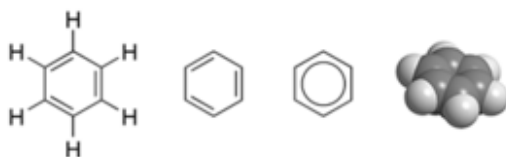


POMIAR ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA PYŁEM ZAWIESZONYM PM 10, PM 2,5 Z WYKORZYSTANIEM METODY GRAWIMETRYCZNEJ



1. Wstęp.....	2
2. Monitoring powietrza atmosferycznego.....	2
3. Problemy z pomiarami stężeń masowych pyłu PM 2,5.....	4
4. Wagi w monitoringu zanieczyszczeń powietrza – ważenie różnicowe.....	5
4.1. Wagi z działką elementarną d=10 µg.....	6
4.2. Wagi z działką elementarną d=1 µg.....	7
5. Procedury badawcze.....	8
6. Podsumowanie.....	9

Niniejsza publikacja przedstawia podstawowe informacje dotyczące pyłu zawieszony PM 10, PM 2,5
Odnosi się również do pomiaru pyłu zawieszony metodą grawimetryczną.



Janas Sławomir

Kierownik Laboratorium Badawczego
e-mail: janas@radwag.pl



RADWAG WAGI ELEKTRONICZNE - LABORATORIUM BADAWCZE
/ KONSULTACJE I WSPARCIE TECHNICZNE /

26-600 RADOM, ul. Bracka 28
tel.(0-48) 38 48 800 wew. 536 tel./fax. (0-48) 385 00 10
<http://www.radwag.pl>

1. Wstęp

Otoczające nas powietrze atmosferyczne ulega ciągłym modyfikacjom, które są efektem działalności człowieka oraz naturalnych procesów zachodzących w przyrodzie. Głównymi źródłami emisji zanieczyszczeń do powietrza są zakłady przemysłowe, kotłownie oraz komunikacja. Powietrze zawierające dużo pyłu drobnego, jest uważane za drugie co do wielkości źródło wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) wprowadzanych do organizmu ludzkiego.

WWA Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (ang. PAH Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.) powstają podczas niecałkowitego spalania wszystkich węglowodorów z wyjątkiem metanu. Wydzielają się także w trakcie spalania drewna iglastego, palenia papierosów, produkcji asfaltu, pracy pieców koksowniczych, są obecne w spalinach samochodowych i smołe pogazowej.

Do WWA zalicza się ponad 200 związków. Zostało stwierdzone, że 16 WWA jest szczególnie niebezpiecznych, a na pierwszym miejscu wymienia się benzo-a-piren. Związki te wykazują stosunkowo niską toksyczność ostrą, ale bardzo wyraźną toksyczność przewlekłą. Organizm ludzki z żywnością przyjmuje 3 - 4 mg WWA, a dopuszczalne stężenie w wodzie wynosi 0,2 mg/dm³. Są to związki bardzo niebezpieczne, ponieważ wywołują zmiany nowotworowe w różnych tkankach. Wiele z nich odpowiada za mutację materiału genetycznego.

Problem zanieczyszczeń powietrza jest obecnie problemem globalnym, co znajduje potwierdzenie w dyrektywach Europejskich

- nr 96/62/WE z dnia 27 września 1996 roku w sprawie oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza
- nr 1999/30/WE z dnia 22 kwietnia 1999 roku odnoszącej się do wartości dopuszczalnych dla dwutlenku siarki, dwutlenku azotu i tlenków azotu oraz pyłu i ołowiu w otaczającym powietrzu
- nr 2000/69/WE z dnia 16 listopada 2000 roku, dotyczącej wartości dopuszczalnych benzenu i tlenku węgla w otaczającym powietrzu
- nr 2002/3/WE z dnia 12 lutego 2002 roku, odnoszącej się do ozonu w otaczającym powietrzu
- nr 2004/107/WE w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu.

2. Monitoring powietrza atmosferycznego.

Punktem wyjściowym do oceny poziomu zanieczyszczeń powietrza pyłem PM_{2,5} oraz pyłem PM₁₀ jest monitoring rozumiany jako systemem środków technicznych i kadr niezbędnych do wykonywania pomiarów, obserwacji, analiz, przesyłania i przetwarzania danych. Należy przy tym zaznaczyć, że powietrze atmosferyczne jest ośrodkiem o najmniejszej odporności na zanieczyszczenia. Charakteryzuje się największą szybkością i dynamiką rozprzestrzeniania, ale dzięki temu również możliwością odnowy w stosunkowo krótkim czasie.

