

Versie 3	Werkinstructie	april 2007
MONITORING VAN KOOLMONOXIDE (CO) M.B.V. IR-GASFILTERCORRELATIE		

1 ONDERWERP

Het continue meten van koolmonoxide in buitenlucht met behulp van een Gas Filter Correlatie (GFC) spectroscopie meetmethode.

2 DOEL

Het doel van deze werkinstructie is het beschrijven van de methode voor het meten van koolstofmonoxide concentraties in de buitenlucht.

3 TOEPASSINGSGEBIED

De werkinstructie is geschikt voor het continue en automatisch meten van koolmonoxide in buitenlucht in het gebied van 0 tot 20 ppm (20 °C en 1013 hPa).

4 PRINCIPE VAN DE METHODE

De methode is conform ISO 4224:2000. Infrarood licht wordt door een gasfilter, dat voor een deel geconcentreerd CO en voor een ander deel N₂ bevat, geleid. Het gasfilter schakelt beurtelings tussen de twee gassen. Het CO-gas absorbeert de CO straling uit het infrarood spectrum en dient als referentiesignaal. Beide signalen passeren een nauwband filter, waardoor het IR-licht wordt gefilterd van golflengten van storende gassen, zoals waterdamp en CO₂. Het IR-licht wordt door een meetcel met aangezogen buitenlucht geleid, waardoor absorptie van het IR-licht door CO plaatsvindt. De doorgelaten IR-straling wordt door een IR-detector omgezet in een elektrisch signaal dat recht evenredig met de CO concentratie is. De CO-concentratie wordt berekend met behulp van een kalibratielijn.

5 APPARATUUR EN HULPMIDDELEN

5.1 Monsterneming

Het aanzuigcircuit van het analyseapparaat, die aan de monsterleiding is aangekoppeld, bestaat uit teflon leidingen van ¼ inch, voorzien van ¼ inch rvs-koppelingen en een teflon filter met een poriëngrootte van 0,2 µm. Het aanzuigcircuit dient zo kort mogelijk te zijn. De monitor zuigt lucht aan uit de monsterleiding met een debiet van 500 tot 1000 ml/min. Buiten is het uiteinde van de monsterleiding afgedekt met een glazen trechter tegen inregenen.

5.2 Analyseapparaat

Het analyse apparaat bestaat uit een koolmonoxide monitor van het fabrikaat Thermo Elektron, model 48 of 48C, werkend volgens het principe van IR-absorptie (gasfiltercorrelatie). Het apparaat bevat de volgende hoofdcomponenten:

- Optische cel
- Correlatiewiel en choppermoter
- IR-lichtbron
- Detector met voorversterker en biasregelaar
- Microcomputer
- Temperatuurregelaar
- Flowregeling ($\pm 1\%$)
- Flowmeting ($\pm 2\%$)
- Temperatuur- en drukopnemers ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ en $\pm 0,6 \text{ kPa}$)

Het apparaat is volgens specificaties verwaarloosbaar gevoelig voor storing van waterdamp, methaan en CO_2 .

5.3 Controle metingen

1^e-lijnscontrole

Voor het uitvoeren van de 1^e-lijnscontrole zijn de volgende voorzieningen per meetpunt nodig:

- Silicagelfilter in combinatie met een Hopkalit kolom voor het maken van nullucht ($< 0,09 \text{ ppm CO}$)
- aansluiting voor een drukcilinder (CO in N_2 , zie 6)
- een op de cylinderaansluiting gemonteerde rvs reduceerventiel met sonische uitstroomopening die zorgt voor een grotere flow dan de nominale flow van de monitor
- Environics 6100 verdunner; met de verdun unit wordt geconcentreerd referentiegas maximaal 100:1 maal verdund met nullucht

2^e-lijns controle

Voor apparatuur en hulpmiddelen voor de 2^e-lijns controle zie MMK-W-008.

5.4 Verwerking en data-opslag

Voor gegevensverwerking en data opslag van de meetwaarden en afgeleide gegevens is het apparaat aangesloten op een ARGOPOL SAM V3P. Elke 10 sec worden gegevens uitgelezen en opgeslagen. Indien er na een uur binnen dat uur meer dan 66% valide waarnemingen (storingsvrij) zijn geacquisiteerd wordt daarvan een uurwaarde bepaald. Deze uurwaarden worden 1x per dag automatisch uitgelezen en in de database gezet. De resultaten van de automatische dan wel handmatig aangestuurde kalibratie-check worden in de events-lijst gezet.

