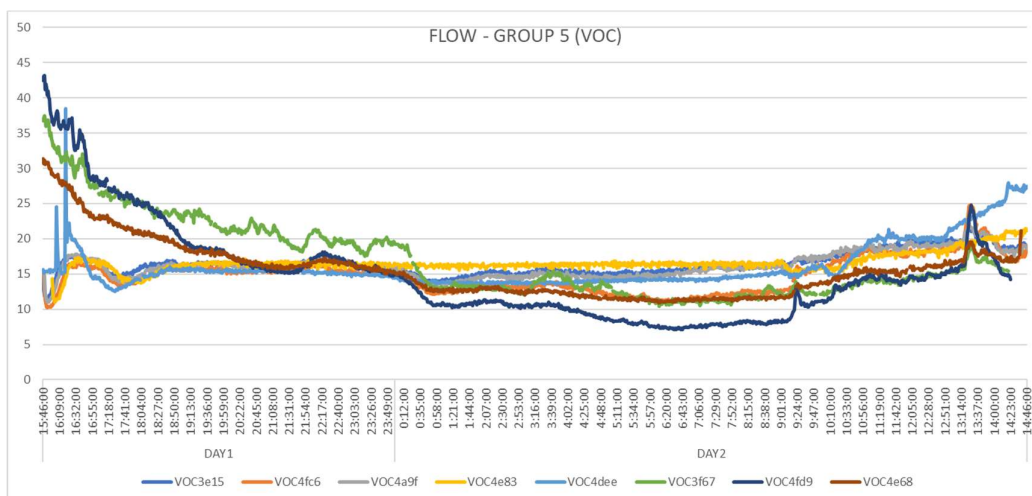
Σχήμα 17: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων VOC των αισθητήρων FLOW.



Σχήμα 18: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων VOC των αισθητήρων FLOW.



Σχήμα 19: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων VOC των αισθητήρων FLOW.



Σχήμα 20: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων VOC των αισθητήρων FLOW.

Πίνακας 2: Αποτελέσματα Spearman test για τις μετρήσεις VOC από τις συσκευές FLOW.

Correlations Group 1 (Flow)			VOC3e6a	VOC4a1c	VOC4b46	VOC4e4d	VOC4e69	VOC4eb3	VOC4edd
Spearman's rho	VOC3e6a	Correlation Coefficient	1.000	.909**	.511**	.717**	.734**	.751**	.752**
		Sig. (2-tailed)		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	1587	1440	1512	1326	1318	1507	1472
	VOC4a1c	Correlation Coefficient	.909**	1.000	.439**	.680**	.710**	.747**	.738**
		Sig. (2-tailed)	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	1440	1450	1425	1248	1245	1385	1385
	VOC4b46	Correlation Coefficient	.511**	.439**	1.000	.520**	.364**	.327**	.435**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	1512	1425	1524	1312	1319	1451	1467
	VOC4e4d	Correlation Coefficient	.717**	.680**	.520**	1.000	.731**	.657**	.814**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001
		N	1326	1248	1312	1335	1136	1275	1265
	VOC4e69	Correlation Coefficient	.734**	.710**	.364**	.731**	1.000	.669**	.784**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001
		N	1318	1245	1319	1136	1330	1279	1304
	VOC4eb3	Correlation Coefficient	.751**	.747**	.327**	.657**	.669**	1.000	.669**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001

	N	1507	1385	1451	1275	1279	1536	1410
VOC4ed d	Correlation Coefficient	.752**	.738**	.435**	.814**	.784**	.669**	1.000
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	N	1472	1385	1467	1265	1304	1410	1484
**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).								

Πίνακας 3: Αποτελέσματα Spearman test για τις μετρήσεις VOC από τις συσκευές FLOW.

Correlations Group 2 (Flow)							
			VOC3f62	VOC4af6	VOC4e50	VOC4e59	VOC4fc2
Spearman's rho	VOC3f62	Correlation Coefficient	1.000	.624**	.882**	.419**	.873**
		Sig. (2-tailed)		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	1442	1430	1184	1401	1388
	VOC4af6	Correlation Coefficient	.624**	1.000	.799**	.696**	.713**
		Sig. (2-tailed)	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001
		N	1430	1524	1258	1483	1429
	VOC4e50	Correlation Coefficient	.882**	.799**	1.000	.515**	.858**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001
		N	1184	1258	1270	1238	1195
	VOC4e59	Correlation Coefficient	.419**	.696**	.515**	1.000	.441**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001
		N	1401	1483	1238	1496	1402
	VOC4fc2	Correlation Coefficient	.873**	.713**	.858**	.441**	1.000
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
		N	1388	1429	1195	1402	1441
**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).							

Πίνακας 4: Αποτελέσματα Spearman test για τις μετρήσεις VOC από τις συσκευές FLOW.