Pył zawieszony w powietrzu, w którym mieści się frakcja PM₁₀ i PM_{2,5}, jest to mieszanina stałych i ciekłych drobnych cząstek pochodzenia naturalnego, np. z Sahary lub pochodzenia antropogenicznego, np. z gospodarstw domowych lub wzdłuż szlaków komunikacyjnych. Niektóre cząstki emitowane są do atmosfery bezpośrednio ze źródeł, inne formują się w drodze reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy innymi zanieczyszczeniami, stąd PM₁₀ traktowany jest jako zanieczyszczenie „wtórne”.

Długi czas trwania w atmosferze powoduje, że pył zawieszony, głównie frakcja o średnicy cząstek poniżej 2,5 mikrometra, może przemieszczać się na duże odległości i pokonywać nawet granice państw. Charakterystyczne dla pyłu zawieszonego jest to, że jego cząstki mają różne rozmiary, różne kształty i o różny skład chemiczny, co komplikuje jego monitoring.

Współczesna analityka stawia coraz wyższe kryteria metodom w niej wykorzystywanym. Od metod zaczęto wymagać tego by spełniały następujące warunki:

- posiadały jak najszersze spektrum możliwych do oznaczenia substancji,
- pozwalały na wykrywanie coraz niższych poziomów stężeń,
- gwarantowały pobieranie reprezentatywnych próbek w terenie,
- charakteryzowały się prostotą operacji i czynności wykonywanych przez analityka

Wszystkie te wymogi sprawiły, że coraz większą popularnością cieszą się metody pasywne. Spełniają one większość powyższych warunków, eliminując przy tym etap wymuszonego przepuszczania powietrza przez układ do poboru prób.

Pomiary prowadzone są za pomocą aspiratorów pochłaniających oznacza się metodami kolorymetrycznymi, natomiast stężenie pyłu zawieszonego ogółem oznacza się wagowo na podstawie różnicy w masie filtra przed i po pobraniu próby.

Metody pasywne

Wykorzystują zjawisko dyfuzji lub permeacji w wyniku którego analizowane substancje gazowe przenikają do wnętrza próbnika. Następnie za pomocą czynnika absorbującego zostają zatrzymane w jego wnętrzu. Masa zatrzymanego składnika jest proporcjonalna do jego stężenia w powietrzu i czasu ekspozycji, która trwa od kilku dni do kilkunastu tygodni. Po tym czasie próbniki są zabezpieczane i przekazywane do analizy. Ze względu na wiele zalet metoda monitoringu pasywnego jest coraz częściej stosowana w analityce.

Oczywiście istnieją metody pomiaru pyłu PM 2,5 oraz PM 10 w pełni automatyczne. Pomiar pyłomierzem typu FH 621 dokonywany jest na zasadzie pochłaniania promieniowania typu beta. Osłabienie wiązki promieniowania, której natężenie mierzone jest za pomocą komory jonizacyjnej, stanowi miarę masy przez którą przeszło to promieniowanie. Analizator mierzy pył zawieszony ogółem. Jednakże dla każdej stosowanej metody pomiarowej należy przeprowadzić proces walidacji w odniesieniu do metody referencyjnej. Jest to konieczne dla potwierdzenia poprawności uzyskiwanych wyników.

Jako metodę referencyjną zaleca się pomiar masy zaabsorbowanego pyłu metodą grawimetryczną według normy PN-EN 12341 dla pyłu PM 10 lub według normy PN-EN 14907 dla pyłu PM 2,5. Metody te wykorzystują precyzyjne wagi o dokładności odczytu co najmniej 0,01mg dla wykazania ilości zaabsorbowanego pyłu. Ogólnie metodyka przebiega według poniższego schematu:

- sezonowanie filtrów w stałych warunkach temperatury i wilgotności
- ważenie i wyznaczenie masy filtra
- zainstalowanie filtra w urządzeniu do absorpcji pyłu (czas ekspozycji jest zależny od przyjętej metodyki i wynosi zazwyczaj od kilku do kilkunastu dni)
- sezonowanie filtra po czasie ekspozycji
- wyznaczenie masy filtra po okresie sezonowania
- określenie masy zaabsorbowanego pyłu w wyniku różnicy mas filtra przed i po ekspozycji

