



Energy research Centre of the Netherlands

ECN-E--08-081

December 2008

Optische monitor voor het meten van koolstof in de atmosfeer

Statusrapportage

E.P. Weijers, R.P. Otjes, H.M. ten Brink

G.J. de Groot, M.J. Blom, G.P.A. Kos

P.A.C, Jongejan, T.T. Lub

Optische monitor voor het meten van
koolstof in de atmosfeer
Statusrapportage

E.P. Weijers
R.P. Otjes
H.M. ten Brink
G.J. de Groot
M.J. Blom
G.P.A. Kos
P.A.C, Jongejan
T.T. Lub

ECN-E--08-081

Verantwoording

Dit rapport kwam tot stand in het kader van het 'Milieuonderzoek VROM financiering' met als projectnummers 7.0179 (2008), 7.0159 (2007) en 7.0142 (2006).

Abstract

This report describes the technical specifics of the ECN monitor 'Marga-C'. The monitor measures Black Carbon (soot) in air which is held responsible for adverse health effects. The scientific motivation for its development is given. This is followed by a description of the various technical systems including sampling and optical properties. The use of the instrument has been extended by a combination with an OC measuring device. Results of various experimental campaigns demonstrate the applicability. Finally, an outlook for the years 2009-2010 is given.

Inhoud

Lijst van tabellen	4
Lijst van figuren	4
Samenvatting	5
1. Inleiding	7
1.1 Achtergrond	7
1.2 Bestaande methoden voor meten van roet	9
1.2.1 Monitoren voor roet resp. Black Carbon	10
1.2.2 Researchtools zonder monstername	10
1.3 Chemische oxidatie	10
2. Systeembeschrijving	12
2.1 Inleiding	12
2.2 Beschrijving	13
2.2.1 Monsternamesysteem	14
2.2.2 Meetsysteem	16
2.3 Vervuiling systeem	17
2.4 Berekening concentraties	18
2.5 Combinatie met organisch koolstof analyser	20
3. Kalibratie en validatie	23
3.1 Kalibratie	23
3.2 Validatie	25
4. Meetcampagnes	27
4.1 Inleiding	27
4.2 Petten: nullijnmeting	27
4.3 Tilburg (straatstation)	28
4.4 Amsterdam (stadsachtergrond)	29
5. Toekomstperspectief	33
Referenties	35
Bijlage A Specificaties monitor	36

Lijst van tabellen

Tabel A.1	<i>Flows en afmetingen van het testsysteem</i>	36
-----------	--	----

Lijst van figuren

Figuur 1.1	<i>Foto roetdeeltje (gemaakt met elektronenmicroscopie)</i>	7
Figuur 2.1	<i>Experimentele opstelling roetmonitor</i>	12
Figuur 2.2	<i>Schematisch overzicht van de systeemcomponenten van roetmonitor</i>	14
Figuur 2.3	<i>Schematische weergave van de werking van het SJAC systeem</i>	15
Figuur 2.4	<i>Schema van het flowinjectie systeem. In stand A wordt het systeem gespoeld met schoon demiwater en gelijktijdig wordt de 0,8 ml injectieloop gevuld met monster. In stand B wordt de inhoud van injectieloop in de drager stroom gebracht, het sample spoelt dan direct naar de waste</i>	17
Figuur 2.5	<i>Verloop van het achtergrond signaal.</i>	17
Figuur 2.6	<i>Effect van spoelen met een verdunde zeepoplossing</i>	18
Figuur 2.7	<i>Voorbeeld van absorptiesignaal (absorbance), achtergrondsignaal (background) en de integraal van het piekoppervlak. Het niveau aan het "eind" van de integraalpiek is de gerapporteerde waarde.</i>	19
Figuur 2.8	<i>Oppervlaktebepaling van de flow-injectiepiek. Op tijdstip 0 start de cyclus, vrijwel direct daarna wordt een achtergrondbepaling gedaan. In de huidige opzet vindt deze bepaling plaats (middeling over meerdere punten). Nadat de piek voorbij is ($t=6$) wordt een tweede achtergrondbepaling gedaan (eveneens middeling over meerdere punten). Via de lineaire interpolatie wordt het verloop van de achtergrond afgetrokken en wordt het oppervlak onder de piek bepaald (ingekleurde oppervlak)</i>	19
Figuur 2.9	<i>Experimentele opstelling roetmonitor-Sievers combinatie. Vlak boven de laptop is de natte denuder zichtbaar</i>	21
Figuur 3.1	<i>Respons op kalibratiemetingen met Printex (onderste lijn) and LBNL roet (bovenste lijn); voor achtergrond zie tekst.</i>	24
Figuur 3.2	<i>Vergelijking tussen EC filterwaarden en BC concentraties</i>	25
Figuur 3.3	<i>MARGA-C bepalingen EC (a) en OC (b) vergeleken met filterresultaten op Bentinckplein (DCMR straatstation Rotterdam)</i>	26
Figuur 4.1	<i>Nullijn bepaling met HEPA filter. Ter vergelijking het monitorsignaal op een verkeersstation te Tilburg</i>	28
Figuur 4.2	<i>Gemeten verband tussen koolmonoxide (CO) en het signaal van de roetmonitor op een door een verkeer beïnvloede station in Tilburg</i>	29
Figuur 4.3	<i>Dagelijkse gang CO (verkeerstracer) en signaal BC-monitor op het straatstation in Tilburg</i>	29
Figuur 4.4	<i>Tijdreeksen van BC (MARGA-C), zwarte rook (BS), $PM_{2.5}$ en PM_1 gemeten op station Overtoom</i>	30
Figuur 4.5	<i>Regressiebepaling Black Carbon en Zwarte Rook</i>	30
Figuur 4.6	<i>Regressiebepaling Black Carbon en $PM_{2.5}$</i>	31
Figuur 4.7	<i>Regressiebepaling Black Carbon en PM_1</i>	31
Figuur 4.8	<i>BC signaal gemeten op station Overtoom in Amsterdam ten tijde van houtverbranding (Paasvuren) in het oosten van Nederland</i>	32

