

*ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ
ΡΥΠΩΝ*

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει συστηματικά τις σύγχρονες μεθόδους ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης αέριων ρύπων, με έμφαση στις αρχές λειτουργίας, στα αναλυτικά χαρακτηριστικά, στα πεδία εφαρμογής και στους περιορισμούς τους. Αρχικά παρουσιάζονται οι βασικοί αέριοι ρύποι, οι πηγές εκπομπής τους και οι επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία, στα οικοσυστήματα και στην κλιματική ισορροπία. Στη συνέχεια αναλύονται κλασικές τεχνικές, όπως η μη διασκορπιστική υπέρυθη φασματοσκοπία, η χημειοφωταύγεια, η υπεριώδης φασματοφωτομετρία και η αέρια χρωματογραφία, καθώς και σύγχρονες τεχνολογίες, όπως FTIR, TDLAS, CRDS, DOAS, αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων, ηλεκτροχημικοί και οπτικοί αισθητήρες, νανοϋλικά, LIDAR, μη επανδρωμένα αεροσκάφη και δίκτυα IoT.

Η μεθοδολογική προσέγγιση βασίζεται σε κριτική βιβλιογραφική ανασκόπηση επιστημονικών άρθρων, τεχνικών προτύπων και εκθέσεων διεθνών οργανισμών, με στόχο τη σύνθεση και συγκριτική αποτίμηση των διαθέσιμων τεχνολογιών. Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στην ακρίβεια, την ευαισθησία, την επιλεκτικότητα, τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, τη βαθμονόμηση, την αβεβαιότητα και τη διασφάλιση ποιότητας. Η συγκριτική αξιολόγηση δείχνει ότι οι μέθοδοι αναφοράς παρέχουν υψηλή αξιοπιστία, αλλά συνοδεύονται από αυξημένο κόστος, ανάγκες συντήρησης και περιορισμένη χωρική κάλυψη. Αντίθετα, οι αισθητήρες χαμηλού κόστους προσφέρουν φορητότητα, πυκνότερα δίκτυα και δεδομένα υψηλής χρονικής ανάλυσης, απαιτούν όμως συστηματική βαθμονόμηση και διόρθωση περιβαλλοντικών παρεμβολών.

Συμπεραίνεται ότι η αποτελεσματικότερη στρατηγική παρακολούθησης βασίζεται σε υβριδικά συστήματα, τα οποία συνδυάζουν όργανα αναφοράς, κατανεμημένους αισθητήρες, τηλεπισκόπηση, υπολογιστικό νέφος και τεχνικές μηχανικής μάθησης για αξιόπιστη, έγκαιρη και χωρικά ολοκληρωμένη αξιολόγηση της ποιότητας του αέρα. Η προσέγγιση αυτή μπορεί να υποστηρίξει την περιβαλλοντική πολιτική, την έγκαιρη προειδοποίηση, την προστασία της δημόσιας υγείας και τον σχεδιασμό έξυπνων, βιώσιμων πόλεων σε πραγματικό χρόνο παγκοσμίως.

Λέξεις-κλειδιά: ατμοσφαιρική ρύπανση, αέριοι ρύποι, ανίχνευση αερίων, ποσοτικοποίηση, φασματοσκοπία, αισθητήρες χαμηλού κόστους, βαθμονόμηση, διασφάλιση ποιότητας, IoT, μηχανική μάθηση.

Περιεχόμενα

ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ	1
1. Εισαγωγή	9
1.1 Έννοια και σημασία της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.....	9
1.2 Κύριοι αέριοι ρύποι και περιβαλλοντική συμπεριφορά.....	11
1.3 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, τα οικοσυστήματα και την κλιματική ισορροπία	13
1.4 Η ανάγκη για αξιόπιστη ανίχνευση και ποσοτικοποίηση	15
1.5 Σκοπός και ερευνητικοί στόχοι της εργασίας	16
1.6 Μεθοδολογική προσέγγιση και δομή της εργασίας.....	17
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	19
2.1 Κατηγορίες αέριων ρύπων	19
2.2 Πρωτογενείς ρύποι.....	20
2.3 Δευτερογενείς ρύποι.....	23
2.4 Πηγές ρύπανσης.....	25
2.5 Περιβαλλοντικές και υγειονομικές επιπτώσεις.....	26
3. ΚΛΑΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ	28
3.1 Μη διασκορπιστική υπέρυθη φασματοσκοπία — NDIR.....	29
3.2 Χημειοφωταύγεια	30
3.3 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους — UV.....	32
3.4 Αέρια χρωματογραφία — GC.....	33
3.5 Περιορισμοί των κλασικών μεθόδων.....	35
4. ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ	37
4.1 Φασματοσκοπικές τεχνικές.....	37
4.1.1 FTIR — Fourier Transform Infrared Spectroscopy	38
4.1.2 TDLAS — Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy.....	38
4.1.3 CRDS — Cavity Ring-Down Spectroscopy	39
4.1.4 DOAS — Differential Optical Absorption Spectroscopy	40

4.2 Αισθητήρες αερίων	41
4.2.1 Ημιαγώγιμοι αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων — MOS	42
4.2.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες	44
4.2.3 Οπτικοί αισθητήρες.....	45
4.2.4 Νανοτεχνολογία: graphene και CNTs.....	47
4.3 Τηλεπισκόπηση	48
4.3.1 LIDAR	48
4.3.2 Μη επανδρωμένα αεροσκάφη — drones	49
4.4 IoT και έξυπνα δίκτυα αισθητήρων	49
4.5 Συμπερασματική αποτίμηση.....	50
5. ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	51
5.1 Βασικές έννοιες ποσοτικοποίησης.....	52
5.2 Αναλυτικά χαρακτηριστικά των μεθόδων	58
5.3 Όριο ανίχνευσης και όριο ποσοτικοποίησης	64
5.4 Καμπύλες βαθμονόμησης	66
6. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ.....	80
6.1 Κριτήρια σύγκρισης.....	81
6.1.1 Αρχή λειτουργίας	81
6.1.2 Μετρούμενος ρύπος και δυνατότητα πολυσυστατικής ανάλυσης.....	82
6.1.3 Όριο ανίχνευσης	83
6.1.4 Επιλεκτικότητα	84
6.1.5 Χρόνος απόκρισης	85
6.1.6 Ακρίβεια και αβεβαιότητα	85
6.1.7 Κόστος αγοράς.....	86
6.1.8 Κόστος λειτουργίας	86
6.1.9 Ανάγκες βαθμονόμησης	87
6.1.10 Φορητότητα	88
6.1.11 Κατανάλωση ενέργειας.....	88
6.1.12 Δυνατότητα συνεχούς μέτρησης.....	89
6.1.13 Καταλληλότητα για εργαστήριο ή πεδίο.....	89
6.2 Σύγκριση κλασικών και σύγχρονων μεθόδων	90

6.2.1 Σύγκριση NDIR και TDLAS για CO ₂ και CO	90
6.2.2 Σύγκριση χημειοφωταύγειας και ηλεκτροχημικών αισθητήρων για NO _x	91
6.2.4 Σύγκριση GC και αισθητήρων MOS για VOCs	93
6.2.6 Σύγκριση σταθερών σταθμών και κινητών συστημάτων	96
6.3 Πίνακες συγκριτικής αξιολόγησης	97
Πίνακας 6.1Α. Συγκριτική αξιολόγηση φασματοσκοπικών μεθόδων: αρχή, ρύποι και αναλυτική επίδοση	97
Πίνακας 6.2Α. Συγκριτική αξιολόγηση αισθητήρων αερίων: ρύποι, κόστος και αναλυτική συμπεριφορά	98
Πίνακας 6.3. Καταλληλότητα τεχνολογιών ανά εφαρμογή	99
6.4 Επιλογή κατάλληλης μεθόδου	100
6.4.1 Επιλογή με βάση τον ρύπο.....	100
6.4.2 Επιλογή με βάση το αναμενόμενο εύρος συγκεντρώσεων	101
6.4.3 Επιλογή με βάση την απαιτούμενη ακρίβεια.....	102
6.4.4 Επιλογή με βάση τον χώρο εφαρμογής.....	102
6.4.5 Επιλογή με βάση τη χρονική ανάλυση	103
6.4.6 Επιλογή με βάση το διαθέσιμο κόστος	103
6.4.7 Επιλογή με βάση την ανάγκη φορητότητας	104
6.4.8 Προτεινόμενο πλαίσιο λήψης απόφασης.....	105
6.4.9 Υβριδική στρατηγική παρακολούθησης	105
6.5 Συμπερασματική αποτίμηση.....	106
7. ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΚΑΙ ΕΞΥΠΝΑ ΔΙΚΤΥΑ	108
7.1 Χαρακτηριστικά των αισθητήρων χαμηλού κόστους.....	108
7.1.1 Μικρό μέγεθος και φορητότητα.....	109
7.1.2 Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας	109
7.1.3 Δυνατότητα μαζικής εγκατάστασης.....	110
7.1.4 Υψηλή χρονική ανάλυση	111
7.1.5 Αυξημένη χωρική κάλυψη	111
7.1.6 Περιορισμοί αξιοπιστίας.....	112
7.2 Επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων	112
7.2.1 Θερμοκρασία	112
7.2.2 Σχετική υγρασία.....	113

7.2.3 Ατμοσφαιρική πίεση	114
7.2.4 Γήρανση του αισθητήρα	114
7.2.5 Δηλητηρίαση αισθητήρα.....	115
7.2.6 Παρεμβολή άλλων αερίων	115
7.2.7 Μετατόπιση του σήματος	116
7.3 Βαθμονόμηση πεδίου.....	116
7.3.1 Συνεγκατάσταση με όργανο αναφοράς.....	117
7.3.2 Εργαστηριακή και επιτόπια βαθμονόμηση	117
7.3.3 Απλή γραμμική παλινδρόμηση	118
7.3.4 Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση	118
7.3.5 Χρήση RMSE, MAE και R^2	119
7.4 Αρχιτεκτονική δικτύων IoT	120
7.4.1 Κόμβοι αισθητήρων και μικροελεγκτές.....	120
7.4.2 Wi-Fi	120
7.4.3 Bluetooth Low Energy	121
7.4.4 LoRaWAN.....	121
7.4.5 NB-IoT	121
7.4.6 Δίκτυα 5G.....	122
7.4.7 Αποθήκευση στο νέφος και βάσεις δεδομένων	122
7.4.8 Διαδικτυακή απεικόνιση και ειδοποιήσεις Η ροή από τον κόμβο αισθητήρα έως την τελική απεικόνιση και τις ειδοποιήσεις συνοψίζεται στο Σχήμα 5.	123
7.5 Ασφάλεια και αξιοπιστία δεδομένων	124
7.5.1 Απώλεια πακέτων.....	124
7.5.2 Ενεργειακή αυτονομία	124
7.5.3 Κυβερνοασφάλεια.....	124
7.5.4 Προστασία προσωπικών δεδομένων.....	125
7.5.5 Τυποποίηση και διαλειτουργικότητα	125
7.5.6 Συντήρηση μεγάλων δικτύων	126
7.6 Συμμετοχική παρακολούθηση και citizen science.....	126
7.6.1 Συμμετοχή πολιτών.....	126
7.6.2 Φορητοί προσωπικοί αισθητήρες.....	127
7.6.3 Χαρτογράφηση έκθεσης	127

7.6.4 Περιβαλλοντική ενημέρωση	128
7.6.5 Κίνδυνος λανθασμένης ερμηνείας	128
7.7 Συμπερασματική αποτίμηση	129
8. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	130
8.1 Απάντηση στα ερευνητικά ερωτήματα και σύνθεση των ευρημάτων	131
8.2 Συνολική αποτίμηση των κλασικών μεθόδων	133
8.3 Αξιολόγηση της συνεισφοράς των νέων αισθητήρων	134
8.4 Ακρίβεια και χωρική κάλυψη	135
8.5 Η σημασία της βαθμονόμησης και της διασφάλισης ποιότητας	135
8.6 Ο ρόλος της τεχνητής νοημοσύνης	136
8.7 Δυνατότητες ολοκληρωμένων δικτύων	137
8.8 Περιορισμοί της βιβλιογραφικής εργασίας	138
8.9 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	139
8.10 Τελικά συμπεράσματα	140
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	142

1. Εισαγωγή

1.1 Έννοια και σημασία της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά και υγειονομικά προβλήματα της σύγχρονης εποχής, καθώς επηρεάζει άμεσα την ποιότητα του αέρα, την ανθρώπινη υγεία, τα οικοσυστήματα και την κλιματική ισορροπία. Ως ατμοσφαιρική ρύπανση ορίζεται η παρουσία στην ατμόσφαιρα ουσιών, αερίων ή σωματιδίων σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα φυσιολογικά ή αποδεκτά επίπεδα και είναι ικανές να προκαλέσουν αρνητικές συνέπειες στον άνθρωπο, στα ζώα, στα φυτά, στα υλικά αγαθά και στο φυσικό περιβάλλον. Η ρύπανση της ατμόσφαιρας δεν αποτελεί ένα απλό ή μεμονωμένο φαινόμενο, αλλά ένα σύνθετο αποτέλεσμα φυσικών, χημικών και ανθρωπογενών διεργασιών, οι οποίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και μεταβάλλονται ανάλογα με τις πηγές εκπομπής, τις μετεωρολογικές συνθήκες, τη γεωμορφολογία και τη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

Η σημασία της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχει αυξηθεί ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της αστικοποίησης, της βιομηχανικής ανάπτυξης, της αυξημένης χρήσης ορυκτών καυσίμων και της έντονης κυκλοφορίας οχημάτων. Οι σύγχρονες πόλεις αποτελούν περιοχές αυξημένης συγκέντρωσης ρύπων, καθώς συνδυάζουν υψηλή πληθυσμιακή πυκνότητα, μεταφορές, οικιακή θέρμανση, βιομηχανικές δραστηριότητες και ενεργειακή κατανάλωση. Παρότι σε αρκετές χώρες έχουν εφαρμοστεί πολιτικές περιορισμού των εκπομπών, η ατμοσφαιρική ρύπανση εξακολουθεί να αποτελεί έναν από τους μεγαλύτερους περιβαλλοντικούς κινδύνους για τη δημόσια υγεία (World Health Organization, 2021). Παράλληλα, ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος επισημαίνει ότι η έκθεση σε ατμοσφαιρικούς ρύπους εξακολουθεί να προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των πολιτών, ιδίως σε αστικές περιοχές και σε ευάλωτες πληθυσμιακές ομάδες (European Environment Agency, 2023).

Η ατμόσφαιρα δεν λειτουργεί ως στατικός αποδέκτης ρύπων. Οι ουσίες που εκπέμπονται σε αυτήν μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις, να

αραιωθούν, να αντιδράσουν χημικά ή να μετατραπούν σε νέες ενώσεις. Για τον λόγο αυτό, η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει τοπική, περιφερειακή αλλά και παγκόσμια διάσταση. Ένας ρύπος που εκπέμπεται σε μια αστική ή βιομηχανική περιοχή μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα του αέρα σε γειτονικές ή και απομακρυσμένες περιοχές. Επιπλέον, ορισμένοι ρύποι συνδέονται με φαινόμενα παγκόσμιας κλίμακας, όπως η κλιματική αλλαγή, η αύξηση των συγκεντρώσεων αερίων του θερμοκηπίου και η μεταβολή της χημικής ισορροπίας της ατμόσφαιρας. Επομένως, η παρακολούθηση και η κατανόηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αποτελούν βασικές προϋποθέσεις για την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος. Η ποσοτική συμβολή των επιμέρους μεταφορικών δραστηριοτήτων παρουσιάζεται στην Εικόνα 1, η οποία αναδεικνύει ότι η σχετική σημασία του οδικού, θαλάσσιου και αεροπορικού τομέα διαφοροποιείται ανά ρύπο (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

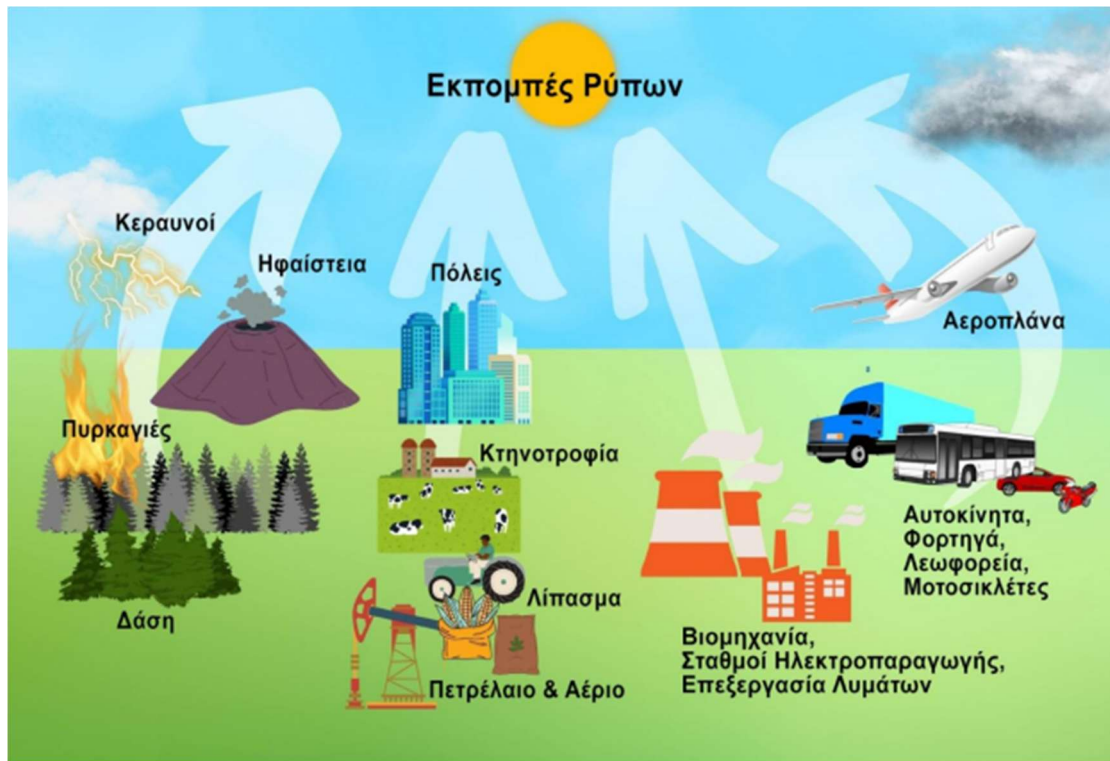
(EEA 2021, <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/transport-emissions-of-air-pollutants-8/transport-emissions-of-air-pollutants-8>).

Ρύπος Τομέας Μεταφορών	CO	NM VOC	NO _x	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO _x
Άλλοι τομείς (εκτός των μεταφορών)	79,0	90,7	44,6	86,9	80,2	87,9
Οδικές μεταφορές (Εξατμίσεις)	18,0	5,6	28,1	2,9	5,4	0,1
Οδικές μεταφορές (Εκτός εξατμίσεων)	0,0	2,0	0,0	4,8	4,5	0,0
Σιδηρόδρομοι	0,1	0,1	0,9	0,5	0,6	0,0
Εγγώριες Θαλάσσιες μεταφορές	1,3	0,7	4,6	0,8	1,6	1,2
Διεθνείς Θαλάσσιες μεταφορές	0,6	0,6	14,7	3,6	6,8	9,8
Αερομεταφορές εσωτερικού	0,3	0,1	0,7	0,1	0,1	0,1
Αερομεταφορές εξωτερικού	0,7	0,2	6,3	0,4	0,8	0,8

Εικόνα 1. Ποσοστιαία συνεισφορά του τομέα των μεταφορών στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Πηγή: European Environment Agency (2021).

1.2 Κύριοι αέριοι ρύποι και περιβαλλοντική συμπεριφορά

Οι αέριοι ρύποι αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες ατμοσφαιρικών ρύπων. Πρόκειται για χημικές ενώσεις που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα σε αέρια μορφή και μπορούν να προέρχονται είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς πηγές. Στους κυριότερους αέριους ρύπους περιλαμβάνονται το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, το διοξείδιο του θείου, το όζον, οι πτητικές οργανικές ενώσεις και το διοξείδιο του άνθρακα. Οι ρύποι αυτοί παρουσιάζουν διαφορετική χημική συμπεριφορά, διαφορετικές πηγές εκπομπής και διαφορετικές επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον. Η Εικόνα 2 λειτουργεί ως σχηματική ταξινόμηση των φυσικών και ανθρωπογενών πηγών, διευκολύνοντας τη σύνδεση κάθε ρύπου με το αντίστοιχο περιβάλλον εκπομπής (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).



Εικόνα 2. Ενδεικτικές φυσικές, σημειακές, γραμμικές, στατικές και κινητές πηγές εκπομπής αέριων ρύπων. Σημείωση: σχηματική και όχι ποσοτική απεικόνιση.

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένας άχρωμος και άοσμος αέριος ρύπος που παράγεται κυρίως από την ατελή καύση ανθρακούχων καυσίμων. Βασικές πηγές του είναι οι κινητήρες εσωτερικής καύσης, οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις, η οικιακή θέρμανση και οι καύσεις βιομάζας. Η επικινδυνότητά του σχετίζεται με την ικανότητά του να δεσμεύεται με την ατμοσφαιρική, μειώνοντας τη μεταφορά οξυγόνου στους ιστούς. Για τον λόγο αυτό, το CO θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικός δείκτης ρύπανσης από καύσεις, ιδίως σε περιοχές αυξημένης κυκλοφορίας και ανεπαρκούς αερισμού (World Health Organization, 2021).

Τα οξείδια του αζώτου, κυρίως το μονοξείδιο του αζώτου και το διοξείδιο του αζώτου, παράγονται κατά τη διαδικασία καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι βασικές πηγές τους είναι τα οχήματα, οι μονάδες παραγωγής ενέργειας, οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις και οι καυστήρες θέρμανσης. Το διοξείδιο του αζώτου έχει ιδιαίτερη περιβαλλοντική σημασία, καθώς συμμετέχει σε φωτοχημικές αντιδράσεις που οδηγούν στον σχηματισμό τροποσφαιρικού όζοντος και δευτερογενών σωματιδίων. Επιπλέον,

σχετίζεται με αναπνευστικά προβλήματα και επιδείνωση παθήσεων όπως το άσθμα (European Environment Agency, 2023).

Το διοξείδιο του θείου προέρχεται κυρίως από την καύση θειούχων καυσίμων, όπως ο άνθρακας και το πετρέλαιο, καθώς και από ορισμένες βιομηχανικές διεργασίες. Η περιβαλλοντική του σημασία συνδέεται με τη συμβολή του στον σχηματισμό όξινης βροχής και θεικών σωματιδίων. Η μείωση της χρήσης καυσίμων με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο και η εφαρμογή τεχνολογιών αποθείωσης έχουν οδηγήσει σε σημαντική μείωση των εκπομπών SO₂ σε πολλές ανεπτυγμένες χώρες, ωστόσο ο ρύπος εξακολουθεί να αποτελεί πρόβλημα σε περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα ή εξάρτηση από συμβατικά καύσιμα (European Environment Agency, 2023).

Το όζον αποτελεί ιδιαίτερη περίπτωση, καθώς δεν εκπέμπεται άμεσα σε μεγάλες ποσότητες από συγκεκριμένες πηγές, αλλά σχηματίζεται δευτερογενώς στην τροπόσφαιρα μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων μεταξύ οξειδίων του αζώτου και πτητικών οργανικών ενώσεων υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Αν και το στρατοσφαιρικό όζον είναι προστατευτικό για τη ζωή στη Γη, το τροποσφαιρικό όζον αποτελεί σημαντικό ρύπο με αρνητικές επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα, στη βλάστηση και στη γεωργική παραγωγή (World Health Organization, 2021).

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις αποτελούν μεγάλη ομάδα οργανικών χημικών ουσιών που εξατμίζονται εύκολα στην ατμόσφαιρα. Προέρχονται από καύσιμα, διαλύτες, χρώματα, βιομηχανικές διεργασίες, βιογενείς εκπομπές και εξατμίσεις οχημάτων. Ορισμένες VOCs έχουν τοξική ή καρκινογόνο δράση, ενώ άλλες συμμετέχουν στον σχηματισμό φωτοχημικού νέφους και δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Η παρακολούθησή τους είναι σημαντική, αλλά συχνά τεχνικά απαιτητική, επειδή περιλαμβάνουν μεγάλο αριθμό ενώσεων με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

1.3 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, τα οικοσυστήματα και την κλιματική ισορροπία

Οι επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία είναι εκτεταμένες και τεκμηριωμένες. Η έκθεση σε αέριους ρύπους μπορεί να προκαλέσει ή να επιδεινώσει αναπνευστικές και καρδιαγγειακές παθήσεις, να αυξήσει τις εισαγωγές σε νοσοκομεία και να συμβάλει σε πρόωγη θνησιμότητα. Οι ευάλωτες ομάδες, όπως τα

παιδιά, οι ηλικιωμένοι, οι έγκυες γυναίκες και τα άτομα με χρόνια νοσήματα, επηρεάζονται περισσότερο από την υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει θεσπίσει αυστηρές κατευθυντήριες οδηγίες για βασικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους, αναγνωρίζοντας ότι ακόμη και σχετικά χαμηλά επίπεδα έκθεσης μπορούν να έχουν αρνητικές συνέπειες στην υγεία (World Health Organization, 2021).

Οι αέριοι ρύποι επιδρούν επίσης στα οικοσυστήματα. Το όζον μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα φυτά, μειώνοντας τη φωτοσυνθετική τους ικανότητα, την ανάπτυξη και την παραγωγικότητα των καλλιεργειών. Το διοξείδιο του θείου και τα οξείδια του αζώτου μπορούν να συμβάλουν στην όξινη εναπόθεση, η οποία επηρεάζει τα εδάφη, τα υδάτινα οικοσυστήματα και τη θρεπτική ισορροπία των φυτών. Επιπλέον, η εναπόθεση αζωτούχων ενώσεων μπορεί να οδηγήσει σε ευτροφισμό, μεταβάλλοντας τη σύνθεση των οικοσυστημάτων και ευνοώντας ορισμένα είδη εις βάρος άλλων (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

Η ατμοσφαιρική ρύπανση συνδέεται επίσης με την κλιματική αλλαγή. Αν και ορισμένοι αέριοι ρύποι έχουν κυρίως τοπικές ή περιφερειακές επιπτώσεις, άλλοι συμβάλλουν στη μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου της Γης. Το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και το υποξείδιο του αζώτου είναι χαρακτηριστικά αέρια του θερμοκηπίου, ενώ ορισμένοι πρόδρομοι ρύποι επηρεάζουν έμμεσα τη συγκέντρωση τροποσφαιρικού όζοντος, το οποίο επίσης έχει θερμοκηπιακή δράση. Η σύνδεση μεταξύ ατμοσφαιρικής ρύπανσης και κλιματικής αλλαγής καθιστά αναγκαία την ολοκληρωμένη προσέγγιση της περιβαλλοντικής πολιτικής, ώστε τα μέτρα μείωσης των εκπομπών να συμβάλλουν ταυτόχρονα στην προστασία της υγείας και στον περιορισμό της κλιματικής επιβάρυνσης. Η πολυκλιμακωτή φύση των επιπτώσεων, από την τοπική ανθρώπινη έκθεση έως την παγκόσμια κλιματική ισορροπία, συνοψίζεται στο Διάγραμμα 1 (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).



Εικόνα 1.7: Οι επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε διάφορες κλίμακες.
(Maduna & Tomašić 2017, <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/psr-2016-0122/html>).

Διάγραμμα 1. Τοπική, περιφερειακή και παγκόσμια κλίμακα επιπτώσεων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Πηγή: προσαρμογή από Malina and Tomanič (2017), όπως παρατίθεται στο αρχικό οπτικό υλικό.

1.4 Η ανάγκη για αξιόπιστη ανίχνευση και ποσοτικοποίηση

Η αξιόπιστη ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των αέριων ρύπων αποτελεί βασική προϋπόθεση για την κατανόηση, την αξιολόγηση και τη διαχείριση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η απλή διαπίστωση της παρουσίας ενός ρύπου δεν είναι επαρκής για τη λήψη επιστημονικά τεκμηριωμένων αποφάσεων. Απαιτείται ακριβής προσδιορισμός της συγκέντρωσής του, παρακολούθηση της χρονικής μεταβολής του, αξιολόγηση της χωρικής του κατανομής και συσχέτιση με πιθανές πηγές εκπομπής. Η ποσοτικοποίηση επιτρέπει τη σύγκριση των μετρούμενων συγκεντρώσεων με νομοθετικά όρια και κατευθυντήριες τιμές, καθώς και την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας περιβαλλοντικών πολιτικών (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

Οι παραδοσιακές μέθοδοι μέτρησης, όπως η μη διασκορπιστική υπέρυθρη φασματοσκοπία, η χημειοφωταύγεια, η υπεριώδης απορρόφηση και η αέρια χρωματογραφία, έχουν προσφέρει αξιόπιστα δεδομένα υψηλής ακρίβειας και

εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ως μέθοδοι αναφοράς. Ωστόσο, οι μέθοδοι αυτές συχνά απαιτούν ακριβό εξοπλισμό, εξειδικευμένο προσωπικό, συχνή συντήρηση και σταθερές εγκαταστάσεις. Ως αποτέλεσμα, η χωρική κάλυψη των επίσημων δικτύων παρακολούθησης μπορεί να είναι περιορισμένη, ιδιαίτερα σε μικροπεριβάλλοντα όπου οι συγκεντρώσεις των ρύπων μεταβάλλονται έντονα (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η ανάπτυξη αισθητήρων χαμηλού κόστους, φορητών συσκευών και ασύρματων δικτύων έχει δημιουργήσει νέες δυνατότητες στην παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα. Οι Kumar et al. (2015) επισημαίνουν ότι οι αισθητήρες χαμηλού κόστους μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά τη χωρική ανάλυση των μετρήσεων και να υποστηρίξουν εφαρμογές σε αστικά περιβάλλοντα, έξυπνες πόλεις και συμμετοχική επιστήμη. Ωστόσο, η χρήση τους συνοδεύεται από σημαντικές προκλήσεις, όπως η ανάγκη βαθμονόμησης, η επίδραση της θερμοκρασίας και της υγρασίας, η διασταυρούμενη ευαισθησία και η πιθανή απόκλιση από τις μεθόδους αναφοράς. Η βαθμονόμηση πεδίου θεωρείται κρίσιμη για τη βελτίωση της αξιοπιστίας αυτών των συστημάτων, καθώς επιτρέπει τη διόρθωση σφαλμάτων και την καλύτερη συσχέτιση των μετρήσεων με επίσημα δεδομένα αναφοράς (Spinelle et al., 2015).

Ιδιαίτερη σημασία έχει επίσης η ενσωμάτωση νέων τεχνολογιών, όπως η τηλεπισκόπηση, τα δίκτυα IoT και η μηχανική μάθηση. Η τηλεπισκόπηση επιτρέπει την παρακολούθηση ατμοσφαιρικών ρύπων σε μεγάλη χωρική κλίμακα, ενώ τα δίκτυα αισθητήρων παρέχουν δεδομένα σε πραγματικό χρόνο. Παράλληλα, οι τεχνικές μηχανικής μάθησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία μεγάλου όγκου δεδομένων, τη διόρθωση μετρήσεων, την πρόβλεψη συγκεντρώσεων και την αναγνώριση προτύπων ρύπανσης. Με αυτόν τον τρόπο, η σύγχρονη ανίχνευση αέριων ρύπων δεν περιορίζεται μόνο στη μέτρηση, αλλά επεκτείνεται στην ανάλυση, ερμηνεία και πρόβλεψη περιβαλλοντικών φαινομένων (Veefkind et al., 2012).

1.5 Σκοπός και ερευνητικοί στόχοι της εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η συστηματική διερεύνηση των σύγχρονων μεθόδων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης αέριων ρύπων, με έμφαση στις τεχνολογικές εξελίξεις, τα πλεονεκτήματα, τους περιορισμούς και τις εφαρμογές τους στην περιβαλλοντική παρακολούθηση. Η εργασία επιχειρεί να συνδέσει το θεωρητικό

υπόβαθρο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με τις πρακτικές ανάγκες μέτρησης και διαχείρισης της ποιότητας του αέρα. Παράλληλα, εξετάζει τον τρόπο με τον οποίο οι νέες τεχνολογίες, όπως οι αισθητήρες χαμηλού κόστους, τα νανοϋλικά, τα συστήματα IoT, η τηλεπισκόπηση και η τεχνητή νοημοσύνη, μετασχηματίζουν το πεδίο της περιβαλλοντικής παρακολούθησης.

Οι βασικοί ερευνητικοί στόχοι της εργασίας είναι οι εξής. Πρώτον, να παρουσιαστούν οι βασικοί αέριοι ρύποι, οι πηγές προέλευσής τους και η περιβαλλοντική τους συμπεριφορά. Δεύτερον, να αναλυθούν οι κυριότερες κλασικές και σύγχρονες μέθοδοι ανίχνευσης αέριων ρύπων. Τρίτον, να εξεταστούν οι παράμετροι που καθορίζουν την ποιότητα μιας μέτρησης, όπως η ακρίβεια, η ευαισθησία, η επιλεκτικότητα, το όριο ανίχνευσης, το όριο ποσοτικοποίησης και η επαναληψιμότητα. Τέταρτον, να αξιολογηθεί ο ρόλος των αισθητήρων χαμηλού κόστους και των έξυπνων δικτύων στην παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα. Πέμπτον, να αναδειχθούν οι προκλήσεις που σχετίζονται με τη βαθμονόμηση, την αξιοπιστία και την επεξεργασία των δεδομένων. Τέλος, να συζητηθούν οι μελλοντικές τάσεις στον τομέα, με έμφαση στη μικρογραφία αισθητήρων, στην τεχνητή νοημοσύνη, στα wearable συστήματα και στις εφαρμογές έξυπνων πόλεων.

1.6 Μεθοδολογική προσέγγιση και δομή της εργασίας

Η παρούσα εργασία ακολουθεί βιβλιογραφική και αναλυτική μεθοδολογική προσέγγιση. Η διερεύνηση βασίζεται σε επιστημονικά άρθρα, βιβλιογραφικές ανασκοπήσεις, εκθέσεις διεθνών οργανισμών και πρόσφατες ερευνητικές δημοσιεύσεις που αφορούν την ατμοσφαιρική ρύπανση, τους αέριους ρύπους και τις τεχνολογίες ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται σε πηγές που εξετάζουν τις τεχνικές αρχές λειτουργίας των μεθόδων μέτρησης, την αξιοπιστία των αισθητήρων, τις διαδικασίες βαθμονόμησης και τη χρήση νέων τεχνολογιών στην περιβαλλοντική παρακολούθηση.

Η δομή της εργασίας οργανώνεται με τρόπο που επιτρέπει τη σταδιακή μετάβαση από το γενικό θεωρητικό πλαίσιο στις εξειδικευμένες τεχνολογικές εφαρμογές. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η έννοια και η σημασία της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, οι βασικοί αέριοι ρύποι, οι επιπτώσεις τους και η αναγκαιότητα αξιόπιστης μέτρησης. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο, με έμφαση στις κατηγορίες

ρύπων, τις πηγές προέλευσης και τις περιβαλλοντικές διεργασίες. Στο τρίτο κεφάλαιο εξετάζονται οι κλασικές μέθοδοι ανίχνευσης, όπως η NDIR, η χημειοφωταύγεια, η υπεριώδης φασματοφωτομετρία και η αέρια χρωματογραφία. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι σύγχρονες μέθοδοι, όπως οι προηγμένες φασματοσκοπικές τεχνικές, οι αισθητήρες αερίων, η τηλεπισκόπηση, τα drones και τα δίκτυα IoT. Στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύονται οι διαδικασίες ποσοτικοποίησης, η βαθμονόμηση, τα όρια ανίχνευσης και η χρήση στατιστικών μεθόδων και μηχανικής μάθησης. Στο έκτο κεφάλαιο πραγματοποιείται συγκριτική αξιολόγηση των τεχνολογιών, ενώ στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται εφαρμογές, προκλήσεις και μελλοντικές τάσεις.

Συνολικά, η εργασία επιδιώκει να προσφέρει μια ολοκληρωμένη επισκόπηση του πεδίου, αναδεικνύοντας τόσο τη σημασία της ατμοσφαιρικής ρύπανσης όσο και την ανάγκη ανάπτυξης αξιόπιστων, οικονομικά βιώσιμων και τεχνολογικά προηγμένων συστημάτων παρακολούθησης. Η σύνδεση της περιβαλλοντικής επιστήμης με τις νέες τεχνολογίες αισθητήρων και ανάλυσης δεδομένων καθιστά το αντικείμενο ιδιαίτερα επίκαιρο και σημαντικό για τη δημόσια υγεία, την περιβαλλοντική πολιτική και τη βιώσιμη ανάπτυξη.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Κατηγορίες αέριων ρύπων

Οι αέριοι ρύποι αποτελούν βασικό αντικείμενο της περιβαλλοντικής επιστήμης, καθώς συμμετέχουν σε σύνθετες φυσικοχημικές διεργασίες και επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα της ατμόσφαιρας. Η κατανόηση των κατηγοριών τους είναι απαραίτητη για την επιλογή κατάλληλων μεθόδων ανίχνευσης, ποσοτικοποίησης και ελέγχου. Γενικά, οι αέριοι ρύποι διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς, ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού και παρουσίας τους στην ατμόσφαιρα. Η διάκριση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική, διότι καθορίζει τόσο την προέλευση των ρύπων όσο και τη συμπεριφορά τους μετά την εκπομπή (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

Οι πρωτογενείς ρύποι εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα από συγκεκριμένες πηγές. Τέτοιοι ρύποι είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου, το μονοξείδιο του αζώτου, ορισμένες πτητικές οργανικές ενώσεις και το διοξείδιο του άνθρακα. Οι εκπομπές αυτές μπορεί να προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως ηφαιστειακή δραστηριότητα, πυρκαγιές και βιολογικές διεργασίες, αλλά κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η καύση ορυκτών καυσίμων, η βιομηχανική παραγωγή, οι μεταφορές και η οικιακή θέρμανση. Οι πρωτογενείς ρύποι είναι συχνά ευκολότερο να συσχετιστούν με συγκεκριμένες πηγές εκπομπής, γεγονός που διευκολύνει την περιβαλλοντική διαχείριση και τον σχεδιασμό πολιτικών περιορισμού τους (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

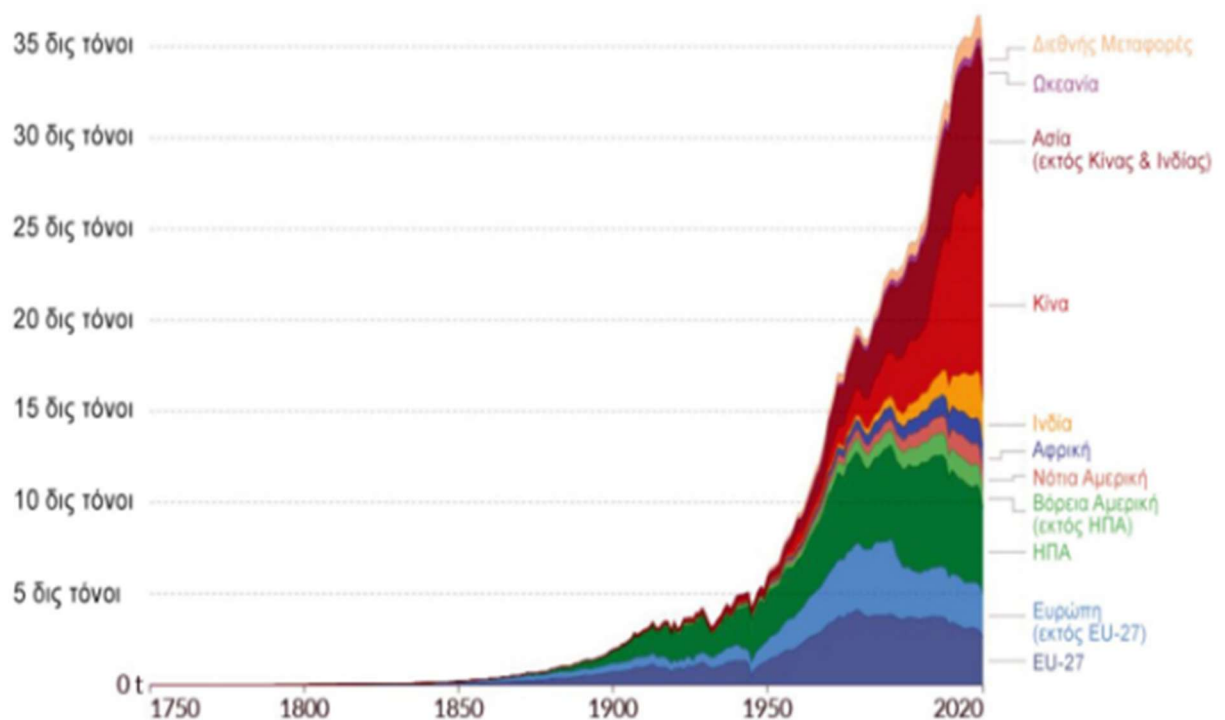
Αντίθετα, οι δευτερογενείς ρύποι δεν εκπέμπονται απευθείας, αλλά σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών και φωτοχημικών αντιδράσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το τροποσφαιρικό όζον, το οποίο παράγεται από την αντίδραση οξειδίων του αζώτου και πτητικών οργανικών ενώσεων παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό καθιστά τη διαχείριση του όζοντος ιδιαίτερα σύνθετη, καθώς η μείωση της συγκέντρωσής του δεν εξαρτάται από μία μόνο πηγή, αλλά από τον περιορισμό των πρόδρομων ουσιών και από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες που ευνοούν τον σχηματισμό του. Το τροποσφαιρικό όζον αποτελεί σημαντικό ρύπο για τη δημόσια υγεία και τη βλάστηση, ενώ περιλαμβάνεται στις κατευθυντήριες οδηγίες

ποιότητας αέρα του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (World Health Organization, 2021).

Η ταξινόμηση των ρύπων μπορεί επίσης να γίνει με βάση τη χημική τους σύσταση και τη λειτουργία τους στην ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα, τα οξείδια του αζώτου και οι πτητικές οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται ως πρόδρομες ενώσεις φωτοχημικής ρύπανσης, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο ταξινομούνται κυρίως ως αέρια του θερμοκηπίου. Άλλοι ρύποι, όπως το διοξείδιο του θείου, συνδέονται με την όξινη εναπόθεση και τον σχηματισμό θεικών σωματιδίων. Επομένως, η ίδια ουσία μπορεί να έχει πολλαπλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, ανάλογα με τη συγκέντρωση, τη διάρκεια παραμονής και τις αλληλεπιδράσεις της με άλλες ατμοσφαιρικές ενώσεις (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

2.2 Πρωτογενείς ρύποι

Οι πρωτογενείς αέριοι ρύποι έχουν ιδιαίτερη σημασία, επειδή αποτελούν την άμεση έκφραση των εκπομπών που προέρχονται από ανθρώπινες ή φυσικές δραστηριότητες. Το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται κυρίως από την ατελή καύση καυσίμων. Η παρουσία του στην ατμόσφαιρα συνδέεται με την κυκλοφορία οχημάτων, τη βιομηχανική καύση, τη θέρμανση και τις πυρκαγιές. Από υγειονομική άποψη, το CO είναι ιδιαίτερα επικίνδυνο επειδή δεσμεύεται με την αιμοσφαιρίνη ισχυρότερα από το οξυγόνο, περιορίζοντας έτσι την ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου στο αίμα. Η επικινδυνότητά του είναι μεγαλύτερη σε κλειστούς ή ανεπαρκώς αεριζόμενους χώρους, αλλά η παρουσία του σε αστικά περιβάλλοντα παραμένει σημαντικός δείκτης ρύπανσης από καύσεις (World Health Organization, 2021). Η ιστορική και γεωγραφική μεταβολή των εκπομπών CO₂ αποτυπώνεται στην Εικόνα 3, όπου είναι εμφανής η μετατόπιση του βάρους των εκπομπών μεταξύ των περιφερειών.

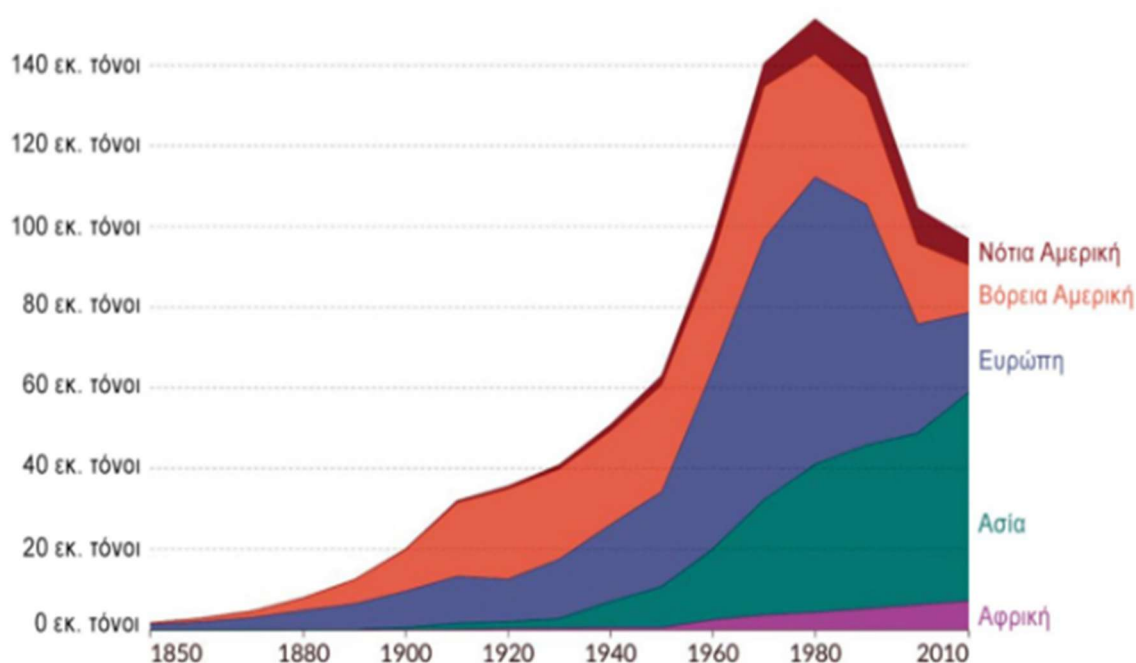


Εικόνα 3. Ετήσιες εκπομπές CO₂ από την καύση ορυκτών καυσίμων ανά γεωγραφική περιοχή. Πηγή δεδομένων: Global Carbon Project, όπως παρουσιάζεται από Friedlingstein et al. (2023).

Τα οξείδια του αζώτου αποτελούν επίσης βασική κατηγορία πρωτογενών ρύπων. Παράγονται κυρίως κατά την καύση σε υψηλές θερμοκρασίες, όταν το άζωτο και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας αντιδρούν μεταξύ τους. Οι σημαντικότερες πηγές τους είναι οι κινητήρες οχημάτων, οι θερμοηλεκτρικοί σταθμοί, οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις και οι καυστήρες θέρμανσης. Το μονοξείδιο του αζώτου μετατρέπεται σχετικά γρήγορα σε διοξείδιο του αζώτου, το οποίο έχει άμεσες επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα και συμμετέχει στον σχηματισμό δευτερογενών ρύπων. Το NO₂ θεωρείται βασικός δείκτης αστικής ρύπανσης από μεταφορές, καθώς οι συγκεντρώσεις του είναι συνήθως υψηλότερες κοντά σε οδικούς άξονες και περιοχές έντονης κυκλοφορίας (European Environment Agency, 2023).