Correlations Group 3 (Flow)								
			VOC4e5d	VOC4f96	VOC4df2	VOC3fad	VOC4e8e	VOC4aa7
Spearman's rho	VOC4e5d	Correlation Coefficient	1.000	.915**	.812**	.956**	.966**	.581**
		Sig. (2-tailed)		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	1589	1580	1443	1576	1475	1150
	VOC4f96	Correlation Coefficient	.915**	1.000	.838**	.868**	.898**	.579**
		Sig. (2-tailed)	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	1580	1610	1452	1597	1470	1143
	VOC4df2	Correlation Coefficient	.812**	.838**	1.000	.805**	.841**	.370**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001
		N	1443	1452	1470	1458	1344	1021
	VOC3fad	Correlation Coefficient	.956**	.868**	.805**	1.000	.985**	.668**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001
		N	1576	1597	1458	1642	1474	1151
	VOC4e8e	Correlation Coefficient	.966**	.898**	.841**	.985**	1.000	.641**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001
		N	1475	1470	1344	1474	1486	1098
	VOC4aa7	Correlation Coefficient	.581**	.579**	.370**	.668**	.641**	1.000
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
		N	1150	1143	1021	1151	1098	1160
**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).								

Πίνακας 5: Αποτελέσματα Spearman test για τις μετρήσεις VOC από τις συσκευές FLOW.

Correlations Group 4 (Flow)								
			VOC3e7f	VOC3f78	VOC4e76	VOC4fb4	VOC49f3	VOC4fcf
Spearman's rho	VOC3e7f	Correlation Coefficient	1.000	.894**	.887**	.916**	.918**	.882**
		Sig. (2-tailed)		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	5701	5657	5616	4570	5338	5389
	VOC3f78	Correlation Coefficient	.894**	1.000	.930**	.983**	.941**	.932**
		Sig. (2-tailed)	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	5657	5697	5612	4570	5321	5385
	VOC4e76	Correlation Coefficient	.887**	.930**	1.000	.972**	.871**	.929**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001
		N	5616	5612	5656	4525	5362	5356
	VOC4fb4	Correlation Coefficient	.916**	.983**	.972**	1.000	.945**	.974**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001
		N	4570	4570	4525	4603	4295	4342
	VOC49f3	Correlation Coefficient	.918**	.941**	.871**	.945**	1.000	.896**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001
		N	5338	5321	5362	4295	5362	5063
	VOC4fcf	Correlation Coefficient	.882**	.932**	.929**	.974**	.896**	1.000
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
		N	5389	5385	5356	4342	5063	5429
**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).								

Πίνακας 6: Αποτελέσματα Spearman test για τις μετρήσεις VOC από τις συσκευές FLOW.

Correlations Group 5 (Flow) – Spearman's rho									
		VOC3e15	VOC4fc6	VOC4a9f	VOC4e83	VOC4dee	VOC3f67	VOC4fd9	VOC4e68
VOC3e15	Correlation Coefficient	1.000	.834**	.966**	.497**	.863**	.203**	.360**	.404**
	Sig. (2-tailed)		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	N	1310	1259	1244	1253	1248	1215	1262	1232
VOC4fc6	Correlation Coefficient	.834**	1.000	.853**	.437**	.763**	.486**	.618**	.639**
	Sig. (2-tailed)	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	N	1259	1310	1245	1256	1248	1214	1259	1230
VOC4a9f	Correlation Coefficient	.966**	.853**	1.000	.534**	.861**	.201**	.351**	.388**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	N	1244	1245	1310	1263	1247	1213	1259	1232
VOC4e83	Correlation Coefficient	.497**	.437**	.534**	1.000	.527**	-0.025	0.023	.057*
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	0.388	0.414	0.045
	N	1253	1256	1263	1324	1263	1233	1273	1251
VOC4dee	Correlation Coefficient	.863**	.763**	.861**	.527**	1.000	.331**	.451**	.497**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001
	N	1248	1248	1247	1263	1318	1220	1267	1236
VOC3f67	Correlation Coefficient	.203**	.486**	.201**	-0.025	.331**	1.000	.942**	.926**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	0.388	<0.001		<0.001	<0.001
	N	1215	1214	1213	1233	1220	1283	1258	1221
VOC4fd9	Correlation Coefficient	.360**	.618**	.351**	0.023	.451**	.942**	1.000	.986**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	0.414	<0.001	<0.001		<0.001
	N	1262	1259	1259	1273	1267	1258	1330	1259
VOC4e68	Correlation Coefficient	.404**	.639**	.388**	.057*	.497**	.926**	.986**	1.000
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	0.045	<0.001	<0.001	<0.001	
	N	1232	1230	1232	1251	1236	1221	1259	1299
**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).									
*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).									

Οι μετρήσεις των πτητικών οργανικών ενώσεων από τις συσκευές FLOW συγκρίθηκαν με μετρήσεις του ίδιου ρύπου με την μέθοδο της δειγματοληψίας σε σωλήνες με προσροφητικό υλικό tenax και την ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο (GC-FID). Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συντελεστές ανά αισθητήρα.

