

Versie 5	Werkinstructie	Januari 2010
MONITORING VAN STIKSTOFOXIDEN (NO/NO₂) M.B.V. CHEMILUMINESCENTIE		

1 ONDERWERP

Het continue meten van stikstofmonoxide (NO) en stikstofdioxide (NO₂) in buitenlucht met behulp van chemiluminescentie conform de EU referentiemethode volgens NEN EN 14211 en ISO 7996.

2 DOEL

Het doel is alle essentiële elementen uit het normvoorschrift NEN EN 14211 en ISO 7996 te verwerken tot een praktische werkinstructie voor de dagelijkse praktijk.

3 TOEPASSINGSGEBIED

De werkinstructie is geschikt voor het continue en automatisch meten van stikstofoxiden in buitenlucht in het gebied van 0 tot 500 µg/m³ NO₂ en 0 tot 1200 µg/m³ NO (20 °C en 1013 hPa).

4 PRINCIPE VAN DE METHODE

4.1 Meetprincipe

De methode is conform EN 14211 en ISO 7996. Buitenlucht wordt met een constante gasflow over een filter geleid (om vervuiling van de chemiluminescentie analyzer te voorkomen) en wordt verder geconditioneerd door een droger. Hierna komt het monster lucht in de reactiekamer waar het wordt gemengd met een overmaat ozon. Met de ozon reageert NO naar NO₂. Een deel van deze pas gevormde NO₂ moleculen bevindt zich in aangeslagen toestand, bij het terugvallen naar de stabiele toestand wordt een foton uitgezonden. De fotonen worden omgezet in een elektrisch signaal dat wordt versterkt met behulp van een fotomultiplier. Dit elektrisch signaal is proportioneel met de hoeveelheid NO in de buitenlucht.

Stikstofdioxide in buitenlucht wordt gemeten door eerst met behulp van een converter stikstofdioxide om te zetten naar stikstofmonoxide; de som van reeds aanwezig NO en door omzetting van NO₂ gevormd NO wordt op dezelfde manier gemeten en aangeduid als NO_x. In de reactiekamer wordt beur-

telings buitenlucht gebracht die wel en niet over de converter is geleid, zo wordt kort na elkaar de hoeveelheid NO en NO_x bepaald. Het verschil tussen NO en NO_x is gelijk aan de hoeveelheid NO₂

4.2 Typekeur

De gebruikte analyzers moeten voorzien zijn van een typekeur test. Deze test wordt uitgevoerd door een onafhankelijke instelling volgens hoofdstuk 8 van de EN 14211.

4.3 Veld operatie en kwaliteitscontrole

Met de gegevens uit de typekeur wordt voor de specifieke omstandigheden waaronder de analyser gaat functioneren een uitgebreide foutenbeschouwing opgesteld. Op basis hiervan wordt getoetst of de analyser onder de specifieke omstandigheden in het meetnet prestaties levert die voldoen aan de EU nauwkeurigheidseisen.

5 APPARATUUR EN HULPMIDDELEN

5.1 Monsterneming

Het buitenluchtmonster wordt via teflon leiding van ¼ inch en een teflon filter met een poriëngrootte van 0,2 µm in de monitor gebracht. Het aanzuigcircuit dient zo kort mogelijk te zijn, de maximale verblijftijd mag niet meer dan 3 seconden bedragen.

De monsterleiding wordt in een enkel geval licht verwarmd. De monitor zuigt lucht aan uit de monsterleiding met een debiet van 650 tot 700 ml/min. Het uiteinde van de monsterleiding is mond uit in een omgekeerde glazen trechter tegen inregelen.

5.2 Converter

De converter bestaat uit een verwarmde oven waarin zich een katalysator bevindt die op een constante temperatuur wordt gehouden. De converter zet stikstofdioxide in het monstergas om in stikstofmonoxide. De converter moet in staat zijn om minimaal 95% stikstofdioxide om te zetten naar stikstofmonoxide. De conversie efficiëntie(CE) wordt jaarlijks bepaald volgens MMK-F-036. Bij een CE van <98% vindt correctie plaats van de NO₂ concentratie.