Το διοξείδιο του θείου αποτελεί έναν ακόμη σημαντικό πρωτογενή ρύπο, ο οποίος παράγεται κυρίως από την καύση καυσίμων που περιέχουν θείο. Ιστορικά, το SO₂ αποτέλεσε έναν από τους σημαντικότερους ρύπους σε βιομηχανικές περιοχές και πόλεις που χρησιμοποιούσαν άνθρακα ή πετρέλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Η

εφαρμογή τεχνολογιών αποθείωσης και η μετάβαση σε καθαρότερα καύσιμα έχουν μειώσει σημαντικά τις εκπομπές του σε αρκετές χώρες. Ωστόσο, παραμένει σημαντικός ρύπος σε περιοχές με βιομηχανική δραστηριότητα, διυλιστήρια, ναυτιλία και καύση στερεών καυσίμων. Το SO₂ συμβάλλει στον σχηματισμό θεικών αερολυμάτων και όξινης βροχής, με συνέπειες για τα οικοσυστήματα, τα κτίρια και την ανθρώπινη υγεία. Η Εικόνα 4 δείχνει αντίστοιχα την ιστορική εξέλιξη των παγκόσμιων εκπομπών SO₂ και τη μεταβολή της περιφερειακής συνεισφοράς μετά τη βιομηχανική ανάπτυξη και την εφαρμογή πολιτικών ελέγχου (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).



Εικόνα 4. Παγκόσμιες εκπομπές SO₂ ανά γεωγραφική περιοχή, 1850–2010. Πηγή δεδομένων: Clio Infra και Klimont et al. (2013).

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών ουσιών που εξατμίζονται εύκολα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μπορούν να προέρχονται από καύσιμα, διαλύτες, χρώματα, βιομηχανικές διεργασίες, οικιακά προϊόντα και φυσικές

βιογενείς εκπομπές από φυτά. Ορισμένες VOCs, όπως το βενζόλιο, έχουν σοβαρή τοξικολογική σημασία, ενώ άλλες συμβάλλουν κυρίως στον σχηματισμό όζοντος και δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Η παρακολούθησή τους είναι τεχνικά απαιτητική, επειδή δεν αποτελούν μία ενιαία ουσία, αλλά ομάδα ενώσεων με διαφορετικές ιδιότητες, πτητικότητα, αντιδραστικότητα και επιπτώσεις (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

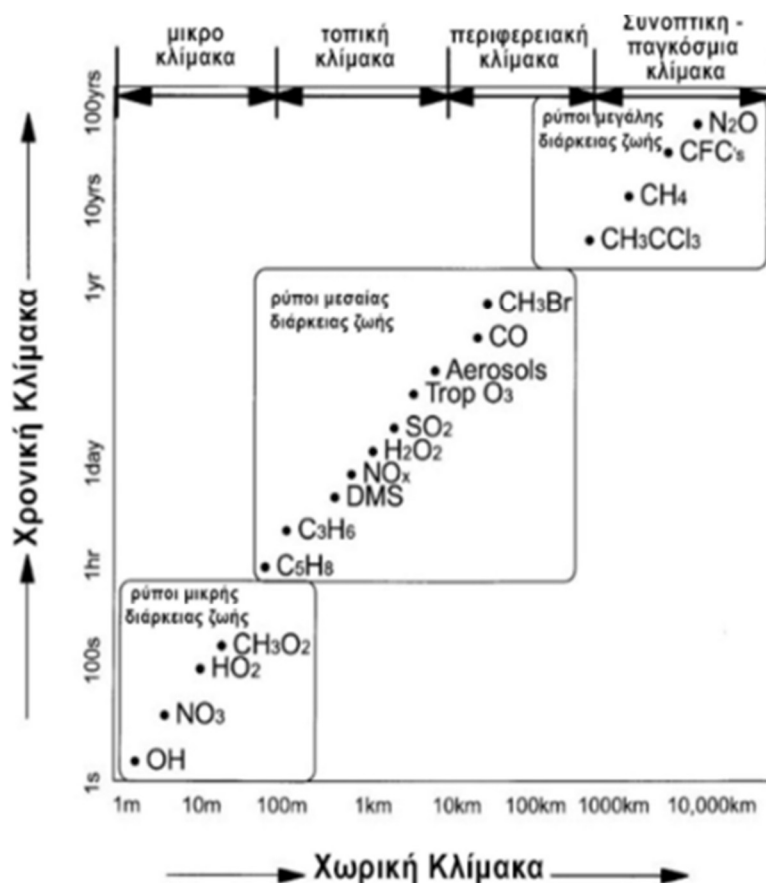
2.3 Δευτερογενείς ρύποι

Οι δευτερογενείς ρύποι σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω αντιδράσεων μεταξύ πρωτογενών ρύπων και φυσικών παραγόντων, όπως η ηλιακή ακτινοβολία, η υγρασία και η θερμοκρασία. Η ύπαρξή τους δείχνει ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση δεν περιορίζεται στις άμεσες εκπομπές, αλλά περιλαμβάνει δυναμικές διεργασίες που εξελίσσονται στον χρόνο και στον χώρο. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το τροποσφαιρικό όζον. Σε αντίθεση με το στρατοσφαιρικό όζον, το οποίο προστατεύει τη Γη από την υπεριώδη ακτινοβολία, το τροποσφαιρικό όζον είναι επιβλαβές για την υγεία και το περιβάλλον. Ο σχηματισμός του εξαρτάται από την παρουσία οξειδίων του αζώτου, πτητικών οργανικών ενώσεων και έντονης ηλιακής ακτινοβολίας. Για τον λόγο αυτό, τα επεισόδια υψηλών συγκεντρώσεων όζοντος είναι συχνότερα κατά τους θερινούς μήνες και σε περιοχές με έντονη φωτοχημική δραστηριότητα. Οι χωρικές και χρονικές κλίμακες στις οποίες δρουν οι πρωτογενείς και δευτερογενείς ρύποι συνοψίζονται στην Εικόνα 5 (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των δευτερογενών ρύπων είναι ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις τους μπορεί να εμφανίζονται σε περιοχές διαφορετικές από εκείνες όπου εκπέμπονται οι πρόδρομες ουσίες. Για παράδειγμα, το όζον μπορεί να σχηματιστεί και να μεταφερθεί σε περιαστικές ή αγροτικές περιοχές, όπου προκαλεί βλάβες στη βλάστηση και στις καλλιέργειες. Αυτό καθιστά τη διαχείρισή του ιδιαίτερα περίπλοκη, καθώς απαιτείται συνδυασμένη μείωση των πρόδρομων εκπομπών και κατανόηση των τοπικών φωτοχημικών συνθηκών (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

Εκτός από το όζον, δευτερογενείς ατμοσφαιρικές διεργασίες οδηγούν και στον σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων, όπως θειικά, νιτρικά και οργανικά

αερολύματα. Αν και τα σωματίδια δεν αποτελούν αέριους ρύπους, η δημιουργία τους συνδέεται άμεσα με αέριες πρόδρομες ενώσεις, όπως το SO_2 , τα NO_x και οι VOCs. Επομένως, η ανάλυση των αέριων ρύπων είναι απαραίτητη όχι μόνο για την κατανόηση της αέριας ρύπανσης, αλλά και για την ερμηνεία της σωματιδιακής ρύπανσης (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).



Εικόνα 5. Χωροχρονικές κλίμακες μεταβολής αέριων ρύπων. Πηγή: National Research Council (1998).

Πίνακας 1. Κατευθυντήριες και θεσμικές τιμές για NO₂, O₃, PM_{2.5} και PM₁₀. Πηγές: World Health Organization (2021) και Directive (EU) 2024/2881. Σημείωση: για κανονιστική χρήση απαιτείται έλεγχος της ισχύουσας εθνικής εφαρμογής.

Ρύπος	Περίοδος	Κατευθυντήριες γραμμές Π.Ο.Υ μg/m ³	Οριακές τιμές οδηγίας ΠΑΑ της Ε.Ε. μg/m ³	Αριθ. φορών ετησίως επιτρεπόμενης υπέρβασης των προτύπων της Ε.Ε.
NO ₂	1 έτος	40	40	-
	1 ώρα	200	200	18
O ₃	8 ώρες	100	120	25
PM ₁₀	1 έτος	20	40	-
	24 ώρες	50	50	35
PM _{2.5}	1 έτος	10	25	-
	24 ώρες	25	-	-

2.4 Πηγές ρύπανσης

Οι πηγές αέριων ρύπων διακρίνονται σε ανθρωπογενείς και φυσικές. Οι ανθρωπογενείς πηγές είναι αυτές που συνδέονται με ανθρώπινες δραστηριότητες και θεωρούνται οι σημαντικότερες για την υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές. Οι μεταφορές αποτελούν μία από τις βασικότερες πηγές εκπομπών, κυρίως για NO_x, CO και VOCs. Τα οχήματα, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούν συμβατικά καύσιμα, παράγουν ρύπους κατά την καύση, ενώ η ένταση της κυκλοφορίας, η ηλικία του στόλου και οι συνθήκες οδήγησης επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις που καταγράφονται στο αστικό περιβάλλον (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

Η βιομηχανική δραστηριότητα αποτελεί επίσης σημαντική πηγή αέριων ρύπων. Βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας, διυλιστήρια, χημικές μονάδες, μεταλλουργίες και τσιμεντοβιομηχανίες μπορούν να εκπέμπουν SO₂, NO_x, CO₂, VOCs και άλλες ενώσεις. Η σύσταση των εκπομπών εξαρτάται από το είδος της παραγωγικής διαδικασίας, το καύσιμο που χρησιμοποιείται, τα συστήματα αντιρρύπανσης και την εφαρμογή περιβαλλοντικών κανονισμών. Η βιομηχανική ρύπανση είναι συχνά σημειακή, δηλαδή προέρχεται από συγκεκριμένες εγκαταστάσεις, γεγονός που διευκολύνει την

παρακολούθηση αλλά απαιτεί εξειδικευμένο έλεγχο (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

Η οικιακή θέρμανση και η καύση βιομάζας αποτελούν επίσης σημαντικές πηγές, ιδίως κατά τους χειμερινούς μήνες. Σε περιόδους οικονομικής πίεσης ή αύξησης του κόστους ενέργειας, η χρήση ξύλου ή άλλων στερεών καυσίμων μπορεί να αυξήσει τις εκπομπές CO, VOCs και σωματιδίων. Παρότι η βιομάζα συχνά θεωρείται ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, η ανεπαρκής ή μη αποδοτική καύση της μπορεί να επιβαρύνει σημαντικά την ποιότητα του αέρα σε τοπικό επίπεδο (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν τις δασικές πυρκαγιές, τη βιογενή εκπομπή VOCs από τη βλάστηση, την ηφαιστειακή δραστηριότητα, τις εκπομπές από εδάφη και υδροτόπους, καθώς και τις θαλάσσιες εκπομπές. Αν και οι φυσικές πηγές δεν μπορούν να ελεγχθούν με τον ίδιο τρόπο όπως οι ανθρωπογενείς, είναι σημαντικές για την κατανόηση του συνολικού ατμοσφαιρικού ισοζυγίου. Οι δασικές πυρκαγιές, για παράδειγμα, μπορούν να απελευθερώσουν μεγάλες ποσότητες CO, CO₂, NO_x και οργανικών ενώσεων, επηρεάζοντας την ποιότητα του αέρα σε μεγάλες αποστάσεις (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

2.5 Περιβαλλοντικές και υγειονομικές επιπτώσεις

Οι επιπτώσεις των αέριων ρύπων είναι πολυδιάστατες. Σε επίπεδο ανθρώπινης υγείας, οι αέριοι ρύποι μπορούν να προκαλέσουν οξείες και χρόνιες επιδράσεις. Το NO₂ και το O₃ συνδέονται με ερεθισμό των αεραγωγών, επιδείνωση άσθματος και μείωση της αναπνευστικής λειτουργίας. Το CO επηρεάζει τη μεταφορά οξυγόνου στο αίμα, ενώ το SO₂ μπορεί να προκαλέσει βρογχόσπασμο, ιδιαίτερα σε άτομα με άσθμα ή χρόνια αναπνευστικά νοσήματα. Οι οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας τονίζουν ότι η προστασία της δημόσιας υγείας απαιτεί χαμηλότερα επίπεδα έκθεσης από εκείνα που θεωρούνταν παλαιότερα αποδεκτά (World Health Organization, 2021).

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι επίσης σημαντικές. Το όζον μπορεί να βλάψει τη φυτική παραγωγή, μειώνοντας τη φωτοσύνθεση και την ανάπτυξη των φυτών. Το SO₂ και τα NO_x συμβάλλουν στην όξινη εναπόθεση, η οποία αλλοιώνει τη χημική σύσταση των εδαφών και των υδάτων. Η αζωτούχος εναπόθεση μπορεί να οδηγήσει σε

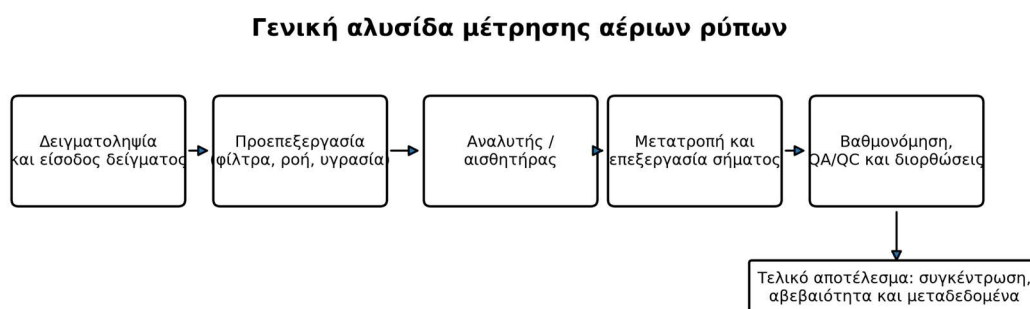
ευτροφισμό και αλλαγή της βιοποικιλότητας. Παράλληλα, ορισμένοι αέριοι ρύποι συνδέονται άμεσα ή έμμεσα με την κλιματική αλλαγή. Το CO₂ αποτελεί το σημαντικότερο ανθρωπογενές αέριο του θερμοκηπίου, ενώ το τροποσφαιρικό όζον έχει επίσης θερμοκηπιακή δράση (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

Η σύνδεση μεταξύ ατμοσφαιρικής ρύπανσης και κλιματικής αλλαγής καθιστά αναγκαία μια ολοκληρωμένη πολιτική προσέγγιση. Μέτρα που μειώνουν την καύση ορυκτών καυσίμων μπορούν να έχουν διπλό όφελος, καθώς περιορίζουν τόσο τους επιβλαβείς αέριους ρύπους όσο και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Επομένως, η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των αερίων ρύπων δεν έχει μόνο τεχνική σημασία, αλλά αποτελεί βασικό εργαλείο για την προστασία της δημόσιας υγείας, την περιβαλλοντική διακυβέρνηση και τη βιώσιμη ανάπτυξη (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

3. ΚΛΑΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των αέριων ρύπων αποτέλεσε διαχρονικά βασικό πεδίο της περιβαλλοντικής χημείας και της ατμοσφαιρικής παρακολούθησης. Πριν από την ανάπτυξη σύγχρονων αισθητήρων χαμηλού κόστους, νανοϋλικών, δορυφορικών συστημάτων και δικτύων Internet of Things, η μέτρηση των αέριων ρύπων βασίστηκε κυρίως σε κλασικές αναλυτικές τεχνικές υψηλής ακρίβειας. Οι μέθοδοι αυτές εξακολουθούν να έχουν σημαντικό ρόλο, επειδή χρησιμοποιούνται σε επίσημους σταθμούς παρακολούθησης, σε εργαστηριακές αναλύσεις, σε βιομηχανικό έλεγχο εκπομπών και σε διαδικασίες βαθμονόμησης νεότερων τεχνολογιών. Η αξία τους έγκειται στο ότι παρέχουν αξιόπιστα και επαναλήψιμα δεδομένα, τα οποία μπορούν να συγκριθούν με θεσμοθετημένα όρια ποιότητας αέρα και με διεθνή πρότυπα μέτρησης (Isaac et al., 2022).

Οι κλασικές μέθοδοι ανίχνευσης αέριων ρύπων αναπτύχθηκαν κυρίως για να καλύψουν την ανάγκη συστηματικής παρακολούθησης βασικών ρύπων, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, το διοξείδιο του θείου, το όζον και οι πτητικές οργανικές ενώσεις. Σε αντίθεση με τους σύγχρονους αισθητήρες χαμηλού κόστους, οι οποίοι δίνουν έμφαση στη φορητότητα και στην πυκνή χωρική κάλυψη, οι κλασικές τεχνικές δίνουν προτεραιότητα στην ακρίβεια, στην ευαισθησία και στην αναλυτική αξιοπιστία. Για τον λόγο αυτό, παραμένουν απαραίτητες ως μέθοδοι αναφοράς, ιδιαίτερα όταν απαιτείται επίσημη τεκμηρίωση της ποιότητας του αέρα ή συμμόρφωση με περιβαλλοντικές προδιαγραφές (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Snyder et al., 2013). Η γενική αλυσίδα που συνδέει τη δειγματοληψία με το τελικό μετρολογικό αποτέλεσμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1. Γενική αλυσίδα μέτρησης αέριων ρύπων. Πηγή: ιδία επεξεργασία βάσει U.S. Environmental Protection Agency (2017) και JCGM (2008).

3.1 Μη διασκορπιστική υπέρυθρη φασματοσκοπία — NDIR

Η μη διασκορπιστική υπέρυθρη φασματοσκοπία, γνωστή ως NDIR, αποτελεί μία από τις πλέον καθιερωμένες μεθόδους για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση αερίων που απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στο γεγονός ότι ορισμένα αέρια μόρια απορροφούν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος της υπέρυθρης περιοχής. Όταν μια δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας διέρχεται μέσα από ένα δείγμα αέρα, μέρος της απορροφάται από τα μόρια του υπό μέτρηση αερίου. Η μείωση της έντασης της ακτινοβολίας συσχετίζεται με τη συγκέντρωση του αερίου, σύμφωνα με τον νόμο Beer–Lambert (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η μέθοδος NDIR χρησιμοποιείται κυρίως για τη μέτρηση του μονοξειδίου του άνθρακα και του διοξειδίου του άνθρακα. Το CO και το CO₂ απορροφούν χαρακτηριστικά στην υπέρυθρη περιοχή, γεγονός που επιτρέπει τον επιλεκτικό προσδιορισμό τους. Στην περιβαλλοντική παρακολούθηση, η NDIR έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε σταθμούς μέτρησης αστικής ρύπανσης, σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις και σε εφαρμογές εσωτερικής ποιότητας αέρα. Η σημασία της είναι ιδιαίτερη, καθώς το CO αποτελεί τοξικό αέριο που σχετίζεται με την ατελή καύση, ενώ το CO₂ αποτελεί βασικό δείκτη καύσης, ανθρώπινης δραστηριότητας και κλιματικής επιβάρυνσης (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

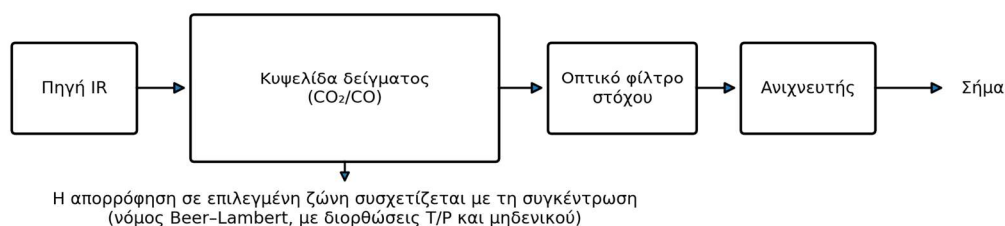
Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της NDIR είναι η σχετικά υψηλή επιλεκτικότητα, καθώς η μέτρηση βασίζεται στην απορρόφηση συγκεκριμένων μηκών κύματος. Επιπλέον, η μέθοδος είναι μη καταστροφική, δεν απαιτεί χημικά αντιδραστήρια και μπορεί να παρέχει συνεχή παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο. Αυτά τα χαρακτηριστικά την καθιστούν κατάλληλη για αυτοματοποιημένα συστήματα μέτρησης. Παράλληλα, η τεχνολογία NDIR έχει χρησιμοποιηθεί και σε μικρότερες συσκευές, όπως φορητοί αναλυτές CO₂, γεγονός που δείχνει την προσαρμοστικότητά της σε διαφορετικές εφαρμογές (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Ωστόσο, η μέθοδος παρουσιάζει και περιορισμούς. Η ακρίβεια των μετρήσεων μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία άλλων αερίων που απορροφούν σε παρόμοια μήκη κύματος, από μεταβολές της θερμοκρασίας και της πίεσης, καθώς και από τη

σταθερότητα της πηγής υπέρυθρης ακτινοβολίας. Για τον λόγο αυτό απαιτείται συχνή βαθμονόμηση και κατάλληλη διόρθωση των περιβαλλοντικών παραμέτρων. Παρά τους περιορισμούς αυτούς, η NDIR εξακολουθεί να θεωρείται αξιόπιστη μέθοδος για αέρια όπως το CO και το CO₂, ιδίως όταν χρησιμοποιείται σε καλά ελεγχόμενα συστήματα μέτρησης. Η βασική διάταξη και τα σημεία όπου υπεισέρχονται οι διορθώσεις θερμοκρασίας, πίεσης και μηδενικού συνοψίζονται στο Σχήμα 2 (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Αναλυτικά χαρακτηριστικά NDIR: τυπική λειτουργία σε εύρη ppm έως ποσοστιαίες συγκεντρώσεις, απόκριση της τάξης δευτερολέπτων, ανάγκη ελέγχου μηδενικού και span, καθώς και διορθώσεις θερμοκρασίας, πίεσης και υδρατμών. Το πραγματικό LOD καθορίζεται κυρίως από το μήκος της κυψελίδας, τον λόγο σήματος προς θόρυβο και τον χρόνο ολοκλήρωσης (Hodgkinson and Tatam, 2013).

Σχηματική διάταξη NDIR



Σχήμα 2. Σχηματική διάταξη αναλυτή NDIR. Πηγή: ίδια επεξεργασία βάσει Hodgkinson and Tatam (2013).

3.2 Χημειοφωταύγεια

Η χημειοφωταύγεια αποτελεί κλασική μέθοδο ανίχνευσης των οξειδίων του αζώτου, ιδιαίτερα του μονοξειδίου του αζώτου και του διοξειδίου του αζώτου. Η τεχνική βασίζεται στην εκπομπή φωτός που παράγεται από μια χημική αντίδραση. Στην περίπτωση της μέτρησης NO, το μονοξείδιο του αζώτου αντιδρά με όζον και σχηματίζει διεγερμένο διοξείδιο του αζώτου. Καθώς το διεγερμένο μόριο επιστρέφει στη βασική ενεργειακή του κατάσταση, εκπέμπει ακτινοβολία, η ένταση της οποίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του NO στο δείγμα (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Για τη μέτρηση του NO₂, το αέριο πρέπει συνήθως να μετατραπεί πρώτα σε NO μέσω κατάλληλου μετατροπέα. Στη συνέχεια, το παραγόμενο NO ανιχνεύεται με την ίδια

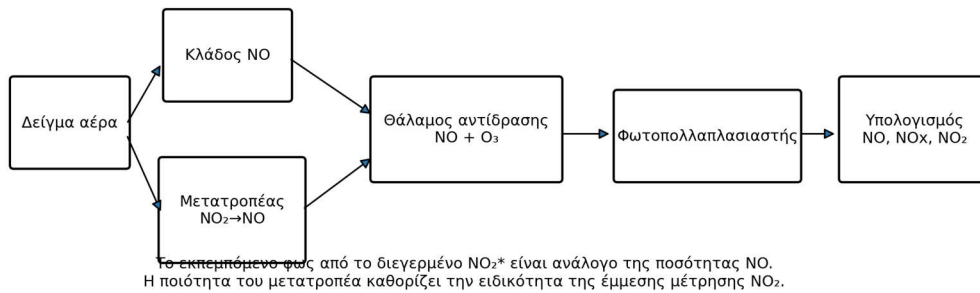
αρχή χημειοφωταύγειας. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατός ο υπολογισμός των συνολικών NO_x. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως σε επίσημους σταθμούς μέτρησης ποιότητας αέρα, επειδή παρέχει υψηλή ευαισθησία και δυνατότητα συνεχούς παρακολούθησης. Το NO₂ αποτελεί σημαντικό ρύπο αστικής προέλευσης, συνδεδεμένο κυρίως με την κυκλοφορία οχημάτων και την καύση σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ συμμετέχει στον σχηματισμό τροποσφαιρικού όζοντος και δευτερογενών σωματιδίων (World Health Organization, 2021; European Environment Agency, 2023).

Το βασικό πλεονέκτημα της χημειοφωταύγειας είναι η υψηλή ευαισθησία και η δυνατότητα ανίχνευσης χαμηλών συγκεντρώσεων NO και NO_x. Επιπλέον, η μέθοδος έχει καλή χρονική απόκριση, γεγονός που επιτρέπει την καταγραφή γρήγορων μεταβολών της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε αστικές περιοχές, όπου οι συγκεντρώσεις NO_x μπορούν να μεταβάλλονται απότομα ανάλογα με την κυκλοφορία, τις καιρικές συνθήκες και την ώρα της ημέρας (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Παρά τα πλεονεκτήματά της, η χημειοφωταύγεια έχει ορισμένους τεχνικούς περιορισμούς. Η ανάγκη χρήσης όζοντος, η απαίτηση για μετατροπή του NO₂ σε NO και η πιθανή παρεμβολή άλλων αζωτούχων ενώσεων μπορούν να επηρεάσουν την ακρίβεια των μετρήσεων. Επιπλέον, ο εξοπλισμός απαιτεί συντήρηση, βαθμονόμηση και εξειδικευμένο χειρισμό. Παρ' όλα αυτά, η μέθοδος εξακολουθεί να θεωρείται μία από τις πλέον αξιόπιστες τεχνικές αναφοράς για τα οξείδια του αζώτου. Η διαδρομή του δείγματος και η έμμεση μέτρηση του NO₂ μέσω μετατροπής σε NO παρουσιάζονται στο Σχήμα 3 (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Αναλυτικά χαρακτηριστικά χημειοφωταύγειας: δυνατότητα μέτρησης σε χαμηλά ppb, γρήγορη απόκριση και υψηλή γραμμικότητα, με κρίσιμους ελέγχους την απόδοση του μετατροπέα NO₂, τη σταθερότητα των ροών, τη διαρροή του συστήματος και την καθαρότητα του παραγόμενου O₃ (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Αρχή αναλυτή χημειοφωταύγειας NO/NO_x



Σχήμα 3. Αρχή λειτουργίας αναλυτή χημειοφωταύγειας για NO/NO_x. Πηγή: ιδία επεξεργασία βάσει U.S. Environmental Protection Agency (2017).

3.3 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους — UV

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους αποτελεί σημαντική τεχνική για τη μέτρηση αερίων ρύπων που απορροφούν ακτινοβολία στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Χρησιμοποιείται κυρίως για την ανίχνευση του όζοντος και του διοξειδίου του θείου. Η βασική αρχή λειτουργίας είναι παρόμοια με άλλες μεθόδους απορρόφησης: η υπεριώδης ακτινοβολία διέρχεται από το δείγμα αέρα και η απορρόφηση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος συνδέεται με τη συγκέντρωση του υπό μέτρηση αερίου (U.S. Environmental Protection Agency, 2017, 2023).

Στην περίπτωση του όζοντος, η μέτρηση βασίζεται στην ισχυρή απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας περίπου στα 254 nm. Η τεχνική αυτή είναι ευρέως αποδεκτή και χρησιμοποιείται σε σταθμούς παρακολούθησης ποιότητας αέρα. Το τροποσφαιρικό όζον είναι δευτερογενής ρύπος και σχηματίζεται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων μεταξύ NO_x και VOCs υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η ακριβής παρακολούθησή του είναι απαραίτητη, καθώς το όζον σχετίζεται με ερεθισμό των αεραγωγών, επιδείνωση αναπνευστικών παθήσεων, βλάβες στη βλάστηση και μείωση της γεωργικής παραγωγικότητας (World Health Organization, 2021).

Για το διοξείδιο του θείου, η υπεριώδης φασματοφωτομετρία αξιοποιεί την απορρόφηση ή τον φθορισμό που σχετίζεται με τα μόρια SO₂. Το SO₂ παράγεται κυρίως από την καύση θειούχων καυσίμων και από βιομηχανικές διεργασίες. Η παρακολούθησή του είναι σημαντική λόγω της σχέσης του με την όξινη βροχή, τον σχηματισμό θειικών αερολυμάτων και τις αναπνευστικές επιπτώσεις. Η μέθοδος UV προσφέρει υψηλή ευαισθησία και δυνατότητα συνεχούς μέτρησης, γεγονός που την

καθιστά κατάλληλη για επίσημη περιβαλλοντική παρακολούθηση (U.S. Environmental Protection Agency, 2017, 2023).

Τα πλεονεκτήματα της φασματοφωτομετρίας UV περιλαμβάνουν την ακρίβεια, την ταχεία απόκριση και τη δυνατότητα αυτοματοποιημένης λειτουργίας. Ωστόσο, η μέθοδος μπορεί να επηρεαστεί από παρεμβολές άλλων ενώσεων, από την καθαρότητα των οπτικών επιφανειών και από τη σταθερότητα της πηγής ακτινοβολίας. Επίσης, απαιτείται τακτική βαθμονόμηση και τεχνική συντήρηση για τη διασφάλιση αξιόπιστων μετρήσεων (U.S. Environmental Protection Agency, 2017, 2023).

Αναλυτικά χαρακτηριστικά UV φωτομετρίας: μέτρηση O_3 σε χαμηλά ppb με συνεχή λειτουργία, έλεγχο μηδενικού και ιχνηλάσιμη βαθμονόμηση έναντι προτύπου UV. Η ποιότητα επηρεάζεται από τον scrubber, την καθαρότητα της κυψελίδας και τη σταθερότητα της οπτικής πηγής (U.S. Environmental Protection Agency, 2023).

3.4 Αέρια χρωματογραφία — GC

Η αέρια χρωματογραφία αποτελεί μία από τις σημαντικότερες εργαστηριακές τεχνικές για την ανάλυση πτητικών οργανικών ενώσεων και άλλων αερίων συστατικών. Σε αντίθεση με τις τεχνικές που μετρούν έναν συγκεκριμένο ρύπο, η αέρια χρωματογραφία έχει τη δυνατότητα διαχωρισμού και προσδιορισμού πολλών ενώσεων σε ένα δείγμα. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στον διαχωρισμό των συστατικών ενός αέριου δείγματος καθώς αυτά διέρχονται μέσα από μια χρωματογραφική στήλη. Οι ενώσεις διαχωρίζονται ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τον χρόνο κατακράτησής τους, ενώ στη συνέχεια ανιχνεύονται από κατάλληλο ανιχνευτή (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Η GC χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για την ανάλυση πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν μια ευρεία ομάδα ρύπων με σημαντικές περιβαλλοντικές και υγειονομικές επιπτώσεις. Οι VOCs συμμετέχουν στον σχηματισμό τροποσφαιρικού όζοντος και δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων, ενώ ορισμένες ενώσεις, όπως το βενζόλιο, είναι τοξικές ή καρκινογόνες. Η δυνατότητα της GC να διαχωρίζει πολύπλοκα μίγματα οργανικών ενώσεων την καθιστά απαραίτητη για εργαστηριακή περιβαλλοντική ανάλυση, βιομηχανικό έλεγχο και ερευνητικές εφαρμογές (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Η αέρια χρωματογραφία μπορεί να συνδυαστεί με διαφορετικούς ανιχνευτές, όπως ανιχνευτή ιονισμού φλόγας, ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας ή φασματομετρία μάζας. Ο συνδυασμός GC-MS προσφέρει ιδιαίτερα υψηλή αναλυτική ικανότητα, καθώς επιτρέπει όχι μόνο τον διαχωρισμό αλλά και την ταυτοποίηση των ενώσεων. Αυτό είναι σημαντικό όταν το δείγμα περιέχει άγνωστες ή πολυάριθμες οργανικές ουσίες (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Παρά τη μεγάλη αναλυτική της αξία, η GC έχει περιορισμούς ως προς τη συνεχή παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο. Συνήθως απαιτεί συλλογή δείγματος, προετοιμασία, εργαστηριακή ανάλυση και εξειδικευμένο προσωπικό. Ο εξοπλισμός είναι σχετικά ακριβός και η διαδικασία μπορεί να είναι χρονοβόρα. Επομένως, η GC είναι περισσότερο κατάλληλη για λεπτομερή ανάλυση και επιβεβαίωση αποτελεσμάτων παρά για πυκνή χωρική ή συνεχή παρακολούθηση πεδίου. Τα ενδεικτικά αναλυτικά χαρακτηριστικά βασικών τεχνικών συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1· οι τιμές αποτελούν τυπικά εύρη και όχι προδιαγραφές συγκεκριμένου κατασκευαστή (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Snyder et al., 2013).

Αναλυτικά χαρακτηριστικά GC-MS: υψηλή χημική επιλεκτικότητα, δυνατότητα προσδιορισμού επιμέρους VOCs σε επίπεδα ppb ή χαμηλότερα μετά από προ-συγκέντρωση, αλλά μεγαλύτερος χρόνος ανάλυσης και αυστηρές απαιτήσεις για blanks, εσωτερικά πρότυπα, καμπύλες πολλαπλών σημείων και έλεγχο carry-over (U.S. Environmental Protection Agency, 2019).

Πίνακας 3.1. Ενδεικτικά αναλυτικά χαρακτηριστικά επιλεγμένων μεθόδων

Μέθοδος	Τυπικό επίπεδο μέτρησης	Χρόνος απόκρισης	Κύριες παρεμβολές / σφάλματα	Βαθμονόμηση και QA/QC	Καταλληλότερη χρήση
NDIR	ppm έως %· χαμηλότερα με μεγάλη οπτική διαδρομή	1–30 s	H ₂ O, επικαλυπτόμενες IR ζώνες, μεταβολές T/P, γήρανση πηγής	Μηδενικό και span, έλεγχος ροής, διορθώσεις T/P	CO ₂ εσωτερικών χώρων, CO/CO ₂ καύσης, συνεχής παρακολούθηση
Χημειοφωταύγεια NO _x	χαμηλά ppb έως ppm	1–60 s	μη ειδική μετατροπή NO ₂ , quenching, καθαρότητα O ₃ και ροών	μηδενικό/span, έλεγχος απόδοσης μετατροπέα, leak check	δίκτυα αναφοράς NO/NO ₂ /NO _x
UV φωτομετρία O ₃	χαμηλά ppb έως ppm	10–30 s	scrubber, ρύπανση οπτικών, ορισμένες οργανικές παρεμβολές	ιχνηλάσιμη UV βαθμονόμηση, μηδενικό, έλεγχος ροής	επίσημη και ερευνητική παρακολούθηση O ₃
GC-MS για VOCs	ppb–ppm μετά από προ-συγκέντρωση	λεπτά έως ώρες	απώλειες δειγματοληψίας, co-elution, carry-over, υγρασία	blank, πολυσημειακή καμπύλη, εσωτερικά πρότυπα, CRM	ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση επιμέρους VOCs
TDLAS	ppb–ppm, ανά γραμμή και οπτική διαδρομή	ms–s	φασματικές επικαλύψεις, ευθυγράμμιση, T/P, παράσιτα etalon	μηδενικό/span, έλεγχος μήκους κύματος, επαλήθευση γραμμής	διαρροές, καύση, open-path και γρήγορες διεργασίες
CRDS	ppb–ppm για κατάλληλα ιχνοαέρια	1–10 s	ρύπανση κατόπτρων, μεταβολές κοιλότητας, φασματικές επικαλύψεις	έλεγχος ring-down, πρότυπα αέρια, σταθερότητα πίεσης/θερμοκρασίας	κλιματική έρευνα και μετρήσεις υψηλής ευαισθησίας

Πηγή: ιδία σύνθεση βάσει Hodgkinson and Tatam (2013), U.S. Environmental Protection Agency (2017, 2019, 2023), Lin et al. (2022) και Berden et al. (2000). Τα πραγματικά όρια ανίχνευσης και οι χρόνοι απόκρισης εξαρτώνται από το όργανο, το εύρος, τον χρόνο ολοκλήρωσης και τις συνθήκες λειτουργίας.

3.5 Περιορισμοί των κλασικών μεθόδων

Παρότι οι κλασικές μέθοδοι ανίχνευσης αέριων ρύπων προσφέρουν υψηλή αξιοπιστία, παρουσιάζουν σημαντικούς περιορισμούς που οδήγησαν στην ανάπτυξη σύγχρονων τεχνολογιών αισθητήρων και δικτύων μέτρησης. Ο πρώτος βασικός περιορισμός αφορά το κόστος. Οι αναλυτές αναφοράς είναι συχνά ακριβοί, τόσο ως προς την αγορά όσο και ως προς τη λειτουργία και τη συντήρησή τους. Απαιτούν εξειδικευμένα εξαρτήματα, βαθμονόμηση με πρότυπα αέρια και τακτικό τεχνικό έλεγχο. Αυτό περιορίζει τη δυνατότητα εγκατάστασης μεγάλου αριθμού σταθμών, ιδίως σε περιοχές με περιορισμένους οικονομικούς πόρους (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Ένας δεύτερος περιορισμός αφορά τη χωρική κάλυψη. Οι επίσημοι σταθμοί μέτρησης παρέχουν αξιόπιστα δεδομένα για το σημείο όπου βρίσκονται, αλλά δεν μπορούν πάντα να αποτυπώσουν τις μικροκλίμακες μεταβολές της ρύπανσης. Στις πόλεις, οι συγκεντρώσεις ρύπων μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από δρόμο σε δρόμο, ανάλογα με την κυκλοφορία, το ύψος των κτιρίων, τον αερισμό των οδικών φαραγγιών και τις τοπικές πηγές εκπομπής. Για τον λόγο αυτό, η αποκλειστική χρήση λίγων σταθμών αναφοράς μπορεί να μην επαρκεί για την πλήρη κατανόηση της έκθεσης του πληθυσμού (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Snyder et al., 2013).

Ένας τρίτος περιορισμός σχετίζεται με τη φορητότητα. Οι κλασικές μέθοδοι συνήθως απαιτούν σταθερές εγκαταστάσεις, παροχή ρεύματος, ελεγχόμενες συνθήκες λειτουργίας και τεχνική υποστήριξη. Αυτό καθιστά δυσκολότερη τη χρήση τους σε κινητές πλατφόρμες, προσωπικές μετρήσεις, προσωρινές εκστρατείες πεδίου ή απομακρυσμένες περιοχές. Αντίθετα, οι σύγχρονοι αισθητήρες χαμηλού κόστους και τα φορητά συστήματα μπορούν να εγκατασταθούν ευκολότερα σε πολλαπλά σημεία, σε οχήματα, σε drones ή σε προσωπικές συσκευές (Burgués and Marco, 2020).

Τέλος, οι κλασικές μέθοδοι, αν και ακριβείς, δεν είναι πάντα κατάλληλες για εφαρμογές μεγάλου όγκου δεδομένων και πραγματικού χρόνου σε επίπεδο έξυπνων πόλεων. Η σύγχρονη περιβαλλοντική παρακολούθηση απαιτεί πλέον όχι μόνο

αξιόπιστη μέτρηση, αλλά και άμεση μετάδοση, επεξεργασία, οπτικοποίηση και πρόβλεψη δεδομένων. Οι αισθητήρες χαμηλού κόστους, τα δίκτυα IoT και οι μέθοδοι μηχανικής μάθησης αναπτύχθηκαν εν μέρει για να καλύψουν αυτά τα κενά. Ωστόσο, οι νέες τεχνολογίες δεν αντικαθιστούν πλήρως τις κλασικές μεθόδους. Αντίθετα, λειτουργούν συμπληρωματικά προς αυτές, καθώς οι σταθμοί αναφοράς παραμένουν απαραίτητοι για τη βαθμονόμηση, την επικύρωση και τον ποιοτικό έλεγχο των νέων συστημάτων μέτρησης (Kumar et al., 2015; Spinnelle et al., 2015).

Συμπερασματικά, οι κλασικές μέθοδοι ανίχνευσης αέριων ρύπων αποτελούν τη βάση της αξιόπιστης περιβαλλοντικής παρακολούθησης. Η NDIR, η χημειοφωταύγεια, η υπεριώδης φασματοφωτομετρία και η αέρια χρωματογραφία προσφέρουν υψηλή ακρίβεια και επιστημονική εγκυρότητα. Παράλληλα, όμως, οι περιορισμοί τους ως προς το κόστος, τη φορητότητα και τη χωρική κάλυψη ανέδειξαν την ανάγκη για νεότερες τεχνολογίες, οι οποίες εξετάζονται στο επόμενο κεφάλαιο (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

4. ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

Η συνεχής τεχνολογική πρόοδος στον τομέα της περιβαλλοντικής παρακολούθησης έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη σύγχρονων μεθόδων ανίχνευσης αέριων ρύπων, οι οποίες συμπληρώνουν και σε ορισμένες περιπτώσεις επεκτείνουν τις δυνατότητες των κλασικών τεχνικών. Ενώ οι παραδοσιακές μέθοδοι, όπως η χημειοφωταύγεια, η μη διασκορπιστική υπέρυθη φασματοσκοπία και η αέρια χρωματογραφία, παραμένουν σημαντικές λόγω της ακρίβειας και της αξιοπιστίας τους, παρουσιάζουν περιορισμούς ως προς το κόστος, τη φορητότητα και τη χωρική κάλυψη. Οι σύγχρονες τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί ακριβώς για να καλύψουν αυτά τα κενά, προσφέροντας μεγαλύτερη ευελιξία, δυνατότητα συνεχούς παρακολούθησης, υψηλότερη χωρική ανάλυση και ενσωμάτωση με ψηφιακά συστήματα ανάλυσης δεδομένων (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η εξέλιξη αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία για τη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε αστικά περιβάλλοντα, όπου οι συγκεντρώσεις των ρύπων μπορούν να μεταβάλλονται σημαντικά σε μικρές αποστάσεις και σε σύντομα χρονικά διαστήματα. Η χρήση αισθητήρων χαμηλού κόστους, δικτύων Internet of Things, δορυφορικών δεδομένων, drones και τεχνικών μηχανικής μάθησης επιτρέπει πλέον την παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα σε πραγματικό χρόνο και σε διαφορετικές χωρικές κλίμακες. Ωστόσο, οι νέες αυτές μέθοδοι δεν πρέπει να θεωρούνται απλοί αντικαταστάτες των μεθόδων αναφοράς. Αντίθετα, λειτουργούν συμπληρωματικά, καθώς απαιτούν βαθμονόμηση, επικύρωση και ποιοτικό έλεγχο με βάση αξιόπιστα συστήματα μέτρησης (Kumar et al., 2015; Spinelle et al., 2015).

4.1 Φασματοσκοπικές τεχνικές

Οι σύγχρονες φασματοσκοπικές τεχνικές αποτελούν σημαντική κατηγορία μεθόδων ανίχνευσης αέριων ρύπων, καθώς βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα μόρια των αερίων. Κάθε αέριο απορροφά ή εκπέμπει ακτινοβολία σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος, γεγονός που επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική του ανίχνευση. Το βασικό πλεονέκτημα των φασματοσκοπικών τεχνικών είναι η υψηλή επιλεκτικότητα, η δυνατότητα μη καταστροφικής μέτρησης και η εφαρμογή τους είτε σε εργαστηριακές είτε σε πεδίου συνθήκες. Επιπλέον, αρκετές από αυτές τις τεχνικές μπορούν να παρέχουν μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο,

γεγονός που είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την παρακολούθηση επεισοδίων ρύπανσης (Hodgkinson and Tatam, 2013; Kumar et al., 2015).

4.1.1 FTIR — Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, γνωστή ως FTIR, αποτελεί προηγμένη τεχνική για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση αερίων που απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος απορρόφησης ενός δείγματος και στην ανάλυση των χαρακτηριστικών κορυφών που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα μόρια. Σε αντίθεση με πιο απλές υπέρυθρες τεχνικές, η FTIR μπορεί να ανιχνεύσει ταυτόχρονα πολλαπλά αέρια, γεγονός που την καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμη για σύνθετα ατμοσφαιρικά δείγματα (Giechaskiel et al., 2021; Hodgkinson and Tatam, 2013).

Η FTIR χρησιμοποιείται στην παρακολούθηση αερίων όπως CO, CO₂, CH₄, N₂O, SO₂, NH₃ και διάφορες πτητικές οργανικές ενώσεις. Η δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης πολλών ενώσεων αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπου οι εκπομπές μπορεί να περιλαμβάνουν σύνθετα μίγματα ρύπων. Παράλληλα, η FTIR έχει εφαρμογές στην παρακολούθηση αερίων του θερμοκηπίου, στην αξιολόγηση καύσεων και στον έλεγχο βιομηχανικών καυσαερίων (Giechaskiel et al., 2021; Hodgkinson and Tatam, 2013).

Ωστόσο, η FTIR απαιτεί κατάλληλη επεξεργασία φασματικών δεδομένων, καθώς τα φάσματα διαφορετικών αερίων μπορεί να αλληλεπικαλύπτονται. Επιπλέον, η υγρασία και η θερμοκρασία μπορούν να επηρεάσουν την ακρίβεια της μέτρησης. Για τον λόγο αυτό, απαιτείται σωστή βαθμονόμηση, χρήση βιβλιοθηκών φασμάτων και εφαρμογή αλγορίθμων αποσυνέλιξης. Παρά τους περιορισμούς, η FTIR αποτελεί μία από τις πιο ισχυρές τεχνικές για πολυσυστατική ανάλυση αερίων ρύπων (Giechaskiel et al., 2021; Hodgkinson and Tatam, 2013).

4.1.2 TDLAS — Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

Η φασματοσκοπία απορρόφησης με συντονιζόμενη διοδική πηγή laser, γνωστή ως TDLAS, αποτελεί μέθοδο υψηλής ευαισθησίας για την ανίχνευση συγκεκριμένων αερίων. Η τεχνική βασίζεται στη χρήση laser του οποίου το μήκος κύματος μπορεί να ρυθμιστεί με μεγάλη ακρίβεια ώστε να αντιστοιχεί σε χαρακτηριστική γραμμή

απορρόφησης του υπό μέτρηση αερίου. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ιδιαίτερα επιλεκτική μέτρηση, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Werle et al., 1993; Lin et al., 2022).

Η TDLAS χρησιμοποιείται συχνά για την ανίχνευση αερίων όπως CH_4 , CO_2 , CO , NH_3 , H_2S και H_2O . Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματά της είναι η ταχεία απόκριση, γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για εφαρμογές συνεχούς παρακολούθησης σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, αγωγούς φυσικού αερίου, χώρους καύσης και περιβαλλοντικά συστήματα πεδίου. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διατάξεις ανοικτής διαδρομής, όπου η δέσμη laser διανύει μια απόσταση στον αέρα και επιτρέπει τον προσδιορισμό της μέσης συγκέντρωσης ενός αερίου κατά μήκος αυτής της διαδρομής (Werle et al., 1993; Lin et al., 2022).

Η μέθοδος παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία και επιλεκτικότητα, όμως συνήθως είναι σχεδιασμένη για συγκεκριμένα αέρια και συγκεκριμένες γραμμές απορρόφησης. Επομένως, σε αντίθεση με την FTIR, δεν είναι πάντα κατάλληλη για ταυτόχρονη πολυσυστατική ανάλυση. Επιπλέον, το κόστος των laser διατάξεων και η ανάγκη ακριβούς ευθυγράμμισης μπορεί να περιορίσουν τη χρήση της σε ορισμένες εφαρμογές. Παρ' όλα αυτά, η TDLAS θεωρείται ιδιαίτερα αξιόπιστη τεχνική για επιλεκτική ανίχνευση ιχνών αερίων (Giechaskiel et al., 2021; Hodgkinson and Tatam, 2013).

Αναλυτικά χαρακτηριστικά TDLAS: στενή φασματική επιλογή, απόκριση από χιλιοστά του δευτερολέπτου έως λίγα δευτερόλεπτα και ευαισθησία που μπορεί να φθάνει σε ppb, ανάλογα με τη γραμμή, την οπτική διαδρομή και το σχήμα διαμόρφωσης. Απαιτούνται έλεγχος μήκους κύματος, θερμοκρασίας, πίεσης και φασματικών παρεμβολών (Werle et al., 1993; Lin et al., 2022).

