

Versie 5	Werkinstructie	jan 2010
MONITORING VAN OZON (O₃) M.B.V. UV-ABSORPTIE		

1 ONDERWERP

Het continue meten van ozon in buitenlucht met behulp van een ultraviolet absorptie meetmethode.

2 DOEL

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

3 TOEPASSINGSGEBIED

De werkinstructie is geschikt voor het continue en automatisch meten van ozon in buitenlucht in het gebied van 1 ppb tot 500 ppb (25 °C en 1013 hPa).

4 PRINCIPE VAN DE METHODE

De methode is conform ISO 13964. Door een absorptiecel wordt buitenlucht geleid. Door deze cel wordt monochromatisch UV-licht gestuurd met een golflengte van 253,7 nm. Ozon deeltjes absorberen het gefilterde UV-licht. Als referentiemeting wordt uit de buitenlucht ozon omgezet naar O₂. Het verschil tussen beide metingen is een maat voor de ozonconcentratie. Door de detector (fotodiode) wordt de straling omgezet in een elektrisch signaal. Het elektrische signaal is recht evenredig met de ozon concentratie. De methode is niet gevoelig voor normaal in buitenlucht voorkomende luchtverontreinigende gassen indien de concentratie lager is 0,2 mg/m³. (zie ook annex A en B van de norm)

5 APPARATUUR EN HULPMIDDELEN

5.1 Monsterneming

Het aanzuigcircuit van het analyseapparaat, dat aan de monsterleiding is aangekoppeld, bestaat uit

teflon leidingen van ¼ inch uitwendig, voorzien van ¼ inch rvs-koppelingen en een teflon filter met een poriëngrootte van 0,2 µm. De monsterleiding dient zo kort mogelijk te zijn, zodat de verblijftijd van de buitenlucht in de leiding maximaal 5 sec bedraagt. De monitor zuigt lucht aan uit de monsterleiding met een snelheid van 2000 ml/min. Het uiteinde van de centrale monsterleiding bevindt zich op een hoogte van *circa* 0,3 meter boven de meetlocatie en is vervaardigd van teflon afgedekt met een glazen trechter tegen inregenen.

5.2 Analyseapparaat

Het analyse apparaat bestaat uit een ozon monitor van het fabrikaat Thermo Elektron, model 49. Het apparaat bevat de volgende hoofdcomponenten:

- een ultraviolet Hg-lamp (253,7nm)
- een UV-detector (> 99,5% opbrengst; zie manual blz 1-18)
- een ozonconverter
- een interne ozon bron
- twee capillairen
- een temperatuuropnemer ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$)
- een drukopnemer ($\pm 0,2 \text{ kPa}$)
- pomp

De invloed van NO op de meting van O₃ mag niet te groot zijn. In de norm (Annex B) wordt een correctiemethode gegeven voor de reactie van NO_x met O₃ in de monsterleiding. Omdat, door het hoge monsterdebiet, de verblijftijd in het samplesysteem (en in de monitor) zeer kort is (< 1 sec) wordt hiervoor niet gecorrigeerd.

5.3 Controle metingen

Lineariteitscontrole

Thermo O₃ calibrator model 49PS

1^e-lijnscontrole

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

- een silicagel filter/ purafil filter / actief koolfilter voor nullucht
- interne ozonbron

2^e-lijns controle

Voor apparatuur en hulpmiddelen zie werkinstructie MMK-W-008.

5.4 Verwerking en data-opslag

Voor gegevensverwerking en data opslag van de meetwaarden en afgeleide gegevens is het appa-

raat aangesloten op een ARGOPOL SAM V3P. Elke 10 sec worden gegevens uitgelezen en opgeslagen. Indien er na een uur binnen dat uur meer dan 75% valide waarnemingen (storingsvrij) zijn geacquisiteerd wordt daarvan 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.

6 REAGENTIA

- Filters 47 mm, 0,2 µm (PTFE); na wisseling van een filter moet de flow eerst 15 minuten stabiliseren
- Teflon monsterleiding (maximale verblijftijd in monsterleiding is 5 sec)
- Silicagel / purafil / actief kool

7 WERKWIJZE

7.1 Algemeen

De werkzaamheden worden uitgevoerd op de meetlocaties Lab 002, 003, 007, 012, 014, 015, 016, 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 2000 ml/min. Deze luchtstroom wordt in de monitor door middel van een ultraviolet absorptiemethode omgezet in een analoog signaal van 0-1 V *of in elektronisch signaal(concentratie)*. Deze omzetting is lineair en continue.

Het meetprogramma leest 1 keer per 10 sec het signaal in. De computer berekent met behulp van de kalibratiefactoren het meetsignaal om naar µg/m³.

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

7.3 Uitvoering kalibratie

Controle lineariteit

De lineariteitscontrole wordt eenmaal per jaar uitgevoerd door achtereenvolgens 0-100-200-400 ppb O₃ referentiegas te meten aangemaakt met behulp van de Thermo 49(i)PS gascalibrator RvA-kalibratie gecertificeerd (zie formulier MMK-F-012).

1^e-lijns controle

Een nulpuntmeting wordt uitgevoerd door buitenlucht uit de aanzuigleiding over een sili-

cagel/purafil/actief koolfilter te leiden. De op deze wijze verkregen nullucht wordt gebruikt voor controle van het nulpunt. De spanmeting wordt uitgevoerd met een interne ozon bron, die 100 en 400 ppb O₃ genereert. Het gas gaat via een sonische opening waar meer dan 2000 ml/min uitstroomt naar een T-stuk waarvan één kant is aangesloten op de analyzer die aan monsterlucht ca. 2000 ml/min consumeert. De andere zijde van het T-stuk heeft een vrije uitstroom opening, zodat de analyzer een lichte overmaat aan O₃-gas toegevoerd krijgt.