Do monitoringu zanieczyszczeń powietrza pyłem mogą być stosowane są filtry typu QMA firmy Whatman. Są to filtry szklane wykonane w 100% z wysokogatunkowego szkła borokrzemowego. Zaletą tego materiału jest całkowita inercyjność (obojętność) chemiczna, do produkcji nie stosuje się żadnych dodatków wiążących. Filtry te charakteryzują się wysokimi przepływami podczas filtracji. Dodatkowo włókna szklane nie są higroskopijne, dzięki czemu filtry doskonale nadają się do wszelkich analiz wagowych w tym do metody EPA PM 10. (EPA - Environmental Protection Agency)

3. Problemy z pomiarami stężeń masowych pyłu PM 2,5

Przy określaniu stężeń masowych pyłu PM 2,5 należy uwzględnić kilka problemów, częściowo znanych z wcześniejszych doświadczeń z pomiarami pyłu PM 10. Wstępne badania porównawcze prowadzone w kilku krajach UE wykazały istotne różnice między wynikami manualnych próbników PM 2,5 sięgające $\pm 30\%$. Powody obserwowanych różnic między próbnikami są złożone i można je podzielić na:

- wynikające z błędów obsługi filtra, powodujących na przykład ubytki wskutek parowania podczas pobierania próbek lub oczyszczania filtra,
- wynikające ze zmian punktu odcięcia wskutek błędnej wartości z kontroli przepływu oraz częściowego osadzania się pyłu na płycie impaktowej,
- wynikające z wad układu pobierania próbek, tj. osadzania się cząstek w zgłębniku rurkowym (dotyczy to w szczególności rurek długich lub zakrzywionych).

Należy zauważyć, że skład chemiczny pyłu PM 2,5 różni się zasadniczo od składu PM 10, w szczególności pył półlotny (np. azotan amonowy, związków organicznych) jest wzbogacony we frakcje najdrobniejsze pyłu PM 2,5. Pyły w rozmiarze między pyłami PM 10 i PM 2,5 składają się głównie ze składników obojętnych, jak dwutlenek krzemu, tlenki metali itp. Stąd też zaobserwowane przy pobieraniu próbek pyłu PM 10 problemy z ubytkami substancji półlotnych przy okazji pomiarów pyłu PM 2,5 mogą się nawet nasilić.

Ubytki w znacznej mierze będą zależały od składu aerozoli i obecności pyłu lotnego, jak również od różnicy między temperaturą otoczenia a temperaturą podczas pobierania próbek. Dlatego ubytki mogą wykazywać znaczące różnice ze względu na pory roku i położenie geograficzne. Jako przykład może posłużyć fakt, że w Skandynawii podczas wiosennego poboru próbek (aerozole z pylenia drogowego) zanotowano ubytki na poziomie 0 %, a podczas zimowego poboru w Europie Środkowej zaobserwowano do 70 % ubytków (aerozoli z wysoką zawartością azotanu amonowego).

W związku z tym uogólnieniem można oczekiwać, że jakiegokolwiek podniesienie temperatury systemu pobierania próbek wykaże znacząco niższe stężenia wagowe PM 2,5 od systemu trzymanego w warunkach otoczenia.

Teoria i doświadczenie zdobyte przy oznaczaniu wartości pyłu PM 10 sugerują, że w przypadku pomiarów PM 2,5 należy unikać stosowania przyrządów charakteryzujących się tym, że w trakcie pobierania następuje podgrzanie próbki i/lub filtra. Aby w możliwie największym stopniu ograniczyć ubytek cząstek lotnych.

Do pomiarów PM 2,5 należy wybierać przyrządy pobierające w warunkach możliwie najbardziej zbliżonych do temperatury otoczenia.

Na rynku istnieje kilka rozwiązań, których zadaniem jest eliminacja strat spowodowanych parowaniem części lotnych pyłu, czy rozkładu części stałych pyłu.

Niektóre z metod nie eliminują problemu całkowicie, dlatego jedynym możliwym sposobem na sprawdzenie skuteczności układu zapobiegającego stratom powodowanym parowaniem części lotnych pyłu, czy rozkładu części stałych pyłu jest dokument potwierdzający równoważność z metodą referencyjną.