4.1.3 CRDS — Cavity Ring-Down Spectroscopy

Η φασματοσκοπία αποσβέσεως κοιλότητας, γνωστή ως CRDS, αποτελεί μία από τις πιο ευαίσθητες τεχνικές ανίχνευσης αερίων. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην εισαγωγή παλμού laser σε οπτική κοιλότητα με εξαιρετικά ανακλαστικά κάτοπτρα. Η ακτινοβολία ανακλάται πολλές φορές μέσα στην κοιλότητα, αυξάνοντας σημαντικά το αποτελεσματικό μήκος διαδρομής. Η παρουσία απορροφητικού αερίου μειώνει τον χρόνο απόσβεσης της ακτινοβολίας, και η μεταβολή αυτή χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου (Berden et al., 2000).

Το βασικό πλεονέκτημα της CRDS είναι η εξαιρετικά υψηλή ευαισθησία, η οποία επιτρέπει την ανίχνευση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων αερίων. Η τεχνική χρησιμοποιείται για την ανάλυση ιχνών αερίων του θερμοκηπίου, όπως CO₂, CH₄ και N₂O, καθώς και για άλλες ατμοσφαιρικές ενώσεις. Λόγω της υψηλής ακρίβειας, έχει σημαντικές εφαρμογές στην κλιματική έρευνα, στην παρακολούθηση εκπομπών και στη μέτρηση ισοτοπικών λόγων (Berden et al., 2000).

Παρά την υψηλή της απόδοση, η CRDS απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό και υψηλό επίπεδο τεχνικού ελέγχου. Τα οπτικά στοιχεία πρέπει να είναι εξαιρετικά σταθερά και καθαρά, ενώ η λειτουργία του συστήματος επηρεάζεται από μηχανικές και θερμικές μεταβολές. Το κόστος της είναι συνήθως υψηλότερο σε σχέση με άλλες τεχνικές, γεγονός που περιορίζει την ευρεία χρήση της σε δίκτυα πολλών σημείων. Ωστόσο, για εφαρμογές όπου απαιτείται εξαιρετική ευαισθησία και ακρίβεια, η CRDS αποτελεί μία από τις πλέον προηγμένες επιλογές (Berden et al., 2000).

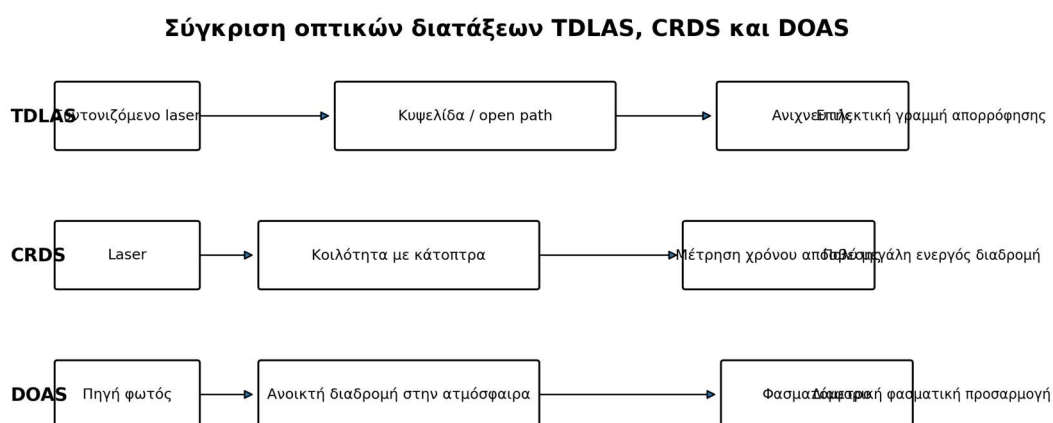
Αναλυτικά χαρακτηριστικά CRDS: πολύ μεγάλη ενεργός οπτική διαδρομή και δυνατότητα ανίχνευσης ιχνοαερίων σε ppb ή ppt, με το αποτέλεσμα να εξαρτάται από τον χρόνο απόσβεσης και όχι άμεσα από την ένταση της πηγής. Κρίσιμοι παράγοντες είναι η καθαρότητα των κατόπτρων, η σταθερότητα της κοιλότητας και ο έλεγχος πίεσης και θερμοκρασίας (Berden et al., 2000).

4.1.4 DOAS — Differential Optical Absorption Spectroscopy

Η διαφορική οπτική φασματοσκοπία απορρόφησης, γνωστή ως DOAS, είναι τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση αερίων στην ατμόσφαιρα μέσω της ανάλυσης της απορρόφησης φωτός σε συγκεκριμένα φασματικά διαστήματα. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί είτε με τεχνητή πηγή φωτός είτε με φυσική ηλιακή ακτινοβολία. Χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ρύπων όπως NO₂, SO₂, O₃, φορμαλδεΰδη και άλλες αντιδραστικές ενώσεις (Platt and Stutz, 2008).

Η DOAS είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για μετρήσεις ανοικτής διαδρομής, καθώς μπορεί να προσδιορίσει τη μέση συγκέντρωση ρύπων σε μεγάλη απόσταση. Αυτό την καθιστά κατάλληλη για αστική παρακολούθηση, βιομηχανικές περιοχές και μελέτες διασποράς ρύπων. Επιπλέον, η αρχή της DOAS χρησιμοποιείται και σε δορυφορικές εφαρμογές, όπου η ανάλυση της απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας από την ατμόσφαιρα επιτρέπει την εκτίμηση στηλών αερίων ρύπων (Platt and Stutz, 2008).

Το πλεονέκτημα της DOAS είναι ότι μπορεί να παρέχει πληροφορίες για πολλαπλά αέρια και να καλύπτει σχετικά μεγάλες χωρικές κλίμακες. Ωστόσο, η ερμηνεία των δεδομένων απαιτεί εξειδικευμένη φασματική ανάλυση και διόρθωση παραγόντων όπως τα αερολύματα, τα σύννεφα και οι μεταβολές της φωτεινής διαδρομής. Παρά τις δυσκολίες αυτές, η DOAS αποτελεί σημαντική γέφυρα μεταξύ επίγειων φασματοσκοπικών μετρήσεων και τηλεπισκοπικών εφαρμογών. Οι διαφορετικές οπτικές γεωμετρίες των TDLAS, CRDS και DOAS παρουσιάζονται συγκριτικά στο Σχήμα 4 (Werle et al., 1993; Lin et al., 2022).



Σχήμα 4. Συγκριτική σχηματική διάταξη TDLAS, CRDS και DOAS. Πηγή: ίδια επεξεργασία βάσει Lin et al. (2022), Berden et al. (2000) και Platt and Stutz (2008).

4.2 Αισθητήρες αερίων

Οι αισθητήρες αερίων έχουν γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια, καθώς προσφέρουν τη δυνατότητα οικονομικής, φορητής και συνεχούς παρακολούθησης της ποιότητας του αέρα. Σε αντίθεση με τους παραδοσιακούς αναλυτές, οι αισθητήρες μπορούν να ενσωματωθούν σε μικρές συσκευές, ασύρματα δίκτυα, κινητές πλατφόρμες και εφαρμογές προσωπικής έκθεσης. Η σημασία τους είναι ιδιαίτερη σε περιβάλλοντα όπου απαιτείται υψηλή χωρική ανάλυση και δυνατότητα real-time monitoring (Hodgkinson and Tatam, 2013; Kumar et al., 2015).

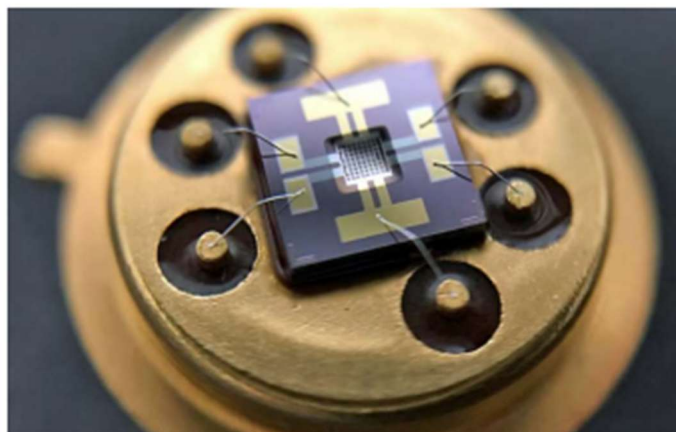
Η άνοδος των αισθητήρων χαμηλού κόστους έχει αλλάξει τον τρόπο με τον οποίο προσεγγίζεται η περιβαλλοντική παρακολούθηση. Οι Kumar et al. (2015) υποστηρίζουν ότι οι αισθητήρες αυτοί μπορούν να συμβάλουν στη δημιουργία

πυκνότερων δικτύων μέτρησης, ενισχύοντας την κατανόηση των μικροχωρικών διαφορών της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Παράλληλα, οι Rai et al. (2017) επισημαίνουν ότι η χρήση τους από τελικούς χρήστες, δήμους, πολίτες και ερευνητές αυξάνει τη συμμετοχικότητα στην περιβαλλοντική πληροφόρηση, αλλά δημιουργεί και ανάγκη για σαφή αξιολόγηση της ποιότητας των δεδομένων.

4.2.1 Ημιαγώγιμοι αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων — MOS

Οι ημιαγώγιμοι αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων, γνωστοί ως MOS, αποτελούν μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες κατηγορίες αισθητήρων αερίων. Η λειτουργία τους βασίζεται στη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης ενός ημιαγώγιμου υλικού όταν αυτό αλληλεπιδρά με μόρια αερίων στην επιφάνειά του. Συνήθη υλικά είναι το διοξείδιο του κασσιτέρου, το οξείδιο του ψευδαργύρου, το οξείδιο του βολφραμίου και άλλα μεταλλικά οξείδια (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

Οι MOS αισθητήρες παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία, μικρό μέγεθος, σχετικά χαμηλό κόστος και δυνατότητα μαζικής παραγωγής. Χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση αερίων όπως CO, NO₂, H₂, NH₃, VOCs και CH₄. Η ανάπτυξη νανοϋλικών έχει βελτιώσει σημαντικά την απόδοσή τους, καθώς η αυξημένη επιφάνεια των νανοδομών ενισχύει την αλληλεπίδραση με τα αέρια μόρια. Ο Dey (2018) επισημαίνει ότι οι αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων έχουν σημαντικές προοπτικές, αλλά εξακολουθούν να αντιμετωπίζουν ζητήματα επιλεκτικότητας, σταθερότητας και επίδρασης περιβαλλοντικών παραγόντων. Η ενδεικτική μορφή ενός εμπορικού αισθητήρα MOS παρουσιάζεται στην Εικόνα 6· η εικόνα πρέπει να ερμηνεύεται σε συνδυασμό με την επιφανειακή χημεία και τη θερμαινόμενη λειτουργία του αισθητήρα.



Εικόνα 6. Ενδεικτική απεικόνιση αισθητήρα μεταλλικών οξειδίων (MOS). Μικροηλεκτρομηχανικός αισθητήρας αερίων μεταλλικών οξειδίων (MEMS–MOS) με ενσωματωμένα ηλεκτρόδια, αισθητήριο υμένιο και μικροθερμαντήρα. Πηγή: Pickering, Tewari και Twanow (2018)

Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 6, οι σύγχρονοι αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων μπορούν να κατασκευαστούν με τεχνολογία μικροηλεκτρομηχανικών συστημάτων (MEMS), ώστε το αισθητήριο υμένιο, τα ηλεκτρόδια μέτρησης και ο μικροθερμαντήρας να ενσωματώνονται σε ένα μικροσκοπικό ολοκληρωμένο στοιχείο. Ο μικροθερμαντήρας διατηρεί το ενεργό στρώμα στην απαιτούμενη θερμοκρασία λειτουργίας, συνήθως περίπου 200–400 °C, ενώ η προσρόφηση αερίων στην επιφάνεια του μεταλλικού οξειδίου προκαλεί μεταβολή της ηλεκτρικής του αντίστασης. Η μικροκατασκευή περιορίζει τις ενεργειακές απαιτήσεις και τον χρόνο απόκρισης, χωρίς όμως να εξαλείφει προβλήματα όπως η επίδραση της σχετικής υγρασίας, η διασταυρούμενη ευαισθησία και η ανάγκη βαθμονόμησης (Pickering et al., 2018; Liu et al., 2018).

Ένας σημαντικός περιορισμός των MOS αισθητήρων είναι ότι συχνά απαιτούν αυξημένη θερμοκρασία λειτουργίας, γεγονός που συνεπάγεται ενεργειακή κατανάλωση. Επιπλέον, μπορεί να ανταποκρίνονται σε περισσότερα από ένα αέρια, προκαλώντας προβλήματα διασταυρούμενης ευαισθησίας. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, η έρευνα επικεντρώνεται στη χρήση σύνθετων νανοϋλικών, καταλυτικών προσμίξεων και αλγορίθμων αναγνώρισης προτύπων (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

4.2.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες βασίζονται σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται όταν το υπό μέτρηση αέριο έρχεται σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο. Η παραγόμενη ηλεκτρική ένταση ή τάση σχετίζεται με τη συγκέντρωση του αερίου. Οι αισθητήρες αυτοί χρησιμοποιούνται ευρέως για αέρια όπως CO, NO₂, SO₂ και O₃, καθώς προσφέρουν καλή ευαισθησία και λειτουργία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η βασική δομή των ηλεκτροχημικών αισθητήρων απεικονίζεται στην Εικόνα 7, με έμφαση στη μετατροπή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε ηλεκτρικό σήμα (Spinelle et al., 2015; Mijling et al., 2018; Papaconstantinou et al., 2023).

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των ηλεκτροχημικών αισθητήρων είναι η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, γεγονός που τους καθιστά κατάλληλους για φορητές συσκευές και ασύρματα δίκτυα. Επιπλέον, είναι σχετικά οικονομικοί και μπορούν να προσφέρουν ικανοποιητική επιλεκτικότητα όταν σχεδιαστούν για συγκεκριμένο αέριο. Ωστόσο, η απόδοσή τους επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την υγρασία, τη γήρανση του ηλεκτρολύτη και την παρουσία παρεμβαλλόμενων αερίων (Spinelle et al., 2015; Mijling et al., 2018; Papaconstantinou et al., 2023).



Εικόνα 7. Ενδεικτική απεικόνιση ηλεκτροχημικών αισθητήρων αέριων ρύπων. Ενδεικτικές ηλεκτροχημικές κυψέλες αισθητήρων για την ανίχνευση τοξικών αερίων και την παρακολούθηση της συγκέντρωσης οξυγόνου. Στην επάνω δεξιά θέση διακρίνεται ο γαλβανικός αισθητήρας οξυγόνου O₂-A2 της Alphasense. Πηγή: Alphasense (2024).

Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 7, οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αερίων κατασκευάζονται συνήθως ως συμπαγείς κυψέλες, οι οποίες μπορούν να ενσωματωθούν σε φορητούς ή σταθερούς αναλυτές. Το αέριο εισέρχεται στο εσωτερικό της κυψέλης μέσω πορώδους μεμβράνης ή τριχοειδούς ανοίγματος και φθάνει στο ηλεκτρόδιο εργασίας, όπου πραγματοποιείται αντίδραση οξείδωσης ή αναγωγής. Το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα συσχετίζεται με τη συγκέντρωση του προς μέτρηση αερίου. Ανάλογα με τον σχεδιασμό, χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδιο εργασίας, ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντιηλεκτρόδιο, ενώ στα συστήματα τεσσάρων ηλεκτροδίων προστίθεται βοηθητικό ηλεκτρόδιο για τη διόρθωση του υποβάθρου και περιβαλλοντικών επιδράσεων (Khan et al., 2019).

Ειδικότερα, ο αισθητήρας O_2 -A2 που διακρίνεται στην εικόνα είναι γαλβανικός αισθητήρας οξυγόνου δύο ακροδεκτών, ο οποίος δεν απαιτεί εξωτερική τάση πόλωσης ή χρόνο προθέρμανσης. Το επίσημο εύρος μέτρησής του είναι 0–30% κατ' όγκο O_2 , η τυπική απόκριση t_{90} είναι μικρότερη από 8 s και η ονομαστική διάρκεια λειτουργίας του ανέρχεται περίπου στους 24 μήνες. Η απόδοσή του μπορεί, ωστόσο, να επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την πίεση, την υγρασία και τη σταδιακή κατανάλωση των ενεργών υλικών της ηλεκτροχημικής κυψέλης, γεγονός που καθιστά απαραίτητο τον περιοδικό έλεγχο και τη βαθμονόμηση (Alphasense, 2024).

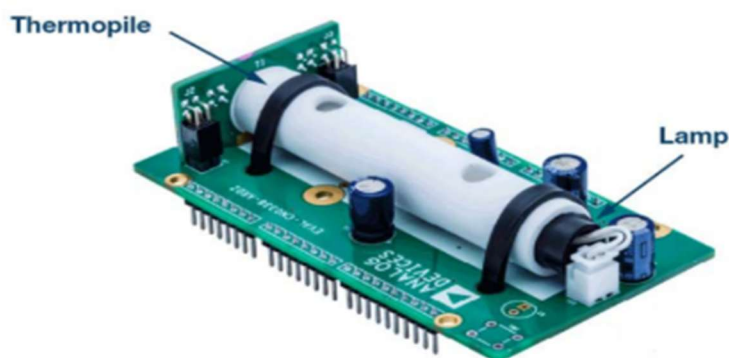
Η αξιοπιστία των ηλεκτροχημικών αισθητήρων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη βαθμονόμηση και τον ποιοτικό έλεγχο. Οι Spinelle et al. (2017) έδειξαν ότι η βαθμονόμηση πεδίου μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη συσχέτιση των μετρήσεων χαμηλού κόστους αισθητήρων με μετρήσεις αναφοράς. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν οι αισθητήρες χρησιμοποιούνται σε δίκτυα αστικής παρακολούθησης, όπου οι περιβαλλοντικές συνθήκες μεταβάλλονται συνεχώς.

4.2.3 Οπτικοί αισθητήρες

Οι οπτικοί αισθητήρες αερίων βασίζονται στην αλληλεπίδραση φωτός με το υπό μέτρηση αέριο ή με ειδικό υλικό που μεταβάλλει τις οπτικές του ιδιότητες παρουσία του αερίου. Η μεταβολή μπορεί να αφορά την απορρόφηση, τον φθορισμό, τη διάθλαση ή άλλες οπτικές ιδιότητες. Οι οπτικοί αισθητήρες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως ηλεκτρομαγνητική ατρωσία, δυνατότητα απομακρυσμένης μέτρησης και υψηλή επιλεκτικότητα σε ορισμένες εφαρμογές. Η Εικόνα 8 παρουσιάζει

ενδεικτική διάταξη οπτικού αισθητήρα NDIR, στην οποία η πηγή, η κυψελίδα, το φασματικό φίλτρο και ο ανιχνευτής συγκροτούν την κύρια οπτική αλυσίδα (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αισθητήρες οπτικών ινών, οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περιβάλλοντα όπου η ηλεκτρική ασφάλεια είναι κρίσιμη, όπως βιομηχανικές εγκαταστάσεις ή χώροι με εύφλεκτα αέρια. Επιπλέον, οι οπτικοί αισθητήρες μπορούν να ενσωματωθούν σε συστήματα συνεχούς παρακολούθησης και να συνδυαστούν με φασματοσκοπικές τεχνικές (Hodgkinson and Tatam, 2013; Kumar et al., 2015).



Εικόνα 8. Ενδεικτική απεικόνιση αισθητήρα NDIR. Πλακέτα αξιολόγησης EVAL-CN0338-ARDZ αισθητήρα μη διασκορπιστικής υπέρυθρης φασματοσκοπίας (NDIR), με λυχνία υπέρυθρου, οπτικό θάλαμο αερίου και ανιχνευτή θερμοστήλης. Πηγή: Lee και Kester (2016, Εικ. 13), Analog Devices.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 8, ένα τυπικό σύστημα NDIR περιλαμβάνει πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, οπτικό θάλαμο στον οποίο εισέρχεται το προς ανάλυση αέριο και ανιχνευτή θερμοστήλης. Η λυχνία εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία, μέρος της οποίας απορροφάται από τα μόρια του αερίου σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Η ακτινοβολία που εξέρχεται από τον θάλαμο προσπίπτει στη θερμοστήλη και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, από το οποίο υπολογίζεται η συγκέντρωση του ρύπου με βάση τη σχέση Beer–Lambert. Η συγκεκριμένη πλακέτα EVAL-CN0338-ARDZ είναι βελτιστοποιημένη για την ανίχνευση CO₂ και χρησιμοποιεί ενεργό και κανάλι

αναφοράς, ώστε να περιορίζονται σφάλματα που οφείλονται σε μεταβολές της έντασης της λυχνίας, στη σκόνη και στις οπτικές απώλειες (Lee & Kester, 2016).

Παρότι οι οπτικοί αισθητήρες προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα, συχνά είναι πιο ακριβοί ή τεχνικά απαιτητικοί σε σχέση με άλλες κατηγορίες αισθητήρων. Η σταθερότητα των οπτικών υλικών, η ευαισθησία στην υγρασία και η ανάγκη ακριβούς οπτικής διάταξης αποτελούν βασικά ζητήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν (Hodgkinson and Tatam, 2013; Kumar et al., 2015).

4.2.4 Νανοτεχνολογία: graphene και CNTs

Η νανοτεχνολογία έχει επηρεάσει σημαντικά την ανάπτυξη νέων αισθητήρων αερίων. Υλικά όπως το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα νανοςύνθετα μεταλλικών οξειδίων παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και δυνατότητα λειτουργικής τροποποίησης της επιφάνειάς τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά τα καθιστούν ιδιαίτερα κατάλληλα για ανίχνευση χαμηλών συγκεντρώσεων αερίων (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

Οι αισθητήρες βασισμένοι σε γραφένιο μπορούν να ανιχνεύουν μεταβολές στην ηλεκτρική αγωγιμότητα που προκαλούνται από την προσρόφηση μορίων αερίων στην επιφάνειά τους. Αντίστοιχα, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση αερίων όπως NO₂, NH₃, CO και VOCs. Η χρήση νανοϋλικών μπορεί να βελτιώσει την ευαισθησία και να μειώσει τη θερμοκρασία λειτουργίας των αισθητήρων. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν ζητήματα σχετικά με την επιλεκτικότητα, την αναπαραγωγιμότητα, τη σταθερότητα και τη μαζική παραγωγή (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Η βιβλιογραφία δείχνει ότι τα νανοϋλικά δεν αποτελούν από μόνα τους ολοκληρωμένη λύση, αλλά μέρος μιας ευρύτερης τεχνολογικής προσέγγισης. Η απόδοσή τους βελτιώνεται όταν συνδυάζονται με κατάλληλη λειτουργικοποίηση, μικροηλεκτρονική ολοκλήρωση και αλγορίθμους επεξεργασίας σήματος. Επομένως, η νανοτεχνολογία συνδέεται στενά με την ανάπτυξη έξυπνων αισθητήρων νέας γενιάς (Isaac et al., 2022).

4.3 Τηλεπισκόπηση

Η τηλεπισκόπηση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες σύγχρονες προσεγγίσεις για την παρακολούθηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε μεγάλη χωρική κλίμακα. Σε αντίθεση με τους επίγειους σταθμούς, οι οποίοι παρέχουν σημειακές μετρήσεις, τα δορυφορικά συστήματα μπορούν να προσφέρουν πληροφορίες για εκτεταμένες περιοχές και να συμβάλουν στην κατανόηση της χωρικής κατανομής των ρύπων. Η τηλεπισκόπηση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για περιοχές όπου δεν υπάρχουν πυκνά δίκτυα επίγειων σταθμών ή όπου απαιτείται περιφερειακή και παγκόσμια παρακολούθηση (Veefkind et al., 2012).

Το σύστημα Sentinel-5P με το όργανο TROPOMI αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα δορυφορικής τεχνολογίας για την παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα. Παρέχει δεδομένα για αέρια όπως NO_2 , SO_2 , CO , O_3 , CH_4 και φορμαλδεΐδη, τα οποία χρησιμοποιούνται στην εκτίμηση εκπομπών, στη μελέτη μεταφοράς ρύπων και στην αξιολόγηση περιβαλλοντικών πολιτικών. Η δορυφορική παρακολούθηση δεν αντικαθιστά τις επίγειες μετρήσεις, καθώς συχνά παρέχει πληροφορίες για στήλες αερίων και όχι απευθείας για συγκεντρώσεις κοντά στο έδαφος. Ωστόσο, όταν συνδυάζεται με επίγεια δεδομένα και μοντέλα, μπορεί να προσφέρει ιδιαίτερα χρήσιμη εικόνα για την ατμοσφαιρική ρύπανση (Veefkind et al., 2012).

4.3.1 LIDAR

Το LIDAR αποτελεί ενεργή τηλεπισκοπική τεχνική που χρησιμοποιεί παλμούς laser για την ανίχνευση ατμοσφαιρικών συστατικών. Η μέθοδος βασίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας και στην ανάλυση της επιστρεφόμενης ακτινοβολίας που σκεδάζεται από μόρια ή σωματίδια στην ατμόσφαιρα. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να προσδιοριστεί η κατακόρυφη κατανομή ατμοσφαιρικών παραμέτρων (Weitkamp, 2005).

Στην παρακολούθηση αερίων ρύπων, ειδικές μορφές LIDAR, όπως το Differential Absorption LIDAR, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση συγκεκριμένων αερίων. Το πλεονέκτημα της τεχνικής είναι ότι παρέχει πληροφορίες σε τρεις διαστάσεις και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη πλουμίων ρύπανσης, βιομηχανικών εκπομπών και μεταφοράς ρύπων. Ωστόσο, τα συστήματα LIDAR είναι

συχνά ακριβά, απαιτούν εξειδικευμένη λειτουργία και επηρεάζονται από μετεωρολογικές συνθήκες (Weitkamp, 2005).

4.3.2 Μη επανδρωμένα αεροσκάφη — drones

Τα drones έχουν εισέλθει δυναμικά στην περιβαλλοντική παρακολούθηση, καθώς μπορούν να μεταφέρουν αισθητήρες αερίων και να συλλέγουν δεδομένα σε σημεία που είναι δύσκολα προσβάσιμα. Η χρήση τους είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για βιομηχανικές εγκαταστάσεις, χώρους διαχείρισης αποβλήτων, αγροτικές περιοχές, πυρκαγιές και καταστάσεις έκτακτης ανάγκης. Τα drones μπορούν να προσφέρουν υψηλή χωρική ευελιξία και να καταγράψουν κατακόρυφα και οριζόντια προφίλ συγκεντρώσεων (Burgués and Marco, 2020).

Παρά τα πλεονεκτήματα, υπάρχουν περιορισμοί που αφορούν την αυτονομία πτήσης, το βάρος των αισθητήρων, τη σταθερότητα των μετρήσεων και τη νομοθεσία πτήσεων. Επιπλέον, οι μετρήσεις μπορεί να επηρεαστούν από την κίνηση του drone, τη ροή αέρα των ελίκων και την ταχύτητα δειγματοληψίας. Για αξιόπιστη χρήση απαιτείται κατάλληλος σχεδιασμός πτήσης, βαθμονόμηση αισθητήρων και επαλήθευση των δεδομένων (Burgués and Marco, 2020).

4.4 IoT και έξυπνα δίκτυα αισθητήρων

Η ενσωμάτωση των αισθητήρων αερίων σε δίκτυα Internet of Things αποτελεί μία από τις σημαντικότερες τάσεις στη σύγχρονη περιβαλλοντική παρακολούθηση. Τα συστήματα IoT επιτρέπουν τη συλλογή, μετάδοση, αποθήκευση και ανάλυση δεδομένων σε πραγματικό χρόνο. Σε ένα τέτοιο δίκτυο, πολλοί αισθητήρες εγκαθίστανται σε διαφορετικά σημεία μιας πόλης ή βιομηχανικής περιοχής και μεταδίδουν συνεχώς δεδομένα σε κεντρική πλατφόρμα. Έτσι, είναι δυνατή η δημιουργία δυναμικών χαρτών ρύπανσης και η άμεση ενημέρωση πολιτών και αρμόδιων αρχών (OGC, 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Τα ασύρματα δίκτυα αισθητήρων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρακολούθηση NO₂, CO, O₃, SO₂, CO₂ και VOCs. Η λειτουργία τους συνδέεται με εφαρμογές έξυπνων πόλεων, όπου η ποιότητα του αέρα μπορεί να συνδυαστεί με δεδομένα κυκλοφορίας, μετεωρολογίας, ενεργειακής κατανάλωσης και δημόσιας υγείας. Με αυτόν τον τρόπο, η ατμοσφαιρική παρακολούθηση μετατρέπεται από

στατική διαδικασία σε δυναμικό σύστημα υποστήριξης αποφάσεων (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Η χρήση IoT συστημάτων, ωστόσο, δημιουργεί και νέες προκλήσεις. Η ποιότητα των δεδομένων εξαρτάται από την ακρίβεια των αισθητήρων, τη συντήρηση, την επικοινωνία, την ενεργειακή αυτονομία και την προστασία των δεδομένων. Επιπλέον, η μεγάλη ποσότητα πληροφοριών απαιτεί κατάλληλες μεθόδους επεξεργασίας, φιλτραρίσματος και ερμηνείας. Για τον λόγο αυτό, η τεχνητή νοημοσύνη και η μηχανική μάθηση χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για τη διόρθωση σφαλμάτων, την πρόβλεψη συγκεντρώσεων και την αναγνώριση επεισοδίων ρύπανσης (OGC, 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

4.5 Συμπερασματική αποτίμηση

Οι σύγχρονες μέθοδοι ανίχνευσης αέριων ρύπων έχουν διευρύνει σημαντικά τις δυνατότητες της περιβαλλοντικής παρακολούθησης. Οι προηγμένες φασματοσκοπικές τεχνικές προσφέρουν υψηλή ακρίβεια και ευαισθησία, οι αισθητήρες αερίων επιτρέπουν φορητές και οικονομικές εφαρμογές, η τηλεπισκόπηση παρέχει ευρεία χωρική κάλυψη, ενώ τα δίκτυα IoT καθιστούν δυνατή την παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο. Παράλληλα, η χρήση νανοϋλικών, drones και αλγορίθμων τεχνητής νοημοσύνης δείχνει ότι το πεδίο κινείται προς ολοένα πιο ευφυή, ευέλικτα και διασυνδεδεμένα συστήματα (Isaac et al., 2022).

Ωστόσο, οι σύγχρονες τεχνολογίες συνοδεύονται από προκλήσεις που δεν μπορούν να αγνοηθούν. Η βαθμονόμηση, η αξιοπιστία, η επιλεκτικότητα, η σταθερότητα, η διαχείριση δεδομένων και η σύγκριση με μεθόδους αναφοράς παραμένουν κρίσιμα ζητήματα. Συνεπώς, η μελλοντική ανάπτυξη του πεδίου δεν θα βασιστεί μόνο στην κατασκευή νέων αισθητήρων, αλλά και στη δημιουργία ολοκληρωμένων συστημάτων που θα συνδυάζουν αξιόπιστη μέτρηση, ποιοτικό έλεγχο, ψηφιακή ανάλυση και πρακτική αξιοποίηση των δεδομένων για την προστασία της υγείας και του περιβάλλοντος (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

5. ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Η ανίχνευση ενός αέριου ρύπου αποτελεί μόνο το πρώτο στάδιο της αναλυτικής διαδικασίας. Για να αξιοποιηθεί μια μέτρηση στην περιβαλλοντική παρακολούθηση, στη λήψη διοικητικών αποφάσεων, στην αξιολόγηση της ανθρώπινης έκθεσης ή στον έλεγχο της συμμόρφωσης με θεσμοθετημένα όρια, απαιτείται ο αξιόπιστος ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ρύπου. Η ποσοτικοποίηση δεν περιορίζεται στη μετατροπή ενός ηλεκτρικού ή οπτικού σήματος σε αριθμητική τιμή. Περιλαμβάνει ένα ολοκληρωμένο σύνολο διαδικασιών που αρχίζει από τη δειγματοληψία και τη βαθμονόμηση του οργάνου, συνεχίζεται με την επεξεργασία του αναλυτικού σήματος και ολοκληρώνεται με την εκτίμηση της αβεβαιότητας, την επικύρωση και την τελική αποδοχή των δεδομένων (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η ποιότητα μιας περιβαλλοντικής μέτρησης εξαρτάται από την ικανότητα του συστήματος να παρέχει αποτελέσματα κατάλληλα για τον σκοπό για τον οποίο παράγονται. Μια μέτρηση μπορεί να είναι τεχνικά ακριβής, αλλά να μην είναι αντιπροσωπευτική της περιοχής ή της χρονικής περιόδου που εξετάζεται. Αντίστροφα, ένα πυκνό δίκτυο αισθητήρων μπορεί να παρέχει εκτεταμένη χωρική κάλυψη, αλλά τα δεδομένα του να χαρακτηρίζονται από αυξημένη αβεβαιότητα, μετατόπιση του μηδενός ή παρεμβολές από άλλες ουσίες. Επομένως, η αξιολόγηση της ποιότητας δεν αφορά μόνο το αναλυτικό όργανο, αλλά ολόκληρη την αλυσίδα μέτρησης, από το σημείο εισαγωγής του δείγματος μέχρι την αποθήκευση και αναφορά της τελικής τιμής (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

Σύμφωνα με τις αρχές του Διεθνούς Λεξιλογίου Μετρολογίας, το αποτέλεσμα μιας μέτρησης πρέπει, όταν είναι αναγκαίο, να συνοδεύεται από πληροφορίες σχετικά με την αβεβαιότητά του, τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκε και τη μετρολογική του ιχνηλασιμότητα. Η προσέγγιση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για την παρακολούθηση αέριων ρύπων, επειδή οι συγκεντρώσεις συχνά βρίσκονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα, μεταβάλλονται γρήγορα και επηρεάζονται από τη θερμοκρασία,

την πίεση, την υγρασία, τη χημική σύσταση του ατμοσφαιρικού μίγματος και τη θέση δειγματοληψίας (JCGM, 2012· Ellison and Williams, 2012).

5.1 Βασικές έννοιες ποσοτικοποίησης

Η συγκέντρωση ενός αέριου ρύπου εκφράζει την ποσότητα της συγκεκριμένης ουσίας που περιέχεται σε ορισμένη ποσότητα ή όγκο του ατμοσφαιρικού μίγματος. Η επιλογή της μονάδας εξαρτάται από τον σκοπό της μέτρησης, το είδος του ρύπου, το επίπεδο της συγκέντρωσης και το θεσμικό ή τεχνικό πλαίσιο αναφοράς. Στην περιβαλλοντική παρακολούθηση χρησιμοποιούνται συνήθως οι μονάδες ppm, ppb, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και mg/m^3 (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

Η μονάδα parts per million ή ppm εκφράζει ένα μέρος της εξεταζόμενης ουσίας ανά ένα εκατομμύριο μέρη του συνολικού μίγματος. Για τα αέρια, όταν δεν διευκρινίζεται διαφορετικά, το ppm αναφέρεται συνήθως σε αναλογία ποσότητας ουσίας ή γραμμομοριακό κλάσμα. Μία συγκέντρωση 1 ppm αντιστοιχεί σε ένα μόριο του εξεταζόμενου αερίου ανά ένα εκατομμύριο μόρια του αερίου μίγματος ή, ισοδύναμα, σε 10^{-6} mol/mol. Αντίστοιχα, η μονάδα ppb, δηλαδή parts per billion, αντιστοιχεί σε 10^{-9} mol/mol. Επομένως: (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

$$1 \text{ ppm} = 1.000 \text{ ppb}$$

και:

$$1 \text{ ppb} = 0,001 \text{ ppm}.$$

Οι μονάδες ppm και ppb είναι ιδιαίτερα χρήσιμες επειδή περιγράφουν τη σχετική συμμετοχή ενός αερίου στο μίγμα και δεν εξαρτώνται άμεσα από το μοριακό του βάρος. Για παράδειγμα, 1 ppm μονοξειδίου του άνθρακα και 1 ppm διοξειδίου του θείου αντιστοιχούν στο ίδιο γραμμομοριακό κλάσμα, αλλά όχι στην ίδια μάζα ανά κυβικό μέτρο, επειδή οι δύο ενώσεις έχουν διαφορετικό μοριακό βάρος (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

Οι μονάδες $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και mg/m^3 εκφράζουν συγκέντρωση μάζας, δηλαδή τη μάζα του ρύπου που περιέχεται σε ένα κυβικό μέτρο αέρα. Ένα milligram ισούται με 1.000

micrograms και, κατά συνέπεια: (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

$$1 \text{ mg/m}^3 = 1.000 \text{ }\mu\text{g/m}^3.$$

Η συγκέντρωση μάζας χρησιμοποιείται ευρέως στη νομοθεσία για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, επειδή επιτρέπει τη σύγκριση των μετρήσεων με οριακές, επιθυμητές ή κατευθυντήριες τιμές. Για παράδειγμα, οι συγκεντρώσεις του διοξειδίου του αζώτου, του διοξειδίου του θείου και του όζοντος αναφέρονται συνήθως σε $\mu\text{g/m}^3$, ενώ το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να αναφέρεται σε mg/m^3 λόγω των υψηλότερων επιπέδων στα οποία εμφανίζεται (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

Η μετατροπή από ppm ή ppb σε $\mu\text{g/m}^3$ ή mg/m^3 απαιτεί τη γνώση του μοριακού βάρους του αερίου και των συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης. Η σχέση αυτή προκύπτει από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων: (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

$$PV = nRT,$$

όπου P είναι η πίεση, V ο όγκος, n η ποσότητα ουσίας σε mol, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin. Για συγκέντρωση εκφρασμένη σε ppm, η γενική σχέση μετατροπής σε mg/m^3 είναι: (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

$$C(\text{mg/m}^3) = C(\text{ppm}) \times M \times P / (R \times T) \times 10^{-3},$$

όπου M είναι το μοριακό βάρος του αερίου σε g/mol, P η απόλυτη πίεση σε Pa, T η απόλυτη θερμοκρασία σε K και $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Όταν χρησιμοποιείται ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου, η σχέση μπορεί να γραφεί απλούστερα:

$$C(\text{mg/m}^3) = C(\text{ppm}) \times M / V_m,$$

όπου V_m είναι ο γραμμομοριακός όγκος σε L/mol στις συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Σε θερμοκρασία 25°C και πίεση $101,325 \text{ kPa}$, ο

γραμμομοριακός όγκος ενός ιδανικού αερίου είναι περίπου 24,45 L/mol. Επομένως: (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

$$C(\text{mg/m}^3) = C(\text{ppm}) \times M / 24,45.$$

Αντίστροφα:

$$C(\text{ppm}) = C(\text{mg/m}^3) \times 24,45 / M.$$

Για τη μετατροπή από ppb σε $\mu\text{g/m}^3$ στις ίδιες συνθήκες εφαρμόζεται αριθμητικά η ίδια σχέση:

$$C(\mu\text{g/m}^3) = C(\text{ppb}) \times M / 24,45.$$

Η αριθμητική ομοιότητα οφείλεται στο γεγονός ότι η μετατροπή από ppb σε αναλογία περιλαμβάνει συντελεστή 10^{-9} , ενώ η μετατροπή από γραμμάρια σε μικρογραμμάρια περιλαμβάνει συντελεστή 10^6 . Η σωστή χρήση των μονάδων είναι κρίσιμη, επειδή η σύγχυση μεταξύ ppm και ppb ή μεταξύ mg/m^3 και $\mu\text{g/m}^3$ μπορεί να οδηγήσει σε σφάλμα τριών τάξεων μεγέθους (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

Το μοριακό βάρος επηρεάζει καθοριστικά τη μετατροπή μιας ογκομετρικής συγκέντρωσης σε συγκέντρωση μάζας. Για παράδειγμα, το μοριακό βάρος του CO είναι περίπου 28,01 g/mol, του NO₂ 46,01 g/mol, του SO₂ 64,07 g/mol και του O₃ 48,00 g/mol. Επομένως, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, 1 ppm SO₂ αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη συγκέντρωση μάζας από 1 ppm CO. Για τον λόγο αυτό, κάθε μετατροπή πρέπει να πραγματοποιείται με βάση το συγκεκριμένο μόριο και όχι μέσω ενός γενικού συντελεστή που εφαρμόζεται σε όλους τους αέριους ρύπους (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

Ιδιαίτερη σημασία έχει επίσης η αναφορά των μετρήσεων σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Ο όγκος ενός αερίου δεν είναι σταθερός, αλλά μεταβάλλεται ανάλογα με τις φυσικές συνθήκες. Αν η ίδια ποσότητα ενός ρύπου μετρηθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία, καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο και επομένως εμφανίζει μικρότερη συγκέντρωση μάζας ανά κυβικό μέτρο. Αντίστοιχα, η αύξηση της πίεσης

μειώνει τον όγκο και αυξάνει τη συγκέντρωση μάζας (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η μετατροπή συγκέντρωσης από τις πραγματικές συνθήκες μέτρησης σε συνθήκες αναφοράς μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη σχέση:

$$C_{ref} = C_{actual} \times (P_{ref} / P_{actual}) \times (T_{actual} / T_{ref}),$$

όπου C_{ref} είναι η συγκέντρωση στις συνθήκες αναφοράς, C_{actual} η συγκέντρωση στις πραγματικές συνθήκες, P_{ref} και T_{ref} η πίεση και θερμοκρασία αναφοράς και P_{actual} και T_{actual} οι πραγματικές τιμές κατά τη μέτρηση. Οι θερμοκρασίες πρέπει πάντοτε να εκφράζονται σε Kelvin (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Σύμφωνα με το νεότερο ευρωπαϊκό θεσμικό πλαίσιο για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, ο όγκος των αέριων ρύπων τυποποιείται σε θερμοκρασία 293 K, δηλαδή περίπου 20 °C, και ατμοσφαιρική πίεση 101,3 kPa. Η σαφής αναγραφή των συνθηκών αναφοράς είναι αναγκαία για τη συγκρισιμότητα δεδομένων που έχουν παραχθεί από διαφορετικά όργανα, εργαστήρια ή δίκτυα παρακολούθησης (European Parliament and Council, 2024).

Μια ακόμη σημαντική διάκριση αφορά την ξηρή και την υγρή βάση αναφοράς. Ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει μεταβλητή ποσότητα υδρατμών. Όταν η συγκέντρωση ενός αερίου εκφράζεται σε υγρή βάση, οι υδρατμοί περιλαμβάνονται στο συνολικό μίγμα. Όταν εκφράζεται σε ξηρή βάση, η συγκέντρωση υπολογίζεται αφού αφαιρεθεί η συμμετοχή των υδρατμών. Η διάκριση είναι ιδιαίτερα σημαντική στις μετρήσεις καπναερίων και βιομηχανικών εκπομπών, όπου το ποσοστό υγρασίας μπορεί να είναι υψηλό (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Αν x_{wet} είναι η συγκέντρωση σε υγρή βάση και x_{H_2O} το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού, η συγκέντρωση σε ξηρή βάση υπολογίζεται ως:

$$x_{dry} = x_{wet} / (1 - x_{H_2O}).$$

Αντίστροφα:

$$x_{wet} = x_{dry} \times (1 - x_{H_2O}).$$

Για παράδειγμα, αν η συγκέντρωση ενός αερίου είναι 100 ppm σε υγρή βάση και οι υδρατμοί αντιστοιχούν στο 10% του συνολικού μίγματος, η συγκέντρωση σε ξηρή βάση είναι:

$$x_{dry} = 100 / (1 - 0,10) = 111,1 \text{ ppm}.$$

Η μη αναφορά της βάσης μέτρησης μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αποκλίσεις, ιδίως όταν συγκρίνονται αποτελέσματα από διαφορετικές πηγές. Επιπλέον, η υγρασία δεν επηρεάζει μόνο τη μαθηματική έκφραση της συγκέντρωσης, αλλά μπορεί να επηρεάζει και την απόκριση του αισθητήρα. Οι ηλεκτροχημικοί και οι ημιαγώγιμοι αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων εμφανίζουν συχνά μεταβολές στην ευαισθησία τους λόγω της σχετικής υγρασίας, ενώ σε γραμμές δειγματοληψίας μπορεί να εμφανιστεί συμπύκνωση, απώλεια υδατοδιαλυτών αερίων ή μεταβολή της χημικής σύστασης του δείγματος (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

Οι συγκεντρώσεις των αέριων ρύπων μεταβάλλονται επίσης στον χρόνο. Για τον λόγο αυτό, είναι απαραίτητο να διακρίνονται οι στιγμιαίες τιμές από τις μέσες συγκεντρώσεις συγκεκριμένης χρονικής περιόδου. Η στιγμιαία συγκέντρωση αντιστοιχεί στην τιμή που καταγράφει το όργανο σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή ή σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Στην πράξη, ακόμη και οι αποκαλούμενες στιγμιαίες μετρήσεις αντιπροσωπεύουν συνήθως έναν σύντομο χρόνο ολοκλήρωσης του σήματος, όπως μερικά δευτερόλεπτα ή ένα λεπτό (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Οι στιγμιαίες τιμές είναι χρήσιμες για την ανίχνευση απότομων αυξήσεων, διαρροών, βιομηχανικών επεισοδίων ή εκπομπών που σχετίζονται με τη διέλευση οχημάτων. Ωστόσο, μπορούν να παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα και δεν είναι πάντοτε κατάλληλες για την αξιολόγηση της μακροχρόνιας έκθεσης. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ωριαίες, ημερήσιες και ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Όταν οι επιμέρους μετρήσεις έχουν ίση χρονική διάρκεια, η μέση συγκέντρωση υπολογίζεται μέσω του αριθμητικού μέσου:

$$\bar{C} = \sum C_i / n,$$

όπου C_i είναι οι επιμέρους συγκεντρώσεις και n ο αριθμός των έγκυρων παρατηρήσεων. Όταν οι μετρήσεις αντιπροσωπεύουν διαφορετικά χρονικά διαστήματα, πρέπει να χρησιμοποιείται χρονικά σταθμισμένος μέσος: (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

$$\bar{C} = \Sigma(C_i \times \Delta t_i) / \Sigma \Delta t_i,$$

όπου Δt_i είναι η χρονική διάρκεια που αντιπροσωπεύει κάθε τιμή.

Η ωριαία μέση συγκέντρωση υπολογίζεται από τις έγκυρες μετρήσεις που πραγματοποιούνται μέσα σε μία ώρα. Η ημερήσια μέση συγκέντρωση προκύπτει από τις ωριαίες ή μικρότερης διάρκειας τιμές ενός εικοσιτετραώρου, ενώ η ετήσια μέση συγκέντρωση βασίζεται στο σύνολο των έγκυρων μετρήσεων του ημερολογιακού έτους. Η εγκυρότητα αυτών των μέσων εξαρτάται από την πληρότητα των δεδομένων. Αν υπάρχουν εκτεταμένα κενά, ιδίως κατά περιόδους υψηλής ή χαμηλής ρύπανσης, ο υπολογιζόμενος μέσος μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικός (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Για ορισμένους ρύπους χρησιμοποιούνται ειδικοί χρονικοί δείκτες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μέγιστη ημερήσια οκτάωρη μέση συγκέντρωση του όζοντος ή του μονοξειδίου του άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή υπολογίζονται κυλιόμενοι μέσοι οκτώ ωρών, οι οποίοι ανανεώνονται ανά ώρα, και στη συνέχεια επιλέγεται η μεγαλύτερη τιμή της ημέρας. Η χρήση διαφορετικών περιόδων averaging αντανakλά τη διαφορετική τοξικολογική και περιβαλλοντική σημασία της βραχυχρόνιας και της μακροχρόνιας έκθεσης (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η σύγκριση μιας στιγμιαίας τιμής με ένα ετήσιο όριο ή μιας ημερήσιας μέσης συγκέντρωσης με ένα ωριαίο όριο είναι επιστημονικά λανθασμένη. Κάθε αποτέλεσμα πρέπει να συγκρίνεται με τιμή αναφοράς που έχει την ίδια μονάδα, τις ίδιες συνθήκες τυποποίησης και την ίδια χρονική περίοδο averaging. Επομένως, η ποσοτικοποίηση περιλαμβάνει όχι μόνο τον προσδιορισμό της αριθμητικής τιμής, αλλά και τη σωστή περιγραφή του τρόπου με τον οποίο αυτή προέκυψε (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

5.2 Αναλυτικά χαρακτηριστικά των μεθόδων

Η καταλληλότητα μιας μεθόδου για την ποσοτικοποίηση αέριων ρύπων αξιολογείται μέσω συγκεκριμένων αναλυτικών και μετρολογικών χαρακτηριστικών. Τα χαρακτηριστικά αυτά περιγράφουν την ποιότητα της απόκρισης, τη σχέση της μέτρησης με την πραγματική ή αποδεκτή τιμή, τη συμπεριφορά του συστήματος σε επαναλαμβανόμενες μετρήσεις και την επίδραση εξωτερικών παραγόντων. Η σωστή χρήση της ορολογίας είναι αναγκαία, επειδή έννοιες όπως η ακρίβεια, η ορθότητα και η πιστότητα χρησιμοποιούνται συχνά ως συνώνυμες, παρότι έχουν διαφορετική μετρολογική σημασία (Thompson et al., 2002; ISO, 2017; ICH, 2023).