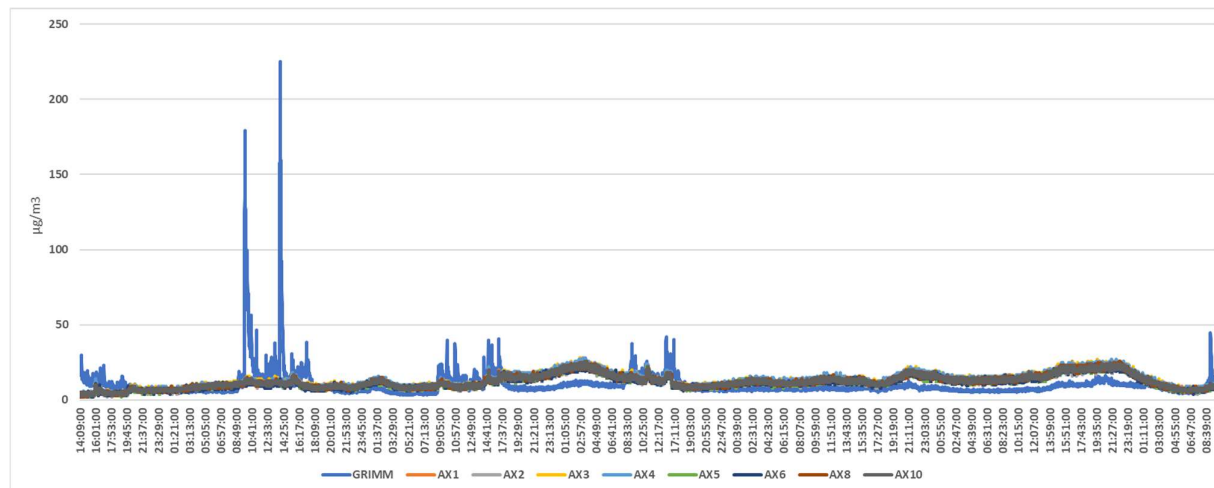
Πίνακας 7: Συντελεστές διόρθωσης VOC των αισθητήρων FLOW.

Groups	Flow correction factors						
1	VOC3e6a	VOC4a1c	VOC4b46	VOC4e4d	VOC4e69	VOC4eb3	VOC4edd
	20.79341	20.8125	14.93815	14.92145	13.98977	16.33129	14.40966976
2	VOC3f62	VOC4af6	VOC4c06	VOC4e50	VOC4e59	VOC4fc2	
	17.69255	20.03428		21.30083	14.75107	17.04758	
3	VOC4e5d	VOC4f96	VOC4df2	VOC3fad	VOC4e8e	VOC4aa7	
	21.43517	19.41964	21.65443	23.15569	22.65865	17.36454	
4	VOC3e7f	VOC3f78	VOC4e76	VOC4fb4	VOC49f3	VOC4fcf	
	14.93292	14.61623	15.11888	14.27455	13.14716	16.07921	
5	VOC3e15	VOC4fc6	VOC4a9f	VOC4e83	VOC4dee	VOC3f67	VOC4fd9
	15.67312	16.29643	15.75998	15.40876	18.54659	13.1351	14.70386085

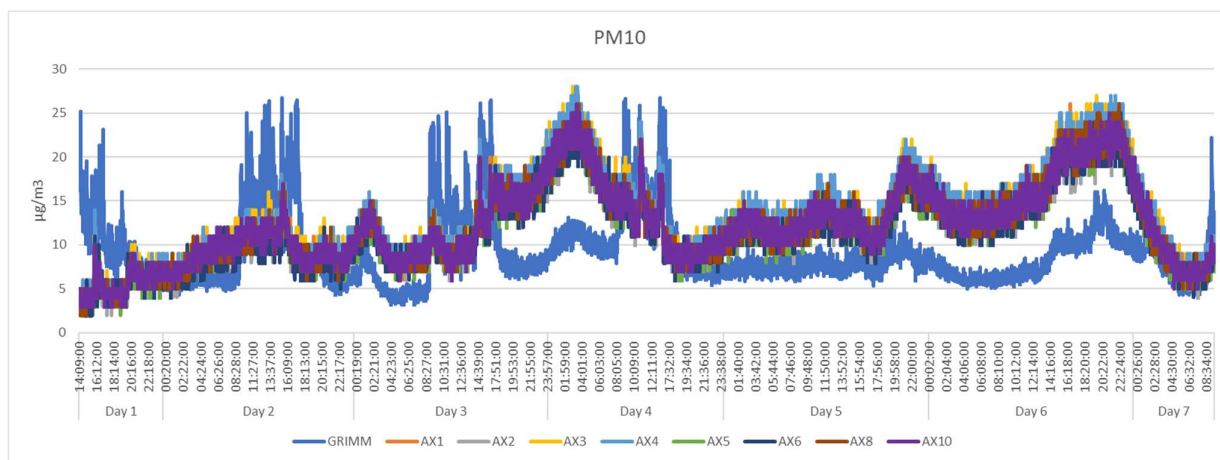
3.3.2 Συσκευές AIRTHINX

3.3.2.1 Αιωρούμενα σωματίδια

Στα Σχήματα 21 και 22 παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM₁₀ με τον χρόνο, όπως μετρήθηκε από τις συσκευές AIRTHINX και το όργανο αναφοράς GRIMM 1.108, πριν (Σχήμα 21) και μετά (Σχήμα 2) την εφαρμογή της μεθόδου Grubbs για την αφαίρεση των ακραίων τιμών και των τιμών που λείπουν. Παρατηρείται η πολύ καλή απόκριση και καταγραφή των συγκεντρώσεων PM₁₀ των αισθητήρων AIRTHINX.