Samenvatting

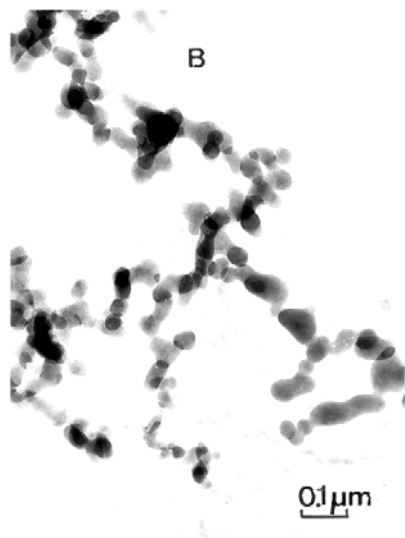
Dit rapport beschrijft de huidige technische status van een door ECN ontwikkelde optische monitor voor het continu meten van zgn. 'Black Carbon' (roet) in luchtstof. Naast de wetenschappelijke motivatie voor het starten van deze ontwikkeling geeft het rapport een gedetailleerde omschrijving van de monsternametechniek en het meetprincipe op basis van absorptie van laserlicht door zwarte deeltjes. De resultaten van enkele meetcampagnes zijn samengevat en van conclusies voorzien. Tevens is er een doorkijk naar (de rest van) 2009 en 2010.

1. Inleiding

1.1 Achtergrond

Het inademen van atmosferisch fijn stof veroorzaakt schade aan de gezondheid, zo blijkt uit epidemiologische (statistische) studies. De oorzaken zijn niet goed bekend. Fijn stof is een complex mengsel van grote en kleine deeltjes met allerlei vormen en verschillende samenstelling, en wordt gemeten in sterk variërende aantallen. Het vermoeden bestaat dat één of een combinatie van eigenschappen verantwoordelijk is voor de nadelige gezondheidseffecten. Een voorbeeld hiervan is de conclusie van het RIVM (2001) dat de oppervlakteractiviteit van de fijne fractie¹ belangrijker is dan de totale fijnstofmassa. De antropogene fijne fractie van het atmosferisch stof bevat veel roet (Engels: soot). Als gevolg van elke onvolledige verbranding² van koolstofhoudende brandstoffen vormen zich deeltjes die bij afkoeling een zwart aërosol vormen. Dergelijke brandstoffen zijn hout en steenkool, of vloeibare brandstoffen zoals benzine en diesel. In onze omgeving is het roet in de lucht vrijwel geheel afkomstig van het dieselverkeer.

Roet bestaat voornamelijk uit zeer fijn verdeelde amorfe koolstof en is vaak verontreinigd met polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), een kankerverwekkende stof (Sahan et al., 2008). Roet is kleverig en dit komt omdat er teerachtige bestanddelen in vóórkomen. Roet bestaat uit een conglomeraat van zeer kleine primaire bolvormige deeltjes (10-50 nm). Deze primaire deeltjes zijn samengekleefd tot kraalvormige structuren die op hun beurt kunnen samenklinken tot driedimensionale structuren met kleine aerodynamische diameter (10 nm tot 2 µm) en behoren daarmee tot PM_{2,5}. Deze structuren kunnen ketens of aggregaten zijn met tientallen, honderden of duizenden primaire koolstofdeeltjes (zie Figuur 1.1).



Figuur 1.1 Foto roetdeeltje (gemaakt met elektronenmicroscopie)

¹ De fijne fractie in luchtstof bestaat uit deeltjes met een aerodynamische diameter tussen de 0,1 en 2,5 µm. Deze fractie bevat o.a. koolstofhoudend materiaal als roet (met mogelijk geadsorbeerde reactieve metalen en organische componenten), en secundaire aërosolen zoals sulfaat- en nitraatdeeltjes, en wordt direct of indirect veroorzaakt door verbranding van fossiele brandstoffen in voertuigen, industrie en elektriciteitscentrales.

² Onvolledige verbranding vindt plaats in geval van zuurstoftekort of onvoldoende menging van verbrandingsgassen en zuurstof. Het gehalte aan koolmonoxide in de afgassen geldt vaak als maatstaf voor de volledigheid van het verbrandingsproces. Speciaal geproduceerd roet is het hoofdbestanddeel van toners voor laserprinters. In roetdeeltjes komt microkristallijn grafiet voor wat de deeltjes de zwartheid geeft.

Uit morfologische karakterisering van roetdeeltjes blijkt dat de grootteverdeling bi- of trimodaal is. Een aanzienlijk aantal (80-90%) van de roetdeeltjes behoort tot de zgn. *ultrafijne* deeltjes ('ultrafines') met een diameter van minder dan 100 nm. De overige deeltjes zijn bijna allemaal te vinden in het tweede deel (<0,2 µm). Soms wordt een maximum gevonden van 7 µm, dit zijn typische verouderde roetdeeltjes.

De voornaamste bestanddelen van roet zijn elementair koolstof (EC) en een variëteit aan koolwaterstoffen met kleine hoeveelheden aan zwavel, stikstof en metallische componenten. Zwavel kan als element in de microstructuur zijn opgenomen of als coating (sulfaat) voorkomen. Ook stikstof kan als coating, onder de vorm van nitraat, voorkomen. Afhankelijk van de oorsprong van het roet kunnen een aantal specifieke elementen worden gedetecteerd.

De effecten van roet op de gezondheid zijn gerelateerd aan aantallen, grootte en samenstelling. Voor dezelfde massa is het effect afhankelijk van de grootteverdeling. De ultrafijne deeltjes zijn hierbij het extra verdacht vanwege de verhoogde kans op depositie in de longen. Zowel de industrie, transportsector als huishoudens veroorzaken roetvorming. Bij de meeste huishoudens is de verwarming de grootste bron van roetvorming. Omdat de emissies van roet bovendien op leefniveau en veelal in dichtbevolkte gebieden plaatsvinden is het potentiële gezondheidsrisico extra hoog.