Η ακρίβεια της μέτρησης εκφράζει τον βαθμό συμφωνίας μεταξύ μιας μετρούμενης τιμής και της αληθούς ή αποδεκτής τιμής αναφοράς. Πρόκειται για ποιοτική έννοια και όχι για ένα μεμονωμένο αριθμητικό μέγεθος. Σύμφωνα με το Διεθνές Λεξιλόγιο Μετρολογίας, η ακρίβεια σχετίζεται με δύο βασικές συνιστώσες: την ορθότητα και την πιστότητα. Μια μέθοδος θεωρείται ακριβής όταν παρουσιάζει μικρό συστηματικό σφάλμα και ταυτόχρονα μικρή τυχαία διασπορά (JCGM, 2012).

Η ορθότητα ή trueness περιγράφει τον βαθμό συμφωνίας μεταξύ του μέσου όρου μεγάλου αριθμού επαναλαμβανόμενων μετρήσεων και μιας αποδεκτής τιμής αναφοράς. Συνδέεται κυρίως με τα συστηματικά σφάλματα. Η αριθμητική εκτίμησή της πραγματοποιείται συνήθως μέσω της μεροληψίας ή bias: (Thompson et al., 2002; ISO, 2017; ICH, 2023).

$$\text{bias} = \bar{x} - x_{\text{ref}},$$

όπου $\bar{x}$ είναι ο μέσος όρος των μετρήσεων και x_{ref} η τιμή αναφοράς.

Η σχετική μεροληψία μπορεί να εκφραστεί ως ποσοστό:

$$\text{Relative bias (\%)} = [(\bar{x} - x_{\text{ref}}) / x_{\text{ref}}] \times 100.$$

Θετική μεροληψία σημαίνει ότι η μέθοδος υπερεκτιμά συστηματικά τη συγκέντρωση, ενώ αρνητική μεροληψία ότι την υποεκτιμά. Στην παρακολούθηση αέριων ρύπων, η μεροληψία μπορεί να προκύψει από εσφαλμένη βαθμονόμηση, απώλειες στη γραμμή δειγματοληψίας, παρεμβολές άλλων αερίων, γήρανση του αισθητήρα ή λανθασμένη

διόρθωση θερμοκρασίας και υγρασίας (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η πιστότητα ή precision αναφέρεται στον βαθμό συμφωνίας μεταξύ ανεξάρτητων αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του ίδιου ή παρόμοιου δείγματος υπό καθορισμένες συνθήκες. Η πιστότητα σχετίζεται κυρίως με το τυχαίο σφάλμα και εκφράζεται αριθμητικά με την τυπική απόκλιση, τη διακύμανση ή τον συντελεστή μεταβλητότητας. Η τυπική απόκλιση υπολογίζεται ως: (Thompson et al., 2002; ISO, 2017; ICH, 2023).

$$s = \sqrt{[\sum(x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)]}.$$

Ο σχετικός συντελεστής μεταβλητότητας ή σχετική τυπική απόκλιση υπολογίζεται ως:

$$RSD (\%) = (s / \bar{x}) \times 100.$$

Μικρή τυπική απόκλιση ή μικρή τιμή RSD υποδηλώνει καλή πιστότητα. Ωστόσο, μια μέθοδος μπορεί να είναι ιδιαίτερα πιστή αλλά όχι ορθή. Για παράδειγμα, ένας αισθητήρας μπορεί να παρέχει σχεδόν πανομοιότυπες τιμές σε κάθε επανάληψη, αλλά όλες να είναι κατά 20% υψηλότερες από την τιμή αναφοράς λόγω συστηματικής μετατόπισης. Αντίστροφα, μια σειρά μετρήσεων μπορεί να έχει μέσο όρο κοντά στην τιμή αναφοράς, αλλά μεγάλη διασπορά. Στην περίπτωση αυτή η συνολική ορθότητα του μέσου μπορεί να είναι ικανοποιητική, αλλά η πιστότητα ανεπαρκής (Thompson et al., 2002; ISO, 2017; ICH, 2023).

Η επαναληψιμότητα αποτελεί ειδική μορφή πιστότητας και αφορά μετρήσεις που πραγματοποιούνται υπό τις ίδιες ή σχεδόν ίδιες συνθήκες: με το ίδιο όργανο, τον ίδιο χειριστή, την ίδια διαδικασία, στο ίδιο σημείο και μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η επαναληψιμότητα αξιολογεί κυρίως τη βραχυχρόνια διακύμανση του συστήματος. Στους αναλυτές αερίων μπορεί να ελεγχθεί με επαναλαμβανόμενη εισαγωγή του ίδιου πρότυπου αερίου ή με διαδοχικές μετρήσεις μιας σταθερής ατμόσφαιρας δοκιμής (Thompson et al., 2002; ISO, 2017; ICH, 2023).

Η αναπαραγωγιμότητα αφορά μετρήσεις που πραγματοποιούνται υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες, όπως διαφορετικά εργαστήρια, διαφορετικοί χειριστές, διαφορετικός εξοπλισμός ή διαφορετικές χρονικές περιόδους. Η αναπαραγωγιμότητα είναι συνήθως

χαμηλότερη από την επαναληψιμότητα, επειδή περιλαμβάνει περισσότερες πηγές μεταβλητότητας. Είναι ιδιαίτερα σημαντική όταν δεδομένα από διαφορετικούς σταθμούς ή φορείς πρόκειται να συνδυαστούν σε ένα ενιαίο δίκτυο παρακολούθησης (Thompson et al., 2002; ISO, 2017; ICH, 2023).

Μεταξύ επαναληψιμότητας και πλήρους αναπαραγωγιμότητας βρίσκεται η ενδιάμεση πιστότητα, η οποία αξιολογείται στο ίδιο εργαστήριο ή στον ίδιο σταθμό, αλλά σε διαφορετικές ημέρες, από διαφορετικούς χειριστές ή μετά από συντήρηση και επαναβαθμονόμηση. Η ενδιάμεση πιστότητα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην περιβαλλοντική παρακολούθηση, επειδή αντανakλά καλύτερα τις πραγματικές συνθήκες μακροχρόνιας λειτουργίας ενός οργάνου (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η ευαισθησία περιγράφει τη μεταβολή του αναλυτικού σήματος που προκαλείται από συγκεκριμένη μεταβολή της συγκέντρωσης του αναλύτη. Σε μια γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης:

$$y = a + bx,$$

η ευαισθησία αντιστοιχεί στην κλίση b . Μεγαλύτερη κλίση σημαίνει ότι μια μικρή μεταβολή της συγκέντρωσης προκαλεί μεγαλύτερη μεταβολή του σήματος. Η υψηλή ευαισθησία είναι επιθυμητή όταν πρέπει να καταγραφούν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ή μικρές χρονικές διακυμάνσεις (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η ευαισθησία δεν πρέπει να συγχέεται με το όριο ανίχνευσης. Ένα όργανο μπορεί να παρουσιάζει μεγάλη κλίση απόκρισης αλλά ταυτόχρονα υψηλό θόρυβο, με αποτέλεσμα το όριο ανίχνευσής του να μην είναι ιδιαίτερα χαμηλό. Αντίστροφα, ένα σύστημα με μικρότερη κλίση αλλά εξαιρετικά σταθερό υπόβαθρο μπορεί να ανιχνεύει χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Το όριο ανίχνευσης εξαρτάται από τον συνδυασμό ευαισθησίας και μεταβλητότητας του σήματος (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

Η επιλεκτικότητα είναι η ικανότητα μιας αναλυτικής διαδικασίας να προσδιορίζει τον εξεταζόμενο ρύπο παρουσία άλλων συστατικών του δείγματος. Στην ατμόσφαιρα συνυπάρχουν εκατοντάδες χημικές ενώσεις, υδρατμοί και σωματίδια, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν παρεμβολές. Μια μέθοδος υψηλής επιλεκτικότητας

ανταποκρίνεται κυρίως στον αναλύτη στόχο, ενώ μια λιγότερο επιλεκτική μέθοδος μπορεί να ανταποκρίνεται σε περισσότερες ουσίες (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Οι προηγμένες φασματοσκοπικές μέθοδοι, όπως η TDLAS και η CRDS, μπορούν να παρουσιάζουν υψηλή επιλεκτικότητα λόγω της στόχευσης συγκεκριμένων φασματικών γραμμών. Ωστόσο, ακόμη και σε αυτές τις τεχνικές μπορεί να εμφανίζονται φασματικές επικαλύψεις. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες συχνά παρουσιάζουν διασταυρούμενη απόκριση σε αέρια με παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Για παράδειγμα, ένας αισθητήρας NO_2 μπορεί να ανταποκρίνεται και στο όζον, ενώ ένας αισθητήρας CO μπορεί να επηρεάζεται από το υδρογόνο. Οι αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων είναι συχνά ευαίσθητοι σε ευρύτερες κατηγορίες αναγωγικών ή οξειδωτικών αερίων και συνεπώς απαιτούν προσεκτική βαθμονόμηση (Werle et al., 1993; Lin et al., 2022).

Η γραμμικότητα περιγράφει την ικανότητα μιας μεθόδου να παρέχει σήμα που μεταβάλλεται αναλογικά με τη συγκέντρωση μέσα σε ένα καθορισμένο εύρος. Η γραμμικότητα δεν πρέπει να θεωρείται αυτονόητη σε ολόκληρο το εύρος λειτουργίας του οργάνου. Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να κυριαρχεί ο θόρυβος, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να εμφανίζεται κορεσμός του ανιχνευτή ή μη γραμμική απόκριση (Thompson et al., 2002; ISO, 2017; ICH, 2023).

Η γραμμικότητα αξιολογείται με τη μέτρηση προτύπων πολλών συγκεντρώσεων και την εφαρμογή κατάλληλου μοντέλου παλινδρόμησης. Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 παρέχει μια πρώτη ένδειξη της προσαρμογής, αλλά δεν αρκεί από μόνος του. Πολύ υψηλή τιμή R^2 μπορεί να εμφανιστεί ακόμη και όταν υπάρχουν συστηματικές αποκλίσεις στα χαμηλά επίπεδα ή όταν το εύρος συγκεντρώσεων είναι υπερβολικά μεγάλο. Για τον λόγο αυτό πρέπει να εξετάζονται τα υπολείμματα, η σταθερότητα της κλίσης και η συμπεριφορά της μεθόδου σε όλο το εύρος εργασίας (Cantwell, 2025).

Ο χρόνος απόκρισης είναι το χρονικό διάστημα που απαιτείται ώστε το όργανο να ανταποκριθεί σε μια μεταβολή της συγκέντρωσης. Συχνά εκφράζεται ως t_{90} , δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται ώστε η ένδειξη να φτάσει στο 90% της τελικής σταθερής τιμής μετά από απότομη μεταβολή του αναλύτη. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν οι χρόνοι t_{50} ή t_{95} (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Ο χρόνος απόκρισης επηρεάζεται από την αρχή λειτουργίας του αισθητήρα, τον ρυθμό ροής, τον όγκο της κυψελίδας μέτρησης, το μήκος και το υλικό των σωληνώσεων και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ρύπου. Αέρια που προσροφώνται στις επιφάνειες ή διαλύονται στο νερό μπορεί να εμφανίζουν βραδύτερη απόκριση. Ο χρόνος απόκρισης είναι καθοριστικός όταν ο στόχος είναι η καταγραφή αιχμών μικρής διάρκειας. Ένας αισθητήρας με χρόνο απόκρισης πολλών λεπτών μπορεί να εξομαλύνει ή να μην καταγράψει καθόλου ένα σύντομο επεισόδιο υψηλής συγκέντρωσης (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η σταθερότητα αφορά την ικανότητα του συστήματος να διατηρεί τα αναλυτικά του χαρακτηριστικά με την πάροδο του χρόνου. Ένα σταθερό όργανο παρέχει παρόμοια απόκριση για το ίδιο πρότυπο αέριο σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Η σταθερότητα μπορεί να εξεταστεί βραχυχρόνια, κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης, ή μακροχρόνια, σε περίοδο εβδομάδων, μηνών ή ετών (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η γήρανση των αισθητήρων, η ρύπανση των οπτικών επιφανειών, η μεταβολή της δραστηριότητας των ηλεκτροδίων, η κατανάλωση αντιδραστηρίων και οι μεταβολές στη ροή μπορούν να μειώσουν τη σταθερότητα. Η μακροχρόνια σταθερότητα ελέγχεται μέσω τακτικών μετρήσεων προτύπων, διαγραμμάτων ελέγχου και σύγκρισης της κλίσης και του μηδενικού σημείου σε διαδοχικές βαθμονομήσεις (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η υστέρηση ή hysteresis εμφανίζεται όταν η απόκριση ενός αισθητήρα για την ίδια συγκέντρωση εξαρτάται από την προηγούμενη κατάσταση του συστήματος. Έτσι, η ένδειξη κατά τη σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης μπορεί να διαφέρει από την ένδειξη κατά τη σταδιακή μείωσή της. Το φαινόμενο μπορεί να οφείλεται σε προσρόφηση και βραδεία εκρόφηση μορίων, σε αλλαγές της επιφάνειας του αισθητήρα ή σε μη αναστρέψιμες φυσικοχημικές διεργασίες (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η υστέρηση αξιολογείται με κύκλους αύξησης και μείωσης της συγκέντρωσης. Για παράδειγμα, το όργανο εκτίθεται διαδοχικά σε 0, 20, 40, 60, 80 και 100 μονάδες συγκέντρωσης και στη συνέχεια στις ίδιες τιμές με αντίστροφη σειρά. Η διαφορά μεταξύ των δύο αποκρίσεων στην ίδια συγκέντρωση αποτελεί μέτρο της υστέρησης (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η μετατόπιση του μηδενός ή zero drift είναι η σταδιακή αλλαγή της ένδειξης του οργάνου όταν αυτό εκτίθεται σε αέρα μηδενικής συγκέντρωσης του αναλύτη. Αν ένας αναλυτής αρχικά εμφανίζει 0 ppb και μετά από ορισμένο χρόνο εμφανίζει 5 ppb υπό τις ίδιες συνθήκες μηδενικού αέρα, έχει σημειωθεί θετική μετατόπιση του μηδενός. Η μετατόπιση μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικό σχετικό σφάλμα όταν οι πραγματικές συγκεντρώσεις είναι χαμηλές (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

Παράλληλα μπορεί να εμφανιστεί μετατόπιση του εύρους ή span drift, κατά την οποία μεταβάλλεται η απόκριση του οργάνου σε γνωστή μη μηδενική συγκέντρωση. Η μετατόπιση του μηδενός επηρεάζει κυρίως τη σταθερά a της καμπύλης βαθμονόμησης, ενώ η μετατόπιση του εύρους επηρεάζει κυρίως την κλίση b (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η διασταυρούμενη ευαισθησία αποτελεί ποσοτική έκφραση της απόκρισης ενός αισθητήρα σε ουσία διαφορετική από τον αναλύτη στόχο. Μπορεί να εκφραστεί ως ποσοστό της απόκρισης που θα προκαλούσε ισοδύναμη συγκέντρωση του αναλύτη. Αν ένας αισθητήρας CO εμφανίζει απόκριση ισοδύναμη με 10 ppm CO όταν εκτίθεται σε 100 ppm μιας παρεμβαλλόμενης ουσίας, η διασταυρούμενη ευαισθησία μπορεί να περιγραφεί ως 10%, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες δοκιμής (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

Η διασταυρούμενη ευαισθησία δεν είναι πάντοτε σταθερή. Μπορεί να εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την υγρασία, τη συγκέντρωση των ουσιών και τη γήρανση του αισθητήρα. Για τον λόγο αυτό, η αξιολόγησή της πρέπει να πραγματοποιείται σε συνθήκες που προσεγγίζουν το πραγματικό πεδίο εφαρμογής. Στα πολυαισθητηριακά συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μοντέλα πολλαπλής παλινδρόμησης ή μηχανικής μάθησης για τον διαχωρισμό των αποκρίσεων, αλλά η επιτυχία αυτών των μοντέλων εξαρτάται από την ποιότητα και την αντιπροσωπευτικότητα των δεδομένων βαθμονόμησης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Συνολικά, κανένα αναλυτικό χαρακτηριστικό δεν πρέπει να αξιολογείται απομονωμένα. Η υψηλή ευαισθησία δεν είναι επαρκής χωρίς επιλεκτικότητα και σταθερότητα, ενώ η καλή επαναληψιμότητα δεν διασφαλίζει την απουσία

συστηματικής μεροληψίας. Η επιλογή της μεθόδου πρέπει να βασίζεται στον συνδυασμό των χαρακτηριστικών που είναι κρίσιμα για τον συγκεκριμένο σκοπό μέτρησης (Thompson et al., 2002; ISO, 2017; ICH, 2023).

5.3 Όριο ανίχνευσης και όριο ποσοτικοποίησης

Το όριο ανίχνευσης, γνωστό ως Limit of Detection ή LOD, αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για την αξιολόγηση μιας αναλυτικής μεθόδου. Εκφράζει τη χαμηλότερη συγκέντρωση ή ποσότητα του αναλύτη που μπορεί να διακριθεί από το υπόβαθρο με καθορισμένη πιθανότητα, χωρίς να σημαίνει απαραίτητα ότι μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με αποδεκτή ακρίβεια και πιστότητα. Το LOD απαντά κυρίως στο ερώτημα αν ο αναλύτης είναι παρών σε επίπεδο που μπορεί να διακριθεί από τον θόρυβο ή από ένα κενό δείγμα (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

Το όριο ποσοτικοποίησης, γνωστό ως Limit of Quantification ή LOQ, είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση στην οποία ο αναλύτης μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με προκαθορισμένα και αποδεκτά χαρακτηριστικά επίδοσης. Το LOQ είναι συνήθως μεγαλύτερο από το LOD, επειδή η απλή αναγνώριση ενός σήματος απαιτεί λιγότερη πληροφορία από τον αξιόπιστο ποσοτικό προσδιορισμό του (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

Η διάκριση μεταξύ LOD και LOQ είναι σημαντική κατά την αναφορά αποτελεσμάτων. Μια τιμή κάτω από το LOD δεν τεκμηριώνει απουσία του ρύπου. Δηλώνει ότι, με τη συγκεκριμένη μέθοδο και υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, δεν ήταν δυνατή η αξιόπιστη διάκριση του σήματος από το υπόβαθρο. Μια τιμή μεταξύ LOD και LOQ μπορεί να υποδηλώνει πιθανή παρουσία του ρύπου, αλλά η ποσοτική της ακρίβεια είναι περιορισμένη. Πάνω από το LOQ η μέθοδος θεωρείται ότι παρέχει αριθμητικό αποτέλεσμα με αποδεκτές επιδόσεις, εφόσον ικανοποιούνται και τα υπόλοιπα κριτήρια επικύρωσης (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

Ιδιαίτερη σημασία έχει η διάκριση μεταξύ του ορίου ανίχνευσης του οργάνου και του ορίου ανίχνευσης της συνολικής μεθόδου. Το instrument detection limit περιγράφει τη συμπεριφορά του αναλυτή όταν το πρότυπο ή το δείγμα εισάγεται απευθείας στο όργανο, χωρίς να περιλαμβάνονται όλα τα στάδια δειγματοληψίας και προετοιμασίας. Το method detection limit περιλαμβάνει ολόκληρη τη διαδικασία, όπως τη συλλογή

του δείγματος, τη μεταφορά, την αποθήκευση, πιθανή προσυγκέντρωση, τον διαχωρισμό και την τελική μέτρηση. Για την περιβαλλοντική αξιολόγηση, το όριο της συνολικής μεθόδου είναι συνήθως περισσότερο αντιπροσωπευτικό (Cantwell, 2025).

Μια συνηθισμένη προσέγγιση για την εκτίμηση του LOD και του LOQ βασίζεται στην τυπική απόκλιση του υποβάθρου και στην κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης:

$$\text{LOD} = 3,3\sigma / S$$

και:

$$\text{LOQ} = 10\sigma / S,$$

όπου σ είναι εκτίμηση της τυπικής απόκλισης της απόκρισης κοντά στο μηδέν και S είναι η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης. Η τυπική απόκλιση μπορεί να προκύψει από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις μηδενικού αέρα, χαμηλού προτύπου ή από τη διασπορά της τεταγμένης επί την αρχή σε πολλαπλές καμπύλες βαθμονόμησης. Οι αριθμητικοί συντελεστές 3,3 και 10 αποτελούν ευρέως χρησιμοποιούμενες προσεγγίσεις, αλλά δεν πρέπει να εφαρμόζονται μηχανιστικά χωρίς εξέταση του πειραματικού σχεδιασμού και του επιθυμητού επιπέδου σφάλματος (ICH, 2023· Cantwell, 2025).

Μια δεύτερη προσέγγιση βασίζεται στη σχέση σήματος προς θόρυβο. Ο λόγος signal-to-noise υπολογίζεται συγκρίνοντας το μέγεθος του αναλυτικού σήματος με τη μεταβλητότητα του υποβάθρου. Συμβατικά, λόγος περίπου 3:1 χρησιμοποιείται συχνά για το LOD και λόγος περίπου 10:1 για το LOQ. Η προσέγγιση είναι ιδιαίτερα συνηθισμένη σε χρωματογραφικές και φασματοσκοπικές τεχνικές, στις οποίες το σήμα εμφανίζεται ως διακριτή κορυφή πάνω από ένα μετρήσιμο υπόβαθρο (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

Ωστόσο, το σήμα προς θόρυβο δεν έχει πάντοτε ενιαίο ορισμό. Το αποτέλεσμα εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο υπολογίζεται ο θόρυβος, από το χρονικό παράθυρο που επιλέγεται, από τη διαδικασία εξομάλυνσης και από το λογισμικό. Για τον λόγο αυτό, η μέθοδος υπολογισμού πρέπει να περιγράφεται σαφώς (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Για τους συνεχείς αναλυτές αερίων, το LOD μπορεί επίσης να εκτιμηθεί από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις μηδενικού αέρα ή πολύ χαμηλού προτύπου σε χρονική περίοδο αντιπροσωπευτική της πραγματικής λειτουργίας. Αν το όργανο χρησιμοποιεί ωριαίους μέσους, είναι σκόπιμο το LOD να αξιολογείται και στη συγκεκριμένη χρονική ανάλυση, επειδή ο χρονικός μέσος μειώνει τον τυχαίο θόρυβο σε σχέση με τις στιγμιαίες μετρήσεις (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης δεν είναι σταθερές ιδιότητες ενός μοντέλου οργάνου. Εξαρτώνται από τη συντήρηση, τη βαθμονόμηση, το εύρος λειτουργίας, τη χρονική ολοκλήρωση, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τη σύσταση του δείγματος. Ένα LOD που προσδιορίστηκε σε καθαρό εργαστηριακό αέρα μπορεί να είναι υπερβολικά αισιόδοξο όταν το όργανο χρησιμοποιείται σε πραγματική αστική ατμόσφαιρα με μεταβαλλόμενη υγρασία και παρεμβαλλόμενα αέρια (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η σημασία του LOD είναι ιδιαίτερα μεγάλη όταν οι περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις βρίσκονται κοντά στο κατώτερο εύρος της μεθόδου. Αν το LOD είναι συγκρίσιμο με τις συνηθισμένες συγκεντρώσεις του ρύπου, η μέθοδος δεν μπορεί να αποδώσει αξιόπιστα τη φυσική μεταβλητότητα. Αντίστοιχα, το LOQ πρέπει να είναι αρκετά χαμηλότερο από τα θεσμοθετημένα όρια ή από τις συγκεντρώσεις ενδιαφέροντος, ώστε η μέθοδος να μπορεί να αξιολογήσει με ασφάλεια τόσο την κανονική κατάσταση όσο και πιθανές υπερβάσεις (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

5.4 Καμπύλες βαθμονόμησης

Η βαθμονόμηση είναι η διαδικασία μέσω της οποίας συσχετίζεται η απόκριση του συστήματος μέτρησης με γνωστές τιμές του μετρούμενου μεγέθους. Στην ανάλυση αερίων, η απόκριση μπορεί να είναι ηλεκτρική τάση, ρεύμα, αντίσταση, οπτική απορρόφηση, ένταση φθορισμού, αριθμός παλμών ή άλλο αναλυτικό σήμα. Η βαθμονόμηση επιτρέπει τη μετατροπή αυτού του σήματος σε συγκέντρωση (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η αξιοπιστία της βαθμονόμησης εξαρτάται πρωτίστως από την ποιότητα των προτύπων αερίων. Τα πρότυπα πρέπει να διαθέτουν γνωστή συγκέντρωση και τεκμηριωμένη αβεβαιότητα και, όπου είναι δυνατόν, να είναι μετρολογικά ιχνηλάσιμα σε εθνικά ή

διεθνή πρότυπα. Η ιχνηλασιμότητα σημαίνει ότι η τιμή του προτύπου μπορεί να συνδεθεί με αναγνωρισμένη μονάδα αναφοράς μέσω αδιάσπαστης αλυσίδας βαθμονομήσεων, καθεμία από τις οποίες συνοδεύεται από προσδιορισμένη αβεβαιότητα (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Τα πρότυπα αέρια μπορούν να διατίθενται σε κυλίνδρους υπό πίεση ή να παράγονται δυναμικά μέσω αραίωσης ενός πιστοποιημένου μίγματος. Στη δυναμική αραίωση, η τελική συγκέντρωση εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αρχικού προτύπου και από τους ρυθμούς ροής του προτύπου και του αερίου αραίωσης. Η ακρίβεια των ελεγκτών ροής, η σταθερότητα της πίεσης και η καθαρότητα του αερίου αραίωσης αποτελούν σημαντικές πηγές αβεβαιότητας (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

Ορισμένα αέρια παρουσιάζουν περιορισμένη σταθερότητα μέσα στους κυλίνδρους λόγω προσρόφησης στα τοιχώματα, χημικής αντίδρασης ή αποσύνθεσης. Η σταθερότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση, το υλικό του κυλίνδρου, την επεξεργασία της εσωτερικής επιφάνειας και τις συνθήκες αποθήκευσης. Για τον λόγο αυτό πρέπει να τηρούνται οι ημερομηνίες πιστοποίησης και λήξης και να χρησιμοποιούνται κατάλληλοι ρυθμιστές πίεσης και σωληνώσεις (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Το μηδενικό αέριο ή zero gas χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της απόκρισης του οργάνου όταν ο αναλύτης απουσιάζει. Δεν αρκεί να είναι απαλλαγμένο μόνο από τον εξεταζόμενο ρύπο. Πρέπει επίσης να μην περιέχει ουσίες που προκαλούν παρεμβολή ή αλλοιώνουν την απόκριση του οργάνου. Για παράδειγμα, το zero air που χρησιμοποιείται σε αναλυτή όζοντος πρέπει να είναι απαλλαγμένο από όζον και από ενώσεις που απορροφούν σημαντικά στο ίδιο μήκος κύματος (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Το μηδενικό αέριο μπορεί να προέρχεται από πιστοποιημένο κύλινδρο ή να παράγεται επιτόπου μέσω συστήματος καθαρισμού. Στη δεύτερη περίπτωση πρέπει να ελέγχεται η απόδοση των φίλτρων και των καταλυτών, επειδή η εξάντλησή τους μπορεί να οδηγήσει σε μη μηδενική συγκέντρωση. Η χρήση μη κατάλληλου zero gas προκαλεί συστηματική μετατόπιση σε όλες τις επόμενες μετρήσεις (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η βαθμονόμηση ενός σημείου πραγματοποιείται με ένα πρότυπο γνωστής συγκέντρωσης, συνήθως μετά τον έλεγχο του μηδενός. Χρησιμοποιείται κυρίως για περιοδικούς ελέγχους της απόκρισης ή για απλά συστήματα με τεκμηριωμένη γραμμικότητα. Δεν επιτρέπει όμως την πλήρη αξιολόγηση της καμπύλης σε ολόκληρο το εύρος λειτουργίας (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η βαθμονόμηση δύο σημείων περιλαμβάνει το μηδενικό σημείο και ένα σημείο γνωστής μη μηδενικής συγκέντρωσης. Το δεύτερο σημείο αναφέρεται συχνά ως span. Η span calibration χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της κλίσης της απόκρισης. Η επιλεγμένη συγκέντρωση πρέπει να βρίσκεται μέσα στο λειτουργικό εύρος και να είναι αντιπροσωπευτική των συγκεντρώσεων που πρόκειται να μετρηθούν (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η βαθμονόμηση πολλών σημείων περιλαμβάνει το μηδενικό και αρκετές γνωστές συγκεντρώσεις κατανεμημένες στο εύρος λειτουργίας. Παρέχει τη δυνατότητα αξιολόγησης της γραμμικότητας, της κλίσης, της τεταγμένης επί την αρχή και πιθανών αποκλίσεων στα χαμηλά ή υψηλά επίπεδα. Η U.S. EPA διακρίνει τη ρύθμιση μηδενός και span από την επακόλουθη επαλήθευση πολλών σημείων, κατά την οποία ελέγχεται η επιτυχία της βαθμονόμησης χωρίς νέες προσαρμογές του οργάνου (U.S. EPA, 2017).

Σε μια απλή γραμμική βαθμονόμηση, η σχέση μεταξύ συγκέντρωσης και σήματος περιγράφεται ως:

$$y = a + bx,$$

όπου y είναι το αναλυτικό σήμα, x η γνωστή συγκέντρωση, a η τεταγμένη επί την αρχή και b η κλίση. Για ένα άγνωστο δείγμα η συγκέντρωση υπολογίζεται ως:

$$x = (y - a) / b.$$

Η κλίση εκφράζει την αναλυτική ευαισθησία, ενώ η τεταγμένη επί την αρχή σχετίζεται με την απόκριση του υποβάθρου και πιθανή μετατόπιση του μηδενός. Η εκτίμηση των παραμέτρων πραγματοποιείται συνήθως με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η συνήθης γραμμική παλινδρόμηση προϋποθέτει ότι τα υπολείμματα έχουν περίπου σταθερή διακύμανση σε ολόκληρο το εύρος. Η προϋπόθεση αυτή δεν ικανοποιείται πάντοτε. Σε πολλές αναλυτικές μεθόδους η διασπορά αυξάνεται με τη συγκέντρωση. Στην περίπτωση αυτή, τα σημεία υψηλής συγκέντρωσης μπορεί να κυριαρχούν στην προσαρμογή και να μειώνεται η ακρίβεια κοντά στο κατώτερο όριο. Μπορεί τότε να εφαρμοστεί σταθμισμένη παλινδρόμηση, με βάρη όπως $1/x$ ή $1/x^2$, εφόσον η επιλογή τεκμηριώνεται από τη συμπεριφορά της διακύμανσης (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 εκφράζει το ποσοστό της μεταβλητότητας του σήματος που εξηγείται από το μοντέλο. Τιμή κοντά στη μονάδα υποδηλώνει ισχυρή γραμμική συσχέτιση, αλλά δεν αποδεικνύει από μόνη της την καταλληλότητα της βαθμονόμησης. Η αξιολόγηση πρέπει να περιλαμβάνει τα υπολείμματα: (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

$$e_i = y_i - \hat{y}_i,$$

όπου y_i είναι η παρατηρούμενη απόκριση και $\hat{y}_i$ η απόκριση που προβλέπεται από το μοντέλο.

Τα υπολείμματα πρέπει να κατανέμονται χωρίς εμφανές πρότυπο γύρω από το μηδέν. Καμπύλη διάταξη υποδηλώνει πιθανή μη γραμμικότητα, ενώ αύξηση της διασποράς με τη συγκέντρωση υποδηλώνει ετεροσκεδαστικότητα. Μεμονωμένο μεγάλο υπόλειμμα μπορεί να σχετίζεται με σφάλμα προετοιμασίας του προτύπου, αστάθεια ροής, διαρροή ή ανεπαρκή χρόνο εξισορρόπησης (Thompson et al., 2002; ISO, 2017; ICH, 2023).

Ο έλεγχος έλλειψης προσαρμογής ή lack-of-fit μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν υπάρχουν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις σε κάθε επίπεδο συγκέντρωσης. Με τον έλεγχο διαχωρίζεται η καθαρή επαναληπτική διακύμανση από τη διακύμανση που οφείλεται στην ακαταλληλότητα του μοντέλου. Αν η έλλειψη προσαρμογής είναι σημαντική, μπορεί να απαιτείται περιορισμός του γραμμικού εύρους ή χρήση μη γραμμικού μοντέλου (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Τα εξωτερικά πρότυπα είναι ξεχωριστά δείγματα γνωστής συγκέντρωσης που εισάγονται στο σύστημα και χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καμπύλης.

Πρόκειται για την πιο συνηθισμένη μορφή βαθμονόμησης στους συνεχείς αναλυτές αερίων. Η βασική προϋπόθεση είναι ότι τα πρότυπα και τα άγνωστα δείγματα επηρεάζονται με παρόμοιο τρόπο από το σύστημα μέτρησης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η μέθοδος εσωτερικού προτύπου χρησιμοποιείται κυρίως σε χρωματογραφικές αναλύσεις. Προστίθεται στα πρότυπα και στα δείγματα σταθερή ποσότητα μιας ένωσης που δεν υπάρχει φυσικά στο δείγμα και μπορεί να διακριθεί από τον αναλύτη. Η ποσοτικοποίηση βασίζεται στον λόγο της απόκρισης του αναλύτη προς την απόκριση του εσωτερικού προτύπου. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να αντισταθμιστούν μεταβολές στον όγκο έγχυσης, στην ανάκτηση ή στην ευαισθησία του ανιχνευτή (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Σε αυτόματα συστήματα μπορεί επίσης να υπάρχει ενσωματωμένη πηγή ελέγχου ή εσωτερικός μηχανισμός αναφοράς. Η ύπαρξη ενός τέτοιου μηχανισμού δεν υποκαθιστά απαραίτητα την εξωτερική βαθμονόμηση με ιχνηλάσιμα πρότυπα. Οι εσωτερικές διατάξεις είναι χρήσιμες για τον έλεγχο της βραχυχρόνιας σταθερότητας, αλλά μπορεί να μην ελέγχουν ολόκληρη τη διαδρομή δειγματοληψίας (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η συχνότητα βαθμονόμησης πρέπει να καθορίζεται με βάση τη σταθερότητα του οργάνου, τη συχνότητα χρήσης, τις οδηγίες του κατασκευαστή, τα αποτελέσματα των ελέγχων και τις απαιτήσεις του προγράμματος ποιότητας. Μετά από σημαντική συντήρηση, αντικατάσταση εξαρτήματος, μεταφορά οργάνου ή αποτυχία ελέγχου ποιότητας πρέπει να πραγματοποιείται νέα βαθμονόμηση ή επαλήθευση (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

5.5 Αβεβαιότητα μέτρησης

Η αβεβαιότητα μέτρησης είναι παράμετρος που χαρακτηρίζει τη διασπορά των τιμών οι οποίες μπορούν εύλογα να αποδοθούν στο μετρούμενο μέγεθος. Δεν αποτελεί ένδειξη ότι η μέτρηση είναι εσφαλμένη, αλλά ποσοτική περιγραφή της περιορισμένης γνώσης σχετικά με την τιμή του μεγέθους. Ένα πλήρες αποτέλεσμα μπορεί να αναφερθεί ως: (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

$$C = 42 \pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3,$$

όπου $42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ είναι η καλύτερη εκτίμηση και $\pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ η διευρυμένη αβεβαιότητα υπό δηλωμένες συνθήκες.

Το σφάλμα και η αβεβαιότητα είναι διαφορετικές έννοιες. Το σφάλμα είναι η διαφορά μεταξύ μιας μετρούμενης τιμής και μιας τιμής αναφοράς. Η ακριβής τιμή του σφάλματος δεν είναι συνήθως γνωστή, επειδή η αληθής τιμή του μετρούμενου μεγέθους δεν είναι πλήρως γνωστή. Αντίθετα, η αβεβαιότητα εκτιμά το εύρος των τιμών που μπορούν εύλογα να αποδοθούν στο μέγεθος με βάση τις διαθέσιμες πληροφορίες (JCGM, 2008).

Τα σφάλματα διακρίνονται σε τυχαία και συστηματικά. Τα τυχαία σφάλματα προκαλούν απρόβλεπτες θετικές ή αρνητικές αποκλίσεις μεταξύ επαναλαμβανόμενων μετρήσεων και επηρεάζουν την πιστότητα. Μπορούν να μειωθούν μέσω επαναλήψεων και υπολογισμού μέσων τιμών, αλλά δεν εξαλείφονται πλήρως. Παραδείγματα αποτελούν ο ηλεκτρονικός θόρυβος, μικρές διακυμάνσεις της ροής και τυχαίες μεταβολές της θερμοκρασίας (Thompson et al., 2002; ISO, 2017; ICH, 2023).

Τα συστηματικά σφάλματα προκαλούν απόκλιση προς συγκεκριμένη κατεύθυνση και επηρεάζουν την ορθότητα. Παραδείγματα είναι η λανθασμένη συγκέντρωση ενός προτύπου, η σταθερή διαρροή, η απώλεια του αναλύτη σε σωλήνωση ή η συστηματική διασταυρούμενη απόκριση. Όταν ένα συστηματικό σφάλμα αναγνωρίζεται και μπορεί να ποσοτικοποιηθεί, εφαρμόζεται διόρθωση. Η διόρθωση όμως έχει και η ίδια αβεβαιότητα, η οποία πρέπει να συμπεριληφθεί στον συνολικό προϋπολογισμό (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

Η αξιολόγηση αβεβαιότητας τύπου A βασίζεται στη στατιστική ανάλυση επαναλαμβανόμενων παρατηρήσεων. Αν πραγματοποιηθούν n ανεξάρτητες μετρήσεις, η τυπική αβεβαιότητα του μέσου μπορεί να εκτιμηθεί ως: (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

$$u_A = s / \sqrt{n},$$

όπου s είναι η πειραματική τυπική απόκλιση.

Η αξιολόγηση τύπου B βασίζεται σε άλλες πηγές πληροφοριών και όχι σε άμεση στατιστική ανάλυση επαναλήψεων. Τέτοιες πηγές είναι τα πιστοποιητικά

βαθμονόμησης, οι προδιαγραφές του κατασκευαστή, η ανάλυση του οργάνου, η αβεβαιότητα του πρότυπου αερίου, προηγούμενα δεδομένα, δημοσιευμένες τιμές και η επιστημονική κρίση. Η διάκριση μεταξύ τύπου Α και τύπου Β αφορά τον τρόπο αξιολόγησης και όχι τη φύση ή τη σημασία της αβεβαιότητας (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι πληροφορίες τύπου Β πρέπει να μετατρέπονται σε τυπικές αβεβαιότητες. Αν ένα πιστοποιητικό αναφέρει διευρυμένη αβεβαιότητα U με συντελεστή κάλυψης $k = 2$, η τυπική αβεβαιότητα υπολογίζεται ως: (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

$$u = U / 2.$$

Αν είναι γνωστό μόνο ένα μέγιστο πιθανό σφάλμα $\pm a$ και θεωρείται ορθογώνια κατανομή, η τυπική αβεβαιότητα υπολογίζεται ως:

$$u = a / \sqrt{3}.$$

Αν θεωρείται τριγωνική κατανομή:

$$u = a / \sqrt{6}.$$

Για να συνδυαστούν οι συνιστώσες, πρέπει πρώτα να διατυπωθεί το μοντέλο μέτρησης:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

όπου y είναι το αποτέλεσμα και x_i οι ποσότητες εισόδου. Η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα, όταν οι ποσότητες θεωρούνται ανεξάρτητες, υπολογίζεται ως:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum [c_i^2 u^2(x_i)]},$$

όπου c_i είναι οι συντελεστές ευαισθησίας:

$$c_i = \partial f / \partial x_i.$$

Αν υπάρχουν συσχετίσεις μεταξύ των ποσοτήτων εισόδου, πρέπει να συμπεριλαμβάνονται και όροι συνδιακύμανσης. Στις πολλαπλασιαστικές σχέσεις είναι συχνά πρακτικό να συνδυάζονται οι σχετικές αβεβαιότητες. Για παράδειγμα, αν η συγκέντρωση εξαρτάται από την πιστοποιημένη τιμή του προτύπου και από δύο

ρυθμούς ροής, οι σχετικές αβεβαιότητες των παραμέτρων μπορούν, υπό κατάλληλες προϋποθέσεις, να συνδυαστούν τετραγωνικά (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η διευρυμένη αβεβαιότητα υπολογίζεται ως:

$$U = k \times u_c,$$

όπου k είναι ο συντελεστής κάλυψης. Η επιλογή $k \approx 2$ χρησιμοποιείται συχνά για διάστημα που αντιστοιχεί περίπου σε επίπεδο κάλυψης 95%, όταν η κατανομή είναι περίπου κανονική και οι βαθμοί ελευθερίας επαρκείς. Η αναφορά πρέπει να περιλαμβάνει την τιμή του k και, όπου είναι δυνατόν, το αντίστοιχο επίπεδο κάλυψης (Ellison and Williams, 2012).

Στην παρακολούθηση αέριων ρύπων, ο προϋπολογισμός αβεβαιότητας μπορεί να περιλαμβάνει την πιστοποιημένη συγκέντρωση του προτύπου, τις παροχές αραίωσης, την επαναληψιμότητα, τη γραμμικότητα, τη μετατόπιση μηδενός και span, την επίδραση θερμοκρασίας και πίεσης, τη διασταυρούμενη ευαισθησία, την ανάλυση του οργάνου και τη δειγματοληψία (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

Η δειγματοληψία αποτελεί συχνά μία από τις σημαντικότερες και περισσότερο υποτιμημένες πηγές αβεβαιότητας. Η θέση του στομίου δειγματοληψίας καθορίζει ποιο τμήμα της ατμόσφαιρας αντιπροσωπεύει η μέτρηση. Ένα στόμιο πολύ κοντά σε δρόμο, έξοδο εξαερισμού ή άλλη τοπική πηγή μπορεί να καταγράφει συγκεντρώσεις που δεν αντιπροσωπεύουν την ευρύτερη περιοχή. Αντίθετα, ένα σημείο μακριά από τις πηγές μπορεί να υποεκτιμά την πραγματική έκθεση σε μικροπεριβάλλοντα υψηλής ρύπανσης (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

Το υλικό και το μήκος της γραμμής δειγματοληψίας μπορούν να προκαλέσουν απώλειες. Πολικά ή δραστικά αέρια μπορεί να προσροφηθούν στις επιφάνειες, ενώ ορισμένες ενώσεις μπορεί να αντιδράσουν ή να αποσυντεθούν πριν φτάσουν στον αναλυτή. Μεγάλος χρόνος παραμονής στη γραμμή μειώνει τη χρονική απόκριση. Η συμπίκνωση υγρασίας μπορεί να απομακρύνει υδατοδιαλυτά αέρια, ενώ η θέρμανση για την αποφυγή της συμπίκνωσης μπορεί να επηρεάσει άλλες ενώσεις (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Οι διαρροές μπορούν να προκαλέσουν αραίωση του δείγματος ή είσοδο ρυπασμένου αέρα. Η αβεβαιότητα του ρυθμού ροής επηρεάζει ιδιαίτερα τις μεθόδους που βασίζονται στη συλλογή συγκεκριμένου όγκου αέρα. Απαιτούνται επομένως τακτικοί έλεγχοι στεγανότητας, καθαρισμός των γραμμών και βαθμονόμηση των μετρητών ροής (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η θερμοκρασία επηρεάζει τόσο τη φυσική συγκέντρωση ανά μονάδα όγκου όσο και τη λειτουργία των ηλεκτρονικών και χημικών στοιχείων του αισθητήρα. Η πίεση επηρεάζει την πυκνότητα του αερίου, τη ροή και το μήκος της οπτικής απορρόφησης. Η σχετική υγρασία μπορεί να επηρεάζει ηλεκτρολύτες, επιφάνειες μεταλλικών οξειδίων, οπτικές διατάξεις και τη συμπύκνωση στις σωληνώσεις. Συνεπώς, οι παράμετροι αυτές πρέπει είτε να ελέγχονται είτε να καταγράφονται και να συμπεριλαμβάνονται σε κατάλληλα μοντέλα διόρθωσης (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

Η παρουσία παρεμβαλλόμενων αερίων μπορεί να προκαλέσει θετική ή αρνητική μεροληψία. Για την αξιολόγηση της σχετικής αβεβαιότητας χρειάζονται δεδομένα για τη διασταυρούμενη απόκριση και για το αναμενόμενο εύρος συγκέντρωσης του παρεμβαλλόμενου αερίου. Αν, για παράδειγμα, ένας αισθητήρας ανταποκρίνεται στο όζον κατά 20% σε σχέση με το NO₂ και η συγκέντρωση του όζοντος είναι αβέβαιη, η συνεισφορά του στην τελική ένδειξη πρέπει να αξιολογηθεί (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

Για αισθητήρες χαμηλού κόστους, η αβεβαιότητα μπορεί να μεταβάλλεται σημαντικά ανάλογα με την εποχή και την τοποθεσία. Ένα μοντέλο βαθμονόμησης που αναπτύχθηκε τον χειμώνα μπορεί να μην αποδίδει εξίσου καλά το καλοκαίρι λόγω διαφορετικών θερμοκρασιών, υγρασίας και μιγμάτων ρύπων. Η αβεβαιότητα πρέπει επομένως να αξιολογείται στο πραγματικό πεδίο εφαρμογής και όχι μόνο σε ελεγχόμενο εργαστηριακό περιβάλλον (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η εκτίμηση αβεβαιότητας έχει πρακτική σημασία όταν το αποτέλεσμα βρίσκεται κοντά σε θεσμοθετημένο όριο. Για παράδειγμα, μέτρηση 40 μg/m³ με διευρυμένη αβεβαιότητα ±8 μg/m³ δεν παρέχει την ίδια βεβαιότητα συμμόρφωσης με μέτρηση 40 μg/m³ και αβεβαιότητα ±2 μg/m³. Η απόφαση πρέπει να λαμβάνει υπόψη τον κανόνα

απόφασης και τον κίνδυνο λανθασμένης αποδοχής ή απόρριψης (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

5.6 Διασφάλιση και έλεγχος ποιότητας

Η διασφάλιση ποιότητας, Quality Assurance ή QA, περιλαμβάνει τις οργανωμένες και προγραμματισμένες δραστηριότητες που αποσκοπούν στην παροχή επαρκούς εμπιστοσύνης ότι τα δεδομένα θα ικανοποιούν τις καθορισμένες απαιτήσεις. Ο έλεγχος ποιότητας, Quality Control ή QC, περιλαμβάνει τις συγκεκριμένες τεχνικές και λειτουργικές ενέργειες που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της επίδοσης της μέτρησης (ISO, 2017; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η QA έχει ευρύτερο και προληπτικό χαρακτήρα. Περιλαμβάνει τον σχεδιασμό του δικτύου, την επιλογή κατάλληλων μεθόδων, την εκπαίδευση του προσωπικού, την τεκμηρίωση διαδικασιών, τη μετρολογική ιχνηλασιμότητα, τα προγράμματα συντήρησης, τις επιθεωρήσεις και την αξιολόγηση της ποιότητας των δεδομένων. Ο QC έχει περισσότερο καθημερινό και επιχειρησιακό χαρακτήρα και περιλαμβάνει ελέγχους μηδενός, ελέγχους span, επαναλαμβανόμενες μετρήσεις, πρότυπα ελέγχου, διαγράμματα ελέγχου και διερεύνηση αποκλίσεων (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Ένα ολοκληρωμένο σύστημα ποιότητας πρέπει να καθορίζει εξαρχής τους στόχους ποιότητας των δεδομένων. Οι στόχοι αυτοί σχετίζονται με την ακρίβεια, την πιστότητα, την πληρότητα, την αντιπροσωπευτικότητα, τη συγκρισιμότητα, τη χρονική ανάλυση και το όριο ανίχνευσης. Οι απαιτήσεις εξαρτώνται από τον σκοπό. Ένα δίκτυο για εκπαιδευτική ενημέρωση μπορεί να αποδέχεται μεγαλύτερη αβεβαιότητα από έναν επίσημο σταθμό που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο νομοθετικής συμμόρφωσης (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

Οι διαδικασίες πρέπει να αποτυπώνονται σε εγκεκριμένα πρωτόκολλα και Standard Operating Procedures. Τα έγγραφα πρέπει να περιγράφουν τη λειτουργία του οργάνου, τη δειγματοληψία, τη βαθμονόμηση, τους ελέγχους, τη συντήρηση, τα κριτήρια αποδοχής, τις διορθωτικές ενέργειες και τη διαχείριση των δεδομένων. Κάθε αλλαγή πρέπει να καταγράφεται ώστε να διασφαλίζεται η ιχνηλασιμότητα (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι έλεγχοι μηδενός πραγματοποιούνται με την εισαγωγή κατάλληλου zero gas και αξιολογούν τη σταθερότητα της γραμμής βάσης. Η συχνότητα καθορίζεται από τη μέθοδο και την αναμενόμενη μετατόπιση. Σε αυτόματα συστήματα μπορούν να πραγματοποιούνται καθημερινά ή σε άλλο προκαθορισμένο διάστημα. Το αποτέλεσμα συγκρίνεται με όρια ελέγχου. Αν η απόκλιση υπερβαίνει το όριο, διερευνώνται το zero gas, οι διαρροές, η καθαρότητα του συστήματος και η κατάσταση του αναλυτή (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Οι έλεγχοι εύρους ή span checks πραγματοποιούνται με γνωστή μη μηδενική συγκέντρωση. Αξιολογούν τη σταθερότητα της ευαισθησίας και της κλίσης της απόκρισης. Ο span check δεν είναι πάντοτε πλήρης βαθμονόμηση. Αποτελεί έλεγχο ότι η απόκριση παραμένει μέσα στα καθορισμένα όρια. Η αυτόματη προσαρμογή των τιμών χωρίς διατήρηση της αρχικής ένδειξης μπορεί να αποκρύψει προβλήματα. Για τον λόγο αυτό πρέπει να αποθηκεύονται, όπου είναι δυνατόν, τόσο οι μη διορθωμένες όσο και οι διορθωμένες αποκρίσεις (U.S. EPA, 2017).