Σχήμα 21: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων PM₁₀ των αισθητήρων Airthinx και του οργάνου αναφοράς GRIMM.



Σχήμα 22: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων PM_{10} των αισθητήρων Airthinx και του οργάνου αναφοράς GRIMM (μέθοδος Grubbs).

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές καθώς και η τυπική απόκλιση για τα PM_{10} όπως μετρήθηκαν από τις συσκευές AIRTHINX και Grimm (μετά από διόρθωση). Η ομοιόμορφη εικόνα που εμφανίζουν τα στατιστικά στοιχεία των παρατηρήσεων αναδεικνύει την ακρίβεια των αισθητήρων AIRTHINX.

Πίνακας 8: Στατιστικά μεγέθη για την συγκέντρωση των PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) από τις συσκευές AIRTHINX και Grimm.

	GRIMM	AX1	AX2	AX3	AX4	AX5	AX6	AX8	AX10
MEAN	9.17	12.40	11.64	13.26	13.29	11.52	11.77	12.32	12.33
STDEV	3.92	4.72	4.49	4.89	4.90	4.45	4.46	4.64	4.54
MAX	26.7	26	25	28	28	25	25	26	26
MIN	3.2	2	2	3	3	2	2	2	3

Στο Σχήμα 23 παρουσιάζονται τα διαγράμματα διασποράς ανά ζεύγος συσκευής AIRTHINX και Grimm, για τα PM_{10} . Παρατηρείται αρκετά ικανοποιητική συσχέτιση ($R^2 > 0.65$) μεταξύ των μετρήσεων των οργάνων γεγονός που επιδεικνύει την καλή λειτουργία των αισθητήρων AIRTHINX.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του test Spearman μεταξύ των συσκευών AIRTHINX, για το PM_{10} . Όπως παρατηρείται, υπάρχει ισχυρή συσχέτιση (correlation coefficient > 0.9 , $p < 0.001$) μεταξύ των όμοιων οργάνων, γεγονός που επιβεβαιώνει την ακρίβεια των αισθητήρων και την δυνατότητα σύγκρισης τιμών μεταξύ των μετρήσεων από τους αισθητήρες AIRTHINX.

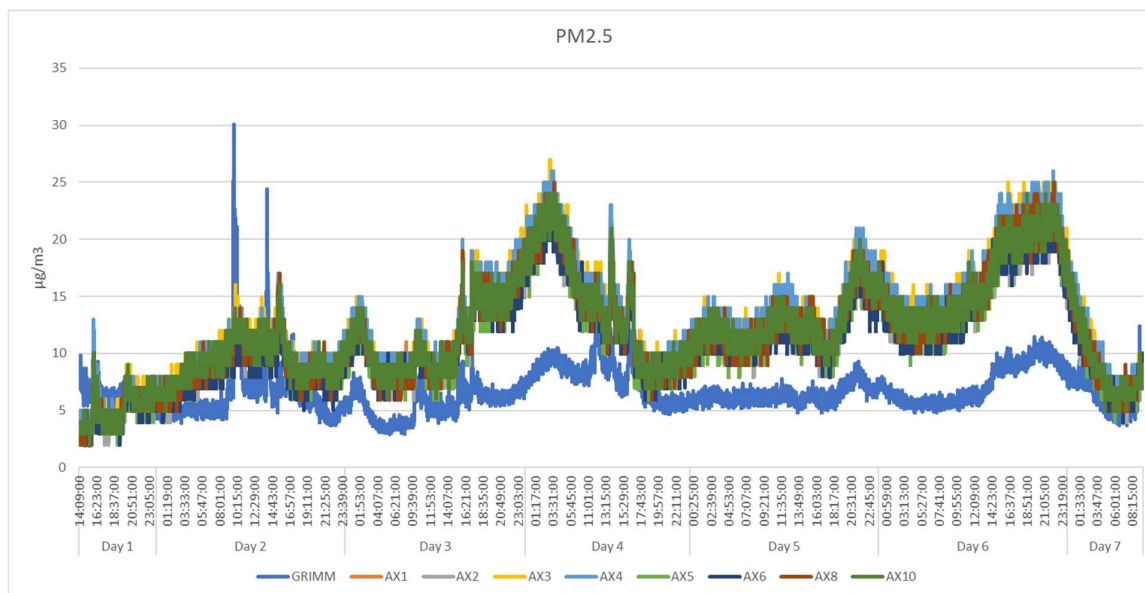


Σχήμα 23: Διαγράμματα διασποράς συγκεντρώσεων PM₁₀, ανά ζεύγος αισθητήρα Airthinx και του οργάνου αναφοράς GRIMM.