6 REAGENTIA

- Gasflessen van 10 liter. De gasflessen bevatten bij aankoop een gasmengsel met ongeveer 10 en 1600 ppm CO in stikstof bij een druk van 150 bar. De concentratie van het gasmengsel wordt door een NKO geaccrediteerd laboratorium nauwkeurig vastgesteld. Deze gasflessen worden gebruikt als referentiemengsel voor de dagelijkse 1^e-lijnscontrole en de 2^e-lijnscontrole. De afwijking in de gecertificeerde referentiegassen mag maximaal $\pm 2\%$ bedragen. Geconcentreerde gassen mogen maximaal 100:1 verdund worden.
- Filters teflon Acrodisc 0,2 μm
- Teflonleiding
- Silicagel (droogmiddel)
- Hopkalit (omzetten van CO naar CO₂)

7 WERKWIJZE

7.1 Algemeen

De werkzaamheden worden uitgevoerd op de meetlocaties Lab 007, 012, 014, 017, 018 (zie ook MMK-I-010 "Laboratoria en omgevingscondities").

7.2 Uitvoering meting

Uit de luchtstroom van de monsterleiding wordt door de monitor buitenlucht aangezogen met een snelheid van 500 tot 1000 ml/min. Deze luchtstroom wordt in de monitor door middel van een Infra-rood Gas Filter Correlatie methode omgezet in een analoog signaal van 0 – 10 V (model 48) dan wel 0-1 V (model 48C). Deze omzetting is lineair en continue. De omgevingsruimte waarin het apparaat zich bevindt moet een constante temperatuur hebben die maximaal $\pm 5^\circ\text{C}$ mag afwijken.

Het meetprogramma leest 1 keer per 10 sec het signaal in. De computer berekent met behulp van de kalibratiefactoren het meetsignaal om naar concentratie in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

De kalibratiefactoren zijn ingesteld bij het installeren van de monitor op de meetlocatie.

7.3 Uitvoering kalibratie

Controle lineariteit

De lineariteit wordt uitgevoerd door achtereenvolgens 0-2-4-6-10-16 ppm CO referentiegas te meten (zie formulier MMK-F-012).

1^e-lijns controle

Een nulpuntmeting wordt uitgevoerd door een driewegklep in de aanzuigleiding om te schakelen naar een silica Hopkalit kolom. De op deze wijze verkregen nullucht wordt gebruikt voor controle van het nulpunt. De spanmeting wordt uitgevoerd met een gecertificeerd referentiegasmengsel dat overeenkomt met 50% en 80% full scale. Het gas uit deze fles gaat via een sonische opening waar een hoeveelheid gas uitstroomt die groter is dan de nominale flow van de monitor naar een T-stuk waarvan één kant is aangesloten op de analyzer die aan monsterlucht ca. 500 – 1000 ml/min consumeert. De andere zijde van het T-stuk heeft een vrije uitstroom opening, zodat de analyzer een lichte overmaat aan CO-gas toegevoerd krijgt. Bij het gebruik van geconcentreerd referentiegas wordt het gas maximaal 100:1 met nullucht verdund. Het tijdspad van de 1^e-lijns controle is als volgt:

Voorspoelen zero	Bepalen zero	Voorspoelen span	Bepalen span	Naspoelen met buitenlucht
minimaal 5 min	3 min	minimaal 7 min	3 min	minimaal 3 min

2^e-lijns controle

Zie werkinstructies MMK-W-008.

8 GEGEVENSREGISTRATIE EN BEREKENING

8.1 Algemeen

De centrale server van het luchtmeetnet die opgesteld staat bij de GG&GD is gebaseerd op een client-server architectuur. Alle meetnet informatie en data worden opgeslagen in een Oracle database. De centrale server behandelt alle communicatie, data opslag, berekeningen en het alarm management.