5.3 Ozongenerator

Ozon wordt gegenereerd door lucht te drogen en te filteren waarna met behulp van een hoogspanningsontladingsbron een deel van de luchtzuurstof wordt omgezet naar ozon. De concentratie ozon

moet hoger zijn dan de maximum te meten concentratie aan stikstofoxiden. Bij een tekort aan ozon zal de monitor een niet lineair bereik hebben. De luchtflow naar de ozongenerator moet constant gehouden worden.

5.4 Ozonfilter

Ozon wordt verwijderd uit de buitenlucht bij het verlaten van de reactiekamer door middel van een actief koolfilter of thermische ozon destructie.

5.5 Analyzer

Er wordt gebruik gemaakt van een NO/NO₂ monitor van het fabrikaat Thermo Electron, model 42 of een monitor van het fabrikaat API 200E, beide werken volgens het principe van chemiluminescentie. Beide monitoren beschikken over een "type approval" zoals is vereist volgens de EN 14211.

5.6 Controle metingen

1^e-lijnscontrole

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

- Silicagel, Purafil, actief koolfilter, Stoffilter
- aansluiting voor een drukcilinder (NO in stikstof, zie 6)
- een op de cilindraansluiting gemonteerde rvs reduceerventiel
- verdunningsunit

2^e-lijns controle

Voor apparatuur en hulpmiddelen voor het uitvoeren van de tweedelijns controle zie MMK-W-008.

5.7 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. Zodra binnen een uur meer dan 75% valide waarnemingen (storingsvrij) zijn verzameld, wordt daaruit een uurwaarde bepaald. Deze uurwaarden worden automatisch uitgelezen en in de database gezet. De resultaten van de automatische dan wel handmatig aangestuurde kalibratie-check worden in de events-lijst gezet.

- Gasflessen van 5 of 10 liter. De gasflessen bevatten bij aankoop een gasmengsel met ongeveer 40 ppm NO in synthetische lucht bij een druk van circa 150 bar. De concentratie van het gasmengsel wordt door een RvA geaccrediteerd laboratorium nauwkeurig vastgesteld. Deze gasflessen worden gebruikt als referentiemengsel voor de 1^e-lijnscontrole, voor de 2^e-lijnscontrole wordt een onafhankelijke cilinder van gelijke kwaliteit toegepast.
- Filters teflon Acrodisc 0,2µm
- Teflonleiding ¼"
- Silicagel, Purafil, actief koolfilter, Stoffilter

7 WERKWIJZE

7.1 Algemeen

De werkzaamheden worden uitgevoerd op de meetlocaties volgens MMK-I-010 "Laboratoria en omgevingscondities".

7.2 Uitvoering meting

Uit de luchtstroom van de monsterleiding wordt door de monitor buitenlucht aangezogen met een debiet van circa 650 ml/min. In de monitor vindt de chemiluminescentie reactie plaats, de vrijgekomen fotonen worden gedetecteerd en in een elektronisch signaal (concentratie NO/NO_x) omgezet. Dit signaal wordt direct digitaal overgebracht in het data-acquisitiesysteem. Het meetprogramma leest 1 keer per 10 sec het signaal in. In het data- acquisitiesysteem vindt omrekening plaats naar een concentratie in µg/m³.

7.3 Uitvoering kalibratie

Controle van de converter efficiëntie(CE)

De CE wordt bij de ingangscontrole van een nieuwe monitor op het laboratorium bepaald. Vervolgens wordt bij iedere jaarlijkse controle de CE opnieuw vastgesteld. De CE wordt bepaald met behulp van Gas Fase Titratie(GPT), NO omzetting naar NO₂ met ozon. Deze test wordt uitgevoerd op twee concentraties van ongeveer 50% en 95% van de maximale NO₂ concentratie. De CE wordt bepaald volgens MMK-F-036 CE.

Regel de analyzer op 800 ppb NO in. Zet met met behulp van een UV-lamp 130 ppb en 250 ppb NO om in NO₂.