Πίνακας 9: Αποτελέσματα Spearman test για τις μετρήσεις PM₁₀ από τις συσκευές Airthinx.

Correlations Airthinx PM ₁₀ – Spearman's rho									
		A1PM10	A2PM10	A3PM10	A4PM10	A5PM10	A6PM10	A8PM10	A10PM10
A1PM10	Correlation Coefficient	1.000	.958**	.959**	.957**	.959**	.952**	.959**	.958**
	Sig. (2-tailed)		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372
A2PM10	Correlation Coefficient	.958**	1.000	.958**	.959**	.957**	.952**	.956**	.958**
	Sig. (2-tailed)	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372
A3PM10	Correlation Coefficient	.959**	.958**	1.000	.959**	.958**	.952**	.957**	.960**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372
A4PM10	Correlation Coefficient	.957**	.959**	.959**	1.000	.958**	.952**	.957**	.960**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372
A5PM10	Correlation Coefficient	.959**	.957**	.958**	.958**	1.000	.951**	.956**	.959**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372
A6PM10	Correlation Coefficient	.952**	.952**	.952**	.952**	.951**	1.000	.951**	.952**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372
A8PM10	Correlation Coefficient	.959**	.956**	.957**	.957**	.956**	.951**	1.000	.956**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372
A10PM10	Correlation Coefficient	.958**	.958**	.960**	.960**	.959**	.952**	.956**	1.000
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372
**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).									

Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των σωματιδίων $PM_{2.5}$ με τον χρόνο, όπως μετρήθηκε από τις συσκευές AIRTHINX και το όργανο αναφοράς GRIMM 1.108. Στην περίπτωση των $PM_{2.5}$ δεν εμφανίστηκαν ακραίες τιμές (μέθοδος Grubbs). Παρατηρείται η πολύ καλή απόκριση και καταγραφή των συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ των αισθητήρων AIRTHINX.



Σχήμα 24: Χρονοσειρές συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ των αισθητήρων Airthinx και του οργάνου αναφοράς GRIMM.

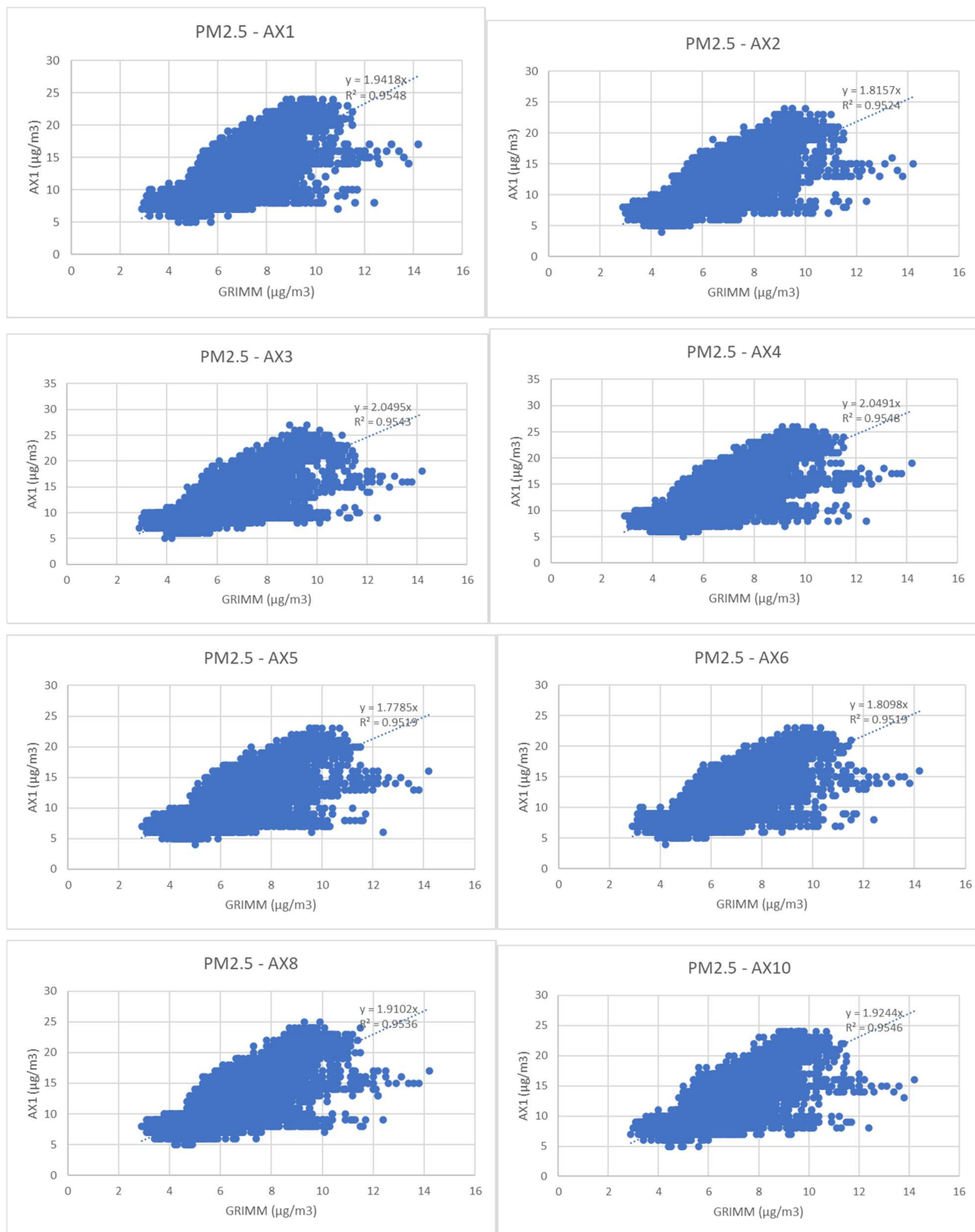
Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται οι μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές καθώς και η τυπική απόκλιση για τα $PM_{2.5}$ όπως μετρήθηκαν από τις συσκευές AIRTHINX και Grimm. Η ομοιόμορφη εικόνα που εμφανίζουν τα στατιστικά στοιχεία των παρατηρήσεων αναδεικνύει την ακρίβεια των αισθητήρων AIRTHINX.