Dokument taki zwyczajowo powstaje na podstawie testów wykonanych przez Laboratorium Badawcze. We wnioskach raportu z testów zawsze jest zawarta informacja, czy przyrząd wymaga dodatkowego współczynnika korekcyjnego czy też nie.

4. Wagi w monitoringu zanieczyszczeń powietrza – ważenie różnicowe

Wagi stosowane są jako narzędzia pomiarowe w metodzie referencyjnej. Specyficzne wymagania związane z monitoringiem zanieczyszczeń powietrza wymagają **innych rozwiązań** w zakresie konstrukcji wag. Wprawdzie norma PN-EN 12341 wskazuje dokładność wagi jako co najmniej 10µg, ale nie precyzuje innych parametrów takich jak np. powtarzalność. Można zatem dość do wniosku, że wystarczy stosować wagi analityczne z działką elementarną 10µg spełniając tym samym wymagania normy. Niestety jest to błędny osąd ponieważ większość tych wag to wagi o znacznych udźwigach ok. 100g – 200g a ważone na masy pyłu są znacznie mniejsze. Tak więc ważymy na początku zakresu pomiarowego – waga jest źle dobrana do zastosowania.

Drugim zagadnieniem jest wielkość szalki i konstrukcja komory – jej podatność na czynniki zewnętrzne. Należy tu rozpatrywać głównie wpływ ruchu powietrza w komorze wagowej na wynik pomiaru. Podobnie wygląda sytuacja dla pomiarów pyłu PM 2,5 z tym, że poziom absorpcji ma inny charakter ze względu na wielkość frakcji.

W stosunku do wag oczekiwana jest wysoka dokładność pomiaru oraz szczelność komory ważenia. Ze względu na charakter pracy:

- ważenie czystego sącza
- czas pobierania pyłu
- ważenie sącza z pyłem

waga powinna zachowywać poprawną dokładność przez cały czas użytkowania. Oczywiście dokładność wagi jest okresowo regulowana przez tzw. automatyczne lub półautomatyczną kalibrację. Drugim ważnym parametrem jest rozrzut wskazań, definiowany jako różnica pomiędzy największą i najmniejszą wartością w serii dla danego obciążenia.

Wszystkie te parametry są częścią składową przy budowaniu budżetu niepewności. Rzeczywista ocena ich wielkości jest możliwa poprzez wzorcowanie w miejscu użytkowania.

4.1. Wagi z działką elementarną d=10 µg

Dla ważenia różnicowego można stosować wagę XA 52X . Jest to waga przeznaczoną do pracy w warunkach laboratoryjnych. Posiada magnetoelektryczny system pomiarowy z impulsowym przetwarzaniem sygnału przez procesor DSP. Takie rozwiązanie gwarantuje poprawność pracy z zachowaniem powtarzalności i liniowości w pełnym zakresie pomiarowym. Dokładność wagi jest automatycznie utrzymywana poprzez system automatycznej kalibracji wewnętrznej.

Waga posiada możliwość odłączenia głowicy od komory ważenia. Rozwiązanie to znacznie redukuje drgania przenoszone na komorę ważenia oraz zmniejsza gabaryty urządzenia. Dokumentowanie pracy jest możliwe poprzez procedury GLP lub poprzez wydruki niestandardowe. Waga posiada certyfikat zatwierdzenia typu oraz 3 letnią gwarancję.



Konstrukcja:

- Magnetoelektryczny system pomiarowy
- Regulacja dokładności: automatyczna kalibracja startowa, temperaturowa, czasowa oraz ręczna.
- Mobilny wyświetlacz graficzny na przewodzie z możliwością ustawienia obok wagi, wysokość cyfr wyświetlacza 20mm
- 12 przyciskowa klawiatura membranowa
- Możliwość podłączenia klawiatury zewnętrznej typu PS/2
- Komora ważenia z odsuwanymi szybami bocznymi oraz szybą górną wymiary komory ważenia: 167mm x 161mm x 228mm (szerokość x głębokość x wysokość).
- Możliwość ważenia pod szalką
- Materiał szalki – stal nierdzewna

Parametry techniczne

XA 52/X	
Maksymalne obciążenie	52g
Działka elementarna	10µg
Powtarzalność	10µg
Temperatura pracy	+ 18°C / + 30°C
Czas stabilizacji	5 sek.
Szalka	φ 85mm