In fase 1 wordt NO gemeten en totaal NO_x. In fase 2 wordt na behandeling van UV-licht NO omgezet naar NO₂. De efficiëntie wordt berekend volgens:

$$E_c(\%) = \left(1 - \frac{NO_x(1) - NO_x(2)}{NO(1) - NO(2)}\right) \times 100$$

Indien een CE wordt vastgesteld tussen 100 en 98%, dan vindt geen correctie plaats van het aandeel stikstofdioxide. Als de CE tussen 95 en 98% ligt dan wordt in de data-acquisitiesysteem de gemeten concentratie NO₂ gecorrigeerd. Indien de CE <95% dan wordt de convertor vervangen door een nieuwe en wordt bovenstaande proef herhaald. De vastgestelde CE wordt met bovenstaande criteria ingegeven als een van de correctiefactoren in het data-systeem. De CE die iedere tweede dag wordt gemeten tijdens de eerstelijnscontrole, is alleen informatief. Met deze waarde wordt derhalve niet gerekend. Zakt de CE bij drie achtereenvolgende eerstelijnscontroles echter onder de 96% dan wordt de monitor vervangen, en vindt controle van de CE op het laboratorium plaats.

Controle lineariteit

Bij de ingangscontrole wordt een lineariteitstest uitgevoerd. De volgorde van testconcentraties is achtereenvolgens: 80%, 40%, 0%, 60%, 20% en 95% van de ingestelde range. Berekening van de regressielijn en grootste residu dient plaats te vinden conform annex B uit de norm EN 14211.

De lineariteit dient jaarlijks te worden gecontroleerd op 0%, 20%, 60% en 95% van de NO range. Het actie criterium ligt op >4% van de gemeten waarde.

1^e-lijns controle

Een nulpuntmeting wordt uitgevoerd door buitenlucht te leiden over een silica/purafil/actief koolfilter en vervolgens via een verdunner aan te bieden aan de monitor. De spanmeting wordt uitgevoerd met een referentiegasmengsel dat met dezelfde verdunner circa 100x wordt verdund. Als laatste wordt een gasfase titratie (GFT) uitgevoerd aan de hand waarvan de converter-efficiëntie wordt bepaald, waarbij met behulp van de interne ozongenerator van de verdunner een deel van de NO wordt omgezet in NO₂. Het tijdspad van de 1^e-lijns controle is als volgt:

Voorspoelen zero	Bepalen zero	Voorspoelen span	Bepalen span	Voorspoelen GFT	Bepalen NO/NO _x tbv E _c	Naspoelen met buitenlucht
minimaal 5 min	3 min	minimaal 7 min	3 min	minimaal 7 min	3 min	minimaal 3 min

In het door de GGD beheerde netwerk valt de (eerstelijns) spancheck's en zerocheck's samen met de daadwerkelijke calibratie. In de opzet van de voorgeschreven QA/QC procedures zoals beschreven in de EN 14211 wordt rekening gehouden met zeer grote netwerken met een grote geografische uitgestrektheid. Hier mag de spancheck worden gedaan zonder gebruik van een gecertificeerd calibratiegas. Alleen de relatieve waarde (5% van de initiële waarde) is een indicator op de goede

werking van de monitor. Calibraties vinden DAN plaats na interventie of iedere 3 maanden. In het GGD netwerk worden voor de eerste lijnscontrole gecertificeerde calibratiegassen toegepast waarmee iedere 49 uur wordt gecontroleerd en gecalibreerd. De kwaliteit van het gas inclusief de (herleidbaar gecalibreerde verdunner) voldoet ruimschoots aan de eis van 5% (als 95%BI) van de norm. Tevens wordt het voorgeschreven actiecriterium van maximaal 5% afwijking van de initiële span en zero check conform de norm gehanteerd. Binnen die maximale afwijking van 5% van de initiële span en zeroscheck, wordt na iedere eerstelijnscontrole de "calibratielijn" voor zowel NO als voor NO₂ in het data-acquisitiesysteem iets aangepast, er vindt dus *softwarematig* justering plaats. Het actiecriterium op de zerocheck is in overeenstemming met de en14211 aangescherpt tot 4 nmol/mol. Indien een van de grenswaarden wordt overschreden vindt controle van het meetsysteem (monitor en verdunner) plaats.

2^e-lijns controle

Zie werkinstructie MMK-W-008.

8 GEGEVENSREGISTRATIE EN BEREKENING

8.1 Algemeen

De centrale server van het luchtmeetnet die opgesteld staat bij de GGD 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 in de database als een event opgeslagen. De events worden opgeslagen op de dag dat de validatie is uitgevoerd.