Πίνακας 10: Στατιστικά μεγέθη για την συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$) από τις συσκευές AIRTHINX και Grimm.

	GRIMM	AX1	AX2	AX3	AX4	AX5	AX6	AX8	AX10
MEAN	6.67	12.00	11.22	12.77	12.74	11.00	11.21	11.86	11.99
STDEV	1.91	4.55	4.31	4.70	4.69	4.23	4.26	4.46	4.40
MAX	30.1	24	24	27	26	23	23	25	24
MIN	2.9	2	2	3	3	2	2	2	2

Στο Σχήμα 25 παρουσιάζονται τα διαγράμματα διασποράς ανά ζεύγος συσκευής AIRTHINX και Grimm. Παρατηρείται σημαντική συσχέτιση ($R^2 > 0.95$) μεταξύ των μετρήσεων των οργάνων γεγονός που επιδεικνύει την καλή λειτουργία των αισθητήρων AIRTHINX.

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του test Spearman μεταξύ των συσκευών AIRTHINX, για τα $PM_{2.5}$. Όπως παρατηρείται, υπάρχει ισχυρή συσχέτιση (correlation coefficient > 0.9 , $p < 0.001$) μεταξύ των όμοιων οργάνων, γεγονός που επιβεβαιώνει την ακρίβεια των αισθητήρων και την δυνατότητα σύγκρισης τιμών μεταξύ των μετρήσεων από τους αισθητήρες AIRTHINX.



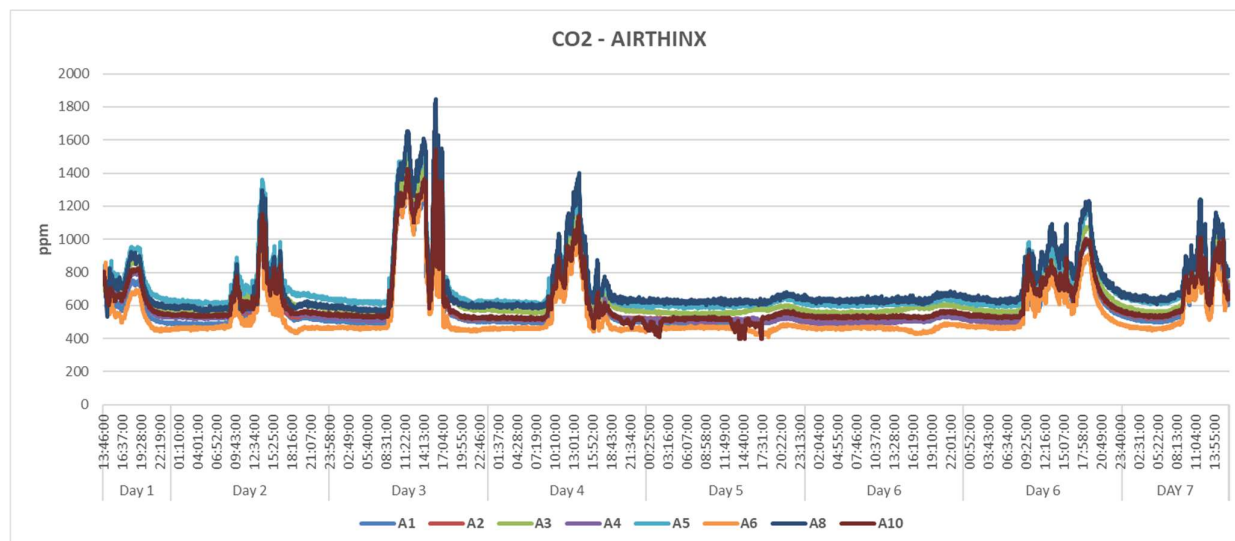
Σχήμα 25: Διαγράμματα διασποράς συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$, ανά ζεύγος αισθητήρα Airthinx και του οργάνου αναφοράς GRIMM.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα Spearman test για τις μετρήσεις PM_{2.5} από τις συσκευές Airthinx.