Klimaatonderzoek laat zien dat de aanwezigheid van zwarte deeltjes in de atmosfeer ook de temperatuur van de atmosfeer kan beïnvloeden. Roet kent in deze verschillende rollen. De absorptie van zonlicht door de zwarte deeltjes leidt tot een warmere atmosfeer. Echter, de roetdeeltjes (en aerosolen in het algemeen) fungeren als condensatiekernen en leiden tot (meer) wolkenvorming. Deze reflecteren het inkomende zonlicht en koelen daardoor de atmosfeer af. Een derde mechanisme is het verminderde albedo van met sneeuw bedekte vlaktes (Noordpool, Alpen) zoals beschreven door McConnell et al. (2007). Roetdeeltjes vormen een laagje op sneeuwopervlakten waardoor deze het licht eerder opnemen dan weerkaatsen. Het aanwezige ijs smelt daardoor eerder. In de Alpen blijken genoeg deeltjes in de lucht aanwezig te zijn om de reflectiecapaciteit van de sneeuw te verminderen van 98% naar 80-90%. Berekend werd dat het roet op deze wijze een twee keer grotere bijdrage aan de opwarming op het Noordelijk Halfrond zou hebben dan de emissie van kooldioxide.

In een recent artikel (Shindell et al., 2008) stelt NASA, op basis van berekeningen met verschillende modellen, dat reductie van de rotemissies onmiddellijk de klimaatverandering op korte termijn zal afremmen en ook nog eens gunstig zal zijn voor de volksgezondheid. Hoezeer dergelijke uitspraken ook ter discussie staan, ze maken wel duidelijk dat er een sterke behoefte is de hoeveelheid roet aanwezig in de atmosfeer nauwkeurig vast te stellen. In samenspraak met derden zijn de argumenten die uiteindelijk hebben geleid tot de ontwikkeling van de roetmonitor (en in een 2e fase de MARGA-C) de volgende:

1. De meeste tot nu toe gebruikte meetmethoden met betrekking tot zwart koolstof, zoals zwarte rook, zijn 24 uren filtermetingen. Omdat m.n. de meteorologie in 24 uur aanzienlijk kan veranderen zijn relaties met bronnen moeilijk vast te stellen. Dit kan slechts met tamelijk verfijnde wiskundige technieken die slechts statistische verbanden aan geven tussen oorzaak en gevolg. Het gebruik van de roetmonitor of in de uitgebreidere configuratie de MARGA-C monitor voor het meten van fijn stof (meer in het bijzonder elementair en organisch koolstof) met een meetfrequentie van 1 uur of zelfs minder maakt het mogelijk om veel beter de relatie te leggen met actuele meteorologische gegevens en daarmee bronnen en gezondheidseffecten in kaart te brengen. Aanvullend kan speciatieonderzoek van het verzamelde fijn stof een belangrijke extra bijdrage leveren omdat juist specifieke (chemische) vormen van zowel hoofd- als spoorelementen een 'fingerprint' vormen van de herkomst van deze stoffen. Nadat de relatie tussen emissie en concentratie is vastgesteld wordt het mogelijk om effectiviteit van beleidsmaatregelen aangaande specifieke bronnen vast te stellen.

2. De eerder bij ECN ontwikkelde MARGA meet de concentraties van de anorganische componenten in aerosolen en gasvormige precursors (als SO₂, NH₃, HNO₃) met een tijdsresolutie van 1 uur. Voorbeelden van gemeten aerosol componenten zijn NO₃, NH₄, SO₄, en zeezout (Na, Cl). De koolstofhoudende componenten kunnen niet op dezelfde wijze (ionchromatografie) gemeten worden. Dit geschiedt optisch dan wel via thermische oxidatie (TOC-analyser). De hier beschreven MARGA-C geeft bepalingen van EC en OC in het verzamelde luchtstof met een resolutie die zelfs lager kan zijn dan 1 uur. Omdat de MARGA-C gebaseerd op dezelfde SJAC-technologie kan geïntegreerd worden in de Marga configuratie waardoor een compleet beeld gegeven kan worden van de chemische samenstelling van het fijn met een hoge tijdsresolutie.

Voor een succesvolle ontwikkeling is een tijdoplossend vermogen in de orde van een uur interessant. Daarnaast spelen ook eigenschappen als dimensionering, prijs en gebruiksvriendelijkheid een rol. Op basis van deze behoeftes en argumenten is bij ECN de ontwikkeling van een optische roetmonitor gestart. Als technisch doelstelling is gehanteerd het kunnen meten van de aanwezigheid van zwarte (roet-)deeltjes in fijn luchtstof met een hoge tijdsresolutie, gevoeligheid en instrumentele nauwkeurigheid.

Het meetprincipe van de ontwikkelde monitor is gebaseerd op de absorptie van licht. Bestaande optische monitoren vertonen een hoge mate van onvoorspelbaarheid vanwege de aan het roet gehechte andere deeltjes (voornamelijk zouten). Door verstrooiing van licht aan deze aangehechte deeltjes wordt een nauwkeurige meting bemoeilijkt. Het bijzondere van het hier ontwikkelde meetsysteem is dat dit nadeel wordt opgeheven. De aangezogen fijnstofdeeltjes worden namelijk eerst in een waterstroom opgevangen waarin zouten oplossen. Dit vermindert de ongewenste verstrooiing sterk. De gemeten lichtabsorptie (of eigenlijk de transmissie) is een maat voor de aanwezigheid van zwarte (roet-)deeltjes in het stof. Om tot een absolute kwantificering te komen is meting van een bekende hoeveelheid nodig ('kalibratie'). Daarna vindt 'validatie' plaats door een vergelijking te maken met gelijktijdig uitgevoerde (absolute) filtermetingen. De parameter waarmee het meetresultaat van de monitor in het vervolg wordt aangeduid is Black Carbon (BC: zwart koolstof).

Dit rapport geeft de technische status van het prototype evenals een samenvatting van de bereikte resultaten. Ook een recente ontwikkeling, de koppeling met een TOC-analyser, is hier kort beschreven. Door deze combinatie zijn gelijktijdige metingen van zwart en organisch koolstof mogelijk met dezelfde hoge tijdsresolutie. De volgende hoofdstukken beschrijven het systeem, kalibratie en validatie, en de resultaten van enkele meetcampagnes. In het laatste hoofdstuk wordt de toekomstige ontwikkeling geschetst. De volgende paragraaf gaat in op methodes voor meting van de concentratie roet in fijn stof.

1.2 Bestaande methoden voor meten van roet

Roet is een complexe chemische component, zoals boven al werd geschetst. Daarom is het niet mogelijk de massaconcentratie eenduidig te definiëren. Er worden twee zgn. proxies gebruikt. Die zijn gebaseerd op twee belangrijke kenmerken van roet:

- roet bestaat voor een belangrijk deel uit slecht brandbaar koolstof³.
- er is een duidelijk verband tussen de zwartheid van aerosol en de concentratie aan slecht brandbaar koolstof.