8.2 Gegevensregistratie en mutatie meetgegevens

In de database worden alleen de uurwaarden opgeslagen en de voor het proces belangrijke afwijkingen (storingen van het meetinstrument). De mutaties worden op de printer, gekoppeld aan de server afgedrukt en in de database als een event opgeslagen. De events worden opgeslagen op de dag dat de validatie is uitgevoerd.

8.3 Berekeningen

Het meetsignaal in volts wordt met behulp van de kalibratie factoren softwarematig in het data-acquisitiesysteem omgerekend naar ppb CO.

9 KWALITEITSBORGING

9.1 Kalibratie en onderhoud

De monitor wordt jaarlijks uit bedrijf genomen voor algeheel onderhoud en kalibratie van flow, zero en span. Onderhoud en kalibratie wordt uitgevoerd conform "Onderhoudsprotocol CO-monitoren" MMK-O-004 of 005. De jaarlijkse lineariteitskalibratie wordt in eigen beheer uitgevoerd (zie ook MMK-P-005 "Apparatuurbeheer").

9.2 1^e-lijns controle

Elke 25 uur wordt een eerste lijns controle uitgevoerd met een referentiegasmengsel. Deze bestaat uit een nulpuntsmeting en een spanmeting (50% of 80% full scale). Er is sprake van onbeheerste kwaliteit in de volgende gevallen:

- overschrijding van de waarschuwingsgrens. Deze is vastgesteld op $\pm 5\%$
- overschrijding van de actiegrens. Deze is vastgesteld op $\pm 10\%$
- storing in de apparatuur waardoor onjuiste meetwaarden worden verkregen (dagelijks wordt een storingslijst gegenereerd).

De volgende acties dienen te volgen op gevallen van onbeheerste kwaliteit:

•

bij overschrijding van de waarschuwingsgrens

correctie van resultaten en herkalibratie

•

bij storing reparatie en herkalibratie

.

bij overschrijding van de actiegrens

afkeur van meetwaarden en herkalibratie

9.3 2^e-lijns controle

Elke 3 maanden wordt een tweede lijns controle uitgevoerd. De 2^e-lijnscontrole bestaat uit een spanmeting van buitenlucht en een spanmeting van buitenlucht met gedoseerd kalibratiegas. Er is sprake van onbeheerste kwaliteit als het gemiddelde resultaat van de 2^e-lijnscontrole meting meer dan 2s (van de 2^e lijnscontrole) afwijkt van de concentratie van de gedoseerde hoeveelheid gas.

De volgende actie dient te volgen op een situatie van onbeheerste kwaliteit:

- analyse oorzaak, service en herkalibratie

9.4 Controle van de lineariteit

Een lineariteitskalibratiecontrole wordt uitgevoerd als de zero en span drift buiten de specificaties vallen (zie 10) of indien de monitor een onderhoudsbeurt heeft gehad.

9.5 Overige controles

De volgende controles moeten worden uitgevoerd:

- Maandelijks de flow; als de afwijking van de initiële flow meer dan $\pm 20\%$ bedraagt, moeten filter, capillair en pomp worden gecontroleerd op correcte werking.
- Maandelijks de flowval over het filter; een flowmeting met en zonder filter wordt uitgevoerd. Het filter moet worden vervangen indien de flow meer dan $\pm 5\%$ afwijkt.
- Dagelijks de temperatuur van de omgevingsruimte; de temperatuur mag niet meer dan $\pm 5^\circ\text{C}$ van de initiële temperatuur afwijken.
- Maandelijks het droogmiddel; controleer aan de kleur van het silicagel of het middel nog voldoende droogcapaciteit heeft.

9.6 Validiteit van meetgegevens

De projectleider valideert drie-maandelijks de gegenereerde gegevens. Data die niet voldoen aan het jaargemiddelde plus drie maal de standaard deviatie van het voorafgaand jaar worden door hem be-

oordeeld op onbeheerste kwaliteit. Hij rapporteert de gevalideerde gegevens. *Negatieve uurgemiddelde CO waarden worden pas afgekeurd indien deze kleiner zijn dan $-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.*

10 PRESTATIEKENMERKEN

10.1 Algemeen

De prestatiekenmerken zijn bepaald en vastgelegd in MMK/LO 05-1109.