Τα αποτελέσματα μηδενός και span μπορούν να παρακολουθούνται με διαγράμματα ελέγχου. Στα διαγράμματα απεικονίζεται η απόκλιση σε συνάρτηση με τον χρόνο, μαζί με προειδοποιητικά και διοικητικά όρια. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η αναγνώριση σταδιακής μετατόπισης πριν το όργανο αποτύχει πλήρως. Μια σταθερή αυξητική τάση μπορεί να δείχνει γήρανση του αισθητήρα, ρύπανση της οπτικής κυψελίδας ή εξασθένηση της πηγής (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η περιοδική επαναβαθμονόμηση αποσκοπεί στην αποκατάσταση και τεκμηρίωση της σχέσης μεταξύ σήματος και συγκέντρωσης. Η συχνότητα δεν πρέπει να καθορίζεται μόνο ημερολογιακά, αλλά να λαμβάνει υπόψη τα δεδομένα των ελέγχων, τη σταθερότητα, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τη σοβαρότητα της εφαρμογής. Απαιτείται επίσης επαναβαθμονόμηση μετά από επισκευή, αλλαγή αισθητήρα, αντικατάσταση κρίσιμου εξαρτήματος ή αποτυχία ελέγχου (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι συγκριτικές μετρήσεις αποτελούν σημαντικό εργαλείο διασφάλισης ποιότητας. Ένα όργανο μπορεί να λειτουργήσει παράλληλα με αναλυτή αναφοράς για συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Η σύγκριση επιτρέπει την εκτίμηση της μεροληψίας, της συσχέτισης,

της διασποράς και της επίδρασης των πραγματικών περιβαλλοντικών συνθηκών (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η απλή συσχέτιση δεν αρκεί για την αξιολόγηση συμφωνίας. Δύο όργανα μπορεί να εμφανίζουν υψηλό συντελεστή συσχέτισης αλλά σημαντική συστηματική διαφορά. Πρέπει να εξετάζονται η κλίση, η τεταγμένη επί την αρχή, η μέση διαφορά, το RMSE, το MAE και η συμπεριφορά σε διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης. Η σύγκριση πρέπει να περιλαμβάνει και επεισόδια υψηλών συγκεντρώσεων, επειδή ένα μοντέλο μπορεί να αποδίδει ικανοποιητικά στις συνηθισμένες τιμές αλλά να υποεκτιμά τις αιχμές (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Για τους αισθητήρες χαμηλού κόστους, η συνεγκατάσταση με όργανο αναφοράς είναι κρίσιμη. Πρέπει να έχει επαρκή διάρκεια ώστε να περιλαμβάνει μεταβολές της θερμοκρασίας, της υγρασίας και της σύστασης του αέρα. Η βαθμονόμηση που βασίζεται σε περιορισμένο ή μη αντιπροσωπευτικό σύνολο δεδομένων μπορεί να μην μεταφέρεται επιτυχώς σε άλλη εποχή ή τοποθεσία. Συνεπώς απαιτείται ανεξάρτητο σύνολο δεδομένων επικύρωσης και περιοδικός έλεγχος της διατήρησης της απόδοσης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η προληπτική συντήρηση μειώνει την πιθανότητα βλάβης και απώλειας δεδομένων. Περιλαμβάνει καθαρισμό, αντικατάσταση φίλτρων, έλεγχο αντλιών και ροών, έλεγχο στεγανότητας, επιθεώρηση σωληνώσεων, καθαρισμό οπτικών επιφανειών, αντικατάσταση αναλωσίμων και ενημέρωση λογισμικού. Το πρόγραμμα πρέπει να βασίζεται στις οδηγίες του κατασκευαστή και στην εμπειρία λειτουργίας (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Κάθε εργασία συντήρησης πρέπει να καταγράφεται σε ημερολόγιο οργάνου. Η καταγραφή πρέπει να περιλαμβάνει ημερομηνία, περιγραφή της ενέργειας, όνομα χειριστή, εξαρτήματα που αντικαταστάθηκαν, αποτελέσματα ελέγχων πριν και μετά την επέμβαση και χρονικό διάστημα κατά το οποίο τα δεδομένα μπορεί να έχουν επηρεαστεί (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η επικύρωση των δεδομένων είναι η διαδικασία κατά την οποία αξιολογείται αν οι μετρήσεις πληρούν τα προκαθορισμένα κριτήρια ποιότητας. Αρχικά

πραγματοποιούνται αυτοματοποιημένοι έλεγχοι για τιμές εκτός φυσικού ή λειτουργικού εύρους, απότομες μεταβολές, σταθερή ένδειξη, απώλεια επικοινωνίας, μη φυσιολογική θερμοκρασία, ανεπαρκή ροή και αποτυχία μηδενός ή span (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Ακολουθεί τεχνική εξέταση από εξειδικευμένο προσωπικό. Οι μετρήσεις συγκρίνονται με γειτονικούς σταθμούς, μετεωρολογικά δεδομένα, γνωστά επεισόδια και αρχεία συντήρησης. Μια υψηλή τιμή δεν πρέπει να απορρίπτεται μόνο επειδή είναι ασυνήθιστη. Μπορεί να αντιπροσωπεύει πραγματικό επεισόδιο ρύπανσης. Αντίστοιχα, μια τιμή μέσα στο αναμενόμενο εύρος μπορεί να είναι λανθασμένη, αν προέκυψε κατά τη διάρκεια βαθμονόμησης ή βλάβης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η αποδοχή των δεδομένων μπορεί να βασίζεται σε σύστημα χαρακτηρισμών ή flags. Οι τιμές μπορούν να χαρακτηρίζονται ως έγκυρες, προσωρινές, ύποπτες, διορθωμένες ή άκυρες. Ο χαρακτηρισμός πρέπει να συνοδεύεται από αιτιολογία και να διατηρείται μαζί με την αρχική τιμή. Η διαγραφή πρωτογενών δεδομένων χωρίς ίχνος πρέπει να αποφεύγεται (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η πληρότητα αποτελεί βασικό δείκτη ποιότητας. Υπολογίζεται ως:

$$\text{Data completeness (\%)} = (\text{αριθμός έγκυρων τιμών} / \text{αριθμός αναμενόμενων τιμών}) \times 100.$$

Η υψηλή πληρότητα δεν εγγυάται από μόνη της την ποιότητα, αλλά η χαμηλή πληρότητα περιορίζει την αντιπροσωπευτικότητα των μέσων τιμών. Η κατανομή των κενών έχει επίσης σημασία. Η απώλεια τυχαίων ωρών είναι διαφορετική από τη συστηματική απώλεια δεδομένων κατά τις ημέρες υψηλής θερμοκρασίας ή κατά τη διάρκεια επεισοδίων ρύπανσης (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Οι ακραίες τιμές ή outliers απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή. Ακραία θεωρείται μια παρατήρηση που απέχει σημαντικά από τις υπόλοιπες. Η στατιστική της ιδιαιτερότητα δεν αποδεικνύει ότι είναι λανθασμένη. Στην ατμοσφαιρική ρύπανση οι πραγματικές συγκεντρώσεις μπορούν να παρουσιάζουν απότομες αιχμές λόγω κυκλοφορίας,

βιομηχανικών εκπομπών, πυρκαγιών ή μεταβολής του ανέμου (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η διαχείριση των ακραίων τιμών πρέπει να περιλαμβάνει έλεγχο της λειτουργίας του οργάνου, των διαγνωστικών παραμέτρων, των μετεωρολογικών συνθηκών, των γειτονικών σταθμών και των αρχείων συμβάντων. Μια τιμή μπορεί να απορριφθεί μόνο όταν υπάρχει τεκμηριωμένη τεχνική αιτία, όπως βαθμονόμηση, βλάβη, διακοπή ροής, υπέρβαση του εύρους ή ηλεκτρονική δυσλειτουργία (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Στατιστικοί έλεγχοι, όπως τα τυποποιημένα υπόλοιπα, το διάμεσο απόλυτο σφάλμα ή οι ανθεκτικές μέθοδοι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εργαλεία εντοπισμού και όχι ως αυτόματοι μηχανισμοί διαγραφής. Η αυτόματη απομάκρυνση όλων των υψηλών τιμών μειώνει τεχνητά τις μέσες συγκεντρώσεις και μπορεί να αποκρύψει τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά επεισόδια (JCGM, 2008, 2012; Cantwell, 2025).

Η διασφάλιση ποιότητας ολοκληρώνεται με περιοδικές εσωτερικές και εξωτερικές αξιολογήσεις. Οι εσωτερικές αξιολογήσεις εξετάζουν την τήρηση των διαδικασιών, τα αρχεία βαθμονόμησης και τη διαχείριση των δεδομένων. Οι εξωτερικές αξιολογήσεις μπορούν να περιλαμβάνουν ανεξάρτητους ελέγχους επίδοσης, διεργαστηριακές συγκρίσεις και τεχνικές επιθεωρήσεις. Η ανεξαρτησία της αξιολόγησης αυξάνει την πιθανότητα εντοπισμού συστηματικών προβλημάτων που δεν είναι εμφανή στην καθημερινή λειτουργία (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Συμπερασματικά, η αξιοπιστία των δεδομένων αέριων ρύπων δεν εξασφαλίζεται μόνο από την επιλογή ενός τεχνολογικά προηγμένου αναλυτή. Απαιτείται ολοκληρωμένο σύστημα που συνδυάζει σωστή έκφραση των συγκεντρώσεων, ιχνηλάσιμα πρότυπα, κατάλληλη βαθμονόμηση, εκτίμηση της αβεβαιότητας, τακτικούς ελέγχους, προληπτική συντήρηση και τεκμηριωμένη επικύρωση των δεδομένων. Η εφαρμογή διαδικασιών QA/QC επιτρέπει τη διάκριση μεταξύ πραγματικών περιβαλλοντικών μεταβολών και τεχνικών αποκλίσεων, ενισχύοντας τη χρησιμότητα των μετρήσεων για την επιστημονική έρευνα, τη δημόσια υγεία και την περιβαλλοντική πολιτική (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

6. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

Η ανάπτυξη μεγάλου αριθμού τεχνολογιών για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση αέριων ρύπων έχει δημιουργήσει ένα σύνθετο πεδίο επιλογής, στο οποίο καμία μέθοδος δεν μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλη για όλες τις εφαρμογές. Οι κλασικές αναλυτικές τεχνικές, όπως η μη διασκορπιστική υπέρυθρη φασματοσκοπία, η χημειοφωταύγεια, η υπεριώδης φωτομετρία και η αέρια χρωματογραφία, έχουν καθιερωθεί λόγω της υψηλής αναλυτικής αξιοπιστίας, της μακροχρόνιας τεχνικής τεκμηρίωσης και της δυνατότητας σύνδεσης των αποτελεσμάτων τους με πρότυπα αναφοράς. Παράλληλα, σύγχρονες τεχνολογίες, όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης με συντονιζόμενες διόδους laser, η φασματοσκοπία κοιλότητας, οι ηλεκτροχημικοί και ημιαγώγιμοι αισθητήρες, τα νανοϋλικά και τα κινητά δίκτυα μέτρησης, προσφέρουν μεγαλύτερη ευελιξία, ταχύτερη απόκριση και δυνατότητα ανάπτυξης πυκνότερων δικτύων (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η συγκριτική αξιολόγηση των τεχνολογιών δεν πρέπει να περιορίζεται σε μια απλή καταγραφή πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων. Απαιτείται να εξεταστεί κατά πόσο κάθε τεχνολογία είναι κατάλληλη για τον συγκεκριμένο σκοπό της μέτρησης. Ένα όργανο υψηλής ακρίβειας μπορεί να μην είναι πρακτικό για κινητή χαρτογράφηση λόγω μεγάλου βάρους, υψηλής κατανάλωσης ενέργειας ή ανάγκης συνεχούς τεχνικής υποστήριξης. Αντίστοιχα, ένας οικονομικός αισθητήρας μπορεί να είναι ιδιαίτερα χρήσιμος για την αναγνώριση χωρικών προτύπων, αλλά να μην παρέχει επαρκή μετρολογική αξιοπιστία για επίσημη αξιολόγηση της συμμόρφωσης προς νομοθετικά όρια (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Η έννοια της καταλληλότητας για τον επιδιωκόμενο σκοπό είναι επομένως κεντρική. Για την επιλογή της μεθόδου πρέπει να συνεκτιμώνται ο ρύπος, το αναμενόμενο επίπεδο συγκεντρώσεων, η απαιτούμενη επιλεκτικότητα, η χρονική και χωρική

ανάλυση, η επιτρεπόμενη αβεβαιότητα, οι συνθήκες λειτουργίας, οι οικονομικοί πόροι και η ανάγκη για φορητότητα ή αυτόνομη λειτουργία. Η συγκριτική ανάλυση που ακολουθεί αποσκοπεί στην ανάδειξη αυτών των αλληλεξαρτήσεων και όχι στην απόλυτη κατάταξη των τεχνολογιών σε «καλύτερες» και «χειρότερες» (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

6.1 Κριτήρια σύγκρισης

6.1.1 Αρχή λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας αποτελεί το πρώτο και θεμελιώδες κριτήριο σύγκρισης, επειδή καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο ο ρύπος αλληλεπιδρά με το σύστημα μέτρησης. Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα μόρια του αερίου. Η απορρόφηση, η εκπομπή ή η σκέδαση ακτινοβολίας σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος επιτρέπει την αναγνώριση και τον ποσοτικό προσδιορισμό συγκεκριμένων ενώσεων. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν η NDIR, η FTIR, η TDLAS, η CRDS, η DOAS και η υπεριώδης φωτομετρία (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες βασίζονται σε αντιδράσεις οξείδωσης ή αναγωγής του αερίου σε ηλεκτρόδια. Το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται συνδέεται με τη συγκέντρωση του αναλύτη. Οι αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων βασίζονται στη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης ενός ημιαγώγιμου υλικού, όταν αέρια μόρια προσροφώνται στην επιφάνειά του. Η αέρια χρωματογραφία, αντίθετα, δεν στηρίζεται πρωτίστως σε άμεση απόκριση προς ένα αέριο, αλλά στον διαχωρισμό των συστατικών ενός μίγματος μέσα σε χρωματογραφική στήλη και στη διαδοχική ανίχνευσή τους (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Η διαφορετική αρχή λειτουργίας επηρεάζει την επιλεκτικότητα, την απόκριση στις παρεμβολές, τη συντήρηση και την ανάγκη αναλωσίμων. Οι οπτικές τεχνικές δεν καταναλώνουν συνήθως τον αναλύτη και μπορούν να λειτουργούν χωρίς χημικά αντιδραστήρια. Αντίθετα, οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες περιλαμβάνουν ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόδια που γηράσκουν, ενώ η αέρια χρωματογραφία μπορεί να απαιτεί αέρια φορείς, πρότυπα μίγματα, συστήματα προετοιμασίας δείγματος και περιοδική

συντήρηση της στήλης και του ανιχνευτή (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Η αρχή λειτουργίας καθορίζει επίσης αν η μέτρηση είναι σημειακή, ολοκληρωμένη κατά μήκος μιας οπτικής διαδρομής ή αποτέλεσμα διαχωρισμού δείγματος. Ένας επιτόπιος ηλεκτροχημικός αισθητήρας μετρά τη συγκέντρωση στο άμεσο περιβάλλον του, ενώ ένα σύστημα ανοικτής οπτικής διαδρομής, όπως η DOAS ή η open-path TDLAS, παρέχει μέση συγκέντρωση κατά μήκος μιας απόστασης. Οι δύο μετρήσεις δεν είναι απόλυτα ισοδύναμες και εξυπηρετούν διαφορετικούς σκοπούς (Werle et al., 1993; Lin et al., 2022).

6.1.2 Μετρούμενος ρύπος και δυνατότητα πολυσυστατικής ανάλυσης

Ο τύπος του ρύπου αποτελεί καθοριστικό κριτήριο επιλογής. Δεν παρουσιάζουν όλα τα αέρια εξίσου ισχυρές φασματικές ή ηλεκτροχημικές ιδιότητες, ούτε μπορούν να ανιχνευτούν με την ίδια αποτελεσματικότητα από μία τεχνολογία. Η NDIR είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για αέρια με έντονες ζώνες απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή, όπως το CO₂ και το CO. Η TDLAS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για CO₂, CO, CH₄, NH₃, H₂O και άλλα μόρια που διαθέτουν κατάλληλες στενές φασματικές γραμμές στην περιοχή λειτουργίας του laser (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η χημειοφωταύγεια έχει αναπτυχθεί κυρίως για τα οξείδια του αζώτου. Η υπεριώδης φωτομετρία αποτελεί καθιερωμένη τεχνική για το όζον, ενώ η αέρια χρωματογραφία είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για τον διαχωρισμό και την επιμέρους ταυτοποίηση πτητικών οργανικών ενώσεων. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες διατίθενται για CO, NO, NO₂, SO₂, O₃, H₂S και άλλα αέρια, αλλά η επιλεκτικότητά τους εξαρτάται από το ηλεκτρόδιο, τον ηλεκτρολύτη, τα φίλτρα και την ηλεκτρονική επεξεργασία (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Ιδιαίτερη σημασία έχει η διάκριση ανάμεσα σε μονοσυστατικές και πολυσυστατικές τεχνολογίες. Οι περισσότεροι αναλυτές NDIR, TDLAS και ηλεκτροχημικοί αισθητήρες σχεδιάζονται για έναν ή περιορισμένο αριθμό συγκεκριμένων ρύπων. Αντίθετα, η FTIR μπορεί να αναγνωρίζει και να ποσοτικοποιεί πολλές ενώσεις από το ίδιο φάσμα, ενώ η GC, ιδίως όταν συνδυάζεται με φασματομετρία μάζας, μπορεί να

διαχωρίζει και να ταυτοποιεί μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η πολυσυστατική ανάλυση είναι σημαντική σε βιομηχανικές εκπομπές, συμβάνα άγνωστης χημικής σύνθεσης και μελέτες πηγών. Ωστόσο, αυξάνει την πολυπλοκότητα της βαθμονόμησης και της επεξεργασίας. Η δυνατότητα καταγραφής πολλών ενώσεων δεν συνεπάγεται ότι όλες μετρώνται με το ίδιο όριο ανίχνευσης, την ίδια ακρίβεια ή την ίδια ανθεκτικότητα έναντι παρεμβολών (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

6.1.3 Όριο ανίχνευσης

Το όριο ανίχνευσης καθορίζει τη χαμηλότερη συγκέντρωση που μπορεί να διακριθεί αξιόπιστα από το υπόβαθρο. Η σημασία του εξαρτάται από το αναμενόμενο εύρος συγκεντρώσεων. Για την παρακολούθηση του CO₂ σε εσωτερικό χώρο, όπου οι συγκεντρώσεις βρίσκονται συνήθως σε επίπεδα εκατοντάδων ή χιλιάδων ppm, ένα όριο ανίχνευσης της τάξης μερικών ppm μπορεί να είναι επαρκές. Αντίθετα, για τη μέτρηση NO₂ σε καθαρό απομακρυσμένο περιβάλλον απαιτείται απόκριση σε επίπεδα λίγων ppb ή χαμηλότερα (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

Οι εξελιγμένες φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως η CRDS και η TDLAS με πολυπερατές κυψελίδες ή διαμόρφωση μήκους κύματος, μπορούν να επιτύχουν πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης. Οι κλασικοί αναλυτές χημειοφωταύγειας και UV φωτομετρίας παρέχουν επίσης επαρκή ευαισθησία για την παρακολούθηση των αντίστοιχων ρύπων στον ατμοσφαιρικό αέρα (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Οι αισθητήρες χαμηλού κόστους μπορεί να έχουν ονομαστικά όρια ανίχνευσης σε επίπεδα ppb, αλλά το πρακτικό όριο σε πραγματικές συνθήκες είναι συχνά υψηλότερο λόγω του θορύβου, της μεταβολής του μηδενικού σημείου, της θερμοκρασίας, της υγρασίας και της διασταυρούμενης ευαισθησίας. Επομένως, δεν πρέπει να συγκρίνεται μόνο το εργαστηριακό ή κατασκευαστικό LOD, αλλά η πραγματική απόδοση μετά τη βαθμονόμηση πεδίου και σε χρονική ανάλυση σχετική με την εφαρμογή (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

6.1.4 Επιλεκτικότητα

Η επιλεκτικότητα αφορά την ικανότητα μέτρησης ενός συγκεκριμένου ρύπου παρουσία άλλων αερίων. Η υψηλή επιλεκτικότητα μειώνει την πιθανότητα να αποδοθεί λανθασμένα στον αναλύτη ένα σήμα που προέρχεται από διαφορετική ουσία. Στην ατμόσφαιρα, η επιλεκτικότητα είναι ιδιαίτερα σημαντική λόγω της πολυπλοκότητας του αερίου μίγματος και των μεταβολών στη σχετική συγκέντρωση των συστατικών του (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Η TDLAS παρουσιάζει συχνά υψηλή επιλεκτικότητα, επειδή το laser συντονίζεται σε στενή χαρακτηριστική γραμμή απορρόφησης. Ωστόσο, η επιλογή της φασματικής γραμμής πρέπει να λαμβάνει υπόψη την επικάλυψη με υδρατμούς, CO₂ ή άλλα αέρια. Η NDIR χρησιμοποιεί ευρύτερες φασματικές ζώνες και είναι περισσότερο ευάλωτη σε φασματικές επικαλύψεις, αν και η χρήση φίλτρων, καναλιών αναφοράς και διορθώσεων βελτιώνει την απόδοσή της (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η αέρια χρωματογραφία παρουσιάζει υψηλή αναλυτική επιλεκτικότητα, επειδή διαχωρίζει τις ενώσεις πριν από την ανίχνευσή τους. Η επιλεκτικότητα εξαρτάται από τη στήλη και τον ανιχνευτή. Ένας ανιχνευτής ιονισμού φλόγας ανταποκρίνεται σε ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων, αλλά παρέχει περιορισμένη δομική πληροφορία. Η φασματομετρία μάζας προσφέρει μεγαλύτερη ικανότητα ταυτοποίησης, με υψηλότερη πολυπλοκότητα και κόστος (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορεί να εμφανίζουν σημαντική διασταυρούμενη ευαισθησία. Χαρακτηριστική είναι η δυσκολία διάκρισης NO₂ και O₃ σε ορισμένα συστήματα. Οι MOS αισθητήρες εμφανίζουν ακόμη ευρύτερη απόκριση σε κατηγορίες πτητικών ενώσεων. Για τον λόγο αυτό είναι συχνά καταλληλότεροι για την παρακολούθηση μεταβολών ενός συνολικού δείκτη VOCs ή για την αναγνώριση επεισοδίων και όχι για την ακριβή ποσοτικοποίηση μιας επιμέρους ένωσης (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

6.1.5 Χρόνος απόκρισης

Ο χρόνος απόκρισης επηρεάζει την ικανότητα καταγραφής απότομων μεταβολών. Σε σταθερούς σταθμούς που αναφέρουν ωριαίες μέσες συγκεντρώσεις, χρόνος απόκρισης ενός ή λίγων λεπτών μπορεί να είναι επαρκής. Σε κινητή χαρτογράφηση, ανίχνευση διαρροών ή μέτρηση ταχέων βιομηχανικών διεργασιών απαιτείται απόκριση δευτερολέπτων ή μικρότερη (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Οι τεχνικές laser μπορούν να παρέχουν πολύ γρήγορη απόκριση, εφόσον η ροή του δείγματος και ο όγκος της κυψελίδας είναι κατάλληλοι. Η UV φωτομετρία και η χημειοφωταύγεια είναι επίσης κατάλληλες για συνεχή παρακολούθηση, αλλά ο πραγματικός χρόνος απόκρισης επηρεάζεται από τη γραμμή δειγματοληψίας, τα φίλτρα και τον εσωτερικό όγκο (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η αέρια χρωματογραφία απαιτεί χρόνο για τη συλλογή, την εισαγωγή και τον διαχωρισμό του δείγματος. Ακόμη και τα αυτοματοποιημένα συστήματα παρέχουν συνήθως περιοδικά και όχι πραγματικά στιγμιαία αποτελέσματα. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορεί να αποκρίνονται σε δευτερόλεπτα ή λεπτά, ενώ οι MOS αισθητήρες μπορεί να εμφανίζουν γρήγορη αρχική απόκριση αλλά βραδύτερη επαναφορά, ιδίως μετά από έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις ή σε ενώσεις που προσροφώνται ισχυρά στην επιφάνειά τους (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

6.1.6 Ακρίβεια και αβεβαιότητα

Η ακρίβεια αποτελεί σύνθεση της ορθότητας και της πιστότητας. Οι μέθοδοι αναφοράς χαρακτηρίζονται από τεκμηριωμένη απόδοση, καθορισμένα πρωτόκολλα βαθμονόμησης και συστηματικό ποιοτικό έλεγχο. Αυτό δεν σημαίνει ότι δεν παρουσιάζουν σφάλματα, αλλά ότι οι πηγές τους είναι καλύτερα αναγνωρισμένες και ελεγχόμενες (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι σύγχρονοι αισθητήρες χαμηλού κόστους παρουσιάζουν μεγαλύτερη μεταβλητότητα μεταξύ μονάδων. Δύο αισθητήρες του ίδιου μοντέλου μπορεί να εμφανίζουν διαφορετικό μηδενικό σημείο, ευαισθησία ή ρυθμό γήρανσης. Μέσω

συνεγκατάστασης με όργανα αναφοράς και εφαρμογής κατάλληλων μοντέλων βαθμονόμησης μπορεί να επιτευχθεί σημαντική βελτίωση. Η απόδοση όμως μπορεί να μειώνεται όταν το μοντέλο εφαρμόζεται σε διαφορετική τοποθεσία, εποχή ή σύνθεση ατμοσφαιρικού μίγματος (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η αξιολόγηση δεν πρέπει να στηρίζεται αποκλειστικά στον συντελεστή συσχέτισης. Απαιτείται εξέταση της μεροληψίας, του RMSE, του MAE, της κλίσης, της τεταγμένης επί την αρχή και της απόδοσης σε χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις. Επίσης, πρέπει να εξετάζεται αν η αβεβαιότητα είναι αποδεκτή για τον επιδιωκόμενο σκοπό. Ένας αισθητήρας μπορεί να είναι κατάλληλος για την αναγνώριση σχετικών διαφορών μεταξύ συνοικιών, χωρίς να είναι κατάλληλος για την επίσημη διαπίστωση υπέρβασης οριακής τιμής (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

6.1.7 Κόστος αγοράς

Το κόστος αγοράς ποικίλλει σημαντικά. Οι αισθητήρες MOS και οι μικροί ηλεκτροχημικοί αισθητήρες έχουν χαμηλό κόστος ανά μονάδα, επιτρέποντας την εγκατάσταση πολλών κόμβων. Οι συμπαγείς NDIR αισθητήρες για CO₂ βρίσκονται επίσης σε σχετικά χαμηλή ή μεσαία κατηγορία κόστους (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Οι αναλυτές αναφοράς, τα συστήματα FTIR, CRDS, TDLAS υψηλής ακρίβειας και GC-MS απαιτούν σημαντικά υψηλότερη αρχική επένδυση. Ωστόσο, η σύγκριση μόνο της τιμής αγοράς είναι ανεπαρκής. Ένα οικονομικό σύστημα μπορεί να απαιτεί συχνή αντικατάσταση αισθητήρων, επιτόπια βαθμονόμηση, ανάπτυξη λογισμικού και αυξημένο χρόνο επεξεργασίας των δεδομένων. Αντίθετα, ένα ακριβότερο όργανο μπορεί να έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και καλύτερη σταθερότητα (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

6.1.8 Κόστος λειτουργίας

Το κόστος λειτουργίας περιλαμβάνει τα πρότυπα αέρια, τα φίλτρα, τις αντλίες, τους ηλεκτρολύτες, τα αέρια φορείς, την ηλεκτρική ενέργεια, τη βαθμονόμηση, τη συντήρηση και την απασχόληση εξειδικευμένου προσωπικού. Η GC παρουσιάζει συχνά υψηλό λειτουργικό κόστος λόγω αερίων φορέων, αναλωσίμων, προετοιμασίας

του δείγματος και εξειδικευμένης επεξεργασίας (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι αναλυτές χημειοφωταύγειας απαιτούν παραγωγή ή χρήση όζοντος, μετατροπείς, ελέγχους ροής και τακτική συντήρηση. Οι FTIR αναλυτές μπορεί να μην απαιτούν διαφορετικό αναλώσιμο για κάθε αέριο, αλλά χρειάζονται συντήρηση οπτικών μερών και κατάλληλη διαχείριση θερμαινόμενων γραμμών, ιδίως σε βιομηχανικά καπναέρια (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Οι αισθητήρες χαμηλού κόστους έχουν μικρότερο κόστος ανά μονάδα, αλλά η συνολική διαχείριση μεγάλου δικτύου μπορεί να είναι απαιτητική. Πρέπει να υπολογίζονται η επικοινωνία δεδομένων, η τροφοδοσία, η προστασία από τις καιρικές συνθήκες, οι επισκέψεις πεδίου, η αντικατάσταση μονάδων και η διαχείριση μεγάλου όγκου δεδομένων (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

6.1.9 Ανάγκες βαθμονόμησης

Όλες οι ποσοτικές μέθοδοι απαιτούν κάποια μορφή βαθμονόμησης ή επαλήθευσης. Η διαφορά αφορά τη συχνότητα, την πολυπλοκότητα και την ιχνηλασιμότητα. Οι αναλυτές αναφοράς βαθμονομούνται με πιστοποιημένα πρότυπα και ακολουθούν καθορισμένα πρωτόκολλα μηδενός, span και πολλών σημείων (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η TDLAS μπορεί σε ορισμένες εφαρμογές να συνδέει την απόκριση με γνωστά φασματοσκοπικά δεδομένα, αλλά η πρακτική λειτουργία εξακολουθεί να απαιτεί ελέγχους της οπτικής διαδρομής, της γραμμής βάσης, της πίεσης, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης με πρότυπα. Η FTIR χρειάζεται κατάλληλα φάσματα αναφοράς, ποσοτικά μοντέλα και επαλήθευση σε αντιπροσωπευτικά μίγματα (Giechaskiel et al., 2021; Hodgkinson and Tatam, 2013).

Οι χαμηλού κόστους αισθητήρες απαιτούν συνήθως συνεγκατάσταση με όργανο αναφοράς. Η βαθμονόμηση ενός αισθητήρα σε καθαρό εργαστηριακό αέρα μπορεί να μην περιγράφει την απόδοσή του στο πεδίο, επειδή δεν περιλαμβάνει τις πραγματικές παρεμβολές. Επιπλέον, η γήρανση επιβάλλει περιοδική επαναβαθμονόμηση (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

6.1.10 Φορητότητα

Η φορητότητα συνδέεται με τις διαστάσεις, το βάρος, την αντοχή σε κραδασμούς, τον χρόνο προθέρμανσης και την ανάγκη εξωτερικών φιαλών ή αντλιών. Οι ηλεκτροχημικοί, MOS και συμπαγείς NDIR αισθητήρες μπορούν να ενσωματωθούν σε μικρές φορητές ή φορετές συσκευές. Οι σύγχρονοι TDLAS αναλυτές μπορούν επίσης να είναι φορητοί, αν και η υψηλή ακρίβεια συχνά απαιτεί μεγαλύτερη οπτική κυψελίδα και καλύτερο έλεγχο των συνθηκών (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Τα GC-MS, τα συστήματα CRDS και οι πλήρεις αναλυτές αναφοράς είναι συνήθως λιγότερο φορητά, παρότι υπάρχουν κινητές και μικρογραφημένες εκδόσεις. Η τοποθέτηση ενός οργάνου σε όχημα δεν σημαίνει ότι είναι πραγματικά φορητό με την έννοια της προσωπικής έκθεσης. Διακρίνονται επομένως οι φορετές συσκευές, οι χειροκίνητοι αναλυτές, τα όργανα οχήματος και τα κινητά εργαστήρια (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

6.1.11 Κατανάλωση ενέργειας

Η κατανάλωση ενέργειας είναι κρίσιμη για αυτόνομα δίκτυα, drones και φορετές συσκευές. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες έχουν συνήθως χαμηλή κατανάλωση, επειδή η αντίδραση παράγει το μετρούμενο ρεύμα χωρίς ανάγκη θέρμανσης του αισθητήριου στοιχείου. Οι MOS αισθητήρες απαιτούν συνήθως θέρμανση σε αυξημένη θερμοκρασία, γεγονός που αυξάνει την ενεργειακή απαίτηση (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

Οι οπτικοί αναλυτές χρειάζονται πηγές ακτινοβολίας, ανιχνευτές, αντλίες και ηλεκτρονικά. Η κατανάλωση μπορεί να είναι μικρή σε συμπαγείς NDIR αισθητήρες αλλά πολύ υψηλότερη σε FTIR, CRDS ή θερμαινόμενα βιομηχανικά συστήματα. Η ενεργειακή αυτονομία πρέπει να υπολογίζεται μαζί με την τηλεμετρία, τη θέρμανση του περιβλήματος και τον έλεγχο της υγρασίας (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

6.1.12 Δυνατότητα συνεχούς μέτρησης

Η συνεχής μέτρηση αποτελεί πλεονέκτημα όταν απαιτείται παρακολούθηση επεισοδίων, ημερήσιων διακυμάνσεων ή λειτουργίας μιας εγκατάστασης. Η NDIR, η χημειοφωταύγεια, η UV φωτομετρία, η FTIR, η TDLAS και οι αισθητήρες μπορούν να παρέχουν συνεχή ή σχεδόν συνεχή δεδομένα (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η αέρια χρωματογραφία είναι κατά κανόνα διακριτή ή ημισυνεχής τεχνική. Τα αυτοματοποιημένα συστήματα μπορούν να εκτελούν επαναλαμβανόμενους κύκλους, αλλά κάθε αποτέλεσμα αντιπροσωπεύει συγκεκριμένη περίοδο συλλογής και ανάλυσης. Η χρονική ανάλυση μπορεί να κυμαίνεται από λίγα λεπτά έως μία ώρα ή περισσότερο, ανάλογα με τον αριθμό των ενώσεων και τις συνθήκες διαχωρισμού (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Η συνεχής λειτουργία δεν εξαρτάται μόνο από την αρχή μέτρησης. Απαιτεί ανθεκτικό εξοπλισμό, αυτοδιάγνωση, σταθερή τροφοδοσία, απομακρυσμένη μετάδοση, εφεδρική αποθήκευση και πρόγραμμα συντήρησης. Ένας αισθητήρας που παράγει ένδειξη κάθε δευτερόλεπτο αλλά παρουσιάζει εκτεταμένες διακοπές ή ανεξέλεγκτη μετατόπιση δεν παρέχει ουσιαστικά αξιόπιστη συνεχή παρακολούθηση (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

6.1.13 Καταλληλότητα για εργαστήριο ή πεδίο

Το εργαστήριο προσφέρει ελεγχόμενες συνθήκες, σταθερή θερμοκρασία, διαθέσιμα πρότυπα και προστασία από σκόνη, βροχή και κραδασμούς. Μέθοδοι όπως η GC-MS μπορούν να αξιοποιηθούν πλήρως σε αυτό το περιβάλλον. Το πεδίο απαιτεί ανθεκτικότητα σε μεταβαλλόμενες συνθήκες και περιορισμένη τεχνική υποστήριξη (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Η καταλληλότητα για πεδίο δεν σημαίνει μόνο ότι το όργανο μπορεί να μεταφερθεί. Πρέπει να διατηρεί τις προδιαγραφές του σε μεταβολές θερμοκρασίας και υγρασίας, να προστατεύεται από συμπύκνωση και σωματίδια και να επιτρέπει πρακτικούς ελέγχους ποιότητας. Σε βιομηχανικές εκπομπές απαιτείται επιπλέον αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, διαβρωτικά αέρια και υψηλή υγρασία (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

6.2 Σύγκριση κλασικών και σύγχρονων μεθόδων

6.2.1 Σύγκριση NDIR και TDLAS για CO₂ και CO

Η NDIR και η TDLAS βασίζονται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας, αλλά διαφέρουν σημαντικά ως προς το εύρος της ακτινοβολίας, τη φασματική ανάλυση και τον τρόπο επιλογής του αναλύτη. Στην NDIR χρησιμοποιείται συνήθως ευρυζωνική υπέρυθρη πηγή και οπτικό φίλτρο που απομονώνει μια σχετικά ευρεία περιοχή απορρόφησης. Στην TDLAS χρησιμοποιείται στενού φάσματος laser, του οποίου το μήκος κύματος συντονίζεται γύρω από συγκεκριμένη μοριακή γραμμή (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η NDIR είναι ώριμη, σχετικά απλή και οικονομική τεχνολογία. Χρησιμοποιείται ευρέως για CO₂ σε εσωτερικούς χώρους, θερμοκήπια, βιομηχανικές διεργασίες και περιβαλλοντική παρακολούθηση. Χρησιμοποιείται επίσης για CO, ιδίως σε αναλυτές καυσαερίων και συστήματα παρακολούθησης. Η απλή οπτική διάταξη διευκολύνει τη μικρογραφία και την κατασκευή ανθεκτικών συσκευών (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η TDLAS παρουσιάζει υψηλότερη φασματική επιλεκτικότητα, επειδή μπορεί να στοχεύει στενή γραμμή απορρόφησης και να διακρίνει καλύτερα τον αναλύτη από το υπόβαθρο. Με πολυπερατές κυψελίδες και τεχνικές διαμόρφωσης μήκους κύματος μπορεί να επιτύχει πολύ υψηλή ευαισθησία και γρήγορη απόκριση. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για μετρήσεις ροών, έλεγχο καύσης, ανίχνευση διαρροών και λειτουργία σε δύσκολες βιομηχανικές συνθήκες (Lin et al., 2022).

Για τη μέτρηση CO₂ σε επίπεδα εσωτερικού χώρου, μια ποιοτική NDIR συσκευή είναι συνήθως επαρκής και οικονομικά αποδοτική. Η TDLAS αποκτά πλεονέκτημα όταν απαιτούνται υψηλή ακρίβεια, ταχεία χρονική απόκριση, μέτρηση σε ανοικτή διαδρομή ή ταυτόχρονη εκτίμηση θερμοκρασίας και συγκέντρωσης (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Στην περίπτωση του CO, η TDLAS μπορεί να επιτύχει υψηλή επιλεκτικότητα με κατάλληλη φασματική γραμμή. Ωστόσο, η επιλογή του laser και του ανιχνευτή μπορεί να αυξήσει σημαντικά το κόστος. Η NDIR παραμένει πρακτική για υψηλότερες συγκεντρώσεις, αλλά μπορεί να επηρεάζεται περισσότερο από υδρατμούς, CO₂ και

μεταβολές της οπτικής πηγής. Η χρήση gas filter correlation και καναλιών αναφοράς περιορίζει ορισμένες παρεμβολές (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η NDIR υπερέρχει συνήθως ως προς το χαμηλότερο κόστος, την απλότητα και τη δυνατότητα ευρείας εγκατάστασης. Η TDLAS υπερέρχει ως προς την επιλεκτικότητα, το όριο ανίχνευσης και την ταχύτητα. Η NDIR είναι συχνά καταλληλότερη για γενική παρακολούθηση CO₂ και εφαρμογές μαζικής αγοράς, ενώ η TDLAS για ερευνητικές, βιομηχανικές ή υψηλής ακρίβειας εφαρμογές (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

6.2.2 Σύγκριση χημειοφωταύγειας και ηλεκτροχημικών αισθητήρων για NO_x

Η χημειοφωταύγεια αποτελεί καθιερωμένη τεχνική αναφοράς για τη μέτρηση NO. Βασίζεται στην αντίδραση του NO με O₃ και στην ανίχνευση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το διεγερμένο NO₂. Για τη μέτρηση NO₂ εφαρμόζεται μετατροπή του σε NO και υπολογίζεται η διαφορά μεταξύ συνολικών NO_x και NO (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η τεχνική παρέχει υψηλή ευαισθησία, γρήγορη απόκριση και καλή μακροχρόνια απόδοση. Είναι κατάλληλη για επίσημους σταθμούς και ερευνητικές μετρήσεις. Ωστόσο, το αποτέλεσμα για το NO₂ εξαρτάται από τον μετατροπέα. Ορισμένοι συμβατικοί μετατροπείς μπορούν να μετατρέπουν και άλλες οξειδωμένες αζωτούχες ενώσεις, προκαλώντας θετική μεροληψία. Οι φωτολυτικοί μετατροπείς αυξάνουν την επιλεκτικότητα, αλλά επιβαρύνουν το κόστος και την πολυπλοκότητα (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες είναι μικροί, οικονομικοί και χαμηλής κατανάλωσης. Μπορούν να αναπτυχθούν σε μεγάλα δίκτυα ή σε κινητές συσκευές. Η άμεση απόκριση σε NO ή NO₂ επιτρέπει την καταγραφή σχετικών χωρικών και χρονικών μεταβολών, ιδίως κοντά σε οδικές πηγές (Spinelle et al., 2015; Mijling et al., 2018; Papaconstantinou et al., 2023).

Το κύριο μειονέκτημά τους είναι η επίδραση της θερμοκρασίας, της σχετικής υγρασίας, της γήρανσης και των παρεμβαλλόμενων αερίων. Η απόκριση σε NO₂ μπορεί να επηρεάζεται από το O₃, ενώ η αντιστάθμιση με βοηθητικά ηλεκτρόδια δεν εξαλείφει

πάντοτε πλήρως τα προβλήματα. Μακροχρόνιες δοκιμές πεδίου έχουν δείξει ότι η απόδοση μπορεί να μειώνεται σε ακραίες θερμοκρασίες και υγρασίες και ότι είναι απαραίτητη η συνεγκατάσταση με αναλυτές αναφοράς (Papaconstantinou et al., 2023).

Η χημειοφωταύγεια είναι σαφώς καταλληλότερη όταν απαιτείται κανονιστική συμμόρφωση, χαμηλή αβεβαιότητα και αξιόπιστη διάκριση ταχέων μεταβολών. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες είναι καταλληλότεροι όταν προτεραιότητα είναι η πυκνή χωρική κάλυψη, η χαμηλή κατανάλωση και η κινητή ή συμμετοχική παρακολούθηση (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Οι δύο τεχνολογίες δεν πρέπει να αντιμετωπίζονται ως πλήρως ανταγωνιστικές. Ένα αποτελεσματικό υβριδικό δίκτυο μπορεί να χρησιμοποιεί λίγους σταθμούς χημειοφωταύγειας ως σημεία αναφοράς και μεγάλο αριθμό ηλεκτροχημικών αισθητήρων για τη χαρτογράφηση της χωρικής μεταβλητότητας. Η χρησιμότητα των αισθητήρων αυξάνεται όταν υπάρχει συνεχής σύνδεση με ιχνηλάσιμες μετρήσεις αναφοράς (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

6.2.3 Σύγκριση UV φωτομετρίας και συμπαγών οπτικών αισθητήρων για O₃

Η UV φωτομετρία βασίζεται στην ισχυρή απορρόφηση του όζοντος κοντά στα 254 nm. Σε έναν τυπικό αναλυτή συγκρίνεται η μετάδοση ακτινοβολίας από το δείγμα με τη μετάδοση μετά την απομάκρυνση του όζοντος. Η συγκέντρωση υπολογίζεται με βάση τον νόμο Beer–Lambert και τον συντελεστή απορρόφησης (U.S. Environmental Protection Agency, 2017, 2023).

Η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως σε δίκτυα αναφοράς λόγω της υψηλής επιλεκτικότητας, της συνεχούς λειτουργίας και της επαρκούς ευαισθησίας. Η βαθμονόμηση βασίζεται σε πρότυπα μεταφοράς που συνδέονται με πρωτογενή UV φωτομετρικά πρότυπα. Παρά την αξιοπιστία της, απαιτεί αντλία, κυψελίδα, σταθερή πηγή UV, καθαρές οπτικές επιφάνειες και αποτελεσματικό scrubber (U.S. Environmental Protection Agency, 2017, 2023).

Οι συμπαγείς οπτικοί αισθητήρες όζοντος μπορεί να βασίζονται σε μικρογραφημένη UV απορρόφηση, σε μεταβολή οπτικών ιδιοτήτων υλικού ή σε χρωματομετρική αντίδραση. Έχουν μικρότερες διαστάσεις και μπορούν να ενσωματωθούν σε φορητές ή κινητές πλατφόρμες. Σε σύγκριση με τους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες, ορισμένοι

οπτικοί αισθητήρες παρουσιάζουν μικρότερη εξάρτηση από άλλες οξειδωτικές ενώσεις, αν και η πραγματική επιλεκτικότητα εξαρτάται από τον σχεδιασμό (U.S. Environmental Protection Agency, 2017, 2023).

Η μικρότερη οπτική διαδρομή περιορίζει συχνά την ευαισθησία των συμπαγών συσκευών. Επιπλέον, η γήρανση της πηγής, η ρύπανση των οπτικών επιφανειών και η μεταβολή του ανιχνευτή μπορούν να προκαλέσουν drift. Οι χρωματομετρικοί αισθητήρες μπορεί να είναι αναλώσιμοι ή να επηρεάζονται από την υγρασία και τον χρόνο έκθεσης (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Για επίσημη παρακολούθηση του O₃, η UV φωτομετρία παραμένει προτιμητέα. Για κινητή χαρτογράφηση, προσωπική έκθεση ή ανάπτυξη πυκνών δικτύων μπορούν να χρησιμοποιηθούν συμπαγείς αισθητήρες, υπό την προϋπόθεση της επαρκούς βαθμονόμησης και της περιοδικής σύγκρισης με UV αναλυτή αναφοράς (U.S. Environmental Protection Agency, 2017, 2023).