De zwarting is eenvoudig te meten en er bestaat al tamelijk lang een commerciële monitor om dit automatisch te doen. In deze methode, de aethalometer (zie beneden), is de zwarting de

³ Fijn stof bevat relatief veel koolstof dat niet van diesilverkeer afkomstig is. Het totaal aan koolstof staat bekend als Total Carbon (TC). Via chemische analyse wordt onderscheid gemaakt in zgn. elementair koolstof (EC) en organisch koolstof (OC). EC is de technische naam voor wat in de hoofdttekst de slecht-brandbare koolstoffractie wordt genoemd.

maat. Het is de basis van de parameter Black Carbon. Dit is de zwarting die overeenkwam met een zekere hoeveelheid slecht brandbaar koolstof bij de ontwikkeling van het apparaat.

1.2.1 Monitoren voor roet resp. Black Carbon

In de bestaande monitoren wordt fijn stof op filters verzameld en de zwarting gemeten. De meest toegepaste monitor is de aethalometer. Daarnaast wordt de niet-geautomatiseerde PSAP (Particle Soot Absorption Photometer) gebruikt in de researchgemeenschap. Beide monitoren hebben last van de interne reflectie van meetlicht in het filter. Daardoor gaat het licht vaker door hetzelfde roetdeeltje en is de absorptie niet goed gedefinieerd. Recent is de MAAP ontwikkeld die voor deze verstrooiing tracht te corrigeren. Om de problemen met het filter te vermijden wordt wel gebruik gemaakt van filters die geheel oplossen in een organisch oplosmiddel. Het verzamelde fijn stof met het roet dispergeren in de vloeistof en de absorptie van het roet wordt zo bepaald zonder de filterinterferentie. Een probleem hierbij is dat het roet vaak gaat klonteren. Ook blijft de omhulling door de andere componenten intact.

Daarnaast is er het probleem dat een roetdeeltje vrij klein is en vaak ingebed is in een groter fijnstofdeeltje. Deze omhulling fungeert als lens die het meetlicht op het interne roetdeeltje richten, waardoor dit meer licht absorbeert. Deze versterking hangt daarmee af van niet te meten parameters.

Onze monitor is in principe een sterk verbeterde versie van de oplosmethode. De voordelen zijn dat de deeltjes zonder tussenkomst van een filter worden verzameld. Het oplosmiddel is in ons geval water met als groot voordeel dat de lenzende componenten zouten oplossen zodat het intrinsieke roetdeeltje overblijft. Daardoor is de absorptie van dit roet goed te vergelijken met referentie roet dat ook geen andere componenten bevat.

Verder is het zo dat de meettechniek eenvoudig te koppelen is aan de MARGA waarvan de verzamelmethode universeel is. Daarmee is in principe een goedkope uitbreiding van de MARGA mogelijk.

1.2.2 Researchtools zonder monsternamen

Er zijn technieken waarin het fijn stof niet wordt verzameld maar de absorptie van licht aan lucht-gedragen fijn stof wordt bepaald. De meeste zijn nog in een researchstadium. Ze zijn geen maat voor de massa roet; daarvoor moet nog altijd een absolute referentiemeting worden verricht. Onze monitor is gebaseerd op dit principe.

Voorbeelden van dergelijke technieken zijn de fotoakoestiek (DRI) en de SP2 (Single Particle Soot Photometer, DMT). Beide zijn gebaseerd op de verhitting van het door de absorptie van zeer veel laserlicht door het zwarte deel van het roet. De warmte die het roet weer afstaat wordt bepaald. Bij de fotoakoestiek komt de warmte vrij door afgifte aan de omringende lucht die zo heftig is dat het een "knal" veroorzaakt. Bij de SP2 is de opwarming zo groot en snel dat het deeltje hittestraling geeft (incandescentie) die wordt gedetecteerd.

1.3 Chemische oxidatie

In een eerdere fase van dit onderzoek is onderzocht of elementair koolstof via chemische oxidatie als koolstofdioxide bepaald kon worden. Belangrijk voordeel van deze aanpak is dat de meetmethode een absolute waarde voor de koolstofconcentratie vertegenwoordigt. Dit is met name van belang voor elementair koolstof dat gewoonlijk met optische meetmethoden wordt bepaald. Verder werd de mogelijkheid tot graduele oxidatie van organisch koolstof voorzien. Door de oxidatiesterkte geleidelijk op te voeren, zou zicht verkregen kunnen worden op ver-

scheidene klassen aan organische verbindingen, die zich laten kenmerken door de mate waarmee elektronen afgegeven kunnen worden aan oxidatoren.

Met een experimentele opstelling werd een Printex 95 monster getest op chemische oxideerbaarheid. De methode was afgeleid van de Sievers techniek, waarbij het monster wordt gemengd met 15% ammoniumpersulfaat en 6m fosforzuur en blootgesteld aan UV-licht (185 en 254 nm). De gevormde hydroxylradicalen oxideren koolstofverbindingen naar koolstofdioxide. De blootstellingstijd aan UV-straling werd gevarieerd.

Organische verbindingen worden in een tijdsbestek van enige seconden kwantitatief omgezet naar koolstofdioxide. Het elementaire koolstof van Printex bleek echter na een blootstellingstijd van 3 uur en verhoging van temperatuur geen tekenen van oxidatie te vertonen. Aangezien voor de bepaling een volledige omzetting naar kooldioxide noodzakelijk is, werd van verder onderzoek afgezien, en vervolgens ingezet op de meetconfiguratie waarmee ook organisch koolstof kon worden gemeten (zie paragraaf).

2. Systeembeschrijving

2.1 Inleiding

In deze paragraaf wordt een beknopte beschrijving van het meetsysteem gegeven. De paragrafen daarna bevatten een gedetailleerde beschrijving van de verschillende deelsystemen en hun samenhang. Kennis hiervan is niet noodzakelijk voor een goed begrip van de rest van het rapport. Men kan daarom direct verder lezen in paragraaf 2.5 ('Combinatie met organisch koolstof analyser').