8.3 Berekeningen

Het meetsignaal wordt middels een digitale koppeling verbonden met de ARGOPOL SAM V3P en in het datasysteem overgebracht. Met behulp van de kalibratie factoren vindt softwarematig correctie plaats in het data-acquisitie systeem, tevens worden concentraties omgerekend naar µg/m³ NO en NO_x. De concentratie NO₂ (in ppb) wordt door het data aquisitiesysteem berekend uit de concentratie NO en de concentratie NO_x (NO + NO₂).

9 EERSTE INSTALLATIE

9.1 Verblijftijd in de monsterleidingen

De verblijftijd in de monsterslangen mag niet meer dan 3s bedragen. Mogelijk kunnen de meetstations Einsteinweg en Haarlemmerweg worden voorzien van een booster pomp. In het kader van onze wens conform aan deze norm te meten zal controle hiervan plaatsvinden op alle stations.

9.2 Lineairiteitstest

Bij de ingangscontrole wordt een lineariteitstest uitgevoerd. De volgorde van testconcentraties moet worden aangepast: 80%, 40%, 0%, 60%, 20% en 95% van de ingestelde range. Berekening van de regressielijn en grootste residu dient plaats te vinden conform annex B uit de norm.

9.3 CE

Bij de ingangscontrole wordt een converter efficiency test voorgeschreven (hs 8.4.14).

9.4 Stoffilter

Het stoffilter mag niet meer dan 3% NO₂ wegnemen gedurende de standtijd. Op verschillende verkeersbelaste stations zal worden nagekeken in hoeveel de eerste calibratie na een filterwissel afwijkt van de laatste voor de filterwissel. De filterwisselingen vinden 3 maandelijks plaats.

10 KWALITEITSBORGING

10.1 Kalibratie en onderhoud

De monitor wordt jaarlijks uit bedrijf genomen voor algeheel onderhoud en kalibratie van flow, zero, span, converter efficiëntie en lineariteit. Onderhoud en kalibratie wordt uitgevoerd conform "Onderhoudsprotocol NO_x-monitoren" MMK-O-001/MMK-O-010. De jaarlijkse lineariteitskalibratie wordt in eigen beheer uitgevoerd (zie ook MMK-P-005 "Apparatuurbeheer")

10.2 Stabiliteit van de flow

Elke 3 maanden wordt de monstergasflow gemeten om de stabiliteit daarvan te controleren. De monstergasflow mag niet meer dan $\pm 2\%$ afwijken van de initiële bij installatie vastgestelde waarde. Indien de flow buiten de specificatie valt wordt de monitor uit bedrijf genomen en worden de orifices gereinigd.

10.3 Converter efficiëntcy

Elke 49 uur wordt de converter efficiëntcy E_c gecontroleerd. Indien $E_c < 96\%$ wordt de converter vervangen.

10.4 1^e-lijns controle

Elke 49 uur wordt een eerste lijns controle uitgevoerd met een referentiegasmengsel. Deze bestaat uit een nulpuntsmeting en een spanmeting. De gemeten gemiddelde waarden voor het nulpunt en de span worden vergeleken met de kalibratiefactoren. Er is sprake van onbeheerste kwaliteit in de volgende gevallen:

- overschrijding van de actiegrens. Deze is vastgesteld op $\pm 5\%$ van de initiële waarde of 4 nmol/mol afwijking bij de zerocheck.
- storing in de apparatuur waardoor onjuiste meetwaarden worden verkregen (dagelijks wordt een storingslijst gegenereerd).
- De herhaalbaarheid van de zero en spanchecks wordt bijgehouden en bedraagt maximaal 1,5 nmol/mol bij zerogas en maximaal 0,75% bij de spanconcentratie.

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

- geen overschrijding van de actiegrens; softwarematige correctie van resultaten,
- bij storing: reparatie en hercalibratie
- bij overschrijding van een van de actiegrenzen: afkeur van resultaten indien de afwijking anders dan door de verdunner werd veroorzaakt, na correctie volgt hercalibratie en afkeur van verleden data.

10.5 2^e-lijns controle

Jaarlijks wordt een programma vastgesteld voor de uitvoering van de tweedelijnscontrole. 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 van de oorzaak, service en hercalibratie

10.6 Controle van de lineariteit

Eenmaal per jaar wordt de lineariteit gecontroleerd (zie MMK-F-036). Indien de gemeten waarden meer dan 4% afwijken van de werkelijke waarden dan wordt de monitor afgekeurd en ter reparatie aan de leverancier aangeboden. De lineariteit dient jaarlijks te worden gecontroleerd op 0%, 20%, 60% en 95% van de NO range.