6.2.4 Σύγκριση GC και αισθητήρων MOS για VOCs

Η σύγκριση GC και MOS αισθητήρων είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστική της διαφοράς ανάμεσα στην αναλυτική ταυτοποίηση και στην οικονομική συνεχή ένδειξη. Οι VOCs δεν αποτελούν μία ουσία, αλλά μεγάλη ομάδα ενώσεων με διαφορετική τοξικότητα, αντιδραστικότητα και πηγές. Η αναφορά ενός συνολικού δείκτη δεν παρέχει τις ίδιες πληροφορίες με την ποσοτικοποίηση του βενζολίου, του τολουολίου, της φορμαλδεΰδης ή άλλης ειδικής ένωσης (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Η GC διαχωρίζει τις ενώσεις ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση της στήλης και την πτητικότητά τους. Σε συνδυασμό με FID παρέχει ευαίσθητη ποσοτικοποίηση πολλών οργανικών ενώσεων, ενώ με MS επιτρέπει πιο ασφαλή ταυτοποίηση. Η χρήση canisters, προσροφητικών σωλήνων και θερμικής εκρόφησης μπορεί να επιτρέψει τον προσδιορισμό πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων (U.S. EPA, 2019).

Η GC έχει υψηλή επιλεκτικότητα και μπορεί να διαχωρίσει σύνθετα μίγματα. Παρέχει πληροφορίες απαραίτητες για τοξικολογική αξιολόγηση, μελέτες πηγών και κανονιστική παρακολούθηση συγκεκριμένων ενώσεων. Τα μειονεκτήματα

περιλαμβάνουν υψηλό κόστος, ανάγκη εξειδικευμένου προσωπικού, αέρια φορείς, χρόνο ανάλυσης και πιθανές απώλειες κατά τη δειγματοληψία (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Οι MOS αισθητήρες λειτουργούν μέσω μεταβολής της αντίστασης ενός θερμαινόμενου ημιαγωγού, όταν οργανικές ενώσεις αντιδρούν με προσροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια. Είναι οικονομικοί, μικροί και παρέχουν συνεχή απόκριση. Μπορούν να ανιχνεύουν επεισόδια που συνδέονται με καθαριστικά, χρώματα, μαγείρεμα, καπνό ή αυξημένη ανθρώπινη δραστηριότητα (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

Η βασική αδυναμία τους είναι η περιορισμένη χημική επιλεκτικότητα. Η απόκριση εξαρτάται από το είδος των VOCs και δεν μπορεί να μετατραπεί πάντοτε σε ακριβή συνολική συγκέντρωση μάζας. Πολλά όργανα αναφέρουν «ισοδύναμα» TVOC με βάση αέριο βαθμονόμησης, όπως ισοβουτυλένιο ή αιθανόλη. Η τιμή αυτή δεν σημαίνει ότι έχει μετρηθεί άμεσα η συνολική μάζα όλων των ενώσεων (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Η υγρασία, η θερμοκρασία, η επιφανειακή γήρανση και οι μη αναστρέψιμες προσροφήσεις επηρεάζουν τη σταθερότητα των MOS αισθητήρων. Η θέρμανση αυξάνει επίσης την ενεργειακή κατανάλωση. Η ανάπτυξη νανοδομημένων μεταλλικών οξειδίων, καταλυτικών προσμίξεων και δυναμικών θερμοκρασιακών κύκλων βελτιώνει την επιλεκτικότητα, χωρίς να εξαλείφει πλήρως την ανάγκη βαθμονόμησης (Isaac et al., 2022).

Η GC είναι κατάλληλη όταν πρέπει να είναι γνωστή η ταυτότητα και η συγκέντρωση κάθε ένωσης. Οι MOS αισθητήρες είναι κατάλληλοι για συνεχή παρακολούθηση σχετικών μεταβολών, για έλεγχο αερισμού ή για έγκαιρη αναγνώριση επεισοδίων. Ένα ολοκληρωμένο σύστημα μπορεί να χρησιμοποιεί MOS για συνεχή προειδοποίηση και GC-MS για επιβεβαίωση και χημικό χαρακτηρισμό (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

6.2.5 Σύγκριση FTIR και επιμέρους αναλυτών ενός αερίου

Η FTIR καταγράφει ένα ευρύ φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης και χρησιμοποιεί μαθηματικό μετασχηματισμό για την παραγωγή του φάσματος. Κάθε αέριο παρουσιάζει χαρακτηριστικές ζώνες, επιτρέποντας την ταυτόχρονη ανάλυση πολλών

ενώσεων. Σε βιομηχανικά καπναέρια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, SO₂, NH₃, CH₄, HCl, HF, H₂O και οργανικές ενώσεις, ανάλογα με τη διαμόρφωση και τη βιβλιοθήκη αναφοράς (Giechaskiel et al., 2021; Hodgkinson and Tatam, 2013).

Οι επιμέρους αναλυτές ενός αερίου είναι σχεδιασμένοι για βελτιστοποιημένη μέτρηση συγκεκριμένου ρύπου. Παραδείγματα αποτελούν ο NDIR αναλυτής CO, ο αναλυτής χημειοφωταύγειας NO_x και ο UV φωτομετρικός αναλυτής O₃. Η εξειδίκευση επιτρέπει συχνά χαμηλότερο όριο ανίχνευσης και απλούστερη επικύρωση για τον συγκεκριμένο ρύπο (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της FTIR είναι η πολυσυστατική ανάλυση από ένα όργανο. Αυτό μειώνει την ανάγκη πολλαπλών αναλυτών και μπορεί να προσφέρει συνολική εικόνα της χημικής σύνθεσης. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν οι εκπομπές μεταβάλλονται ή όταν πρέπει να εντοπιστούν ενώσεις που δεν περιλαμβάνονταν αρχικά στο πρόγραμμα παρακολούθησης. Η FTIR έχει αξιοποιηθεί σε εκπομπές οχημάτων και βιομηχανικών εγκαταστάσεων, όπου η ταυτόχρονη μέτρηση πολλών αερίων αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα (Giechaskiel et al., 2021).

Ωστόσο, η ποσοτικοποίηση απαιτεί κατάλληλες φασματικές βιβλιοθήκες, έλεγχο των επικαλύψεων και ακριβή γνώση της θερμοκρασίας, της πίεσης και του μήκους της οπτικής διαδρομής. Οι υδρατμοί και το CO₂ δημιουργούν ισχυρές φασματικές ζώνες που μπορεί να δυσχεραίνουν τον προσδιορισμό άλλων ενώσεων. Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, ένας ειδικός αναλυτής μπορεί να είναι πιο ευαίσθητος (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Τα FTIR συστήματα για καπναέρια απαιτούν συχνά θερμαινόμενες γραμμές και κυψελίδες ώστε να αποφεύγεται η συμπύκνωση και η απώλεια υδατοδιαλυτών αερίων. Η εγκατάσταση είναι σύνθετη και η επεξεργασία απαιτεί ειδική τεχνογνωσία. Αντίθετα, ένας επιμέρους αναλυτής μπορεί να είναι απλούστερος ως προς τη λειτουργία και την ερμηνεία (Giechaskiel et al., 2021; Hodgkinson and Tatam, 2013).

Η FTIR είναι προτιμητέα όταν απαιτείται ταυτόχρονη μέτρηση πολλών ενώσεων, όταν η σύνθεση είναι σύνθετη και όταν το κόστος πολλών επιμέρους αναλυτών θα ήταν μεγαλύτερο. Οι αναλυτές ενός αερίου είναι προτιμητέοι όταν προτεραιότητα είναι το

χαμηλότερο δυνατό όριο ανίχνευσης, η κανονιστική τυποποίηση ή η απλή και εξειδικευμένη παρακολούθηση ενός ρύπου (Giechaskiel et al., 2021; Hodgkinson and Tatam, 2013).

6.2.6 Σύγκριση σταθερών σταθμών και κινητών συστημάτων

Οι σταθεροί σταθμοί παρακολούθησης παρέχουν μακροχρόνια, συστηματικά και συγκρίσιμα δεδομένα σε προκαθορισμένες θέσεις. Μπορούν να στεγάσουν αναλυτές αναφοράς, συστήματα βαθμονόμησης, μετεωρολογικά όργανα και κατάλληλο έλεγχο θερμοκρασίας. Αποτελούν τη βάση των επίσημων δικτύων και επιτρέπουν την αξιολόγηση τάσεων, την καταγραφή υπερβάσεων και τη σύγκριση μεταξύ ετών (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Το κύριο μειονέκτημα είναι η περιορισμένη χωρική κάλυψη. Η κατασκευή και λειτουργία κάθε σταθμού έχει υψηλό κόστος και επομένως οι θέσεις είναι σχετικά λίγες. Σε πόλεις με έντονη μικροκλίμακα, ένας σταθμός μπορεί να μην καταγράφει τη διαφορά μεταξύ κεντρικής οδού, πάρκου, σχολείου και κατοικημένης περιοχής. Η επιλογή της θέσης είναι συνεπώς κρίσιμη και κάθε σταθμός αντιπροσωπεύει συγκεκριμένο τύπο περιβάλλοντος (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Τα κινητά συστήματα μπορούν να τοποθετηθούν σε αυτοκίνητα, ποδήλατα, μέσα μαζικής μεταφοράς, drones ή να μεταφέρονται από πεζούς. Παρέχουν δεδομένα υψηλής χωρικής ανάλυσης και μπορούν να εντοπίσουν τοπικές πηγές και hotspots. Η κινητή παρακολούθηση έχει χρησιμοποιηθεί για χαρτογράφηση ρύπανσης σε κλίμακα δρόμου και για εκτίμηση διαφορών έκθεσης μεταξύ γειτονιών (Burgués and Marco, 2020).

Η κινητικότητα δημιουργεί σημαντικές μεθοδολογικές προκλήσεις. Η συγκέντρωση μεταβάλλεται ταυτόχρονα στον χώρο και στον χρόνο, οπότε μια διαφορά μεταξύ δύο σημείων μπορεί να οφείλεται στη χρονική μεταβολή και όχι αποκλειστικά στη θέση. Απαιτούνται επαναλαμβανόμενες διαδρομές, κατάλληλος σχεδιασμός και, όπου είναι δυνατόν, σταθεροί σταθμοί αναφοράς για την αφαίρεση του χρονικού υποβάθρου (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Η θέση της εισόδου δείγματος στο όχημα πρέπει να αποφεύγει τα καυσαέρια του ίδιου οχήματος. Οι καθυστερήσεις στις σωληνώσεις πρέπει να συγχρονίζονται με το GPS. Ένας αναλυτής με βραδύ χρόνο απόκρισης μπορεί να αποδώσει μια αιχμή σε λανθασμένο γεωγραφικό σημείο. Οι κραδασμοί, η θερμοκρασία, η κίνηση και οι διακοπές τροφοδοσίας μπορούν επίσης να επηρεάσουν την απόδοση (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Οι κινητές πλατφόρμες μπορούν να χρησιμοποιούν είτε όργανα αναφοράς είτε αισθητήρες χαμηλού κόστους. Τα πρώτα παρέχουν καλύτερη ποιότητα αλλά αυξάνουν το μέγεθος, το κόστος και την ενεργειακή απαίτηση. Οι δεύτεροι επιτρέπουν ανάπτυξη μεγαλύτερου στόλου, αλλά απαιτούν εντατική βαθμονόμηση και αξιολόγηση (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι σταθεροί και κινητοί σταθμοί δεν είναι εναλλακτικές που αλληλοαποκλείονται. Τα σταθερά σημεία παρέχουν χρονική συνέχεια και μετρολογική αναφορά, ενώ τα κινητά συστήματα προσθέτουν χωρική λεπτομέρεια. Η συνεγκατάσταση των κινητών συστημάτων κοντά σε σταθερούς σταθμούς πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την κινητή μέτρηση αποτελεί σημαντική διαδικασία ποιοτικού ελέγχου (Whitehill et al., 2024).

6.3 Πίνακες συγκριτικής αξιολόγησης

Οι τιμές επίδοσης που ακολουθούν είναι ενδεικτικές. Το πραγματικό όριο ανίχνευσης, η ακρίβεια και ο χρόνος απόκρισης εξαρτώνται από το συγκεκριμένο όργανο, την οπτική διαδρομή, τη χρονική ολοκλήρωση, το εύρος μέτρησης και τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

Πίνακας 6.1Α. Συγκριτική αξιολόγηση φασματοσκοπικών μεθόδων: αρχή, ρύποι και αναλυτική επίδοση

Μέθοδος	Αρχή λειτουργίας	Ενδεικτικοί ρύποι	Ευαισθησία/LOD	Επιλεκτικότητα
NDIR	Απορρόφηση ευρυζωνικής υπέρυθρης ακτινοβολίας με επιλεκτικά φίλτρα	CO ₂ , CO, CH ₄	Συνήθως ppb έως χαμηλότερα επίπεδα σε εξειλεγμένα όργανα	Μέση έως υψηλή
FTIR	Καταγραφή ευρέος υπέρυθρου φάσματος και μετασχηματισμός Fourier	CO, CO ₂ , NO _x , SO ₂ , NH ₃ , CH ₄ , HCl, HF, VOCs	ppb έως ppb με κατάλληλη κυψελίδα	Υψηλή, αλλά εξαρτάται από επικαλύψεις

Μέθοδος	Αρχή λειτουργίας	Ενδεικτικοί ρύποι	Ευαισθησία/LOD	Επιλεκτικότητα
TDLAS	Συντονισμός στενού laser σε χαρακτηριστική γραμμή απορρόφησης	CO ₂ , CO, CH ₄ , NH ₃ , H ₂ O, H ₂ S	ppb–ppm, ανάλογα με γραμμή και οπτική διαδρομή	Πολύ υψηλή
CRDS	Μέτρηση του χρόνου απόσβεσης φωτός σε οπτική κοιλότητα υψηλής ανακλαστικότητας	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, NH ₃ και ιχνοαέρια	Πολύ χαμηλό, συχνά ppb ή ppt	Πολύ υψηλή
DOAS	Διαφορική απορρόφηση κατά μήκος ανοικτής οπτικής διαδρομής	NO ₂ , SO ₂ , O ₃ , HCHO, ορισμένα VOCs	Συνήθως ppb ως μέση συγκέντρωση διαδρομής	Υψηλή για αέρια με διακριτή φασματική δομή
UV φωτομετρία	Απορρόφηση UV ακτινοβολίας, συνήθως στα 254 nm	O ₃	Χαμηλά επίπεδα ppb	Υψηλή
Οπτικοί αισθητήρες μικρής κλίμακας	Μικρογραφημένη απορρόφηση, φθορισμός ή χρωματομετρική μεταβολή	O ₃ , CO ₂ , VOCs και ειδικά αέρια	ppb–ppm ανάλογα με σχεδιασμό	Μέση έως υψηλή

Πίνακας 6.1B. Συγκριτική αξιολόγηση φασματοσκοπικών μεθόδων: λειτουργικά χαρακτηριστικά, πλεονεκτήματα και περιορισμοί

Μέθοδος	Χρονική απόκριση	Κόστος	Φορητότητα	Κύρια πλεονεκτήματα	Βασικοί περιορισμοί
NDIR	Δευτερόλεπτα έως λεπτά	Χαμηλό έως μέσο	Υψηλή σε συμπαγείς εκδόσεις	Απλότητα, ανθεκτικότητα, συνεχής λειτουργία, μικρογραφία	Παρεμβολές H ₂ O και άλλων IR αερίων, drift πηγής, περιορισμένη πολυσυστατική ανάλυση
FTIR	Δευτερόλεπτα έως λεπτά	Υψηλό	Μέση	Ταυτόχρονη μέτρηση πολλών αερίων, φασματική πληροφορία, προσθήκη νέων ενώσεων μέσω λογισμικού	Σύνθετη επεξεργασία, παρεμβολές H ₂ O/CO ₂ , ανάγκη βιβλιοθηκών και θερμοαινώμενης δειγματοληψίας
TDLAS	Χίλιοστά του δευτερολέπτου έως δευτερόλεπτα	Μέσο έως υψηλό	Μέση έως υψηλή	Ταχεία απόκριση, υψηλή επιλεκτικότητα, δυνατότητα open-path, αντοχή σε βιομηχανικές συνθήκες	Συνήθως περιορισμένος αριθμός αερίων ανά laser, υψηλότερο κόστος, ανάγκη ελέγχου θερμοκρασίας και πίεσης
CRDS	Δευτερόλεπτα	Πολύ υψηλό	Χαμηλή έως μέση	Εξαιρετικά υψηλή ευαισθησία, σταθερότητα, μεγάλη ενεργός οπτική διαδρομή	Υψηλό κόστος, σύνθετη οπτική ευθυγράμμιση, μέγεθος και απαιτήσεις συντήρησης
DOAS	Λεπτά	Υψηλό	Περιορισμένη	Χωρικά ολοκληρωμένη μέτρηση, χωρίς άμεση δειγματοληψία, ταυτόχρονοι ρύποι	Εξάρτηση από ορατότητα, γεωμετρία και μήκος διαδρομής, δεν παρέχει σημειακή συγκέντρωση
UV φωτομετρία	Δευτερόλεπτα έως λεπτά	Υψηλό για όργανα αναφοράς	Χαμηλή έως μέση	Καθιερωμένη μέθοδος αναφοράς, συνεχής λειτουργία, καλή ακρίβεια	Συντήρηση scrubber και οπτικών, παρεμβολές ορισμένων ενώσεων, ανάγκη ιχνηλάσιμης βαθμονόμησης
Οπτικοί αισθητήρες μικρής κλίμακας	Δευτερόλεπτα έως λεπτά	Χαμηλό έως μέσο	Πολύ υψηλή	Μικρό μέγεθος, χαμηλότερη κατανάλωση, δυνατότητα φορητών εφαρμογών	Μικρή οπτική διαδρομή, drift πηγής, ρύπανση επιφανειών, ανάγκη επιτόπιας επικύρωσης

Πηγή: ίδια σύνθεση βάσει Hodgkinson and Tatam (2013), Giechaskiel et al. (2021), Lin et al. (2022), Berden et al. (2000), Platt and Stutz (2008) και U.S. Environmental Protection Agency (2017, 2023).

Πίνακας 6.2A. Συγκριτική αξιολόγηση αισθητήρων αερίων: ρύποι, κόστος και αναλυτική συμπεριφορά

Κατηγορία αισθητήρα	Μετρούμενοι ρύποι	Ενδεικτικό επίπεδο κόστους	Κατανάλωση ενέργειας	Επιλεκτικότητα
Ηλεκτροχημικοί	CO, NO, NO ₂ , SO ₂ , O ₃ , H ₂ S	Χαμηλό	Πολύ χαμηλή	Μέση
MOS/MOX	VOCs, CO, CH ₄ , NH ₃ , αναγωγικά ή οξειδωτικά αέρια	Πολύ χαμηλό	Μέση έως υψηλή λόγω θερμοαντήρα	Χαμηλή έως μέση

Κατηγορία αισθητήρα	Μετρούμενοι ρύποι	Ενδεικτικό επίπεδο κόστους	Κατανάλωση ενέργειας	Επιλεκτικότητα
Μικρογραφημένοι NDIR	Κυρίως CO ₂ , ορισμένες εκδόσεις για CO και CH ₄	Χαμηλό έως μέσο	Χαμηλή έως μέση	Υψηλή για τον στοχευμένο ρύπο
Φωτοϊονισμού – PID	Ευρύ φάσμα VOCs με ενέργεια ιονισμού κάτω από την ενέργεια της λυχνίας	Μέσο	Μέση	Χαμηλή για επιμέρους ένωση
Οπτικοί/χρωματομετρικοί	Ειδικά αέρια ανάλογα με το αντιδραστήριο ή το υλικό	Χαμηλό έως μέσο	Χαμηλή	Μέση έως υψηλή
Αισθητήρες γραφενίου και CNT	NO ₂ , NH ₃ , VOCs και άλλα αέρια, ανάλογα με τη λειτουργικοποίηση	Ερευνητικό/μεταβαλλόμενο	Πολύ χαμηλή δυνητικά	Δυνητικά υψηλή μετά από λειτουργικοποίηση
Συστοιχίες αισθητήρων	VOCs και σύνθετα μίγματα	Χαμηλό έως μέσο	Εξαρτάται από τα στοιχεία	Βελτιώνεται μέσω αναγνώρισης προτύπων

Πίνακας 6.2B. Συγκριτική αξιολόγηση αισθητήρων αερίων: απόκριση, βαθμονόμηση, σταθερότητα και εφαρμογές

Κατηγορία αισθητήρα	Απόκριση	Ανάγκη βαθμονόμησης	Διάρκεια και σταθερότητα	Καταλληλότερες εφαρμογές
Ηλεκτροχημικοί	Δευτερόλεπτα–λεπτά	Υψηλή, κυρίως επιτόπια	Περιορισμένη από γήρανση ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίων	Φορητές συσκευές, πυκνά δίκτυα, προσωπική έκθεση, κινητές εφαρμογές
MOS/MOX	Γρήγορη απόκριση αλλά συχνά βραδύτερη επαναφορά	Πολύ υψηλή	Επηρεάζεται από υγρασία, θερμοκρασία, δηλητηρίαση και drift	Δείκτες TVOC, ανίχνευση επεισοδίων, έξυπνος αερισμός, ηλεκτρονικές μύτες
Μικρογραφημένοι NDIR	Δευτερόλεπτα	Μέση	Σχετικά καλή, αλλά επηρεάζεται από γήρανση πηγής και ρύπανση οπτικών	Εσωτερική ποιότητα αέρα, θερμοκήπια, φορητές μετρήσεις CO ₂
Φωτοϊονισμού – PID	Πολύ γρήγορη	Υψηλή και εξαρτώμενη από την ένωση	Απαιτεί καθαρισμό και συντήρηση λυχνίας	Διαρροές, επαγγελματική υγιεινή, ανίχνευση συνολικών VOCs
Οπτικοί/χρωματομετρικοί	Λεπτά ή περισσότερο	Μέση	Μπορεί να είναι αναλώσιμοι ή να υποβαθμίζονται φωτοχημικά	Προσωπική έκθεση, παθητικοί δείκτες, ειδικά αέρια
Αισθητήρες γραφενίου και CNT	Πολύ γρήγορη	Υψηλή κατά το σημερινό στάδιο ανάπτυξης	Θέματα επαναληψιμότητας, υγρασίας και παραγωγικής ομοιομορφίας	Ερευνητικές εφαρμογές, μελλοντικά φορέα και μικροηλεκτρονικά συστήματα
Συστοιχίες αισθητήρων	Δευτερόλεπτα–λεπτά	Πολύ υψηλή και εξαρτώμενη από το μοντέλο	Εξαρτάται από drift των επιμέρους αισθητήρων	Ταξινόμηση οσμών, πηγών και συμβάντων, όχι απαραίτητα απόλυτη ποσοτικοποίηση

Πηγή: *ιδία σύνθεση βάσει Dey (2018), Isaac et al. (2022), Gerboles et al. (2017), Karagulian et al. (2019), Mijling et al. (2018) και Papaconstantinou et al. (2023).*

Πίνακας 6.3. Καταλληλότητα τεχνολογιών ανά εφαρμογή

Εφαρμογή	Προτιμώμενες τεχνολογίες	Συμπληρωματικές τεχνολογίες	Βασική απαίτηση	Κύριος περιορισμός
Επίσημη παρακολούθηση αστικού αέρα	NDIR αναφοράς, χημειοφωταύγεια, UV φωτομετρία, εγκεκριμένοι αναλυτές	Ηλεκτροχημικοί και οπτικοί αισθητήρες	Χαμηλή αβεβαιότητα, ιχνηλασιμότητα, συνεχής QA/QC	Υψηλό κόστος και περιορισμένος αριθμός θέσεων
Πυκνό αστικό δίκτυο	Ηλεκτροχημικοί, MOS, μικρογραφημένοι NDIR	Περιορισμένοι σταθμοί αναφοράς	Χωρική κάλυψη και τηλεμετρία	Συχνή βαθμονόμηση και drift
Βιομηχανικές εκπομπές	FTIR, TDLAS, NDIR, χημειοφωταύγεια, ειδικοί CEMS	Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες ασφαλείας	Αντοχή, συνεχής λειτουργία, υψηλές συγκεντρώσεις	Υγρασία, θερμοκρασία, διαβρωτικά αέρια

Εφαρμογή	Προτιμώμενες τεχνολογίες	Συμπληρωματικές τεχνολογίες	Βασική απαίτηση	Κύριος περιορισμός
Ανίχνευση διαρροών	TDLAS open-path, φορητοί PID, ειδικοί αισθητήρες	Drones και θερμική/υπερφασματική απεικόνιση	Πολύ γρήγορη απόκριση και φορητότητα	Μεταβλητό υπόβαθρο και επίδραση ανέμου
Εσωτερική ποιότητα αέρα	NDIR CO ₂ , MOS TVOC, ηλεκτροχημικοί CO/NO ₂	GC-MS για ειδικές έρευνες	Χαμηλό κόστος, συνεχής λειτουργία, έλεγχος αερισμού	Περιορισμένη επιλεκτικότητα TVOC αισθητήρων
Επαγγελματική έκθεση	Φορητοί ηλεκτροχημικοί, PID, παθητικοί δειγματολήπτες	GC-MS εργαστηριακής επιβεβαίωσης	Μικρό μέγεθος και άμεση προειδοποίηση	Ατομικές συνθήκες χρήσης και διασταυρούμενες παρεμβολές
Χημικός χαρακτηρισμός VOCs	GC-MS, GC-FID, θερμική εκρόφιση	FTIR και PID	Ταυτοποίηση επιμέρους ενώσεων	Χρόνος, κόστος και ανάγκη εργαστηρίου
Απομακρυσμένη ατμόσφαιρα και ιχνοαέρια	CRDS, TDLAS υψηλής ακρίβειας, FTIR μεγάλης διαδρομής	Δορυφορικά και τηλεπισκοπικά δεδομένα	Πολύ χαμηλό LOD και μακροχρόνια σταθερότητα	Υψηλό κόστος και απαιτήσεις τεχνικής υποστήριξης
Κινητή χαρτογράφηση	Γρήγοροι αναλυτές αναφοράς, ηλεκτροχημικοί αισθητήρες, μικρογραφημένη TDLAS	Σταθεροί σταθμοί για χρονική διόρθωση	Ταχεία απόκριση, GPS και επαναλαμβανόμενες διαδρομές	Διαχωρισμός χωρικής και χρονικής μεταβλητότητας
Drones	Ελαφροί ηλεκτροχημικοί, MOS, συμπαγείς NDIR και οπτικοί αισθητήρες	Μικρογραφημένη TDLAS	Πολύ χαμηλό βάρος και κατανάλωση	Περιορισμένη διάρκεια πτήσης και επίδραση ροής από έλικες
Ερευνητική μελέτη πολλών αερίων	FTIR, GC-MS, CRDS, πολλαπλά TDLAS	Δίκτυα αισθητήρων	Πληρότητα χημικής πληροφορίας	Υψηλό κόστος και σύνθετη επεξεργασία

Πηγή: ίδια σύνθεση βάσει Snyder et al. (2013), Kumar et al. (2015), U.S. Environmental Protection Agency (2022, 2024) και Yarkin et al. (2022).

6.4 Επιλογή κατάλληλης μεθόδου

Η διαδικασία επιλογής πρέπει να αρχίζει από τον σαφή καθορισμό του ερωτήματος που πρόκειται να απαντήσει η μέτρηση. Είναι διαφορετικό να εξετάζεται αν μια βιομηχανική εγκατάσταση συμμορφώνεται με οριακή τιμή, να χαρτογραφείται η διαφοροποίηση του NO₂ μεταξύ δρόμων ή να ενεργοποιείται ο αερισμός ενός γραφείου όταν αυξάνεται το CO₂. Η ίδια συσκευή δεν μπορεί να καλύψει με την ίδια αποτελεσματικότητα όλες αυτές τις ανάγκες (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

6.4.1 Επιλογή με βάση τον ρύπο

Ο πρώτος περιορισμός είναι η φυσικοχημική φύση του ρύπου. Για CO₂, η NDIR αποτελεί συνήθως την πρακτικότερη επιλογή για εσωτερικούς χώρους και ευρείας κλίμακας δίκτυα. Η TDLAS ή η CRDS προτιμώνται όταν απαιτούνται υψηλότερη ακρίβεια, μέτρηση ροών ή πολύ σταθερή ανίχνευση μικρών μεταβολών (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Για CO, μπορούν να χρησιμοποιηθούν NDIR, TDLAS και ηλεκτροχημικοί αισθητήρες. Ο ηλεκτροχημικός αισθητήρας είναι κατάλληλος για προσωπική ασφάλεια

και οικονομικά δίκτυα, ενώ ένας NDIR ή laser αναλυτής είναι καταλληλότερος για ποσοτική βιομηχανική ή ερευνητική χρήση (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Για NO_x, η χημειοφωταύγεια παραμένει βασική επιλογή υψηλής ακρίβειας. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορούν να επεκτείνουν τη χωρική κάλυψη. Όταν απαιτείται πραγματική μέτρηση NO₂ με περιορισμένη παρεμβολή άλλων αζωτούχων ενώσεων, πρέπει να εξετάζεται η χρήση φωτολυτικού μετατροπέα ή άμεσης οπτικής τεχνικής (U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Για O₃, η UV φωτομετρία είναι κατάλληλη για επίσημη και ερευνητική παρακολούθηση. Για προσωπικές ή κινητές μετρήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν μικρότεροι οπτικοί ή ηλεκτροχημικοί αισθητήρες, κατόπιν αξιολόγησης της διασταυρούμενης απόκρισης (U.S. Environmental Protection Agency, 2017, 2023).

Για VOCs, η επιλογή εξαρτάται από το αν απαιτείται συνολικός δείκτης ή προσδιορισμός συγκεκριμένων ενώσεων. Η GC-MS είναι απαραίτητη όταν πρέπει να προσδιοριστεί το βενζόλιο ή να αναγνωριστεί άγνωστο μίγμα. Ένας MOS ή PID αισθητήρας είναι καταλληλότερος για γρήγορη ένδειξη συνολικής μεταβολής ή για ανίχνευση διαρροής (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

6.4.2 Επιλογή με βάση το αναμενόμενο εύρος συγκεντρώσεων

Η μέθοδος πρέπει να έχει όριο ανίχνευσης αρκετά χαμηλότερο από το κατώτερο επίπεδο ενδιαφέροντος, αλλά και εύρος που καλύπτει τις πιθανές υψηλές συγκεντρώσεις χωρίς κορεσμό. Η επιλογή υπερβολικά ευρέος εύρους μπορεί να μειώσει την ανάλυση στις χαμηλές συγκεντρώσεις (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

Σε βιομηχανικά καπναέρια οι συγκεντρώσεις μπορεί να είναι ppm ή ποσοστιαίες, οπότε NDIR, FTIR και TDLAS είναι συχνά κατάλληλες. Στον ατμοσφαιρικό αέρα, ορισμένοι ρύποι εμφανίζονται σε ppb, απαιτώντας αναλυτές υψηλότερης ευαισθησίας. Για απομακρυσμένες ή κλιματικές μετρήσεις, όπου μικρές μεταβολές έχουν σημασία, μπορεί να απαιτείται CRDS ή υψηλής ακρίβειας laser σύστημα (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Πρέπει επίσης να εξετάζονται τα επεισόδια αιχμής. Ένα όργανο μπορεί να έχει εξαιρετική επίδοση στο συνηθισμένο εύρος αλλά να κορέννεται κατά τη διάρκεια πυρκαγιάς ή διαρροής. Σε ορισμένες εφαρμογές χρησιμοποιούνται δύο εύρη ή συνδυασμός διαφορετικών αισθητήρων (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

6.4.3 Επιλογή με βάση την απαιτούμενη ακρίβεια

Όταν τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για νομική συμμόρφωση, επίσημη αναφορά ή επιδημιολογική συσχέτιση, απαιτούνται αυστηρότερα χαρακτηριστικά ποιότητας. Η επιλογή πρέπει να βασίζεται σε τεκμηριωμένη αβεβαιότητα, σταθερότητα, ιχνηλασιμότητα και καθιερωμένα πρωτόκολλα QA/QC (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

Για εκπαιδευτικές εφαρμογές, προκαταρκτική χαρτογράφηση ή ειδοποίηση, μπορεί να γίνει αποδεκτή μεγαλύτερη αβεβαιότητα. Ωστόσο, πρέπει να αποφεύγεται η παρουσίαση ενδεικτικών δεδομένων αισθητήρων ως ισοδύναμων με επίσημες μετρήσεις (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

Η απαιτούμενη ακρίβεια επηρεάζει επίσης την υποδομή. Δεν αρκεί η αγορά ενός ποιοτικού οργάνου. Χρειάζονται πιστοποιημένα πρότυπα, ελεγχόμενες διαδικασίες, συντήρηση, τεχνικό προσωπικό και επικύρωση των δεδομένων (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

6.4.4 Επιλογή με βάση τον χώρο εφαρμογής

Σε εργαστήριο μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολύπλοκες τεχνικές όπως GC-MS και CRDS. Σε σταθερό σταθμό μπορούν να εγκατασταθούν αναλυτές αναφοράς με κλιματισμό και αυτόματα συστήματα βαθμονόμησης. Σε υπαίθριο απομακρυσμένο σημείο πρέπει να εξετάζονται η θερμοκρασία, η υγρασία, η προστασία του περιβλήματος, η τηλεπικοινωνία και η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Σε βιομηχανικό περιβάλλον μπορεί να υπάρχουν υψηλές θερμοκρασίες, διαβρωτικές ενώσεις και υψηλό φορτίο σωματιδίων. Η επιλογή της μεθόδου πρέπει να περιλαμβάνει τη δειγματοληψία. Ένας πολύ ακριβής αναλυτής δεν θα παρέχει αξιόπιστη μέτρηση αν

το δείγμα αλλοιώνεται στη γραμμή μεταφοράς (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Σε εσωτερικούς χώρους, τα επίπεδα CO₂ είναι σχετικά υψηλά και η NDIR επαρκεί για τον έλεγχο αερισμού. Η ποσοτικοποίηση συγκεκριμένων VOCs απαιτεί συνήθως εργαστηριακή τεχνική, ενώ ένας MOS αισθητήρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ως γενικός δείκτης μεταβολής (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

6.4.5 Επιλογή με βάση τη χρονική ανάλυση

Η απαιτούμενη χρονική ανάλυση πρέπει να καθορίζεται από το φαινόμενο. Για ετήσιες τάσεις είναι σημαντικότερη η μακροχρόνια σταθερότητα από την απόκριση χιλιοστών του δευτερολέπτου. Για κινητή χαρτογράφηση είναι κρίσιμος ο χρόνος απόκρισης, επειδή το όχημα διανύει σημαντική απόσταση μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Για ανίχνευση διαρροών και έλεγχο καύσης, η TDLAS και άλλες γρήγορες οπτικές μέθοδοι προσφέρουν σημαντικό πλεονέκτημα. Για τη χημική ανάλυση VOCs, η χρονική ανάλυση της GC μπορεί να είναι αποδεκτή, επειδή η χημική ταυτοποίηση είναι σημαντικότερη από τη δευτερολεπτική απόκριση (U.S. Environmental Protection Agency, 2019; Spinelle et al., 2017).

Η συλλογή δεδομένων με πολύ υψηλή συχνότητα δεν είναι πάντοτε χρήσιμη. Αυξάνει τον όγκο δεδομένων και τον θόρυβο. Η συχνότητα πρέπει να αντιστοιχεί στον χρόνο απόκρισης του συστήματος και στον τελικό χρόνο averaging (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

6.4.6 Επιλογή με βάση το διαθέσιμο κόστος

Το κόστος πρέπει να αξιολογείται σε όλο τον κύκλο ζωής. Περιλαμβάνονται:

- η αγορά του οργάνου,
- η εγκατάσταση και το περίβλημα,
- τα πρότυπα και τα αναλώσιμα,
- η συντήρηση,

- η αντικατάσταση αισθητήρων,
- η κατανάλωση ενέργειας,
- η επικοινωνία και αποθήκευση δεδομένων,
- το λογισμικό,
- η απασχόληση τεχνικού προσωπικού,
- η επεξεργασία και επικύρωση των αποτελεσμάτων.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, ένας μικρός αριθμός ακριβών αναλυτών είναι οικονομικότερος από ένα μεγάλο δίκτυο οικονομικών αισθητήρων που απαιτεί συνεχείς επισκέψεις και σύνθετη βαθμονόμηση. Σε άλλες εφαρμογές, η χωρική πληροφορία που παρέχει ένα δίκτυο αισθητήρων δικαιολογεί το πρόσθετο κόστος διαχείρισης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η οικονομική αξιολόγηση πρέπει να συνδέεται με την αξία της πληροφορίας. Αν η λανθασμένη μέτρηση μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή απόφαση ασφάλειας ή σε νομική ευθύνη, το χαμηλότερο αρχικό κόστος δεν πρέπει να αποτελεί το κυρίαρχο κριτήριο (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

6.4.7 Επιλογή με βάση την ανάγκη φορητότητας

Για προσωπική έκθεση απαιτείται μικρή, ελαφριά και χαμηλής κατανάλωσης συσκευή. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες, τα PID και οι συμπαγείς NDIR είναι συνήθως καταλληλότεροι. Η ακρίβειά τους πρέπει να αξιολογείται με βάση τις πραγματικές συνθήκες κίνησης και χρήσης (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Για εγκατάσταση σε όχημα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτεροι αναλυτές, εφόσον υπάρχει παροχή ενέργειας και αντικραδασμική προστασία. Για drones, το βάρος, η αεροδυναμική, η διάρκεια μπαταρίας και η επίδραση των ελίκων στη δειγματοληψία περιορίζουν τις επιλογές (Burgués and Marco, 2020).

Η φορητότητα πρέπει να συνδυάζεται με χρόνο προθέρμανσης και αυτονομία. Ένα θεωρητικά φορητό όργανο που χρειάζεται μία ώρα σταθεροποίησης ή εξωτερική φιάλη

πρότυπου αερίου μπορεί να μην είναι κατάλληλο για σύντομες επιτόπιες μετρήσεις (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

6.4.8 Προτεινόμενο πλαίσιο λήψης απόφασης

Η επιλογή μπορεί να οργανωθεί στα ακόλουθα διαδοχικά στάδια:

1. Καθορισμός του ρύπου ή της ομάδας ενώσεων.
2. Καθορισμός του σκοπού: συμμόρφωση, έρευνα, χαρτογράφηση, ασφάλεια ή προειδοποίηση.
3. Προσδιορισμός αναμενόμενου εύρους και απαιτούμενου LOD.
4. Καθορισμός αποδεκτής αβεβαιότητας.
5. Προσδιορισμός χρονικής και χωρικής ανάλυσης.
6. Αξιολόγηση συνθηκών πεδίου και παρεμβολών.
7. Αξιολόγηση φορητότητας, τροφοδοσίας και επικοινωνίας.
8. Υπολογισμός συνολικού κόστους κύκλου ζωής.
9. Σχεδιασμός βαθμονόμησης, QA/QC και επικύρωσης.
10. Πιλοτική δοκιμή πριν από την πλήρη εγκατάσταση.

Η πιλοτική δοκιμή είναι ιδιαίτερα σημαντική για νέους αισθητήρες. Επιτρέπει να διαπιστωθεί αν η ονομαστική απόδοση επιβεβαιώνεται στο πραγματικό περιβάλλον. Η δοκιμή πρέπει να περιλαμβάνει όλο το εύρος θερμοκρασιών, υγρασίας και συγκεντρώσεων που αναμένεται κατά τη λειτουργία (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

6.4.9 Υβριδική στρατηγική παρακολούθησης

Η εξέλιξη του πεδίου δείχνει ότι η αποτελεσματικότερη λύση δεν είναι πάντοτε η επιλογή μιας μόνο τεχνολογίας, αλλά ο συνδυασμός συμπληρωματικών συστημάτων. Ένα υβριδικό δίκτυο μπορεί να περιλαμβάνει: (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

- σταθμούς αναφοράς υψηλής ακρίβειας,
- αισθητήρες χαμηλού κόστους για χωρική κάλυψη,
- κινητές πλατφόρμες για εντοπισμό hotspots,
- εργαστηριακή GC-MS για χημική επιβεβαίωση,

- τηλεπισκόπηση για περιφερειακή κάλυψη,
- κοινή πλατφόρμα επεξεργασίας και ποιοτικού ελέγχου.

Οι σταθμοί αναφοράς διασφαλίζουν τη μετρολογική βάση. Οι αισθητήρες και τα κινητά συστήματα παρέχουν χωρική πληροφορία. Η εργαστηριακή ανάλυση προσθέτει χημική εξειδίκευση, ενώ η τηλεπισκόπηση επεκτείνει την κάλυψη. Με αυτόν τον τρόπο, οι αδυναμίες μιας τεχνολογίας αντισταθμίζονται από τα πλεονεκτήματα μιας άλλης (Veefkind et al., 2012).

Η υβριδική προσέγγιση απαιτεί κοινά πρωτόκολλα χρόνου, μονάδων, βαθμονόμησης και μεταδεδομένων. Η απλή συγκέντρωση δεδομένων από διαφορετικές πηγές δεν εξασφαλίζει συγκρισιμότητα. Πρέπει να είναι γνωστά η χρονική ανάλυση, το LOD, η αβεβαιότητα και η αντιπροσωπευτικότητα κάθε μέτρησης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

6.5 Συμπερασματική αποτίμηση

Η συγκριτική αξιολόγηση αναδεικνύει ότι οι κλασικές και οι σύγχρονες τεχνολογίες δεν πρέπει να αντιμετωπίζονται ως δύο πλήρως ανταγωνιστικές κατηγορίες. Οι κλασικές μέθοδοι προσφέρουν υψηλή ακρίβεια, μακροχρόνια τεκμηρίωση και σύνδεση με θεσμοθετημένα πρωτόκολλα. Οι σύγχρονοι αισθητήρες και οι κινητές πλατφόρμες προσφέρουν χαμηλότερο κόστος ανά σημείο, μεγαλύτερη χωρική κάλυψη, φορητότητα και δυνατότητα ενσωμάτωσης σε δίκτυα πραγματικού χρόνου (U.S. Environmental Protection Agency, 2017; Karagulian et al., 2019).

Η NDIR παραμένει πρακτική και αξιόπιστη επιλογή για CO₂ και CO σε πολλές εφαρμογές, ενώ η TDLAS προσφέρει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα και ταχύτερη απόκριση για εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων. Η χημειοφωταύγεια αποτελεί ισχυρή μέθοδο για NO_x, αλλά οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες διευρύνουν τη δυνατότητα χωρικής παρακολούθησης. Η UV φωτομετρία παραμένει βασική τεχνική για το όζον, ενώ οι μικρογραφημένοι οπτικοί αισθητήρες μπορούν να υποστηρίξουν κινητές εφαρμογές. Η GC παρέχει αναντικατάστατη χημική εξειδίκευση για VOCs, σε αντίθεση με τους MOS αισθητήρες που προσφέρουν κυρίως συνολική ή σχετική ένδειξη. Η FTIR προσφέρει πολυσυστατική ανάλυση, ενώ οι επιμέρους αναλυτές

υπερέχουν όταν απαιτείται βελτιστοποίηση για έναν συγκεκριμένο ρύπο (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Η τελική επιλογή πρέπει να βασίζεται στον σκοπό, στον ρύπο, στο εύρος συγκεντρώσεων, στην απαιτούμενη ακρίβεια, στον χρόνο απόκρισης, στις συνθήκες πεδίου και στο συνολικό κόστος λειτουργίας. Η πλέον ολοκληρωμένη στρατηγική είναι συχνά ένα ιεραρχικό και υβριδικό σύστημα, στο οποίο οι μέθοδοι αναφοράς υποστηρίζουν τη βαθμονόμηση και την επικύρωση οικονομικότερων και περισσότερο ευέλικτων τεχνολογιών (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7. ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΚΑΙ ΕΞΥΠΝΑ ΔΙΚΤΥΑ

Η συστηματική παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα βασίστηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα σε σταθερούς σταθμούς εξοπλισμένους με αναλυτές αναφοράς. Οι σταθμοί αυτοί παρέχουν δεδομένα υψηλής ακρίβειας και μετρολογικής αξιοπιστίας, αλλά χαρακτηρίζονται από υψηλό κόστος αγοράς, εγκατάστασης, βαθμονόμησης και συντήρησης. Ως αποτέλεσμα, ο αριθμός τους είναι περιορισμένος και η χωρική κάλυψη που προσφέρουν δεν είναι πάντοτε επαρκής για την αποτύπωση της έντονης διαφοροποίησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μέσα στις σύγχρονες πόλεις. Οι συγκεντρώσεις των αέριων ρύπων μπορεί να μεταβάλλονται σημαντικά ακόμη και μεταξύ γειτονικών δρόμων, ανάλογα με την κυκλοφορία, τη μορφολογία των κτιρίων, τις τοπικές πηγές εκπομπής και τις μετεωρολογικές συνθήκες (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η ανάπτυξη αισθητήρων χαμηλού κόστους και τεχνολογιών του Διαδικτύου των Πραγμάτων, γνωστού ως Internet of Things ή IoT, έχει δημιουργήσει νέες δυνατότητες για την περιβαλλοντική παρακολούθηση. Οι συσκευές αυτές μπορούν να εγκαθίστανται σε μεγάλο αριθμό σημείων, να μεταδίδουν δεδομένα σε πραγματικό χρόνο και να υποστηρίζουν εφαρμογές όπως η αστική χαρτογράφηση της ρύπανσης, η παρακολούθηση της εσωτερικής ποιότητας αέρα, η εκτίμηση της προσωπικής έκθεσης και η συμμετοχή πολιτών σε ερευνητικά προγράμματα. Ωστόσο, η χαμηλότερη τιμή και η ευκολία χρήσης δεν συνεπάγονται αυτομάτως ισοδύναμη αναλυτική ποιότητα με εκείνη των οργάνων αναφοράς. Η αξιοποίησή τους απαιτεί βαθμονόμηση, διαρκή ποιοτικό έλεγχο, τεκμηρίωση των περιορισμών και κατάλληλη ερμηνεία των δεδομένων (Karagulian et al., 2019· U.S. EPA, 2022).

7.1 Χαρακτηριστικά των αισθητήρων χαμηλού κόστους

Ο όρος «αισθητήρας χαμηλού κόστους» δεν αντιστοιχεί σε μία αυστηρά καθορισμένη κατηγορία τιμής ή τεχνολογίας. Χρησιμοποιείται γενικά για συσκευές των οποίων το κόστος είναι σημαντικά χαμηλότερο από εκείνο των αναλυτών αναφοράς και οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς την εκτεταμένη τεχνική υποδομή ενός συμβατικού σταθμού. Ένα σύστημα χαμηλού κόστους μπορεί να περιλαμβάνει ένα ή περισσότερα αισθητήρια στοιχεία, μικροελεγκτή, μονάδα επικοινωνίας, αισθητήρες θερμοκρασίας και υγρασίας, σύστημα αποθήκευσης και κατάλληλο περίβλημα προστασίας (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται συχνότερα για αέριους ρύπους περιλαμβάνουν ηλεκτροχημικά στοιχεία για CO, NO, NO₂, SO₂, O₃ και H₂S, ημιαγώγιμους αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων για VOCs, CO, CH₄ και NH₃, καθώς και μικρογραφημένους αναλυτές NDIR για CO₂. Οι συσκευές αυτές δεν πρέπει να συγχέονται με τους αναλυτές αναφοράς, καθώς εμφανίζουν συνήθως μεγαλύτερη εξάρτηση από το περιβάλλον, αυξημένες διασταυρούμενες παρεμβολές και σημαντικότερη διαφοροποίηση μεταξύ αισθητήρων του ίδιου μοντέλου (Karagulian et al., 2019).

7.1.1 Μικρό μέγεθος και φορητότητα

Το μικρό φυσικό μέγεθος αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των αισθητήρων χαμηλού κόστους. Τα αισθητήρια στοιχεία μπορούν να ενσωματωθούν σε συμπαγείς μονάδες, μαζί με μικροελεγκτές και ασύρματη επικοινωνία. Αυτό επιτρέπει την εγκατάστασή τους σε στύλους φωτισμού, σχολεία, κατοικίες, δημόσια κτίρια, μέσα μεταφοράς, ποδήλατα, οχήματα και μη επανδρωμένα αεροσκάφη (Burgués and Marco, 2020).