Figuur 2.1 *Experimentele opstelling roetmonitor*

Een afbeelding van een prototype van de beschreven optische monitor is te zien in Figuur 2.1. Zoals in de Inleiding al gememoreerd worden in dit nieuwe systeem de roetdeeltjes voorafgaande aan de optische meting in een zoutoplossende vloeistof gebracht⁴. Het nadelige storende effect dat deze deeltjes normaal veroorzaken wordt zo grotendeels weggenomen.

Het bevochtigen heeft nog een tweede gunstig gevolg: de massa van de deeltjes neemt toe. Zo wordt het mogelijk op gewichtsbasis deeltjes van het gas (lucht) te scheiden. Middels een cyclon worden de stofdeeltjes verzameld en in een dragerstroom gebracht. De hier geschetste werkwijze betreft overigens alle deeltjes. Door de bepaling van de lichtabsorptie van de verkregen deeltjessuspensie worden de roetdeeltjes onderscheiden van overige deeltjes. De bepaling van de optische eigenschappen vindt dus niet plaats in lucht waarin de roetdeeltjes aanwezig zijn maar in een vloeistof. Het blijkt dat door deze aanpassingen het meten van de aanwezigheid

⁴ ECN heeft het Nederlandse octrooi NL C 1028013 verkregen voor de werkwijze en samenstel voor het bepalen van roetdeeltjes in een gasstroom.

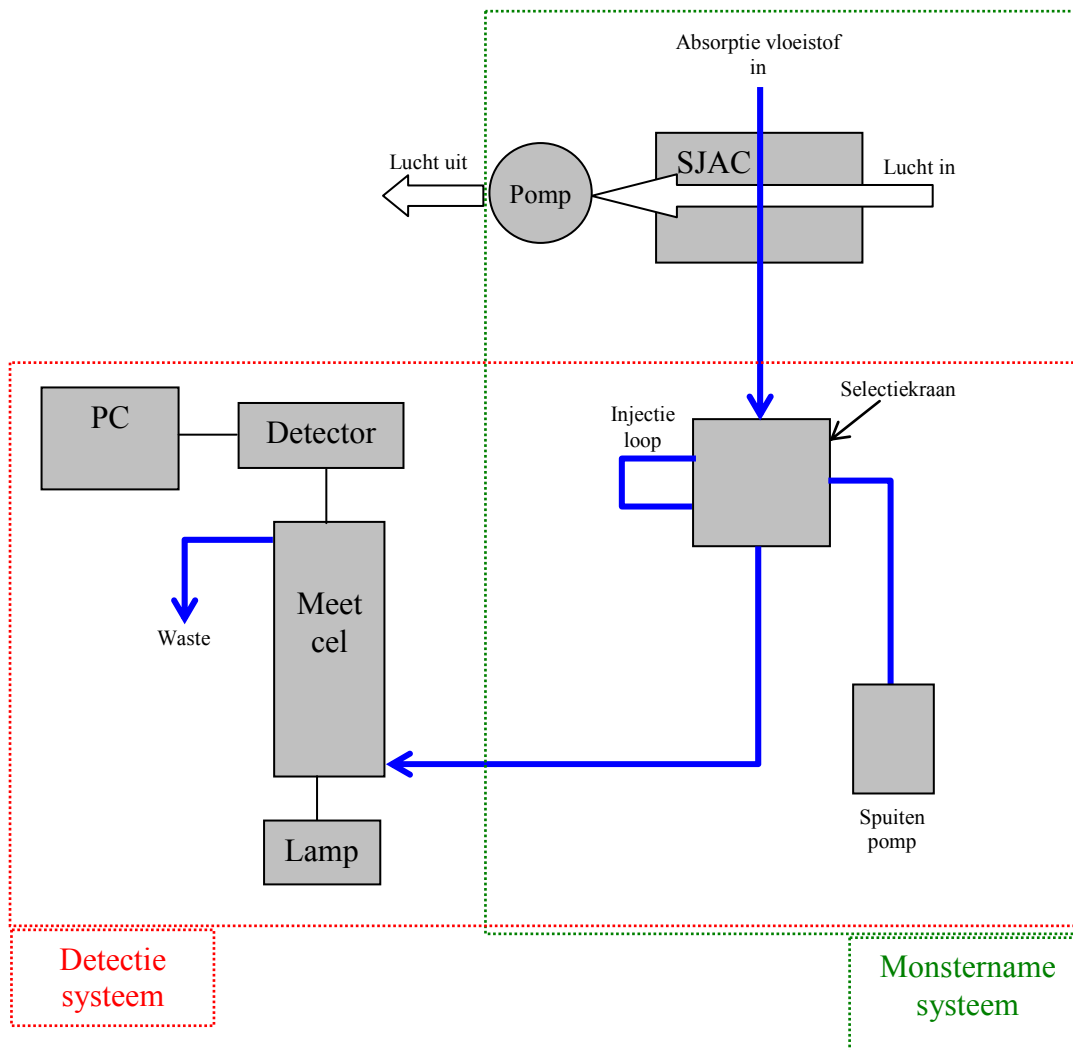
van roet in lucht aanzienlijk wordt verbeterd. Zo blijkt de mogelijke tijdsresolutie van een meting verhoogd te kunnen worden tot ca. 10 minuten.

Voorafgaande aan dit proces is het mogelijk het aangezogen stof door een filter te leiden. Door gebruik van filters met verschillende doorlaatbaarheid kan een uitspraak gedaan worden over de hoeveelheid roet als functie van de deeltjesgrootte. Zoals hierboven aangegeven zijn de grotere deeltjes (vaak van natuurlijke oorsprong) vanuit gezondheidskundig oogpunt minder belangrijk. Zo kan een antwoord gegeven worden naar de vraag over de aanwezigheid van het roet in het fijn(ere) stof (aangeduid met $PM_{2.5}$ of PM_1).

2.2 Beschrijving

Twee deelsystemen worden onderscheiden: het *monsternamesysteem* en het *meetsysteem*. Beide worden hier apart beschreven. Vervolgens komen in dit hoofdstuk de data-acquisitie en het probleem van de vervuiling aan bod. Kalibratie en validatie volgen in het Hoofdstuk 3.