4.2. Wagi z działką elementarną $d=1\ \mu\text{g}$

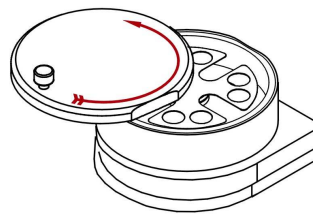
Wagą dedykowaną dla ważenia różnicowego sączków jest waga MYA 5/F, która jest jedną z mikrowag produkcji RADWAG. Cechą charakterystyczną tej wagi jest doskonała szczelność komory wagowej po pozwala na uzyskiwanie powtarzalnych pomiarów nawet w niekorzystnych warunkach przy krótkim czasie ważenia. Konstrukcję szalki tej wagi tworzy duża powierzchnia o średnicy $\phi\ 100\text{mm}$, co daje możliwości pomiaru filtrów o znacznych średnicach.

Ażurowana powierzchnia szalki eliminuje wpływ podmuchów na filtry o małych średnicach rzędu $\phi\ 20 - 50\text{mm}$, dając jednocześnie stabilne podparcie dla filtrów o znacznych gabarytach.



Konstrukcja:

- Magnetoelektryczny system pomiarowy
- Regulacja dokładności: automatyczna kalibracja startowa, temperaturowa, czasowa oraz ręczna.
- Mobilny wyświetlacz dotykowy (touch panel) 88 x 115mm na przewodzie z możliwością ustawienia obok wagi, wysokość cyfr wyświetlacza regulowana
- 8 przyciskowa klawiatura membranowa
- System własnych definiowanych przycisków
- Definiowane czujniki podczerwieni dla sterowania pracą wagi
- Poziomniczka elektroniczna – funkcja Alarm
- Możliwość podłączenia klawiatury zewnętrznej typu PS/2
- Aluminiowa komora ważenia: $\phi\ 115\text{mm} \times 15\text{m}$ (głębok.)
- Materiał szalki – aluminium



Parametry techniczne

MYA 5/F	
Maksymalne obciążenie	5g
Działka elementarna	$1\ \mu\text{g}$
Powtarzalność	$2\ \mu\text{g}$
Temperatura pracy	$+ 18^{\circ}\text{C} / + 30^{\circ}\text{C}$
Czas stabilizacji	10sek.
Szalka	$\phi\ 100\text{mm}$

5. Procedury badawcze

Każda organizacja niezależnie od tego czy ma wdrożony system jakości czy też nie, wykonuje własne badania według przyjętych zasad. Również kryteria akceptacji są definiowane różnie. Odnosząc to do badań w których wykorzystywane są wagi wskazane jest stosowanie jednolitych procedur sprawdzania i przygotowania wagi. Zachodzi wówczas pewność, że przynajmniej w tym zakresie będzie zachowana spójność pomiędzy różnych ośrodkami badawczymi. Taką procedurę powinna cechować uniwersalność niezależnie od tego jakiej wagi używamy w czasie analizy. Próbę stworzenia takiej procedury zawiera poniższy przykład.

Procedura nr 1

Pomiar zanieczyszczeń pyłem z wykorzystaniem metody grawimetrycznej

- A. Waga przeznaczona do ważenia filtrów powinna być załączona do sieci przed pomiarami przez okres co najmniej 8 godzin. Przyjmuje się, że wagi co do których zastosowano tylko wyłączenie wyświetlacza funkcja „stand-by” są gotowe do użytkowania natychmiast po włączeniu wyświetlacza. Jeżeli producent wagi zaleca inne okresy wygrzewania wag to należy je przyjąć jako obowiązujące.
 - B. Przed pomiarami należy ustalić /sprawdzić/ poprawność wskazań wagi poprzez postawienie wzorca masy o masie zbliżonej do masy, która będzie badana. Dla pomiarów zanieczyszczeń przyjmuje się, że zastosowanie wzorca o nominale 0,5g lub 1g jest wystarczające. Jeżeli wskazanie wagi odbiega o wartości oczekiwanej, należy wykonać adjustację wagi zgodnie z procedurą opisaną w dokumentacji wagi. Po zakończeniu adjustacji należy ponownie sprawdzić poprawność wskazań wagi.
 - C. Jeżeli adjustacja wagi nie powoduje zmiany wskazania dla masy wzorca, należy przyjąć, że wskazanie wagi jest poprawne. Obserwowana odchyłka pomiędzy masą wzorca a wskazaniem wagi jest tzw. błędem liniowości wagi (przy założeniu, że masa wzorca jest prawdziwa – rzetelna).
- Komentarz:*
Dla ważenia różnicowego zasadniczą rzeczą jest powtarzalności pomiarów oraz utrzymywanie poprawności wskazań przez wagę w okresie przeprowadzenia procedury.
- D. Przed rozpoczęciem ważenia filtrów należy zamknąć komorę wagi. Po ustabilizowaniu się wskazania należy nacisnąć przycisk ZERO/TARE. Jest to konieczne dla ustalenia dokładnego wskazania zerowego.
 - E. Delikatnie i płynnie otworzyć komorę wagi i umieścić filtr na środku szalki. Nie należy wywierać dodatkowych nacisków na szalkę – po położeniu filtra nie należy poprawiać jego pozycji względem powierzchni szalki.