Η φορητότητα διευκολύνει επίσης την παρακολούθηση της προσωπικής έκθεσης. Ένας αισθητήρας που μεταφέρεται από τον χρήστη μπορεί να καταγράφει τη μεταβολή των συγκεντρώσεων κατά τις καθημερινές μετακινήσεις του, σε αντίθεση με έναν σταθερό σταθμό, ο οποίος παρέχει δεδομένα μόνο για μία συγκεκριμένη θέση. Παρ' όλα αυτά, η μικρογραφία μπορεί να περιορίσει τον όγκο της κυψελίδας μέτρησης, τη σταθερότητα της ροής, την ποιότητα των φίλτρων και τη δυνατότητα ενεργού ελέγχου της θερμοκρασίας. Κατά συνέπεια, το μικρό μέγεθος πρέπει να αξιολογείται σε συνδυασμό με την πραγματική αναλυτική απόδοση και όχι ως ανεξάρτητο πλεονέκτημα (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.1.2 Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας

Πολλοί ηλεκτροχημικοί αισθητήρες λειτουργούν με εξαιρετικά μικρή ενεργειακή κατανάλωση, επειδή το μετρούμενο ηλεκτρικό ρεύμα παράγεται από την ηλεκτροχημική αντίδραση του αερίου στα ηλεκτρόδια. Η χαμηλή κατανάλωση επιτρέπει τη λειτουργία με μπαταρίες ή μικρά φωτοβολταϊκά συστήματα για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Spinelle et al., 2015; Mijling et al., 2018; Papaconstantinou et al., 2023).

Οι αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων απαιτούν συνήθως θέρμανση της ευαίσθητης επιφάνειας, γεγονός που αυξάνει την κατανάλωση. Αντίστοιχα, οι μικρογραφημένοι οπτικοί αισθητήρες χρειάζονται ενέργεια για την πηγή ακτινοβολίας, τον ανιχνευτή και, σε ορισμένες περιπτώσεις, την αντλία δειγματοληψίας. Η συνολική ενεργειακή απαίτηση ενός κόμβου δεν καθορίζεται μόνο από το αισθητήριο στοιχείο. Η ασύρματη μετάδοση δεδομένων, η συνεχής λειτουργία του μικροελεγκτή, το GPS, η αποθήκευση και η θέρμανση ή ψύξη του περιβλήματος μπορεί να καταναλώνουν μεγαλύτερη ενέργεια από την ίδια τη μέτρηση (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

Η ενεργειακή διαχείριση βασίζεται συχνά σε λειτουργίες αδράνειας, κατά τις οποίες ο μικροελεγκτής και η μονάδα επικοινωνίας απενεργοποιούνται προσωρινά. Η συσκευή αφυπνίζεται σε προκαθορισμένα διαστήματα, πραγματοποιεί τη μέτρηση, αποθηκεύει ή μεταδίδει το αποτέλεσμα και επιστρέφει σε κατάσταση χαμηλής κατανάλωσης. Η στρατηγική αυτή αυξάνει την αυτονομία, αλλά μειώνει τη χρονική ανάλυση και ενδέχεται να μην είναι κατάλληλη για αισθητήρες που απαιτούν συνεχή θέρμανση ή μεγάλο χρόνο σταθεροποίησης (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.1.3 Δυνατότητα μαζικής εγκατάστασης

Το χαμηλό κόστος ανά μονάδα επιτρέπει την εγκατάσταση δεκάδων ή εκατοντάδων κόμβων σε μία πόλη ή περιφέρεια. Η μαζική ανάπτυξη μεταβάλλει τη λογική της παρακολούθησης από ένα μικρό σύνολο ιδιαίτερα ακριβών σημείων σε ένα πυκνό δίκτυο μεγαλύτερης χωρικής ανάλυσης. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να εντοπιστούν τοπικές εστίες ρύπανσης που δεν καταγράφονται από τους επίσημους σταθμούς, όπως δρόμοι με αυξημένη κυκλοφορία, περιοχές κοντά σε λιμάνια, βιομηχανικές μονάδες, σχολεία ή σημεία έντονης οικιακής καύσης (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η μαζική εγκατάσταση συνοδεύεται, ωστόσο, από αυξημένες απαιτήσεις διαχείρισης. Κάθε κόμβος πρέπει να έχει μοναδική ταυτότητα, γνωστή θέση, ιστορικό βαθμονόμησης, έκδοση λογισμικού και αρχείο συντήρησης. Όσο μεγαλώνει το δίκτυο, αυξάνονται τα προβλήματα απώλειας δεδομένων, διαφοροποίησης μεταξύ μονάδων, βλάβης αισθητήρων και ανάγκης αντικατάστασης εξαρτημάτων. Συνεπώς, η οικονομία που επιτυγχάνεται από το χαμηλό κόστος αγοράς μπορεί να αντισταθμιστεί εν μέρει

από το κόστος λειτουργίας, βαθμονόμησης και διαχείρισης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.1.4 Υψηλή χρονική ανάλυση

Οι αισθητήρες χαμηλού κόστους μπορούν να παράγουν μετρήσεις ανά δευτερόλεπτο ή ανά λεπτό. Η υψηλή χρονική ανάλυση επιτρέπει την καταγραφή βραχυχρόνιων αιχμών, επεισοδίων κυκλοφοριακής συμφόρησης, μεταβολών κατά το άνοιγμα και κλείσιμο του αερισμού ή επεισοδίων καύσης και μαγειρέματος σε εσωτερικούς χώρους (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η υψηλή συχνότητα καταγραφής δεν σημαίνει, όμως, ότι όλες οι διαδοχικές τιμές αποτελούν ανεξάρτητες μετρήσεις. Ο φυσικός χρόνος απόκρισης του αισθητήρα μπορεί να είναι μεγαλύτερος από το διάστημα αποθήκευσης. Ένας αισθητήρας με χρόνο απόκρισης 60 δευτερολέπτων μπορεί να αποθηκεύει τιμές ανά δευτερόλεπτο, αλλά οι τιμές αυτές εκφράζουν σε μεγάλο βαθμό την ίδια αργή απόκριση. Επιπλέον, η υψηλή χρονική ανάλυση αυξάνει τον όγκο των δεδομένων, τον ηλεκτρονικό θόρυβο και την ανάγκη για εξομάλυνση, χρονικό συγχρονισμό και υπολογισμό μέσων τιμών (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.1.5 Αυξημένη χωρική κάλυψη

Η δυνατότητα ανάπτυξης πυκνών δικτύων αποτελεί ίσως τη σημαντικότερη επιστημονική συνεισφορά των αισθητήρων χαμηλού κόστους. Η ατμοσφαιρική ρύπανση παρουσιάζει έντονη χωρική ετερογένεια, ιδιαίτερα για πρωτογενείς ρύπους που σχετίζονται με την κυκλοφορία. Οι συγκεντρώσεις NO, NO₂ και CO μπορεί να είναι υψηλότερες κοντά στους οδικούς άξονες και να μειώνονται σε μικρή απόσταση από αυτούς (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Ένα πυκνό δίκτυο μπορεί να αποκαλύψει τέτοιες τοπικές διαφοροποιήσεις, να υποστηρίξει μοντέλα έκθεσης και να βοηθήσει στην αξιολόγηση περιβαλλοντικών παρεμβάσεων. Τα δεδομένα μπορούν να συνδυάζονται με χρήσεις γης, πυκνότητα κυκλοφορίας, μετεωρολογικές μεταβλητές και μορφολογία του αστικού περιβάλλοντος. Τα δίκτυα αισθητήρων δεν αντικαθιστούν υποχρεωτικά τους σταθμούς

αναφοράς, αλλά μπορούν να τους συμπληρώνουν, παρέχοντας χωρική λεπτομέρεια γύρω από ένα μικρότερο σύνολο αξιόπιστων σημείων αναφοράς (Okorn et al., 2024).

7.1.6 Περιορισμοί αξιοπιστίας

Η κύρια αδυναμία των αισθητήρων χαμηλού κόστους είναι ότι η αναλυτική τους απόδοση δεν είναι πάντοτε σταθερή ή επαρκώς προβλέψιμη. Μπορεί να εμφανίζουν χαμηλή επιλεκτικότητα, υψηλό θόρυβο, διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ μονάδων, εξάρτηση από περιβαλλοντικές παραμέτρους και μεταβολή της απόκρισης με την πάροδο του χρόνου (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η ποιότητα εξαρτάται από ολόκληρη τη συσκευή και όχι μόνο από το αισθητήριο στοιχείο. Ο σχεδιασμός του περιβλήματος, η θέση του αισθητήρα, ο αερισμός, η έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία, η ποιότητα των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και οι αλγόριθμοι διόρθωσης μπορούν να επηρεάσουν ουσιαστικά το τελικό αποτέλεσμα. Ακόμη και αισθητήρες του ίδιου τύπου μπορεί να χρειάζονται εξατομικευμένους συντελεστές βαθμονόμησης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι τιμές τους πρέπει επομένως να ερμηνεύονται ως μετρήσεις με συγκεκριμένη και συχνά μεγαλύτερη αβεβαιότητα. Η χρήση τους είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για συμπληρωματική και πληροφοριακή παρακολούθηση, την αναγνώριση σχετικών μεταβολών και τη χωρική χαρτογράφηση. Η χρήση τους για τη διαπίστωση επίσημης υπέρβασης νομοθετικού ορίου απαιτεί πολύ αυστηρότερη αξιολόγηση και συνήθως δεν μπορεί να γίνεται χωρίς επιβεβαίωση από αναγνωρισμένη μέθοδο αναφοράς (U.S. EPA, 2024).

7.2 Επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων

7.2.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει τόσο τη φυσική λειτουργία του αισθητήρα όσο και τη σχέση μεταξύ ηλεκτρικού σήματος και συγκέντρωσης. Στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες επηρεάζει την κινητικότητα των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, την ταχύτητα των αντιδράσεων και τα χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων. Στους MOS αισθητήρες μεταβάλλει την προσρόφηση και εκρόφηση των αερίων από την επιφάνεια. Στους

οπτικούς αισθητήρες μπορεί να επηρεάσει την πηγή, τον ανιχνευτή και τη μηχανική σταθερότητα της οπτικής διαδρομής (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

Η θερμοκρασία μέσα στο περίβλημα μπορεί να διαφέρει σημαντικά από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, ιδιαίτερα όταν η συσκευή εκτίθεται άμεσα στον ήλιο. Έτσι, η χρήση δεδομένων από έναν απομακρυσμένο μετεωρολογικό σταθμό δεν αποδίδει πάντοτε τις συνθήκες που επικρατούν στο ίδιο το αισθητήριο στοιχείο. Είναι προτιμότερο να καταγράφεται η εσωτερική θερμοκρασία κοντά στον αισθητήρα και να χρησιμοποιείται, όπου απαιτείται, για τη διόρθωση της απόκρισης (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Σε δοκιμές ηλεκτροχημικών αισθητήρων κάτω από ακραίες συνθήκες παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές της απόκρισης, με διαφορετική συμπεριφορά ανά ρύπο και μοντέλο αισθητήρα. Η εφαρμογή γενικού συντελεστή θερμοκρασίας δεν είναι πάντοτε επαρκής και η βαθμονόμηση πρέπει να καλύπτει το πραγματικό θερμοκρασιακό εύρος της εφαρμογής (Papaconstantinou et al., 2023).

7.2.2 Σχετική υγρασία

Η σχετική υγρασία αποτελεί μία από τις συχνότερες πηγές σφάλματος. Στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες μπορεί να μεταβάλλει την ισορροπία νερού του ηλεκτρολύτη, τη διάχυση του αερίου και το ηλεκτρικό υπόβαθρο. Απότομες αλλαγές υγρασίας μπορεί να προκαλέσουν παροδικά σήματα που δεν σχετίζονται με πραγματική μεταβολή του ρύπου (Spinelle et al., 2015; Mijling et al., 2018; Papaconstantinou et al., 2023).

Στους MOS αισθητήρες, τα μόρια νερού ανταγωνίζονται τα αέρια για τις ενεργές θέσεις της επιφάνειας και μεταβάλλουν την αγωγιμότητα. Η επίδραση μπορεί να είναι μη γραμμική και να εξαρτάται από το είδος του ρύπου. Η υγρασία επηρεάζει επίσης την απόκριση οπτικών αισθητήρων μέσω συμπύκνωσης ή μεταβολής των οπτικών επιφανειών (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

Η χρήση της σχετικής υγρασίας ως ανεξάρτητης μεταβλητής σε μοντέλα βαθμονόμησης βελτιώνει συχνά την απόδοση. Ωστόσο, δεν πρέπει να θεωρείται ότι μία απλή γραμμική διόρθωση μπορεί να καλύψει όλες τις συνθήκες. Η ίδια σχετική υγρασία αντιστοιχεί σε διαφορετική απόλυτη ποσότητα υδρατμών σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Σε ορισμένες εφαρμογές μπορεί να είναι χρησιμότερη η απόλυτη

υγρασία, το σημείο δρόσου ή ένας συνδυασμός θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.2.3 Ατμοσφαιρική πίεση

Η πίεση επηρεάζει την πυκνότητα του αέρα, τη μερική πίεση του αναλύτη και τη διάχυση μέσω μεμβρανών ή τριχοειδών. Η επίδραση μπορεί να είναι σχετικά περιορισμένη σε μικρές υψομετρικές διαφορές, αλλά αποκτά μεγαλύτερη σημασία σε εφαρμογές σε ορεινές περιοχές, drones, αεροσκάφη ή συστήματα που μετακινούνται μεταξύ διαφορετικών υψομέτρων (Burgués and Marco, 2020).

Στους αισθητήρες διάχυσης, η παροχή του αερίου προς το ηλεκτρόδιο μπορεί να μεταβάλλεται με την πίεση. Στους οπτικούς αισθητήρες επηρεάζεται η πυκνότητα των μορίων και το πλάτος των φασματικών γραμμών. Όταν η συγκέντρωση μετατρέπεται μεταξύ ppm και $\mu\text{g}/\text{m}^3$, η πίεση πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη, ώστε οι τιμές να αναφέρονται σε κοινές συνθήκες (National Institute of Standards and Technology, 2008; JCGM, 2012).

7.2.4 Γήρανση του αισθητήρα

Η γήρανση περιγράφει τη σταδιακή μεταβολή των χαρακτηριστικών ενός αισθητήρα λόγω της χρήσης και του χρόνου. Στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες μπορεί να οφείλεται στην απώλεια ηλεκτρολύτη, στην υποβάθμιση των ηλεκτροδίων ή στη μεταβολή της διαπερατότητας της μεμβράνης. Στους MOS αισθητήρες μπορεί να προκύπτει από αλλαγές στη μικροδομή, συσσώρευση ουσιών στην επιφάνεια ή θερμική καταπόνηση (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

Η γήρανση μεταβάλλει τόσο το μηδενικό σημείο όσο και την ευαισθησία. Ένας αισθητήρας μπορεί να εξακολουθεί να παράγει σήμα, αλλά η σχέση του σήματος με τη συγκέντρωση να έχει αλλάξει. Για τον λόγο αυτό, η απουσία εμφανής βλάβης δεν αποτελεί απόδειξη καλής λειτουργίας. Απαιτούνται περιοδικοί έλεγχοι με πρότυπα και σύγκριση με όργανα αναφοράς (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η διάρκεια ζωής που δηλώνει ο κατασκευαστής αποτελεί ενδεικτική τιμή και εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας. Η συνεχής έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, υγρασία ή μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να επιταχύνει τη γήρανση. Σε μεγάλα δίκτυα πρέπει να

υπάρχει προγραμματισμός αντικατάστασης και καταγραφή της ηλικίας κάθε αισθητήρα (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.2.5 Δηλητηρίαση αισθητήρα

Η δηλητηρίαση εμφανίζεται όταν ορισμένες χημικές ουσίες αντιδρούν ισχυρά ή μη αναστρέψιμα με την ευαίσθητη επιφάνεια ή το καταλυτικό υλικό του αισθητήρα. Ουσίες που περιέχουν πυρίτιο, θείο, μόλυβδο ή αλογόνα μπορούν να υποβαθμίσουν ορισμένους καταλύτες και να μειώσουν την ευαισθησία (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η επίδραση μπορεί να είναι προσωρινή ή μόνιμη. Σε προσωρινή δηλητηρίαση, ο αισθητήρας μπορεί να ανακτήσει μέρος της απόκρισής του μετά την απομάκρυνση της ουσίας ή τη θέρμανση. Σε μόνιμη δηλητηρίαση απαιτείται αντικατάσταση. Η δηλητηρίαση είναι δύσκολο να εντοπιστεί μόνο από τα δεδομένα πεδίου, επειδή μπορεί να εμφανίζεται ως σταδιακή μείωση της απόκρισης. Η σύγκριση με γνωστό πρότυπο είναι απαραίτητη για την επιβεβαίωση (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.2.6 Παρεμβολή άλλων αερίων

Οι αισθητήρες χαμηλού κόστους δεν είναι απόλυτα επιλεκτικοί. Ένας ηλεκτροχημικός αισθητήρας NO_2 μπορεί να ανταποκρίνεται στο O_3 , ένας αισθητήρας CO στο H_2 και ένας αισθητήρας SO_2 σε άλλες ηλεκτροχημικά δραστικές ενώσεις. Οι MOS αισθητήρες μπορεί να ανταποκρίνονται σε ολόκληρες κατηγορίες αναγωγικών ή οξειδωτικών αερίων (Dey, 2018; Isaac et al., 2022).

Η επίδραση εξαρτάται από τη συγκέντρωση του παρεμβαλλόμενου αερίου και από τον συντελεστή διασταυρούμενης ευαισθησίας. Σε πραγματικές συνθήκες η κατάσταση είναι πιο σύνθετη, επειδή οι ρύποι συχνά μεταβάλλονται ταυτόχρονα και συσχετίζονται λόγω κοινών πηγών. Ένα στατιστικό μοντέλο μπορεί να αποδώσει λανθασμένα στον εξεταζόμενο ρύπο ένα σήμα που στην πραγματικότητα προκαλείται από έναν συσχετισμένο ρύπο (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η αντιμετώπιση μπορεί να περιλαμβάνει χημικά φίλτρα, βοηθητικά ηλεκτρόδια, συνδυασμό πολλών αισθητήρων και πολυμεταβλητά μοντέλα. Ωστόσο, η διόρθωση

πρέπει να επαληθεύεται σε ανεξάρτητα δεδομένα, ώστε να αποφεύγεται η υπερπροσαρμογή (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.2.7 Μετατόπιση του σήματος

Η χρονική μετατόπιση ή drift είναι η σταδιακή αλλαγή του σήματος χωρίς αντίστοιχη μεταβολή της πραγματικής συγκέντρωσης. Μπορεί να επηρεάζει το μηδενικό σημείο, την κλίση ή και τα δύο. Η μετατόπιση αποτελεί ιδιαίτερα σοβαρό πρόβλημα στις μακροχρόνιες εγκαταστάσεις, επειδή ένας αισθητήρας που βαθμονομήθηκε ικανοποιητικά στην αρχή μπορεί να αποκλίνει σημαντικά μετά από εβδομάδες ή μήνες (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Σε μελέτη ηλεκτροχημικών αισθητήρων NO₂ σε πρόγραμμα συμμετοχικής επιστήμης καταγράφηκε σημαντικό drift μέσα σε περίοδο δύο μηνών, γεγονός που κατέστησε αναγκαία την επαναβαθμονόμηση μετά την εκστρατεία (Mijling et al., 2018). Το εύρημα δείχνει ότι μία μοναδική αρχική βαθμονόμηση δεν αρκεί για όλες τις περιόδους λειτουργίας.

Η μετατόπιση μπορεί να εντοπίζεται μέσω περιοδικής συνεγκατάστασης, ελέγχων μηδενός, επαναλαμβανόμενων εκθέσεων σε πρότυπο αέριο ή σύγκρισης μεταξύ πολλών αισθητήρων του ίδιου δικτύου. Οι αυτόματες διορθώσεις πρέπει να εφαρμόζονται με προσοχή, ώστε να μην αφαιρούν πραγματικές μακροχρόνιες τάσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.3 Βαθμονόμηση πεδίου

Η βαθμονόμηση αποτελεί τη διαδικασία σύνδεσης του πρωτογενούς σήματος του αισθητήρα με μία γνωστή ή αποδεκτή συγκέντρωση αναφοράς. Στους αισθητήρες χαμηλού κόστους είναι συνήθως απαραίτητη, επειδή το εργοστασιακό μοντέλο μπορεί να μην αποδίδει επαρκώς στις τοπικές περιβαλλοντικές συνθήκες (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.3.1 Συνεγκατάσταση με όργανο αναφοράς

Η συνεγκατάσταση πραγματοποιείται όταν ο αισθητήρας λειτουργεί δίπλα σε αναλυτή αναφοράς για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Οι δύο συσκευές πρέπει να εκτίθενται, όσο είναι δυνατόν, στην ίδια αέρια μάζα. Απαιτείται συγχρονισμός του χρόνου, κοινή χρονική ανάλυση και έλεγχος πιθανής καθυστέρησης της απόκρισης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η περίοδος συνεγκατάστασης πρέπει να περιλαμβάνει αντιπροσωπευτικό εύρος συγκεντρώσεων, θερμοκρασίας και υγρασίας. Μια σύντομη βαθμονόμηση σε ήπιες και σταθερές συνθήκες μπορεί να αποτύχει όταν ο αισθητήρας μεταφερθεί σε διαφορετική εποχή ή θέση. Η μεγαλύτερη διάρκεια βελτιώνει συνήθως την αντιπροσωπευτικότητα, αλλά περιορίζει τον χρόνο κατά τον οποίο ο αισθητήρας είναι διαθέσιμος για την κύρια εκστρατεία (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Ιδανικά, μέρος των δεδομένων συνεγκατάστασης χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη του μοντέλου και διαφορετικό μέρος για την ανεξάρτητη επικύρωσή του. Η αξιολόγηση του μοντέλου στα ίδια δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή του παρέχει συχνά υπερβολικά αισιόδοξη εικόνα της απόδοσης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.3.2 Εργαστηριακή και επιτόπια βαθμονόμηση

Η εργαστηριακή βαθμονόμηση πραγματοποιείται σε ελεγχόμενο θάλαμο, όπου μπορούν να μεταβάλλονται συστηματικά η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, η υγρασία και τα παρεμβαλλόμενα αέρια. Το πλεονέκτημά της είναι ότι επιτρέπει τον ανεξάρτητο έλεγχο των μεταβλητών και τον χαρακτηρισμό της διασταυρούμενης ευαισθησίας (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η εργαστηριακή διαδικασία μπορεί, όμως, να μην αναπαράγει πλήρως τη σύνθετη πραγματική ατμόσφαιρα. Οι ρύποι του πεδίου εμφανίζονται ως μεταβαλλόμενο μίγμα και συνυπάρχουν με αερολύματα και μετεωρολογικές μεταβολές. Η επιτόπια βαθμονόμηση έχει μεγαλύτερη περιβαλλοντική αντιπροσωπευτικότητα, αλλά δυσκολεύει τον διαχωρισμό των επιδράσεων (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι δύο προσεγγίσεις είναι συμπληρωματικές. Η εργαστηριακή βαθμονόμηση χαρακτηρίζει τη βασική συμπεριφορά του αισθητήρα, ενώ η βαθμονόμηση πεδίου προσαρμόζει το σύστημα στις πραγματικές συνθήκες. Πριν από μία μεγάλη ανάπτυξη είναι σκόπιμο να πραγματοποιούνται και οι δύο διαδικασίες, όπου αυτό είναι τεχνικά και οικονομικά εφικτό (Schmitz et al., 2021).

7.3.3 Απλή γραμμική παλινδρόμηση

Στην απλούστερη περίπτωση, η συγκέντρωση αναφοράς εκφράζεται ως γραμμική συνάρτηση του σήματος:

$$C_{ref} = a + bS,$$

όπου C_{ref} είναι η συγκέντρωση του αναλυτή αναφοράς, S το σήμα του αισθητήρα, a η σταθερά και b η κλίση.

Η απλή παλινδρόμηση είναι εύκολη στην εφαρμογή και την ερμηνεία. Μπορεί να αποδίδει ικανοποιητικά όταν ο αισθητήρας είναι σταθερός, η απόκριση είναι γραμμική και οι περιβαλλοντικές επιδράσεις είναι μικρές. Ωστόσο, αν η θερμοκρασία και η υγρασία μεταβάλλουν σημαντικά το σήμα, οι αποκλίσεις παραμένουν στα υπολείμματα του μοντέλου (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η εξέταση των υπολειμμάτων είναι απαραίτητη. Αν αυτά συσχετίζονται με τη θερμοκρασία, την ώρα ή τη συγκέντρωση, το μοντέλο δεν αποδίδει πλήρως τη συμπεριφορά. Η υψηλή τιμή R^2 δεν αρκεί για να αποδειχθεί η απουσία μεροληψίας (Karagulian et al., 2019; Papaconstantinou et al., 2023; Okorn et al., 2024).

7.3.4 Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση

Η πολλαπλή παλινδρόμηση περιλαμβάνει περισσότερες μεταβλητές:

$$C_{ref} = a + b_1S + b_2T + b_3RH + b_4P + \dots,$$

όπου T είναι η θερμοκρασία, RH η σχετική υγρασία και P η πίεση. Μπορούν επίσης να συμπεριληφθούν τα σήματα άλλων αισθητήρων ή όροι αλληλεπίδρασης.

Η προσθήκη θερμοκρασίας και υγρασίας μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη βαθμονόμηση. Οι Mijling et al. (2018) διαπίστωσαν ότι η απλή βαθμονόμηση αισθητήρων NO_2 παρείχε R^2 από περίπου 0,3 έως 0,7, ενώ η συμπερίληψη

θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας σε πολυγραμμικό μοντέλο βελτίωσε το R^2 σε περίπου 0,6–0,9. Η βελτίωση αυτή δείχνει τη σημασία των περιβαλλοντικών μεταβλητών, αλλά δεν εγγυάται ότι το ίδιο μοντέλο θα λειτουργεί εξίσου καλά σε άλλη περίοδο ή τοποθεσία.

Η αύξηση του αριθμού των μεταβλητών αυξάνει τον κίνδυνο υπερπροσαρμογής. Το μοντέλο μπορεί να μάθει τις ιδιαίτερες συσχετίσεις της περιόδου βαθμονόμησης χωρίς να περιγράφει τη φυσική συμπεριφορά του αισθητήρα. Απαιτούνται ανεξάρτητα δεδομένα δοκιμής, διασταυρούμενη επικύρωση και έλεγχος της σταθερότητας των συντελεστών (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.3.5 Χρήση RMSE, MAE και R^2

Η αξιολόγηση της βαθμονόμησης πρέπει να βασίζεται σε περισσότερους από έναν δείκτες. Το μέσο απόλυτο σφάλμα, Mean Absolute Error ή MAE, υπολογίζεται ως:

$$MAE = (1/n) \sum |y_i - \hat{y}_i|.$$

Εκφράζει το μέσο απόλυτο μέγεθος της απόκλισης και έχει την ίδια μονάδα με τη συγκέντρωση. Είναι σχετικά εύκολο στην ερμηνεία και λιγότερο ευαίσθητο σε μεμονωμένα ακραία σφάλματα.

Η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγωνικού σφάλματος, Root Mean Square Error ή RMSE, υπολογίζεται ως:

$$RMSE = \sqrt{[(1/n) \sum (y_i - \hat{y}_i)^2]}.$$

Επειδή τα σφάλματα υψώνονται στο τετράγωνο, ο RMSE δίνει μεγαλύτερο βάρος στις μεγάλες αποκλίσεις. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμος όταν οι μεγάλες αστοχίες θεωρούνται περισσότερο επιβλαβείς, όπως κατά την υποεκτίμηση επεισοδίων υψηλής ρύπανσης (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 εκφράζει το ποσοστό της μεταβλητότητας των τιμών αναφοράς που εξηγείται από το μοντέλο. Υψηλό R^2 υποδηλώνει καλή αναπαραγωγή των χρονικών μεταβολών, αλλά δεν σημαίνει απαραίτητα μικρό σφάλμα. Ένα μοντέλο μπορεί να παρουσιάζει υψηλό R^2 και ταυτόχρονα σταθερή συστηματική απόκλιση (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Για ολοκληρωμένη αξιολόγηση πρέπει να εξετάζονται μαζί το R^2 , το MAE, το RMSE, η μέση μεροληψία, η κλίση, η τεταγμένη επί την αρχή και η απόδοση σε διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης. Είναι επίσης σημαντικό οι δείκτες να υπολογίζονται σε ανεξάρτητο σύνολο επικύρωσης και όχι μόνο στα δεδομένα εκπαίδευσης (Bush et al., 2022).

7.4 Αρχιτεκτονική δικτύων IoT

Ένα δίκτυο IoT για την ποιότητα του αέρα αποτελείται από διαδοχικά επίπεδα: το επίπεδο ανίχνευσης, την τοπική επεξεργασία, την επικοινωνία, την αποθήκευση και την εφαρμογή. Η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από τη συνεργασία όλων των επιπέδων (OGC, 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.4.1 Κόμβοι αισθητήρων και μικροελεγκτές

Ο κόμβος περιλαμβάνει τα αισθητήρια στοιχεία, τον μικροελεγκτή, τη μονάδα επικοινωνίας, την τροφοδοσία και το περίβλημα. Ο μικροελεγκτής διαβάζει τα αναλογικά ή ψηφιακά σήματα, εφαρμόζει βασικές διορθώσεις, προσθέτει χρονική σήμανση και οργανώνει τη μετάδοση (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η τοπική επεξεργασία μπορεί να περιλαμβάνει υπολογισμό μέσων τιμών, έλεγχο φυσικών ορίων, εντοπισμό αστοχιών και προσωρινή αποθήκευση όταν η σύνδεση διακόπτεται. Η εφαρμογή επεξεργασίας στο άκρο του δικτύου, edge processing, μειώνει τον όγκο δεδομένων και επιτρέπει ταχύτερες ειδοποιήσεις. Παρ' όλα αυτά, πρέπει να διατηρούνται αρκετές πρωτογενείς πληροφορίες ώστε να είναι δυνατός ο μεταγενέστερος ποιοτικός έλεγχος (ISO, 2017; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

7.4.2 Wi-Fi

Το Wi-Fi παρέχει υψηλό ρυθμό μετάδοσης και εύκολη σύνδεση με υπάρχουσες υποδομές. Είναι κατάλληλο για εσωτερικούς χώρους, σχολεία, γραφεία και κατοικίες όπου υπάρχει σταθερή ηλεκτρική τροφοδοσία και διαθέσιμο δίκτυο (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η κατανάλωση ενέργειας είναι μεγαλύτερη από εκείνη τεχνολογιών LPWAN και η εμβέλεια περιορίζεται από το κτίριο και τα εμπόδια. Επιπλέον, η εξάρτηση από το

τοπικό δίκτυο δημιουργεί προβλήματα όταν αλλάζει ο κωδικός πρόσβασης ή όταν εφαρμόζονται περιορισμοί από τον διαχειριστή (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.4.3 Bluetooth Low Energy

Το Bluetooth Low Energy είναι κατάλληλο για επικοινωνία μικρής απόστασης και έχει σχεδιαστεί με έμφαση στην αποδοτική χρήση ενέργειας. Μπορεί να συνδέει έναν φορητό αισθητήρα με κινητό τηλέφωνο, το οποίο λειτουργεί ως πύλη προς το διαδίκτυο (Bluetooth SIG, 2024).

Το βασικό πλεονέκτημα είναι η μικρή κατανάλωση και η ευρεία διαθεσιμότητα σε κινητές συσκευές. Ο περιορισμός είναι η μικρότερη εμβέλεια και η ανάγκη παρουσίας τηλεφώνου ή άλλης πύλης. Είναι επομένως κατάλληλο για προσωπικούς αισθητήρες, αλλά λιγότερο κατάλληλο για αυτόνομους σταθερούς κόμβους σε απομακρυσμένες θέσεις (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.4.4 LoRaWAN

Το LoRaWAN αποτελεί πρωτόκολλο χαμηλής ισχύος και μεγάλης εμβέλειας. Οι κόμβοι μεταδίδουν μικρά πακέτα σε πύλες, οι οποίες τα προωθούν σε κεντρικό εξυπηρετητή. Η αρχιτεκτονική είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για αισθητήρες που στέλνουν μικρό όγκο δεδομένων ανά λίγα λεπτά και λειτουργούν με μπαταρία ή φωτοβολταϊκό σύστημα (OGC, 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Το πλεονέκτημα είναι η μεγάλη εμβέλεια και η δυνατότητα διασύνδεσης πολλών κόμβων με λίγες πύλες. Οι περιορισμοί περιλαμβάνουν τον μικρό ρυθμό δεδομένων, τα όρια χρόνου εκπομπής και την πιθανότητα συγκρούσεων όταν πολλοί κόμβοι μεταδίδουν ταυτόχρονα. Δεν είναι κατάλληλο για συνεχή μετάδοση ακατέργαστων δεδομένων ανά δευτερόλεπτο, αλλά είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό για μέσες τιμές ανά λεπτό ή μεγαλύτερο διάστημα (LoRa Alliance, 2023).

7.4.5 NB-IoT

Το Narrowband IoT είναι τεχνολογία ευρείας περιοχής χαμηλής κατανάλωσης που χρησιμοποιεί αδειοδοτημένα δίκτυα κινητής τηλεφωνίας. Προσφέρει ευρεία κάλυψη, δυνατότητα λειτουργίας σε δυσπρόσιτα σημεία και άμεση σύνδεση κάθε κόμβου με το

κυψελοειδές δίκτυο, χωρίς ιδιωτική πύλη (OGC, 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η χρήση υποδομών τηλεπικοινωνιακού παρόχου μειώνει την ανάγκη εγκατάστασης ιδιόκτητου δικτύου, αλλά δημιουργεί επαναλαμβανόμενο κόστος σύνδεσης και εξάρτηση από την κάλυψη και την πολιτική του παρόχου. Η κατανάλωση μπορεί να παραμένει χαμηλή όταν χρησιμοποιούνται λειτουργίες εξοικονόμησης και αραιή μετάδοση, αλλά αυξάνεται σε περιοχές ασθενούς σήματος ή σε πολύ συχνές επικοινωνίες (GSMA, 2022).

7.4.6 Δίκτυα 5G

Τα δίκτυα 5G υποστηρίζουν υπηρεσίες υψηλού ρυθμού δεδομένων, μαζική σύνδεση συσκευών και εφαρμογές χαμηλής καθυστέρησης. Μπορούν να είναι χρήσιμα σε κινητά εργαστήρια, οχήματα, drones και συστήματα που μεταδίδουν παράλληλα περιβαλλοντικά δεδομένα, βίντεο και γεωγραφικές πληροφορίες (Burgués and Marco, 2020).

Για έναν απλό σταθερό αισθητήρα που μεταδίδει λίγες αριθμητικές τιμές ανά λεπτό, η πλήρης συνδεσιμότητα 5G μπορεί να είναι περιττή ως προς το κόστος και την κατανάλωση. Η επιλογή πρέπει να βασίζεται στον όγκο δεδομένων, στην απαιτούμενη καθυστέρηση και στην κινητικότητα της εφαρμογής. Τεχνολογίες όπως το NB-IoT είναι συχνά κατάλληλότερες για ενεργειακά περιορισμένους κόμβους (OGC, 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.4.7 Αποθήκευση στο νέφος και βάσεις δεδομένων

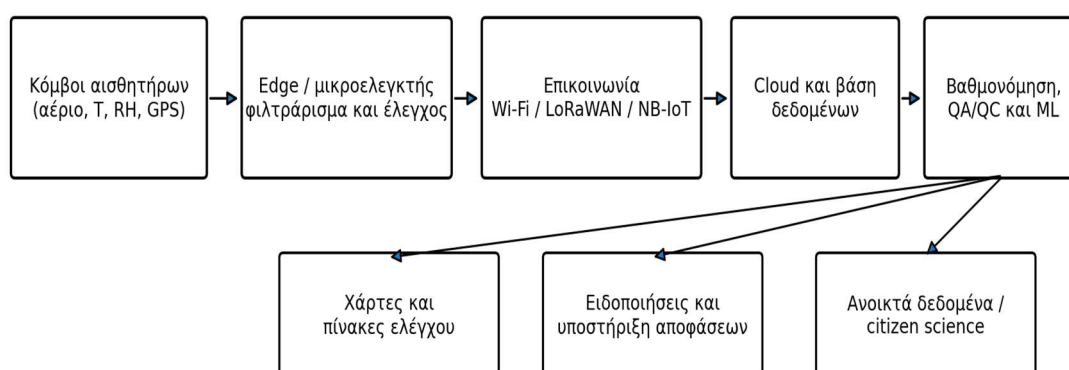
Μετά τη μετάδοση, τα δεδομένα αποθηκεύονται σε υποδομή cloud ή σε τοπικό εξυπηρετητή. Η βάση δεδομένων πρέπει να περιλαμβάνει όχι μόνο τη συγκέντρωση, αλλά και χρονική σήμανση, θέση, ταυτότητα αισθητήρα, θερμοκρασία, υγρασία, κατάσταση μπαταρίας, έκδοση βαθμονόμησης και δείκτες ποιότητας (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι βάσεις χρονοσειρών είναι κατάλληλες για μεγάλο αριθμό μετρήσεων που οργανώνονται χρονικά. Για γεωγραφική απεικόνιση απαιτείται υποστήριξη συντεταγμένων και χωρικών ερωτημάτων. Η διατήρηση μεταδεδομένων είναι κρίσιμη, επειδή μία αριθμητική τιμή χωρίς πληροφορίες για τη μονάδα, το χρονικό averaging

και τη βαθμονόμηση δεν μπορεί να ερμηνευτεί με ασφάλεια (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.4.8 Διαδικτυακή απεικόνιση και ειδοποιήσεις Η ροή από τον κόμβο αισθητήρα έως την τελική απεικόνιση και τις ειδοποιήσεις συνοψίζεται στο Σχήμα 5.

Αρχιτεκτονική έξυπνου δικτύου παρακολούθησης ποιότητας αέρα



Σχήμα 5. Αρχιτεκτονική έξυπνου δικτύου παρακολούθησης ποιότητας αέρα. Πηγή: ιδία επεξεργασία βάσει OGC (2021), U.S. Environmental Protection Agency (2022) και Fagan et al. (2020).

Οι διαδικτυακοί πίνακες ελέγχου επιτρέπουν την απεικόνιση χρονοσειρών, χαρτών, μέσων τιμών και κατάστασης των κόμβων. Πρέπει να διακρίνουν τις πρωτογενείς από τις διορθωμένες τιμές και να επισημαίνουν τα δεδομένα που δεν έχουν επικυρωθεί (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι ειδοποιήσεις μπορούν να ενεργοποιούνται όταν μία συγκέντρωση υπερβαίνει προκαθορισμένο επίπεδο, όταν η μπαταρία είναι χαμηλή ή όταν ο κόμβος σταματήσει να μεταδίδει. Για να αποφεύγονται οι ψευδείς συναγερμοί, μπορεί να απαιτείται η

υπέρβαση να διαρκεί για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα ή να επιβεβαιώνεται από γειτονικούς κόμβους (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.5 Ασφάλεια και αξιοπιστία δεδομένων

7.5.1 Απώλεια πακέτων

Η απώλεια πακέτων μπορεί να προκύψει από ασθενές σήμα, παρεμβολές, συγκρούσεις μεταδόσεων, διακοπή τροφοδοσίας ή βλάβη εξυπηρετητή. Η απουσία δεδομένων δεν πρέπει να μετατρέπεται αυθαίρετα σε μηδενική συγκέντρωση, επειδή το μηδέν αποτελεί πραγματική αριθμητική τιμή και όχι ένδειξη διακοπής (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι κόμβοι πρέπει να αποθηκεύουν προσωρινά τις μετρήσεις όταν η σύνδεση αποτυγχάνει και να τις μεταδίδουν αργότερα. Αριθμοί ακολουθίας επιτρέπουν τον εντοπισμό χαμένων ή διπλών πακέτων. Η βάση πρέπει να καταγράφει τον χρόνο μέτρησης και τον χρόνο παραλαβής, επειδή τα δύο μπορεί να διαφέρουν (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.5.2 Ενεργειακή αυτονομία

Η ενεργειακή αυτονομία επηρεάζει άμεσα την πληρότητα των δεδομένων. Η κατανάλωση πρέπει να εκτιμάται για ολόκληρο τον κύκλο λειτουργίας και όχι μόνο για την κατάσταση αδράνειας. Απαιτείται υπολογισμός της ενέργειας μέτρησης, επεξεργασίας, μετάδοσης, αποθήκευσης και λειτουργίας βοηθητικών συστημάτων (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα πρέπει να σχεδιάζονται για τις δυσμενέστερες εποχικές συνθήκες και όχι μόνο για τη μέση ηλιοφάνεια. Η γήρανση της μπαταρίας, οι χαμηλές θερμοκρασίες και η σκίαση πρέπει επίσης να λαμβάνονται υπόψη. Η τάση και η κατάσταση της μπαταρίας πρέπει να αποθηκεύονται ως μεταδεδομένα, ώστε να εντοπίζεται πιθανή υποβάθμιση των μετρήσεων πριν από την πλήρη διακοπή (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.5.3 Κυβερνοασφάλεια

Τα δίκτυα περιβαλλοντικών αισθητήρων αποτελούν πληροφοριακά συστήματα και επομένως υπόκεινται σε κινδύνους μη εξουσιοδοτημένης πρόσβασης, αλλοίωσης

δεδομένων και διακοπής λειτουργίας. Η ασφάλεια πρέπει να προστατεύει την εμπιστευτικότητα, την ακεραιότητα και τη διαθεσιμότητα των δεδομένων (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Κάθε συσκευή πρέπει να διαθέτει μοναδική ταυτότητα και κατάλληλο μηχανισμό αυθεντικοποίησης. Η μετάδοση πρέπει να κρυπτογραφείται, τα κλειδιά να προστατεύονται και οι προεπιλεγμένοι κωδικοί να αντικαθίστανται. Οι ενημερώσεις λογισμικού πρέπει να πραγματοποιούνται μέσω ασφαλούς μηχανισμού και να επαληθεύεται η γνησιότητά τους (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Ιδιαίτερη σημασία έχουν η καταγραφή συμβάντων, ο έλεγχος πρόσβασης και η δυνατότητα ανάκλησης συσκευών που έχουν παραβιαστεί. Οι απαιτήσεις ασφαλείας πρέπει να ενσωματώνονται στον αρχικό σχεδιασμό και όχι να προστίθενται μόνο μετά την εγκατάσταση (Fagan et al., 2020; Fagan et al., 2021).

7.5.4 Προστασία προσωπικών δεδομένων

Οι σταθερές μετρήσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε δημόσιους χώρους δεν αποτελούν κατ' ανάγκη προσωπικά δεδομένα. Ωστόσο, όταν ένας φορητός αισθητήρας συνδέει συνεχείς μετρήσεις με ακριβή γεωγραφική θέση, χρόνο και μοναδικό χρήστη, μπορεί να αποκαλύπτει κινήσεις, τόπο κατοικίας, εργασία και καθημερινές συνήθειες (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η συλλογή πρέπει να ακολουθεί τις αρχές της ελαχιστοποίησης, του σαφούς σκοπού, της περιορισμένης διατήρησης και της ασφάλειας. Όπου δεν απαιτείται ακριβής διαδρομή, μπορούν να χρησιμοποιούνται χωρική γενίκευση, ψευδωνυμοποίηση ή ομαδοποίηση των δεδομένων. Οι συμμετέχοντες πρέπει να ενημερώνονται για το ποια δεδομένα συλλέγονται, για πόσο χρόνο διατηρούνται και ποιοι έχουν πρόσβαση, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του Γενικού Κανονισμού Προστασίας Δεδομένων (European Parliament and Council, 2016).

7.5.5 Τυποποίηση και διαλειτουργικότητα

Η διαλειτουργικότητα επιτρέπει σε συσκευές διαφορετικών κατασκευαστών να ανταλλάσσουν δεδομένα με κοινή σημασία. Δεν αρκεί να χρησιμοποιούν την ίδια μορφή αρχείου. Πρέπει να συμφωνούν ως προς τη μονάδα, τον ρύπο, τη χρονική περίοδο averaging, τις συνθήκες αναφοράς, τις συντεταγμένες και τους

χαρακτηρισμούς ποιότητας (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η χρήση κοινών προτύπων μειώνει τον κίνδυνο εγκλωβισμού σε ιδιόκτητη πλατφόρμα. Το OGC SensorThings API παρέχει ενιαίο, γεωχωρικά προσανατολισμένο τρόπο διαχείρισης παρατηρήσεων και μεταδεδομένων από ετερογενή συστήματα IoT. Η εφαρμογή κοινών διεπαφών διευκολύνει τη σύνδεση των αισθητήρων με γεωγραφικά συστήματα πληροφοριών και διαφορετικές πλατφόρμες απεικόνισης (OGC, 2021).

7.5.6 Συντήρηση μεγάλων δικτύων

Η συντήρηση ενός μεγάλου δικτύου αποτελεί οργανωτική και τεχνική πρόκληση. Πρέπει να παρακολουθούνται η συνδεσιμότητα, η κατάσταση μπαταρίας, η θερμοκρασία του περιβλήματος, η σταθερότητα του σήματος και ο χρόνος από την τελευταία βαθμονόμηση (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η προγνωστική συντήρηση μπορεί να αξιοποιεί αυτόματους δείκτες για τον εντοπισμό κόμβων που αποκλίνουν από τους γειτονικούς ή εμφανίζουν μη φυσιολογική μεταβλητότητα. Παρ' όλα αυτά, η απόκλιση ενός κόμβου δεν αποτελεί πάντοτε τεχνική βλάβη, επειδή μπορεί να καταγράφει πραγματική τοπική πηγή. Για τον λόγο αυτό, η αυτοματοποιημένη ανίχνευση πρέπει να ακολουθείται από τεχνική αξιολόγηση (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.6 Συμμετοχική παρακολούθηση και citizen science

Η συμμετοχική επιστήμη περιλαμβάνει την ενεργό συμμετοχή μη επαγγελματιών ερευνητών στη συλλογή, ανάλυση ή ερμηνεία επιστημονικών δεδομένων. Οι αισθητήρες χαμηλού κόστους έχουν διευκολύνει σημαντικά την εφαρμογή της στην ποιότητα του αέρα, επειδή επιτρέπουν στους πολίτες να πραγματοποιούν μετρήσεις στη γειτονιά, στο σχολείο, στον χώρο εργασίας ή κατά τις μετακινήσεις τους (Rai et al., 2017; European Commission, 2024).

7.6.1 Συμμετοχή πολιτών

Η συμμετοχή μπορεί να αυξήσει την περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση και να βοηθήσει τις κοινότητες να διατυπώσουν συγκεκριμένα ερωτήματα. Οι πολίτες δεν λειτουργούν μόνο ως παθητικοί αποδέκτες πληροφορίας, αλλά μπορούν να

συμβάλλουν στην επιλογή των σημείων μέτρησης, στην καταγραφή τοπικών πηγών και στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Ένα επιτυχημένο πρόγραμμα απαιτεί σαφές ερευνητικό ερώτημα, εκπαίδευση, κοινά πρωτόκολλα και συνεχή τεχνική υποστήριξη. Η απλή διανομή συσκευών χωρίς καθοδήγηση μπορεί να παράγει μη συγκρίσιμα δεδομένα και να απογοητεύσει τους συμμετέχοντες. Ευρωπαϊκά προγράμματα, όπως το COMPAIR, έχουν χρησιμοποιήσει αισθητήρες και συμμετοχικές διαδικασίες για τη σύνδεση της παρακολούθησης με την αστική κινητικότητα και την περιβαλλοντική ενημέρωση (European Commission, 2024).