Correlations Airthinx PM _{2.5} – Spearman's rho									
		A1PM _{2.5}	A2PM _{2.5}	A3PM _{2.5}	A4PM _{2.5}	A5PM _{2.5}	A6PM _{2.5}	A8PM _{2.5}	A10PM _{2.5}
A1PM _{2.5}	Correlation Coefficient	1.000	.964**	.964**	.963**	.965**	.960**	.964**	.963**
	Sig. (2-tailed)		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8371
A2PM _{2.5}	Correlation Coefficient	.964**	1.000	.964**	.965**	.963**	.959**	.961**	.963**
	Sig. (2-tailed)	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8371
A3PM _{2.5}	Correlation Coefficient	.964**	.964**	1.000	.966**	.965**	.960**	.963**	.965**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8371
A4PM _{2.5}	Correlation Coefficient	.963**	.965**	.966**	1.000	.965**	.961**	.963**	.965**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8371
A5PM _{2.5}	Correlation Coefficient	.965**	.963**	.965**	.965**	1.000	.960**	.962**	.965**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8371
A6PM _{2.5}	Correlation Coefficient	.960**	.959**	.960**	.961**	.960**	1.000	.959**	.960**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8371
A8PM _{2.5}	Correlation Coefficient	.964**	.961**	.963**	.963**	.962**	.959**	1.000	.962**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001
	N	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8372	8371
A10PM _{2.5}	Correlation Coefficient	.963**	.963**	.965**	.965**	.965**	.960**	.962**	1.000
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	N	8371	8371	8371	8371	8371	8371	8371	8371
**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).									

3.3.2.2 Διοξείδιο του άνθρακα

Στο Σχήμα 26 παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) με τον χρόνο, όπως μετρήθηκε ταυτόχρονα από τις συσκευές AIRTHINX. Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του Spearman test (Πίνακας 12), υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 26: Συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα με τον χρόνο από τις συσκευές AIRTHINX

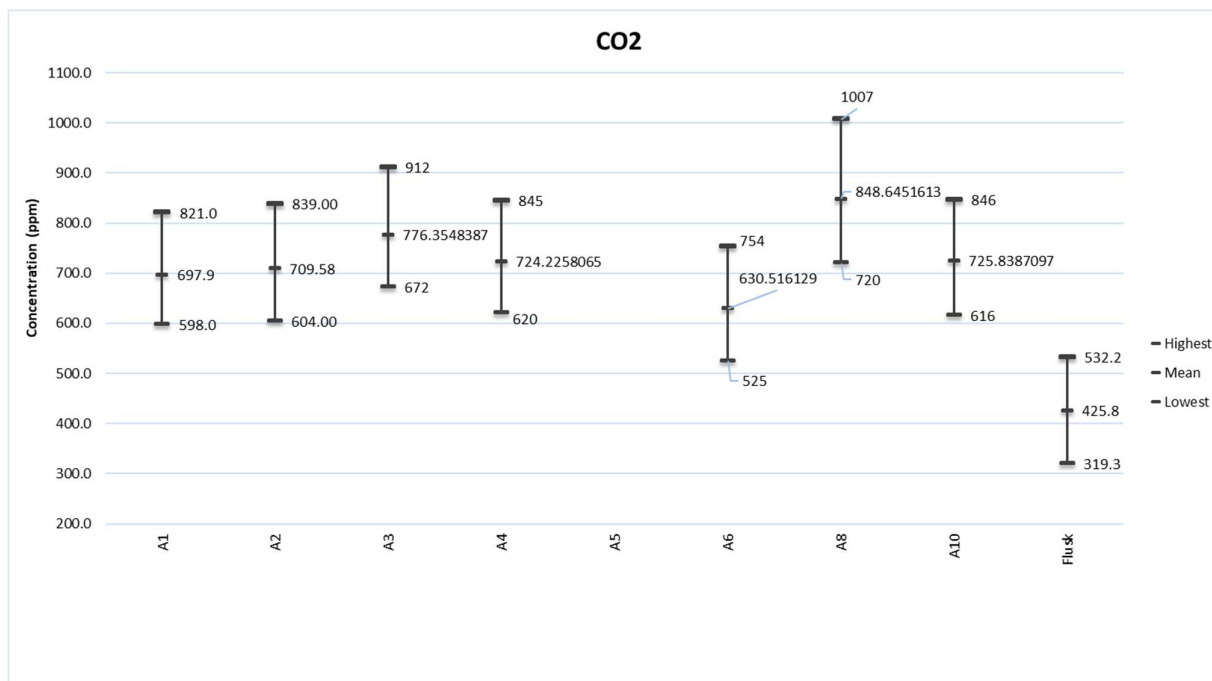
Πίνακας 12: Αποτελέσματα Spearman test για τις μετρήσεις διοξειδίου του άνθρακα από τις συσκευές AIRTHINX.