10.7 Monsterleiding/manifold

Op basis van de gevoeligheid van de monitor op de (absolute) monstergasdruk dient te worden vastgesteld hoe groot de drukval is over het monstercircuit. Deze invloed mag uiteindelijk niet resulteren in afwijkingen groter of gelijk aan 1% van de gemeten concentratie. Deze proefneming moet worden toegevoegd aan het onderhoudsprotocol.

Omdat calibraties plaatsvinden over het in line filter dient deze tijdens de proefneming buiten beschouwing te blijven, met andere woorden: het t-stuk dient nog voor (stroomopwaards van) het in-line filter te worden geplaatst.

10.8 Verlies van NO₂ in de monsterleiding

Conform de EN14211 moet iedere drie jaar dient door middel van een testgas *stikstofdioxide* te worden vastgesteld hoeveel verlies optreedt in de monsterleiding, dit mag niet meer zijn dan 2%.

10.9 Filterwisseling

Na iedere filterwisseling in het monstercircuit moet 30 minuten data worden verworpen, dit dataverlies hoeft niet te worden meegeteld in de data-capture eis zoals opgelegd in de EU richtlijn.

10.10 Validiteit van meetgegevens

De projectleider valideert drie-maandelijks de gegenereerde gegevens. Hij rapporteert de gevalideerde gegevens. *Negatieve uurgemiddelde NO/NO₂-waarden worden in overeenstemming met de RIVM procedures pas afgekeurd indien deze kleiner zijn dan -5 µg/m³.*

11 PRESTATIEKENMERKEN

11.1 Algemeen

De prestatiekenmerken zijn bepaald en vastgelegd in MMK/LO 09-1129 en 09-1134.

Kenmerk	Eigen bepaling API	Eigen bepaling TE 42i
Range ¹⁾	0-1000 ppb (als NO)	0-1000 ppb (als NO)
Aantoonbaarheidsgrens (3.s _{ng})	1,7 ppb	1,7 ppb
Juistheid ²⁾	8% van jaarlimiet	9.8% van jaarlimiet
Reproduceerbaarheid	0,18%	0,61%

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⁾ Als juistheid is het 95% BI opgegeven aan de jaarlimietwaarde volgens de foutenbeschouwingen doc 09-1129 en doc 09-1134. Beide systemen voldoen daarmee aan de nauwkeurigheidseisen van de EU alsmede aan de eisen gesteld in de EN14211.

De reproduceerbaarheid opgegeven als percentage van de meetwaarden is gebaseerd op een tweetal parallelle meetsessies die voor beide type monitoren is uitgevoerd.

11.2 Berekening meetonzekerheid

Gebaseerd op een gevoeligheidsanalyse van alle mogelijke foutenbronnen is de meetonzekerheid berekend. Zie hiervoor document 09-1129 en 09-1134 te vinden in de map validaties.

Instrument	Meetonzekerheid NO ₂	Uurlimiet (niveau 104 ppb)	Jaarlimiet (niveau 21 ppb)
Thermo 42i	Totaal	7,2 ppb	2,0 ppb
	Relatief	6,9 %	9,6 %
API Teledyne 200E	Totaal	7,3 ppb	1,7 ppb
	Relatief	7,0 %	8,0 %

12 VEILIGHEID

De algemene veiligheidsaspecten staan beschreven in informatieblad MMK-I-012 "Overzicht veiligheidsvoorzieningen". Voor beschrijving van specifieke gevaren en veiligheidsmaatregelen voor NO/NO₂ – gas zie Chemiekaartenboek 1980 blz. 855.

13 AFWIJKINGEN VAN DE NORM

Geen.

14 LITERATUUR

Instructieboek Model 42I chemiluminescentie NO-NO₂-NO_x Analyzer, Thermo Electron.

Instructieboek Teledyne API 200E.

Instructieboek Environics calibrator model 6100 of 101

EN 14211:2009; Ambient air Quality – Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence 2009-02-25.

NEN-ISO 7996:2001 (en); Buitenlucht – Bepaling van de massaconcentratie van stikstofoxide – chemiluminescentie methode.

Versiebeheer

Opgesteld door:	J. van der Laan	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-004 NOx](#)