7.6.2 Φορητοί προσωπικοί αισθητήρες

Οι φορητοί αισθητήρες μπορούν να αποτυπώσουν το προσωπικό μικροπεριβάλλον με μεγαλύτερη λεπτομέρεια από έναν σταθερό σταθμό. Η πραγματική έκθεση ενός ατόμου εξαρτάται από τον χρόνο που περνά στο σπίτι, στην εργασία, στο όχημα, στον δρόμο και σε άλλους εσωτερικούς ή εξωτερικούς χώρους (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η χρήση τους συνοδεύεται από τεχνικές δυσκολίες. Η θέση της συσκευής, η κάλυψη από ρούχα, η θερμότητα του σώματος και η απόσταση από το πρόσωπο επηρεάζουν τη μέτρηση. Οι συμμετέχοντες μπορεί επίσης να ξεχνούν τη φόρτιση ή να αλλάζουν τον τρόπο μεταφοράς. Επομένως, τα δεδομένα πρέπει να συνοδεύονται από καταγραφή της χρήσης και κατάλληλο πρωτόκολλο (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.6.3 Χαρτογράφηση έκθεσης

Με τη σύνδεση των μετρήσεων με GPS μπορούν να δημιουργηθούν χάρτες διαδρομών και έκθεσης. Οι χάρτες βοηθούν στον εντοπισμό τμημάτων με αυξημένες συγκεντρώσεις και στη σύγκριση διαφορετικών τρόπων μετακίνησης (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η χαρτογράφηση απαιτεί χρονικό συγχρονισμό και διόρθωση της καθυστέρησης του αισθητήρα. Αν ένας αισθητήρας χρειάζεται 60 δευτερόλεπτα για να ανταποκριθεί και ο χρήστης κινείται, η αιχμή μπορεί να τοποθετηθεί σε λανθασμένο σημείο. Απαιτείται μετατόπιση της χρονοσειράς ή χρήση κατάλληλου μοντέλου δυναμικής απόκρισης

(Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Επιπλέον, μία μόνο διαδρομή δεν είναι απαραίτητα αντιπροσωπευτική. Οι συγκεντρώσεις επηρεάζονται από την ώρα, την ημέρα, τον καιρό και την κυκλοφορία. Απαιτούνται επαναλαμβανόμενες μετρήσεις και, όπου είναι δυνατόν, αναφορά σε σταθερό σταθμό για τη διόρθωση της χρονικής μεταβολής (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

7.6.4 Περιβαλλοντική ενημέρωση

Η άμεση απεικόνιση κάνει την ατμοσφαιρική ρύπανση περισσότερο κατανοητή. Οι πολίτες μπορούν να συσχετίσουν τις μεταβολές με το άνοιγμα παραθύρων, την κυκλοφορία, τη θέρμανση ή άλλες δραστηριότητες. Η ενημέρωση μπορεί να οδηγήσει σε πρακτικές αλλαγές και να ενισχύσει τη δημόσια συζήτηση (Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι χάρτες και οι δείκτες πρέπει να συνοδεύονται από επεξηγήσεις σχετικά με την αβεβαιότητα, τον χρόνο averaging και τη διαφορά μεταξύ ενδεικτικής μέτρησης και επίσημου δεδομένου. Η χρήση έντονων χρωμάτων ή χαρακτηρισμών «ασφαλές» και «επικίνδυνο» χωρίς επαρκές πλαίσιο μπορεί να οδηγήσει σε υπερβολικά συμπεράσματα (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

7.6.5 Κίνδυνος λανθασμένης ερμηνείας

Οι μη επικυρωμένες τιμές μπορεί να δημιουργήσουν λανθασμένη εντύπωση υψηλής ακρίβειας. Μια αριθμητική ένδειξη με πολλά δεκαδικά ψηφία δεν σημαίνει ότι η πραγματική αβεβαιότητα είναι μικρή. Οι χρήστες μπορεί επίσης να συγκρίνουν στιγμιαίες τιμές με όρια που αφορούν ωριαίες, ημερήσιες ή ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

Υπάρχει επίσης κίνδυνος να αποδοθεί μια υψηλή τιμή σε συγκεκριμένη πηγή χωρίς επαρκή τεκμηρίωση. Η συσχέτιση με μία γειτονική δραστηριότητα δεν αποδεικνύει αιτιότητα, ιδιαίτερα όταν ο αισθητήρας έχει διασταυρούμενες παρεμβολές ή όταν δεν υπάρχουν μετεωρολογικά δεδομένα (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Για την αποφυγή παρανοήσεων πρέπει να διακρίνονται τα προσωρινά από τα επικυρωμένα δεδομένα, να αναφέρονται οι περιορισμοί και να διατίθεται τεχνική υποστήριξη. Η συμμετοχική παρακολούθηση είναι περισσότερο αξιόπιστη όταν σχεδιάζεται ως συνεργασία πολιτών, επιστημόνων και δημόσιων φορέων και όχι ως ανεξέλεγκτη συλλογή μεμονωμένων τιμών (Rai et al., 2017; European Commission, 2024).

7.7 Συμπερασματική αποτίμηση

Οι αισθητήρες χαμηλού κόστους και τα έξυπνα δίκτυα μεταβάλλουν ουσιαστικά την περιβαλλοντική παρακολούθηση. Το μικρό μέγεθος, η χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση, η υψηλή χρονική ανάλυση και η δυνατότητα μαζικής εγκατάστασης επιτρέπουν τη δημιουργία πυκνών δικτύων και την καταγραφή της ρύπανσης σε κλίμακες που δεν μπορούν να καλυφθούν αποκλειστικά από τους συμβατικούς σταθμούς (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η τεχνολογική αυτή εξέλιξη συνοδεύεται από σημαντικούς περιορισμούς. Η επίδραση θερμοκρασίας και υγρασίας, η γήρανση, η δηλητηρίαση, οι διασταυρούμενες παρεμβολές και το drift μειώνουν την αξιοπιστία, αν δεν εφαρμόζονται κατάλληλες διαδικασίες βαθμονόμησης. Η συνεγκατάσταση με όργανα αναφοράς και η αξιολόγηση με ανεξάρτητα δεδομένα αποτελούν αναγκαίες προϋποθέσεις (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η ενσωμάτωση σε δίκτυα IoT προσθέτει δυνατότητες απομακρυσμένης μετάδοσης, αποθήκευσης και απεικόνισης σε πραγματικό χρόνο. Παράλληλα, δημιουργεί νέες απαιτήσεις ως προς την ενεργειακή αυτονομία, την κυβερνοασφάλεια, την προστασία προσωπικών δεδομένων, τη διαλειτουργικότητα και τη συντήρηση μεγάλης κλίμακας (OGC, 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Οι αισθητήρες χαμηλού κόστους δεν πρέπει να αντιμετωπίζονται ως άμεσο υποκατάστατο των μεθόδων αναφοράς. Η μεγαλύτερη αξία τους προκύπτει όταν χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά, στο πλαίσιο υβριδικών δικτύων. Οι σταθμοί αναφοράς παρέχουν την αναγκαία μετρολογική βάση, ενώ οι πολυάριθμοι κόμβοι προσφέρουν αυξημένη χωρική και χρονική λεπτομέρεια. Υπό αυτές τις προϋποθέσεις, οι αισθητήρες χαμηλού κόστους μπορούν να συμβάλουν ουσιαστικά στην επιστημονική έρευνα, στην περιβαλλοντική διακυβέρνηση, στην εκτίμηση της

ανθρώπινης έκθεσης και στην ενεργό συμμετοχή των πολιτών (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

8. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία επιχείρησε να εξετάσει συνολικά τις σύγχρονες μεθόδους ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των αέριων ρύπων, συνδέοντας τις καθιερωμένες αναλυτικές τεχνικές με τις νεότερες τεχνολογίες αισθητήρων, τηλεπισκόπησης, δικτύων Internet of Things και επεξεργασίας δεδομένων. Από τη βιβλιογραφική σύνθεση προκύπτει ότι η εξέλιξη του πεδίου δεν χαρακτηρίζεται από την πλήρη αντικατάσταση των κλασικών μεθόδων από νεότερες και οικονομικότερες τεχνολογίες. Αντίθετα, διαμορφώνεται ένα πολυεπίπεδο σύστημα παρακολούθησης, στο οποίο οι μέθοδοι αναφοράς, οι αισθητήρες χαμηλού κόστους, οι κινητές πλατφόρμες και οι υπολογιστικές τεχνικές επιτελούν διαφορετικούς αλλά συμπληρωματικούς ρόλους (Veefkind et al., 2012).

Το βασικό συμπέρασμα είναι ότι δεν υπάρχει μία τεχνολογία η οποία να υπερέχει ταυτόχρονα ως προς την ακρίβεια, την επιλεκτικότητα, το κόστος, τη φορητότητα, τη χωρική κάλυψη και την ευκολία λειτουργίας. Η καταλληλότητα μιας μεθόδου εξαρτάται από τον υπό μέτρηση ρύπο, το αναμενόμενο εύρος συγκεντρώσεων, το απαιτούμενο όριο ανίχνευσης, τον σκοπό της παρακολούθησης και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Για τον λόγο αυτό, η επιλογή του συστήματος μέτρησης πρέπει να βασίζεται στην αρχή της καταλληλότητας για τον επιδιωκόμενο σκοπό και όχι αποκλειστικά στο τεχνολογικό επίπεδο ή στο αρχικό κόστος αγοράς (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

8.1 Απάντηση στα ερευνητικά ερωτήματα και σύνθεση των ευρημάτων

Το πρώτο ερευνητικό ερώτημα αφορούσε τους βασικούς αέριους ρύπους, τις πηγές τους και την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά. Η ανάλυση κατέδειξε ότι οι σημαντικότεροι αέριοι ρύποι περιλαμβάνουν το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, το διοξείδιο του θείου, το τροποσφαιρικό όζον και τις πτητικές οργανικές ενώσεις. Οι ουσίες αυτές διαφέρουν ως προς τον τρόπο σχηματισμού, τον χρόνο παραμονής, τη χημική δραστηριότητα και τις επιπτώσεις τους. Ορισμένοι ρύποι, όπως το CO, το SO₂ και το NO, εκπέμπονται κυρίως απευθείας από πηγές καύσης, ενώ άλλοι, όπως το τροποσφαιρικό όζον, σχηματίζονται μέσω δευτερογενών φωτοχημικών αντιδράσεων (Snyder et al., 2013; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η διάκριση αυτή έχει άμεση επίδραση στον σχεδιασμό της παρακολούθησης. Η μέτρηση ενός πρωτογενούς ρύπου κοντά στην πηγή μπορεί να παρέχει σαφή εικόνα της τοπικής επιβάρυνσης. Αντίθετα, η παρακολούθηση του όζοντος απαιτεί ευρύτερη χωρική προσέγγιση, επειδή οι υψηλές συγκεντρώσεις του μπορεί να εμφανίζονται σε απόσταση από τις πηγές των πρόδρομων ενώσεων. Επομένως, η επιλογή των σημείων δειγματοληψίας και της χρονικής περιόδου παρακολούθησης πρέπει να συνδέεται με τη φυσικοχημική συμπεριφορά κάθε ρύπου και όχι να εφαρμόζεται με ενιαίο τρόπο (Snyder et al., 2013; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Το δεύτερο ερευνητικό ερώτημα αφορούσε τις κυριότερες κλασικές και σύγχρονες μεθόδους ανίχνευσης. Η βιβλιογραφική ανάλυση έδειξε ότι οι κλασικές τεχνικές εξακολουθούν να αποτελούν τη βάση της επίσημης παρακολούθησης. Η μη διασκορπιστική υπέρυθη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται ευρέως για CO και CO₂, η χημειοφωταύγεια για τα οξείδια του αζώτου, η υπεριώδης φωτομετρία για το όζον και η αέρια χρωματογραφία για τις πτητικές οργανικές ενώσεις. Οι μέθοδοι αυτές χαρακτηρίζονται από μακροχρόνια τεχνική τεκμηρίωση, καθορισμένες διαδικασίες βαθμονόμησης και δυνατότητα σύνδεσης των αποτελεσμάτων με πρότυπα αναφοράς (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Οι νεότερες τεχνικές, όπως η FTIR, η TDLAS, η CRDS, η DOAS και οι αισθητήρες που βασίζονται σε νανοϋλικά, επεκτείνουν σημαντικά τις δυνατότητες μέτρησης. Παρέχουν αυξημένη επιλεκτικότητα, δυνατότητα πολυσυστατικής ανάλυσης, ταχεία

χρονική απόκριση ή πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης. Ωστόσο, το συγκριτικό πλεονέκτημα κάθε τεχνολογίας εμφανίζεται σε συγκεκριμένες εφαρμογές και δεν μπορεί να γενικευθεί σε όλους τους ρύπους και όλα τα περιβάλλοντα (Giechaskiel et al., 2021; Hodgkinson and Tatam, 2013).

Το τρίτο ερευνητικό ερώτημα αφορούσε τις παραμέτρους που καθορίζουν την ποιότητα μιας μέτρησης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ποιότητα δεν μπορεί να περιγραφεί μόνο με έναν δείκτη, όπως η ακρίβεια ή το όριο ανίχνευσης. Απαιτείται συνεκτίμηση της ορθότητας, της πιστότητας, της επαναληψιμότητας, της αναπαραγωγιμότητας, της επιλεκτικότητας, της γραμμικότητας, του χρόνου απόκρισης και της μακροχρόνιας σταθερότητας. Ιδιαίτερη σημασία έχουν επίσης η μετρολογική ιχνηλασιμότητα και η αβεβαιότητα, καθώς επιτρέπουν την εκτίμηση της αξιοπιστίας με την οποία ένα αριθμητικό αποτέλεσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επιστημονικές ή διοικητικές αποφάσεις (Thompson et al., 2002; ICH, 2023; Cantwell, 2025).

Το τέταρτο ερευνητικό ερώτημα αφορούσε τη συνεισφορά των αισθητήρων χαμηλού κόστους και των έξυπνων δικτύων. Η ανάλυση κατέδειξε ότι η σημαντικότερη συνεισφορά τους δεν είναι η επίτευξη ακρίβειας ισοδύναμης με εκείνη των αναλυτών αναφοράς, αλλά η δυνατότητα μαζικής εγκατάστασης, υψηλής χρονικής ανάλυσης και αυξημένης χωρικής κάλυψης. Οι αισθητήρες μπορούν να αποκαλύπτουν διαφορές μεταξύ γειτονικών δρόμων, να εντοπίζουν τοπικά σημεία υψηλής ρύπανσης και να υποστηρίζουν την παρακολούθηση εσωτερικών χώρων και προσωπικής έκθεσης. Η δυνατότητα αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική στις πόλεις, όπου ένας μικρός αριθμός σταθερών σταθμών δεν μπορεί να περιγράψει πλήρως τις διαφοροποιήσεις σε επίπεδο γειτονιάς (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Το πέμπτο ερευνητικό ερώτημα αφορούσε τις προκλήσεις βαθμονόμησης και αξιοπιστίας. Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι οι αισθητήρες χαμηλού κόστους επηρεάζονται έντονα από τη θερμοκρασία, τη σχετική υγρασία, τις διασταυρούμενες παρεμβολές, τη γήρανση και τη μετατόπιση της απόκρισης. Η συνεγκατάσταση με όργανα αναφοράς αποτελεί βασική προϋπόθεση για τη δημιουργία και την επαλήθευση μοντέλων βαθμονόμησης. Παράλληλα, η απόδοση ενός μοντέλου δεν θεωρείται δεδομένο ότι μεταφέρεται χωρίς απώλεια σε άλλη εποχή, περιοχή ή συσκευή, καθώς οι

σχέσεις μεταξύ των ρύπων και των περιβαλλοντικών παραμέτρων μπορεί να μεταβάλλονται σημαντικά (Mijling et al., 2018· Abu-Hani et al., 2024).

Τέλος, το ερευνητικό ερώτημα σχετικά με τις μελλοντικές τάσεις ανέδειξε τη σταδιακή μετάβαση προς ολοκληρωμένα συστήματα. Τα συστήματα αυτά συνδυάζουν μεθόδους αναφοράς, πυκνά δίκτυα αισθητήρων, κινητές μετρήσεις, δορυφορικά δεδομένα, τηλεπισκόπηση και αλγορίθμους τεχνητής νοημοσύνης. Η εξέλιξη δεν αφορά μόνο τη βελτίωση των αισθητήριων υλικών, αλλά και τη διαχείριση, ενοποίηση και ερμηνεία μεγάλου όγκου ετερογενών δεδομένων (Veefkind et al., 2012).

8.2 Συνολική αποτίμηση των κλασικών μεθόδων

Οι κλασικές μέθοδοι εξακολουθούν να αποτελούν αναντικατάστατη βάση για την επίσημη περιβαλλοντική παρακολούθηση. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι ότι οι αρχές λειτουργίας και οι πηγές σφάλματος έχουν μελετηθεί εκτενώς και συνοδεύονται από καθορισμένες διαδικασίες βαθμονόμησης, συντήρησης και ελέγχου ποιότητας. Η αξιοπιστία τους επιτρέπει τη χρήση των δεδομένων για την αξιολόγηση της συμμόρφωσης με θεσμοθετημένες τιμές, την παρακολούθηση μακροχρόνιων τάσεων και τη σύγκριση μεταξύ διαφορετικών περιοχών (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η NDIR αποτελεί ώριμη και σχετικά ανθεκτική μέθοδο για αέρια που απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία. Η χημειοφωταύγεια διατηρεί κεντρικό ρόλο στην ανάλυση των οξειδίων του αζώτου λόγω της υψηλής ευαισθησίας και της γρήγορης χρονικής απόκρισης. Η υπεριώδης φωτομετρία αποτελεί βασική μέθοδο για την παρακολούθηση του όζοντος, ενώ η αέρια χρωματογραφία παρέχει τη χημική εξειδίκευση που απαιτείται για σύνθετα μίγματα VOCs (Hodgkinson and Tatam, 2013; U.S. Environmental Protection Agency, 2017).

Παρά την υψηλή αναλυτική τους ποιότητα, οι μέθοδοι αυτές έχουν σημαντικούς περιορισμούς. Η απόκτηση και λειτουργία του εξοπλισμού είναι δαπανηρή, απαιτείται εξειδικευμένο προσωπικό και συχνά χρειάζονται πρότυπα αέρια, αντλίες, φίλτρα και άλλα αναλώσιμα. Επιπλέον, η εγκατάστασή τους σε σταθερούς σταθμούς περιορίζει τη χωρική κάλυψη. Ένας σταθμός μπορεί να περιγράφει αξιόπιστα τη χρονική εξέλιξη στο σημείο εγκατάστασής του, αλλά δεν μπορεί πάντοτε να αποδώσει τις διαφοροποιήσεις που εμφανίζονται σε ολόκληρη την αστική περιοχή (Snyder et al., 2013; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Επομένως, η υψηλή ακρίβεια των κλασικών μεθόδων δεν συνεπάγεται αυτομάτως υψηλή αντιπροσωπευτικότητα για κάθε μικροπεριβάλλον. Η ποιότητα της πληροφορίας εξαρτάται τόσο από την απόδοση του αναλυτή όσο και από τη θέση και την πυκνότητα των σημείων μέτρησης. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί βασικό επιχείρημα υπέρ της συμπληρωματικής χρήσης νέων αισθητήρων και κινητών συστημάτων (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

8.3 Αξιολόγηση της συνεισφοράς των νέων αισθητήρων

Οι αισθητήρες χαμηλού κόστους έχουν συμβάλει στον εκδημοκρατισμό της περιβαλλοντικής μέτρησης, καθώς επιτρέπουν τη συμμετοχή σχολείων, κοινοτήτων, ερευνητικών ομάδων και πολιτών στην παρακολούθηση του αέρα. Η δυνατότητα τοποθέτησης πολλών κόμβων βελτιώνει την αποτύπωση της χωρικής ετερογένειας και καθιστά εφικτή την παρακολούθηση περιοχών στις οποίες η εγκατάσταση συμβατικού σταθμού δεν θα ήταν οικονομικά βιώσιμη (Kumar et al., 2015· Karagulian et al., 2019).

Η συνεισφορά τους είναι ιδιαίτερα σημαντική σε εφαρμογές συμπληρωματικής παρακολούθησης. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναγνώριση σχετικών αυξομειώσεων, την επιλογή θέσεων για λεπτομερέστερη διερεύνηση, την αξιολόγηση παρεμβάσεων και την περιβαλλοντική ενημέρωση. Επιτρέπουν επίσης τη δημιουργία προσωπικών προφίλ έκθεσης και τη μελέτη της ρύπανσης κατά τις καθημερινές μετακινήσεις (Snyder et al., 2013; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Ωστόσο, η χαμηλή τιμή αγοράς δεν πρέπει να συγχέεται με χαμηλό συνολικό κόστος ενός αξιόπιστου προγράμματος. Η βαθμονόμηση, η τηλεμετρία, η αντικατάσταση μονάδων, η συντήρηση, η αποθήκευση και η επικύρωση των δεδομένων δημιουργούν σημαντικές λειτουργικές απαιτήσεις. Σε ένα μεγάλο δίκτυο, η διαχείριση εκατοντάδων συσκευών μπορεί να είναι ιδιαίτερα σύνθετη (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Επιπλέον, οι ενδείξεις των αισθητήρων δεν πρέπει να παρουσιάζονται χωρίς πληροφορίες για την αβεβαιότητα, το μοντέλο βαθμονόμησης και τη χρονική περίοδο υπολογισμού. Μία αριθμητική τιμή με πολλά δεκαδικά ψηφία μπορεί να δημιουργεί ψευδή εντύπωση ακρίβειας. Η U.S. EPA (2022) επισημαίνει ότι ο σχεδιασμός ενός προγράμματος αισθητήρων πρέπει να ξεκινά από σαφή προσδιορισμό του ερωτήματος

και της απαιτούμενης ποιότητας των δεδομένων και όχι από τη διαθεσιμότητα μιας συγκεκριμένης συσκευής.

8.4 Ακρίβεια και χωρική κάλυψη

Η σύγκριση ανάμεσα στις μεθόδους αναφοράς και στους αισθητήρες αποκαλύπτει έναν βασικό συμβιβασμό. Οι σταθεροί αναλυτές προσφέρουν υψηλή ακρίβεια, σταθερότητα και ιχνηλασιμότητα, αλλά καλύπτουν περιορισμένο αριθμό σημείων. Οι οικονομικοί αισθητήρες προσφέρουν πυκνότερη χωρική κάλυψη, αλλά χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη αβεβαιότητα και συχνότερες ανάγκες βαθμονόμησης (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Δεν είναι επομένως ορθό να αξιολογείται ένα σύστημα μόνο με βάση την ακρίβεια κάθε μεμονωμένης συσκευής. Για ορισμένα ερευνητικά ερωτήματα, η ύπαρξη πολλών μετρήσεων μέτριας ακρίβειας μπορεί να παρέχει χρησιμότερη χωρική εικόνα από μία μόνο μέτρηση πολύ υψηλής ακρίβειας. Αντίθετα, όταν εξετάζεται η συμμόρφωση με νομοθετικό όριο, η μετρολογική αξιοπιστία και η τεκμηριωμένη αβεβαιότητα αποκτούν πρωτεύουσα σημασία (JCGM, 2008; Ellison and Williams, 2012).

Η λύση δεν βρίσκεται στην απόλυτη επιλογή του ενός ή του άλλου συστήματος, αλλά στη συνδυασμένη τους χρήση. Οι σταθμοί αναφοράς μπορούν να λειτουργούν ως σημεία βαθμονόμησης και ελέγχου, ενώ οι δευτερεύοντες κόμβοι παρέχουν πυκνότερη πληροφορία. Με κατάλληλη στατιστική επεξεργασία και συστηματικό QA/QC, η προσέγγιση αυτή μπορεί να βελτιώσει τόσο τη χωρική ανάλυση όσο και την εμπιστοσύνη στα δεδομένα (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

8.5 Η σημασία της βαθμονόμησης και της διασφάλισης ποιότητας

Η βαθμονόμηση αποτελεί τον κεντρικό σύνδεσμο μεταξύ του σήματος και της πραγματικής συγκέντρωσης. Χωρίς κατάλληλη βαθμονόμηση, ακόμη και ένας τεχνολογικά προηγμένος αισθητήρας μπορεί να παρέχει αριθμητικές τιμές που δεν είναι συγκρίσιμες με άλλες μετρήσεις. Η χρήση πιστοποιημένων προτύπων, οι έλεγχοι μηδενός και εύρους, η βαθμονόμηση πολλών σημείων και η εκτίμηση της αβεβαιότητας είναι βασικά στοιχεία ενός αξιόπιστου συστήματος (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Για τους αισθητήρες χαμηλού κόστους, η επιτόπια βαθμονόμηση είναι ιδιαίτερα σημαντική. Η εργαστηριακή αξιολόγηση επιτρέπει τον ελεγχόμενο χαρακτηρισμό της απόκρισης, αλλά δεν αναπαράγει πλήρως το σύνθετο μίγμα και τις μεταβαλλόμενες συνθήκες του πραγματικού περιβάλλοντος. Η συνεγκατάσταση με όργανο αναφοράς επιτρέπει τη συμπερίληψη των τοπικών επιδράσεων και την ανάπτυξη εμπειρικού μοντέλου (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η βαθμονόμηση δεν αποτελεί εφάπαξ διαδικασία. Η γήρανση, η δηλητηρίαση, η ρύπανση των οπτικών επιφανειών και η αλλαγή των μετεωρολογικών συνθηκών μπορεί να μεταβάλουν την απόκριση με την πάροδο του χρόνου. Απαιτούνται περιοδικοί έλεγχοι και επαναβαθμονόμηση, ιδίως σε συστήματα που λειτουργούν για μεγάλο χρονικό διάστημα (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Παράλληλα, είναι αναγκαία η τεκμηριωμένη επικύρωση των δεδομένων. Οι υψηλές ή ασυνήθιστες τιμές δεν πρέπει να απορρίπτονται αυτόματα, επειδή μπορεί να αντιστοιχούν σε πραγματικά επεισόδια. Η αξιολόγηση πρέπει να λαμβάνει υπόψη τα διαγνωστικά στοιχεία του οργάνου, τις μετεωρολογικές συνθήκες, τις γειτονικές μετρήσεις και τα αρχεία συντήρησης (Snyder et al., 2013; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

8.6 Ο ρόλος της τεχνητής νοημοσύνης

Η τεχνητή νοημοσύνη και η μηχανική μάθηση έχουν σημαντικές δυνατότητες στη βαθμονόμηση, στην πρόβλεψη και στην ολοκλήρωση δεδομένων. Αλγόριθμοι όπως τα Random Forests, τα νευρωνικά δίκτυα και οι τεχνικές ενίσχυσης μπορούν να περιγράψουν μη γραμμικές σχέσεις μεταξύ του σήματος, της θερμοκρασίας, της υγρασίας και των παρεμβαλλόμενων ρύπων. Σε αρκετές περιπτώσεις παρουσιάζουν καλύτερη προσαρμογή από την απλή γραμμική παλινδρόμηση (Nowack et al., 2021).

Η υψηλότερη προβλεπτική απόδοση δεν συνεπάγεται, ωστόσο, αυτόματη γενικευσιμότητα. Ένα μοντέλο μπορεί να αποδίδει πολύ καλά στα δεδομένα εκπαίδευσης, αλλά να αποτυγχάνει σε διαφορετική εποχή, τοποθεσία ή μονάδα αισθητήρα. Η μεταφορά μοντέλων μεταξύ περιοχών παραμένει σημαντική πρόκληση, ιδιαίτερα όταν αλλάζει το μίγμα πηγών και παρεμβαλλόμενων αερίων (Abu-Hani et al., 2024).

Επομένως, η αξιολόγηση πρέπει να πραγματοποιείται σε ανεξάρτητα δεδομένα και να περιλαμβάνει δείκτες όπως το MAE, το RMSE, τη μεροληψία και την απόδοση σε υψηλές συγκεντρώσεις. Το R^2 δεν επαρκεί από μόνο του, καθώς ένα μοντέλο μπορεί να αναπαράγει καλά τη χρονική μεταβλητότητα αλλά να παρουσιάζει συστηματικό αριθμητικό σφάλμα (Snyder et al., 2013; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η τεχνητή νοημοσύνη μπορεί επίσης να συμβάλει στον εντοπισμό βλαβών, στην αναγνώριση ακραίων τιμών, στη συμπλήρωση ελλιπών δεδομένων και στη βραχυπρόθεσμη πρόβλεψη επεισοδίων. Η χρήση της πρέπει να συνοδεύεται από διαφάνεια ως προς τα δεδομένα εκπαίδευσης και τους περιορισμούς. Η δημιουργία μιας διορθωμένης τιμής από σύνθετο αλγόριθμο δεν καταργεί την ανάγκη ποιοτικού ελέγχου και μετρολογικής αξιολόγησης (Nowack et al., 2021; Bush et al., 2022; Abu-Hani et al., 2024).

8.7 Δυνατότητες ολοκληρωμένων δικτύων

Η πλέον υποσχόμενη κατεύθυνση είναι η ανάπτυξη υβριδικών δικτύων πολλαπλών επιπέδων. Ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να περιλαμβάνει μικρό αριθμό σταθερών σταθμών αναφοράς, μεγαλύτερο αριθμό αισθητήρων χαμηλού κόστους, κινητές πλατφόρμες και δεδομένα τηλεπισκόπησης. Οι σταθμοί αναφοράς παρέχουν τη βάση βαθμονόμησης και τη χρονική συνέχεια, οι αισθητήρες προσθέτουν χωρική πυκνότητα, οι κινητές μονάδες εντοπίζουν hotspots και η τηλεπισκόπηση καλύπτει ευρύτερες περιοχές (Veefkind et al., 2012).

Η ενσωμάτωση μέσω IoT επιτρέπει τη μετάδοση, αποθήκευση και απεικόνιση σε σχεδόν πραγματικό χρόνο. Τα δεδομένα μπορούν να υποστηρίξουν συστήματα έγκαιρης ειδοποίησης, έξυπνο έλεγχο αερισμού και δυναμικό σχεδιασμό περιβαλλοντικών παρεμβάσεων. Ωστόσο, η τεχνική σύνδεση των συσκευών δεν αρκεί. Απαιτούνται κοινές μονάδες, μεταδεδομένα, χρονικός συγχρονισμός, πρότυπα διαλειτουργικότητας και ενιαίοι χαρακτηρισμοί ποιότητας (OGC, 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η νέα ευρωπαϊκή νομοθεσία διατηρεί τον κεντρικό ρόλο των επίσημων μεθόδων παρακολούθησης, ενώ παράλληλα δημιουργεί χώρο για συμπληρωματικές τεχνικές, μοντελοποίηση και πρόσθετη πληροφόρηση για την έκθεση του πληθυσμού. Η ανάπτυξη ολοκληρωμένων δικτύων πρέπει επομένως να συνδυάζει την τεχνολογική

καινοτομία με τις απαιτήσεις ποιότητας και συγκρισιμότητας της Οδηγίας (ΕΕ) 2024/2881 (Snyder et al., 2013; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

8.8 Περιορισμοί της βιβλιογραφικής εργασίας

Η παρούσα εργασία βασίζεται σε βιβλιογραφική και αναλυτική προσέγγιση και δεν περιλαμβάνει πρωτογενή πειραματική αξιολόγηση συγκεκριμένων οργάνων. Συνεπώς, τα συμπεράσματα προκύπτουν από τη σύνθεση ευρημάτων που έχουν παραχθεί με διαφορετικά πρωτόκολλα, ρύπους, περιβαλλοντικές συνθήκες και κριτήρια αξιολόγησης (Snyder et al., 2013; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Ένας βασικός περιορισμός είναι η ετερογένεια των δημοσιευμένων μελετών. Διαφορετικές έρευνες χρησιμοποιούν διαφορετικές περιόδους συνεγκατάστασης, χρονικές αναλύσεις, δείκτες ακρίβειας και διαδικασίες επικύρωσης. Ως αποτέλεσμα, η άμεση αριθμητική σύγκριση των τεχνολογιών είναι συχνά δύσκολη (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Επιπλέον, η επίδοση ενός αισθητήρα εξαρτάται από το συγκεκριμένο μοντέλο, την παρτίδα κατασκευής, το περίβλημα και το λογισμικό. Τα ευρήματα για μία συσκευή δεν μπορούν πάντοτε να γενικευθούν σε ολόκληρη την τεχνολογική κατηγορία. Ακόμη και δύο μονάδες του ίδιου μοντέλου μπορεί να παρουσιάζουν διαφορετική απόκριση (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η ταχεία εξέλιξη του πεδίου αποτελεί πρόσθετο περιορισμό. Νέα αισθητήρια υλικά, πλατφόρμες και αλγόριθμοι αναπτύσσονται συνεχώς, επομένως ορισμένες αξιολογήσεις μπορεί να ξεπεραστούν σχετικά γρήγορα. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση αποτυπώνει την κατάσταση της γνώσης κατά την περίοδο διεξαγωγής της, αλλά απαιτεί περιοδική επικαιροποίηση (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Τέλος, η βιβλιογραφία δημοσιεύει συχνότερα θετικά ή καινοτόμα αποτελέσματα. Αποτυχημένες εγκαταστάσεις, προβλήματα συντήρησης και μοντέλα βαθμονόμησης που δεν μεταφέρθηκαν επιτυχώς μπορεί να αναφέρονται λιγότερο. Το ενδεχόμενο αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την αξιολόγηση των αναμενόμενων επιδόσεων

(Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

8.9 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η μελλοντική έρευνα πρέπει να στραφεί αρχικά στην ανάπτυξη κοινών και αναπαραγώγιμων πρωτοκόλλων αξιολόγησης αισθητήρων. Οι μελέτες θα πρέπει να αναφέρουν με ενιαίο τρόπο το εύρος συγκεντρώσεων, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, τη διάρκεια συνεγκατάστασης, το μοντέλο βαθμονόμησης και την απόδοση σε ανεξάρτητα δεδομένα. Η τυποποίηση αυτή θα διευκολύνει τη συγκριτική αξιολόγηση και την επιλογή κατάλληλων συσκευών (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Ιδιαίτερη προτεραιότητα πρέπει να δοθεί στις μακροχρόνιες δοκιμές. Πολλές αξιολογήσεις καλύπτουν λίγες εβδομάδες ή μία εποχή, χωρίς να αποτυπώνουν τη γήρανση και τις εποχικές μεταβολές. Μελέτες διάρκειας ενός ή περισσότερων ετών μπορούν να προσδιορίσουν τη συχνότητα επαναβαθμονόμησης και την πραγματική διάρκεια ζωής (Gerboles et al., 2017; Schmitz et al., 2021; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Απαιτείται επίσης έρευνα σχετικά με τη μεταφερσιμότητα των μοντέλων τεχνητής νοημοσύνης. Πρέπει να διερευνηθεί σε ποιο βαθμό ένα μοντέλο μπορεί να εφαρμοστεί σε διαφορετικές περιοχές και ποιες ελάχιστες τοπικές μετρήσεις χρειάζονται για την προσαρμογή του. Η ανάπτυξη φυσικά ερμηνεύσιμων και διαφανών μοντέλων θα ενισχύσει την εμπιστοσύνη και τη δυνατότητα εντοπισμού αστοχιών (Snyder et al., 2013; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η έρευνα στα νανοϋλικά πρέπει να εστιάσει όχι μόνο στην επίτευξη υψηλής εργαστηριακής ευαισθησίας, αλλά και στην επιλεκτικότητα, την αναπαραγωγικότητα της κατασκευής, τη μακροχρόνια σταθερότητα και την επίδραση της υγρασίας. Η μετάβαση από το εργαστηριακό πρωτότυπο σε αξιόπιστη συσκευή πεδίου παραμένει σημαντική τεχνολογική πρόκληση (Isaac et al., 2022).

Προτείνεται ακόμη η ανάπτυξη πιλοτικών υβριδικών δικτύων σε πραγματικές αστικές περιοχές. Τα δίκτυα αυτά μπορούν να συνδυάζουν σταθμούς αναφοράς, σταθερούς κόμβους χαμηλού κόστους, κινητές μετρήσεις και δορυφορικά δεδομένα. Η αξιολόγηση πρέπει να εξετάζει όχι μόνο την αναλυτική απόδοση, αλλά και το συνολικό

κόστος, την πληρότητα δεδομένων, τη συντήρηση και τη χρησιμότητα για τη λήψη αποφάσεων (Veefkind et al., 2012).

Τέλος, η συμμετοχική παρακολούθηση πρέπει να συνδυάζεται με έρευνα σχετικά με την επικοινωνία της αβεβαιότητας. Χρειάζεται να αναπτυχθούν τρόποι παρουσίασης που ενημερώνουν τους πολίτες χωρίς να δημιουργούν ψευδή ακρίβεια ή ατεκμηρίωτη ανησυχία. Η επιτυχία των νέων τεχνολογιών δεν θα κριθεί μόνο από την ικανότητά τους να παράγουν περισσότερα δεδομένα, αλλά από το κατά πόσο τα δεδομένα αυτά είναι αξιόπιστα, κατανοητά και χρήσιμα (Rai et al., 2017; European Commission, 2024).

8.10 Τελικά συμπεράσματα

Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των αέριων ρύπων βρίσκεται σε περίοδο σημαντικού τεχνολογικού μετασχηματισμού. Οι μέθοδοι αναφοράς διατηρούν τον κεντρικό τους ρόλο, επειδή παρέχουν ακρίβεια, ιχνηλασιμότητα και δυνατότητα κανονιστικής αξιοποίησης. Οι νεότερες φασματοσκοπικές τεχνικές βελτιώνουν την επιλεκτικότητα και τα όρια ανίχνευσης, ενώ οι αισθητήρες χαμηλού κόστους επεκτείνουν τη χωρική και χρονική κάλυψη (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Η αξιοπιστία κάθε συστήματος εξαρτάται από τη βαθμονόμηση, την εκτίμηση της αβεβαιότητας, τη συντήρηση και την επικύρωση των αποτελεσμάτων. Η τεχνητή νοημοσύνη μπορεί να βελτιώσει τη βαθμονόμηση και την πρόβλεψη, αλλά δεν μπορεί να αντισταθμίσει πλήρως έναν κακώς σχεδιασμένο αισθητήρα ή ένα μη αντιπροσωπευτικό πρόγραμμα μέτρησης (Nowack et al., 2021; Bush et al., 2022; Abu-Hani et al., 2024).

Η καταλληλότερη μελλοντική προσέγγιση είναι η δημιουργία ολοκληρωμένων, υβριδικών δικτύων. Σε αυτά, οι διαφορετικές τεχνολογίες δεν ανταγωνίζονται, αλλά συνδυάζονται ανάλογα με τα συγκριτικά τους πλεονεκτήματα. Οι σταθμοί αναφοράς εξασφαλίζουν την ποιότητα, οι αισθητήρες παρέχουν πυκνή χωρική πληροφορία, οι κινητές πλατφόρμες εντοπίζουν τοπικές πηγές και τα υπολογιστικά μοντέλα μετατρέπουν τα ετερογενή δεδομένα σε χρήσιμη περιβαλλοντική γνώση (Kumar et al., 2015; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

Κατά συνέπεια, η τεχνολογική πρόοδος πρέπει να συνοδεύεται από ισχυρή μετρολογική τεκμηρίωση, διαφανή διαχείριση δεδομένων και σαφή σύνδεση με τις ανάγκες της δημόσιας υγείας και της περιβαλλοντικής πολιτικής. Μόνο μέσα από αυτήν την ολοκληρωμένη προσέγγιση μπορεί η αυξανόμενη ποσότητα περιβαλλοντικών δεδομένων να μετατραπεί σε αξιόπιστο εργαλείο πρόληψης, ενημέρωσης και βιώσιμης διαχείρισης της ποιότητας του αέρα (Snyder et al., 2013; Karagulian et al., 2019; U.S. Environmental Protection Agency, 2022).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abu-Hani, A., Hüglin, C., & Brunner, D. (2024). Transferability of machine-learning-based global calibration models among low-cost sensor units for NO₂ and NO. *Atmospheric Measurement Techniques*, 17, 3917–3937.
- Alphasense. (2024). *O₂-A2 oxygen sensor* [Technical data sheet].
- Berden, G., Peeters, R., & Meijer, G. (2000). Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19(4), 565–607.
- Bluetooth SIG. (2024). The Bluetooth Low Energy Primer (Version 1.2.0). Bluetooth Special Interest Group.
- Burgués, J., & Marco, S. (2020). Environmental chemical sensing using small drones: A review. *Science of the Total Environment*, 748, 141172.
- Bush, T., Papaioannou, N., Leach, F., Pope, F. D., Singh, A., & Thomas, G. N. (2022). Machine learning techniques to improve the field performance of low-cost air quality sensors. *Atmospheric Measurement Techniques*, 15, 3261–3278.
- Cantwell, H. (Ed.). (2025). *The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics* (3rd ed.). Eurachem.
- Dey, A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering B*, 229, 206–217.
- Ellison, S. L. R., & Williams, A. (Eds.). (2012). *Eurachem/CITAC guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement* (3rd ed.). Eurachem/CITAC.
- European Commission. (2024). Tackling air pollution with citizen science: The COMPAIR project. European Commission.
- European Environment Agency. (2021). Transport emissions of air pollutants. EEA indicator.
- European Environment Agency. (2023). Air quality in Europe 2023. EEA Report No. 05/2023.
- European Parliament and Council. (2016). Regulation (EU) 2016/679 on the protection of natural persons with regard to the processing of personal data and on the free movement of such data. *Official Journal of the European Union*, L119, 1–88.
- European Parliament and Council. (2024). Directive (EU) 2024/2881 of 23 October 2024 on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal of the European Union*.
- Fagan, M., Marron, J., Brady, K., Cuthill, B., Herold, R., & Lemire, D. (2021). IoT device cybersecurity guidance for the federal government (NIST SP 800-213). National Institute of Standards and Technology.
- Fagan, M., Megas, K. N., Scarfone, K., & Smith, M. (2020). IoT device cybersecurity capability core baseline (NISTIR 8259A). National Institute of Standards and Technology.
- Friedlingstein, P., O’Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Bakker, D. C. E., Hauck, J., et al. (2023). Global Carbon Budget 2023. *Earth System Science Data*, 15, 5301–5369.
- Gerboles, M., Spinelle, L., & Borowiak, A. (2017). Measuring air pollution with low-cost sensors. Publications Office of the European Union, Joint Research Centre.
- Giechaskiel, B., Clairotte, M., Valverde, V., Bonnel, P., Kregar, Z., Franco, V., & Dilara, P. (2021). Fourier transform infrared spectroscopy for vehicle exhaust emissions measurements: A review. *Applied Sciences*, 11(16), 7416.
- GSMA. (2022). Mobile IoT deployment guide: NB-IoT and LTE-M. GSM Association.
- Hodgkinson, J., & Tatam, R. P. (2013). Optical gas sensing: A review. *Measurement Science and Technology*, 24(1), 012004.
- ICH. (2023). ICH harmonised guideline Q2(R2): Validation of analytical procedures. International Council for Harmonisation.
- Isaac, N. A., Pikaar, I., Biskos, G., & Salthammer, T. (2022). Metal oxide semiconducting nanomaterials for air quality gas sensors: Operating principles, performance and synthesis techniques. *Microchimica Acta*, 189, 196.
- ISO. (2017). ISO/IEC 17025:2017: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. International Organization for Standardization.
- JCGM. (2008). Evaluation of measurement data—Guide to the expression of uncertainty in measurement (JCGM 100:2008). Joint Committee for Guides in Metrology.
- JCGM. (2012). International vocabulary of metrology—Basic and general concepts and associated terms (3rd ed., JCGM 200:2012). Joint Committee for Guides in Metrology.
- Karagulian, F., Barbiere, M., Kotsev, A., Spinelle, L., Gerboles, M., Lagler, F., Redon, N., Crunaire, S., & Borowiak, A. (2019). Review of the performance of low-cost sensors for air quality monitoring. *Atmosphere*, 10(9), 506.

- Khan, M. A. H., Rao, M. V., & Li, Q. (2019). Recent advances in electrochemical sensors for detecting toxic gases: NO₂, SO₂ and H₂S. *Sensors*, 19(4), 905.
- Kim, J., Shusterman, A. A., Lieschke, K. J., Newman, C., & Cohen, R. C. (2018). The Berkeley Atmospheric CO₂ Observation Network: Field calibration and evaluation of low-cost air-quality sensors. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11, 1937–1946.
- Klimont, Z., Smith, S. J., & Cofala, J. (2013). The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environmental Research Letters*, 8(1), 014003.
- Kumar, P., Morawska, L., Martani, C., Biskos, G., Neophytou, M., Di Sabatino, S., Bell, M., Norford, L., & Britter, R. (2015). The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities. *Environment International*, 75, 199–205.
- Lee, R., & Kester, W. (2016, October). *Complete gas sensor circuit using nondispersive infrared (NDIR)*. **Analog Dialogue**, 50. Analog Devices.
- Lin, S., Chang, J., Sun, J., & Xu, P. (2022). Improvement of the detection sensitivity for tunable diode laser absorption spectroscopy: A review. *Frontiers in Physics*, 10, 853966.
- LoRa Alliance. (2023). LoRaWAN L2 1.0.4 specification. LoRa Alliance.
- Mijling, B., Jiang, Q., de Jonge, D., & Bocconi, S. (2018). Field calibration of electrochemical NO₂ sensors in a citizen science context. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11, 1297–1312.
- National Institute of Standards and Technology. (2008). Guide for the use of the International System of Units (NIST Special Publication 811). NIST.
- National Research Council. (1998). The atmospheric sciences: Entering the twenty-first century. National Academies Press.
- Nowack, P., Konstantinovskiy, L., Gardiner, H., & Cant, J. (2021). Machine learning calibration of low-cost NO₂ and PM₁₀ sensors: Non-linear algorithms and their impact on site transferability. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14, 5637–5655.
- OGC. (2021). OGC SensorThings API Part 1: Sensing, Version 1.1 (OGC Document 18-088). Open Geospatial Consortium.
- Okorn, K., Collier-Oxandale, A., Hannigan, M., Whitehill, A., & Polidori, A. (2024). An overview of outdoor low-cost gas-phase air quality sensor networks. *Atmospheric Measurement Techniques*, 17, 6425–6457.
- Papaconstantinou, R., Demosthenous, M., Bezantakos, S., Costi, A., Stylianou, M., Christoforou, I. C., et al. (2023). Field evaluation of low-cost electrochemical air-quality gas sensors under highly variable environmental conditions. *Atmospheric Measurement Techniques*, 16, 3313–3332.
- Pickering, P., Tewari, S., & Twanow, C. (2018, April 10). *Metal oxide gas sensing material and MEMS process*. Fierce Sensors.
- Platt, U., & Stutz, J. (2008). Differential optical absorption spectroscopy: Principles and applications. Springer.
- Rai, A. C., Kumar, P., Pilla, F., Skouloudis, A. N., Di Sabatino, S., Ratti, C., Yasar, A., & Rickerby, D. (2017). End-user perspective of low-cost sensors for outdoor air pollution monitoring. *Science of the Total Environment*, 607–608, 691–705.
- Schmitz, S., Towers, S., Villena, G., Caseiro, A., Wegener, R., Klemp, D., Langer, I., & von Schneidmesser, E. (2021). An open-source methodology for the field calibration of small air quality sensor systems. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14, 7221–7241.
- Snyder, E. G., Watkins, T. H., Solomon, P. A., Thoma, E. D., Williams, R. W., Hagler, G. S. W., Shelow, D., Hindin, D. A., Kilaru, V. J., & Preuss, P. W. (2013). The changing paradigm of air pollution monitoring. *Environmental Science & Technology*, 47(20), 11369–11377.
- Spinelle, L., Gerboles, M., Villani, M. G., Aleixandre, M., & Bonavitacola, F. (2015). Field calibration of a cluster of low-cost available sensors for air-quality monitoring. Part A: Ozone and nitrogen dioxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 215, 249–257.
- Spinelle, L., Gerboles, M., Kok, G., Persijn, S., & Sauerwald, T. (2017). Review of portable and low-cost sensors for the ambient air monitoring of benzene and other volatile organic compounds. *Sensors*, 17(7), 1520.
- Thompson, M., Ellison, S. L. R., & Wood, R. (2002). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 835–855.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2017). Quality assurance handbook for air pollution measurement systems, Volume II: Ambient air quality monitoring program (EPA-454/B-17-001). U.S. EPA.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2019). Compendium Method TO-15A: Determination of volatile organic compounds in air collected in specially prepared canisters and analyzed by gas chromatography–mass spectrometry. U.S. EPA.

- U.S. Environmental Protection Agency. (2022). Enhanced air sensor guidebook (EPA/600/R-22/213). U.S. EPA.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2023). Transfer standards for calibration of air monitoring analyzers for ozone. U.S. EPA.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2024). Air sensor performance targets and testing protocols for non-regulatory supplemental and informational monitoring. U.S. EPA.
- Veefkind, J. P., Aben, I., McMullan, K., Förster, H., de Vries, J., Otter, G., Claas, J., Eskes, H. J., de Haan, J. F., Kleipool, Q., et al. (2012). TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, air quality and ozone layer applications. *Remote Sensing of Environment*, 120, 70–83.
- Weitkamp, C. (Ed.). (2005). *Lidar: Range-resolved optical remote sensing of the atmosphere*. Springer.
- Werle, P., Mücke, R., & Slemr, F. (1993). The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy. *Applied Physics B*, 57, 131–139.
- World Health Organization. (2021). WHO global air quality guidelines: Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. World Health Organization.
- Yatkin, S., Gerboles, M., Borowiak, A., & Signorini, M. (2022). Guidance on low-cost air quality sensor deployment for non-experts based on the AirSensEUR experience. Publications Office of the European Union.