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

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&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

Monitoren met een output signaal van 4 – 20 mA 0 - 1V of 0 - 10V.

Omzetting naar een voltsignaal m.b.v. een weerstand van 250 Ohm

$$U = I * R \rightarrow \text{Meetbereikmin} = 0,04 * 250 = 1 \text{ Volt}; \text{Meetbereikmax} = 0,20 * 250 = 5 \text{ Volt}$$

Het meetsignaal in volts wordt met behulp van de kalibratie factoren softwarematig in het data-acquisitie systeem omgerekend naar ppb O₃.

NB: Analyzers die beschikken over een digitale uitgang worden direct, zonder tussenkomst van de analoge uitgang, verbonden met de ARGOPOL SAM V3P, waarna met behulp van de kalibratiefactoren de concentraties worden berekend.

9 KWALITEITSBORGING

9.1 Kalibratie en onderhoud

De monitor wordt jaarlijks uit bedrijf genomen voor algeheel onderhoud en kalibratie van flow, zero, span, frequentie/noise. Onderhoud en kalibratie wordt uitgevoerd conform “Onderhoudsprotocol O₃-monitoren” MMK-O-002/009/015. De jaarlijkse lineariteitskalibratie wordt in eigen beheer uitgevoerd met behulp van een NKO gecertificeerde Thermo 49(i)PS O₃ generator (zie ook MMK-P-005 “Apparatuurbeheer”). Het 0,2 µm filter dient elke twee weken vervangen te worden.

9.2 1^e-lijns controle

Elke 49 uur wordt een eerste lijns controle uitgevoerd met een interne ozon bron. Deze controle bestaat uit een nulpuntsmeting en twee 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 waarschuwingsgrens. Deze is vastgesteld op ±5%
- overschrijding van de actiegrens. Deze is vastgesteld op ±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 waarschuwingsgrens: correctie van resultaten, herkalibratie

.

bij storing: reparatie en herkalibratie

.

bij overschrijding van de actiegrens: afkeur van resultaten en herkalibratie

9.3 2^e-lijns controle

Jaarlijks wordt een programma vastgesteld voor de uitvoering van de tweedelijnscontrole. 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:

- reparatie c.q. vervanging van de monitor analyse van de oorzaak, service en herkalibratie

9.4 Validiteit van meetgegevens

De senior 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 beoordeeld op onbeheerste kwaliteit. Hij rapporteert de gevalideerde gegevens.

Voor de Amsterdamse meetpunten vindt correctie plaats op negatieve uurgemiddelde ozon waarden. Deze worden pas afgekeurd indien deze kleiner zijn dan $-5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

De meetstations van de provincie Noord-Holland met negatieve uurwaarden worden opgehoogd met de laagste negatieve uurwaarde. Aanpassing alleen tussen de periode van twee 1^e lijns controles.

10 PRESTATIEKENMERKEN

10.1 Algemeen

De prestatiekenmerken zijn bepaald en vastgelegd in MMK/LO 05-1114.

Kenmerk	Eigen bepaling	ISO 13964:
Range	0-500 ppb	0-2 mg/m ³
Aantoonbaarheidsgrens (3.s _{nul})	0,96 ppb	-
Juistheid ¹⁾	-6,6% v/d meetwaarde	-
Reproduceerbaarheid (95% BI)	0,2% volle schaal	-

1) Omdat voor ozon de tweedelijns controle nog in ontwikkeling is, wordt de juistheid van de ozonmeting gebaseerd op de jaarlijkse controle van de monitor waarvan een vergelijking met een onaf-

hankelijk gekalibreerde ozonbron deel uitmaakt. Monitor MMK 705 is op 25 juni 2004 gecontroleerd met behulp van de referentiebron MMK700. Met een (full scale) instelling van 500 ppb werd bij de controle bij binnenkomst van de monitor MMK705 op beide kanalen 10 maal de concentratie, die door de MMK700 werd gegenereerd, gemeten. De grootste gemiddelde afwijking werd vastgesteld op kanaal B en bedroeg $497,1 - 500 = -2,9$ ppb. Volgens kalibratiecertificaat KEMA/KPS 04-223 is de werkelijke ozonconcentratie bij deze instelling 532 ppb. De totale afwijking ten opzichte van het herleidbare RvA certificaat van de MMK705 kanaal B bedraagt dan $497,1 - 532 = -34,9$ ppb. De juistheid van het meetresultaat ten opzichte van de gecertificeerde ozongenerator wordt derhalve vastgesteld op $-34,9/532 = -0,066$ of te wel $-6,6\%$ van de meetwaarde

10.2 Berekening meetonzekerheid

Gebaseerd op een gevoeligheidsanalyse van alle mogelijke foutenbronnen is de berekende meetonzekerheid (95% BI) weergegeven in document 04-1124 d.d. 14-01-2005 te vinden in de map "validaties".

Instrument	Meetonzekerheid	Niveau 120 ppb
Thermo 49 en 49C	Totaal	13,8 ppb
	Relatief	27,5 %

11 VEILIGHEID

De algemene veiligheidsaspecten staan beschreven in informatieblad MMK-I-012 "Overzicht veiligheidsvoorzieningen". Voor beschrijving van specifieke gevaren en veiligheidsmaatregelen voor O₃ – gas zie Chemiekaartenboek 1980 blz. 797.

12 AFWIJKINGEN VAN DE NORM

Geen.

13 LITERATUUR

Instructieboek Model 49/49PS UV-Photometric Ambient O₃ Analyzer/Calibrator, Thermo Elektron Instruments

ISO 13964; Air quality – Determination of ozone in ambient air – Ultraviolet photometric method;
1998-08-01

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-005 O3](#)