In Figuur 2.1 zijn schematisch de belangrijkste onderdelen weergegeven. De kern van het *monsternamesysteem* wordt gevormd door de Steam Jet Aërosol Collector (SJAC). De SJAC brengt het aërosol uit de lucht in vloeistof (demiwater). Voor de SJAC kan een filter geplaatst worden om grote aërosolen af te vangen. Vervolgens wordt deze vloeistof naar een selectiekraan getransporteerd. Middels deze kraan (10-wegklep) wordt periodiek het demiwater met aërosol geïnjecteerd in een zgn. dragerstroom (flow-injectie). Deze stroom gaat vervolgens via pompjes naar het *meetsysteem*. Dit systeem bestaat uit een 75 cm lange buis waardoor licht wordt geleid. De lichtintensiteit die nog door de buis komt, wordt als functie van de golflengte door de spectrometer bepaald. Het verkregen signaal gaat vervolgens in gedigitaliseerde vorm naar een computer voor verdere verwerking (absorptieberekening).



Figuur 2.2 Schematisch overzicht van de systeemcomponenten van roetmonitor

2.2.1 Monsternamesysteem

De Steam Jet Aerosol Collector (SJAC) is weergegeven in Figuur 2.3 (rode kader). Voor een gedetailleerde beschrijving van dit systeem wordt verwezen naar Khlystov et al. (1995) en Slanina et al. (2000). Het doel van het bemonsteringssysteem is om de aerosolen die aanwezig zijn in de lucht in de waterfase te brengen.

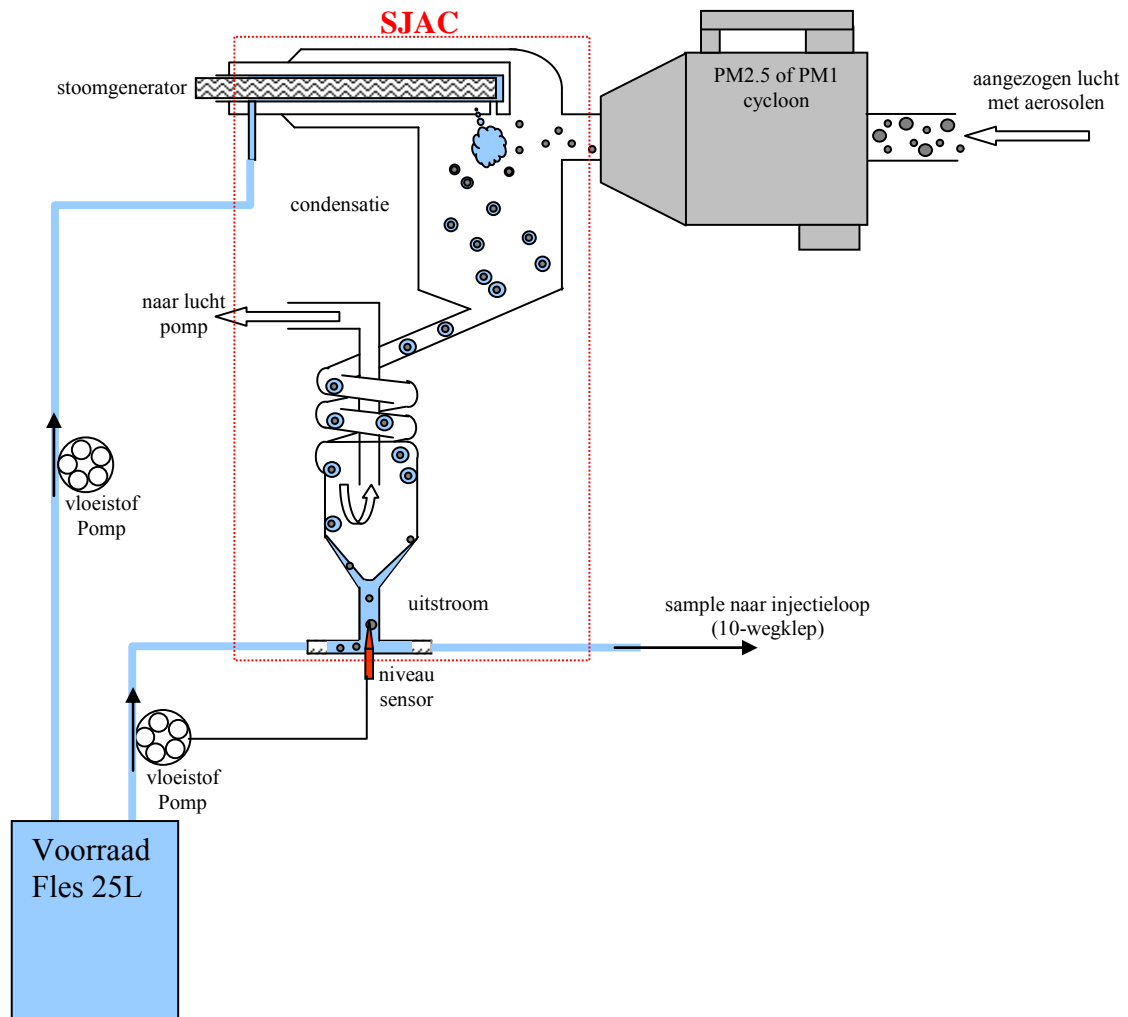
Het monsternamesysteem werkt als volgt:

1. Lucht wordt aangezogen via een voorgeschakelde *cycloon* of impactor die de deeltjesgrootteverdeling naar boven begrenst ($PM_{2.5}$ of PM_{1}).
2. Lucht wordt oververzadigd met stoom door middel van een *stoomgenerator*.
3. Deeltjes groeien aan door *condensatie* en worden verder getransporteerd naar een *cycloon*. Daar worden ze door de massastraagheid tegen de wand geslingerd.
4. De vloeistof met daarin de neergeslagen deeltjes wordt onderin de cycloon verzameld en afgetapt via de *uitstroom*⁵. De dragerstroom wordt naar een tienwegklep getransporteerd⁶.

⁵ Omdat de opbrengst per tijdseenheid niet steeds dezelfde is als gevolg van variaties in de lucht-vochtigheid, de temperatuur van de wand en de deeltjesconcentratie wordt de uitstroom aangevuld tot een constant debiet door het bijmengen van blanco water. Deze bijmenging wordt aangestuurd door een *niveausensor* in de uitstroom.