Correlations			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A8	A10
Spearman's rho	A1	Correlation Coefficient	1.000	.848**	.917**	.833**	.881**	.723**	.815**	.860**
		Sig. (2-tailed)		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	10214	10200	10214	10199	10041	10180	10199	10214
	A2	Correlation Coefficient	.848**	1.000	.870**	.875**	.891**	.816**	.720**	.945**
		Sig. (2-tailed)	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	10200	10200	10200	10196	10031	10179	10197	10200
	A3	Correlation Coefficient	.917**	.870**	1.000	.893**	.928**	.670**	.695**	.892**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	10214	10200	10215	10199	10042	10180	10199	10215
	A4	Correlation Coefficient	.833**	.875**	.893**	1.000	.924**	.687**	.617**	.862**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		N	10199	10196	10199	10199	10027	10175	10196	10199
	A5	Correlation Coefficient	.881**	.891**	.928**	.924**	1.000	.701**	.609**	.923**
		Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001	<0.001

	N	10041	10031	10042	10027	10050	10032	10028	10044
A6	Correlation Coefficient	.723**	.816**	.670**	.687**	.701**	1.000	.732**	.799**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001	<0.001
	N	10180	10179	10180	10175	10032	10180	10176	10180
A8	Correlation Coefficient	.815**	.720**	.695**	.617**	.609**	.732**	1.000	.689**
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		<0.001
	N	10199	10197	10199	10196	10028	10176	10199	10199
A10	Correlation Coefficient	.860**	.945**	.892**	.862**	.923**	.799**	.689**	1.000
	Sig. (2-tailed)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	N	10214	10200	10215	10199	10044	10180	10199	10217

** . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

Οι μετρήσεις του διοξειδίου του άνθρακα από τις συσκευές AIRTHINX συγκρίθηκαν με μετρήσεις του ίδιου ρύπου με την μέθοδο της δειγματοληψίας σε flasks. Όπως φαίνεται και στο συγκριτικό διάγραμμα (Σχήμα 27), οι μετρήσεις των AIRTHINX βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους με τα αποτελέσματα από την εργαστηριακή ανάλυση.



Σχήμα 27: Ελάχιστη, μέση και μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα από τις συσκευές AIRTHINX και τις μετρήσεις με flasks

4. Τελικές παρατηρήσεις

Το παραδοτέο 2.2 περιλαμβάνει το σύνολο το δοκιμών που διεξήχθησαν στο εργαστήριο για τον έλεγχο της λειτουργίας και απόδοσης των αισθητήρων FLOW και AIRTHINX που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις των ρύπων PM₁₀, PM_{2.5}, VOC, NO₂ και CO₂. Οι δράσεις που αναπτύχθηκαν σε αυτό το παραδοτέο περιλαμβάνουν τα παρακάτω:

- Μεθοδολογία εκτίμησης ποιότητας μετρήσεων που περιλαμβάνει παράλληλες μετρήσεις αισθητήρων και οργάνων αναφοράς.
- Ανάλυση των αποτελεσμάτων μέσω στατιστικών μεθόδων για την γραμμικότητα της απόκρισης του σήματος των αισθητήρων, την ακρίβεια των μετρήσεων και τον έλεγχο τυχόν ακραίων τιμών.

Πιο συγκεκριμένα:

- Αξιολόγηση αισθητήρων AIRTHINX: Η λειτουργία και η απόκριση κατά τη διαδικασία καταγραφής της συγκέντρωσης των ρύπων PM₁₀, PM_{2.5}, και CO₂ εμφανίζουν υψηλή απόδοση.
- Αξιολόγηση αισθητήρων FLOW: Αναπτύχθηκε μεθοδολογία καθαρισμού των δεδομένων για την βελτίωση της απόδοσης τους μέσω εφαρμογής των παρακάτω:
 - Εξομάλυνση τιμών των χρονοσειρών PM₁₀, PM_{2.5}, VOC, NO₂ με υπολογισμό 15-λεπτου MO.
 - Μεθοδολογία διόρθωσης τιμών των μετρήσεων FLOW για τις συγκεντρώσεις PM₁₀, PM_{2.5}, VOC, NO₂ με εφαρμογή υπολογισμένου συντελεστή διόρθωσης.
 - Ανάπτυξη προγραμματιστικού κώδικα σε γλώσσα python της μεθοδολογίας για την περεταίρω εφαρμογή της στα δεδομένα συλλογής από το ISEO.

Βιβλιογραφία

The Enhanced Air Sensor Guidebook, Office of Research and Development Center for Environmental Measurement and Modeling, EPA/600/R-22/213 | September 2022 | www.epa.gov/research