Kenmerk	Eigen bepaling	Eisen ISO 4224:2000
Range ¹⁾	0-20.000 ppb	0-100.000 ppb
Rise time 90% ²⁾	1,4 min	≤ 5 min
Fall time 90% ³⁾	2,1 min	≤ 5 min
Zero drift ³⁾	< 500 ppb/dag	± 1000 ppb/dag
Span drift ³⁾	< 500 ppb/dag	± 1000 ppb/dag
Precisie ⁴⁾	0,08%	$\pm 4\%$
Operation period	1 jaar(tussen groot onderhoud)	3 dagen minimaal
Noise level ⁵⁾	$\pm 0,3\%$ v/d volle schaal	$\pm 0,5\%$ v/d volle schaal
Temperatuur range	20 ± 4 °C	5 tot 40 °C
Temperatuur fluctuatie	± 4 °C	± 5 °C
Lineariteit	2% v/d volle schaal	2% v/d volle schaal
Aantoonbaarheidsgrens ($3 \cdot s_{\text{nul}}$)	0,8% v/d volle schaal	-
Juistheid ⁶⁾	-1,8%	-
Reproduceerbaarheid (95% BI)	0,08%	-

¹⁾ De range is op basis van de huidige stedelijke concentraties naar beneden bijgesteld zodanig dat alle piekwaarden nog wel binnen het meetbereik liggen

²⁾ Gemeten tijdens de tweedelijns controle op station Ring A10 zuid met een kalibratiegas van circa 12.000 ppb op 24 september 2004. De verblijftijd is berekend inclusief de verblijftijd in het monstersysteem

³⁾ Weergegeven zijn de aangenomen afkeurgrenzen die gehanteerd worden voor de dagelijkse zero

en spanchecks van de eerstelijns controle

⁴⁾ Als maat voor de precisie is het resultaat van de reproduceerbaarheidstest genomen

⁵⁾ Gelijkgesteld aan de standaarddeviatie op 0-signaal

⁶⁾ Als juistheid is de grootste afwijking gemeten tijdens de tweedelijns controle uitgevoerd op station Ring A10 zuid op 24/09/2004 opgegeven

10.2 Berekening meetonzekerheid

Gebaseerd op een gevoeligheidsanalyse van alle mogelijke foutenbronnen is de berekende meetonzekerheid (95%BI) weergegeven in document 04-1122 d.d. 06-10-2004 te vinden in de map "validaties".

Instrument	Meetonzekerheid CO	Met verdunning 1:100 (niveau 5,2 ppm)	Zonder verdunning (niveau 5,2 ppm)
Thermo 48/48C	Totaal	0,65 ppm	0,62 ppm
	Relatief	12,5 %	12,0 %

11 VEILIGHEID

De algemene veiligheidsaspecten staan beschreven in informatieblad MMK-I-012 "Overzicht veiligheidsvoorzieningen". Voor beschrijving van specifieke gevaren en veiligheidsmaatregelen voor CO – gas zie Chemiekaartenboek 1980 blz. 619.

De apparatuur moet explosie beveiligd zijn.

Stel drukcilinders niet bloot aan direct zonlicht of grote hitte.

12 AFWIJKINGEN VAN DE NORM

- Een monsterleiding met een lengte van minimaal 1 meter vanaf het meetstation, zoals de norm voorschrijft heeft praktische bezwaren. De lengte van de monsterleiding is minimaal 0,3 meter.
- Het is praktisch onmogelijk de flow dagelijks te controleren. Uit onderzoek is vastgesteld dat de flow minimaal een maand voldoet aan de eis van annex C4 van de norm. Derhalve wordt de flow maandelijks gecontroleerd.

13 LITERATUUR

Instructieboek Model 48/48C GFC ambient CO analyzer, Thermo Elektron Instruments

ISO 4224:2000 Ambient air – Determination of carbonmonoxide – Non-dispersive infrared spectrometry method

Versiebeheer

Opgesteld door:	J.L.J. Vissers	paraaf:	d.d.:
Beoordeeld door:	H. Helmink	paraaf:	d.d.:
Goedgekeurd door:	J.H. Visser	paraaf:	d.d.:

[Februari 2011](#)>[MMK-W-werkinstructies](#)>[MMK-W-006 CO](#)