Komentarz:

Niedopuszczalne jest wystawianie filtra poza obrys szalki. Pozycja filtra względem środka szalki nie jest czynnikiem decydującym o poprawności pomiaru, jest raczej wynikiem Dobrej Praktyki Laboratoryjnej.

- F. Zamknąć komorę wagi i po ustabilizowaniu się wskazania odczytać wynik ważenia
- G. Otworzyć komorę wagi i zdjąć filtr z szalki.
- H. Gdy waga wróci do wskazania zerowego ustalić ponownie dokładne zero naciskając przycisk ZERO/TARE.
- I. Wykonać drugie ważenie tego samego filtra i zarejestrować jego masę.
- J. Wyliczyć masę filtra jako wartość średnią z wykonanych pomiarów.
- K. Jeżeli wykonywane są długie serie ważeń po zakończeniu serii należy położyć na szalce wagi wzorzec 0,5g lub 1g i porównać wynik jego ważenia z wartością początkową oceniając dryft wskazania wagi w czasie.

Komentarz:

Dryft wskazania wagi jest czynnikiem niepożądanym, ponieważ przez operatora wagi jest interpretowany jako przyrost lub ubytek masy (zależnie od jego kierunku). Z tego względu należy kontrolować ten parametr wagi.

W praktyce przy ocenie tego parametru należy uwzględniać również powtarzalność wagi dla tego obciążenia.

- L. Wykonać tę samą procedurę dla filtra z pyłem

6. Podsumowanie

Każda metoda pomiarowa niezależnie czego dotyczy powinna być okresowo walidowana. Jest to jedyny sposób na otrzymanie obiektywnego dowodu na poprawność wykonanych badań. W związku z tym wszelkie metody automatyczne stosowane w pomiarach zanieczyszczeń potrzebują jakiegoś punktu odniesienia – metody referencyjnej.

Zalecana metoda grawimetryczna wykorzystuje pomiar masy i przy zachowaniu spójności pomiarowej i Dobrej Praktyki Laboratoryjnej daje rzetelne wyniki. Oczywiście należy stosować odpowiednie procedury na etapie przygotowania, sezonowania i pobierania pyłów.

Zasadnicze znaczenie może mieć nadzór na wyposażeniu pomiarowym i jego okresowa kontrola. Dokładność stosowanych wag jest na tyle duża, że wymaga wzorców o odpowiedniej klasie dokładności dla których zachowana jest spójność pomiarowa.

Przedstawiona procedura badawcza odnosi się tylko do pomiarów grawimetrycznych i jest propozycją, którą można adaptować dla własnych potrzeb.

Literatura

1. Ekoportal.pl : Magdalena Brodowska: Departament Monitoringu. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska
2. Wikipedia.org.
3. PN-EN 14907 „Jakość powietrza atmosferycznego – Standardowa grawimetryczna metoda oznaczania frakcji masowe PM 2,5 pyłu zawieszonego
4. PN-EN 12341 „Jakość powietrza. Oznaczanie frakcji PM 10 pyłu zawieszonego. Metoda odniesienia i procedura badania terenowego do wykazania równoważności stosowanej metody pomiarowej z metoda odniesienia”.
5. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 17 grudnia 2008 r. „W sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu” - Dz. U. z dnia 16 stycznia 2009 r.
6. www.radwag.pl