⁶ Het sample dat niet in de dragerstroom wordt geïnjecteerd wordt apart opgevangen (niet weergegeven). Dit materiaal kan offline geanalyseerd worden op chemische samenstelling, deeltjesgrootte etc.

In dit systeem worden deeltjes in een luchtstroom van 1.8 m³/uur opgenomen in een vloeistofstroom van 2 ml /min. Alleen die deeltjes blijven over die niet in water oplossen. Dit zijn in de praktijk roetdeeltjes en bodemstof. Doordat de eerste vooral aanwezig zijn in de kleine deeltjes-groottefracties (< 1 µm) en de laatste vooral in de grote (> 2,5 µm) worden voor het grootste deel roetdeeltjes gesuspendeerd bij een bovengrens van de impactor van 1 of 2,5 µm. Voor flowwaarden en afmetingen van de SJAC zoals gehanteerd in de roetmonitor zie Bijlage B.



Figuur 2.3 Schematische weergave van de werking van het SJAC systeem

2.2.2 Meetsysteem

De kern van het meetsysteem is de cilindrische meetcel (transmissiebuis), een 75 cm lange glazen buis met een diameter van 1 mm. Aan één einde wordt licht (300-800 nm) ingekoppeld via een optische vezel (diameter 0,8 mm) en aan de andere kant op dezelfde wijze uitgekoppeld, waarna het licht naar een lage-resolutie detector wordt geleid. Het licht bereikt de detector vrijwel uitsluitend na één of meer reflecties tegen de binnenwand van de meetbuis. De optische transmissie van de buis wordt gebruikt voor de berekening van de absorptie (volgens de wet van Lambert-Beer)^{7, 8}.

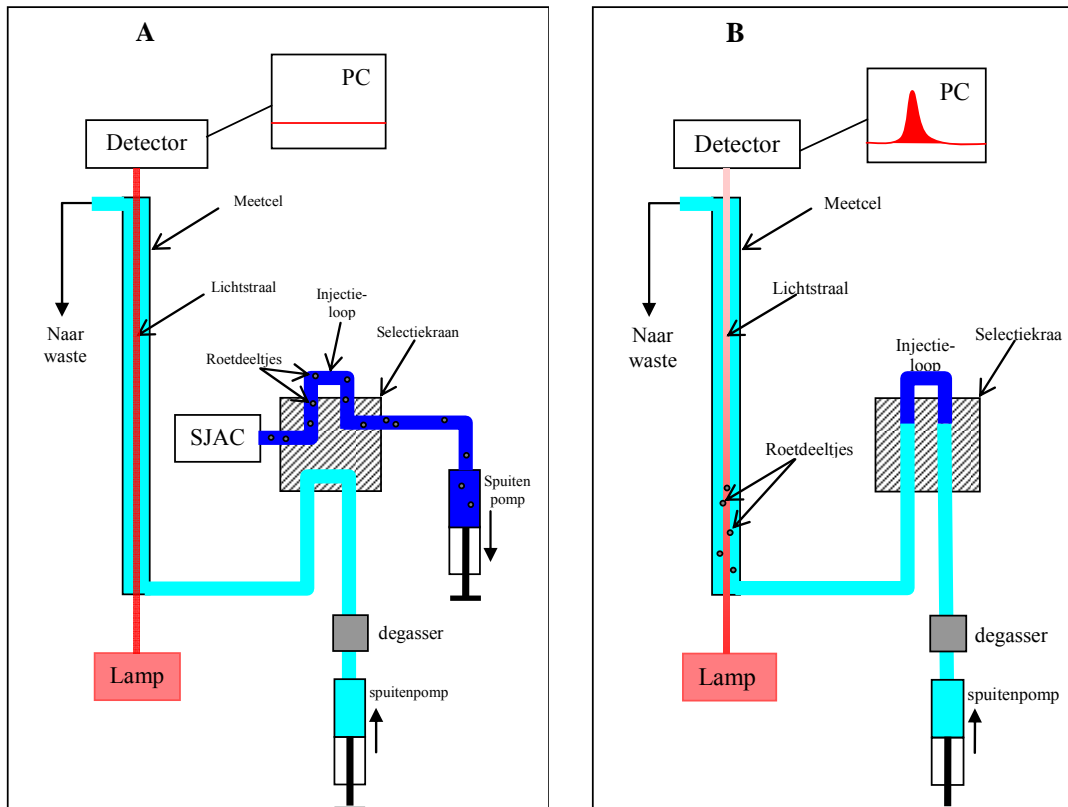
De ervaring met roet is dat leidingen en glazen oppervlakken kunnen vervuilen. Hetzelfde geldt voor de glazen transmissiebuis. Dit leidt tot extra absorptie van het licht in de buis. Om hiervoor te corrigeren is gekozen voor de flowinjectieconfiguratie. Hierbij worden kleine hoeveelheden monster in de drager stroom geïnjecteerd. In Figuur 2.4 is het stroom schema gegeven van dit systeem. Door de computer wordt de selectiekraan (10-weg klep) om beurten in de spoelstand (A) of meetstand (B) geschakeld. In stand A wordt de meetcel doorgespoeld met water en wordt de achtergrondwaarde van het systeem gemeten. Gelijktijdig wordt de injectielus in de drager geschakeld. De concentratie van de roetdeeltjes neemt dus eerst toe en dan weer af als de inhoud van de lus de meetcel passeert. De integraal van deze piek is een maat voor de hoeveelheid aanwezige aerosol.

⁷ De wet van Lambert-Beer relateert de absorptie van licht aan de eigenschappen van het materiaal waar het licht doorheen reist. bron: Wikipedia (2008). Wanneer een lichtbundel met een zekere intensiteit (I_0) door een absorberend materiaal valt zal de bundel bij het verlaten van het materiaal een lagere intensiteit (I_1) hebben. Een deel van de bundel is geabsorbeerd. De extinctie hangt af van de absorberende stof in het materiaal maar ook van de concentratie (C) van die absorberende stof en dikte (d) van het materiaal. Deze relatie wordt beschreven door de wet van Lambert-Beer:

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-E} = 10^{\epsilon cd} \text{ of } E = \epsilon cd = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_1} \right).$$

Daarbij is E de extinctie van het materiaal en ϵ de extinctiecoëfficiënt. Deze extinctiecoëfficiënt is een eigenschap van de absorberende stof zelf.

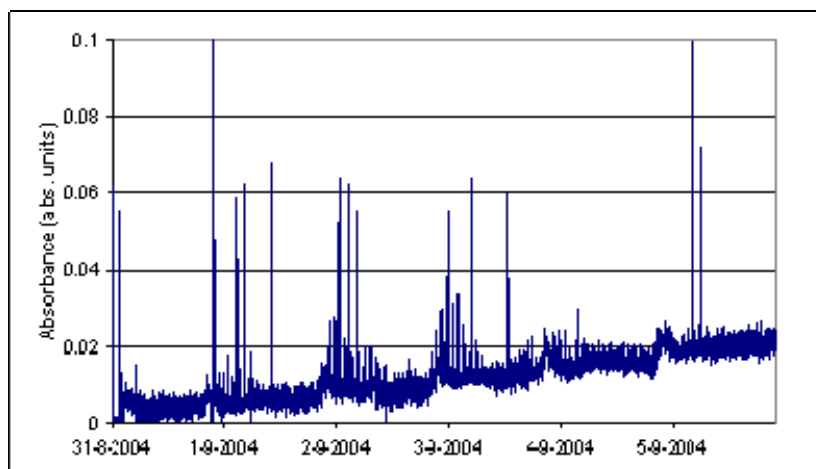
⁸ Transmissie-spectroscopie is één van de oudste spectroscopische methoden en vanwege de eenvoud vaak gebruikt. De absorptie van een sample wordt gemeten over een goed gedefinieerde afstand. Het geleidende medium is hier water. Twee typen meetcellen zijn getest, de commercieel verkrijgbare Liquid Waveguide Capillary Cell (LWCC, World Precision Instruments) en de zelf ontwikkelde transmissiebuis. De laatste is als alternatief voor de LWCC ontwikkeld omdat de vervuiling van de LWCC moeilijk onder controle te krijgen was. Aan beide zijden steekt een 0,8 mm optische fiber in het centrum van de buis (doorsnede 1 mm). De uiteinden van de buis zijn verwijfd om de waterstroom niet te hinderen. De in- en uitlaat van het water zijn voorbij de in- en uitreevlakken van de fibers geplaatst om dode volumens te elimineren. Het licht kan door het water rechtstreeks van de fiber van de lamp naar de fiber van de spectrometer. Het licht dat uit de fiber treedt is echter divergent en een groot deel van het licht zal de fiber aan het andere eind bereiken door een of meerdere reflecties tegen het glas (de invalshoek is klein waardoor bijna totale reflectie optreedt). De lichtfractie die via reflectie tegen de water-glas overgang de fiber van de spectrometer bereikt is gevoelig voor vuil dat op de glaswand neerslaat. Roetdeeltjes die zich hier hechten, verminderen de lichtintensiteit. Dit uit zich als verhoogde achtergrond van het spectrometer-sigitaal waarvoor vervolgens via het flow-injectiesysteem gecorrigeerd kan worden. De flowinjectie-methode is geïmplementeerd door het schakelen van een 10-weg klep (VICI Valco Instruments two position microelectric valve actuator) met een zelf in te stellen tijdcyclus.



Figuur 2.4 *Schema van het flowinjectie systeem. In stand A wordt het systeem gespoeld met schoon demiwater en gelijktijdig wordt de 0,8 ml injectieloop gevuld met monster. In stand B wordt de inhoud van injectieloop in de drager stroom gebracht, het sample spoelt dan direct naar de waste*

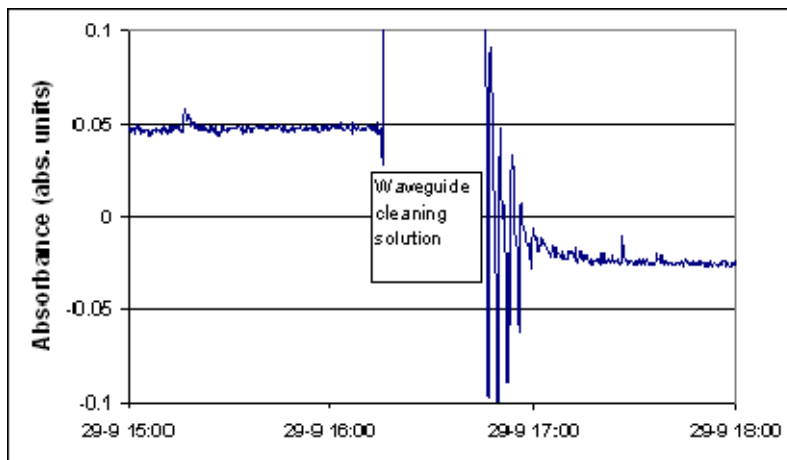
2.3 Vervuiling systeem

Zoals reeds aangegeven treedt bij het bemonsteren van buitenlucht een vorm van vervuiling op in de transmissiebuis. Dit is zichtbaar in het verloop van het absorptiesignaal (Figuur 2.5). De gemeten absorptiepieken (als het monster passeert) stijgen ruimschoots uit boven de achtergrondwaarde.



Figuur 2.5 *Verloop van het achtergrond signaal.*

Vervuiling bleek goed te bestrijden door de buis te spoelen met een zeepoplossing. Het achtergrond niveau komt na reiniging vrijwel terug op de basislijn. Voorbeeld hiervan is te zien in Figuur 2.6.



Figuur 2.6 *Effect van spoelen met een verdunde zeepoplossing*

In de praktijk worden er nu twee methodes van reiniging toegepast. Naast het schoonmaken met zeep, is het ook mogelijk de buis mechanisch te reinigen ('visdraadmethode'). De reiniging vindt doorgaans tijdens de onderhoudsbeurt plaats (1 maal per week). Het vervuilen van het systeem is echter een continu proces en de snelheid van het proces hangt af van de aanwezigheid van (zwarte) deeltjes. Om deze reden is bij de berekening in de software een algoritme opgenomen dat corrigeert voor het verloop van de basislijn (zie volgende paragraaf).

2.4 Berekening concentraties

In de softwareberekening van de concentraties wordt alleen de spectrale band van 600 tot 700 nm gebruikt. Dit wordt gedaan om het effect van verstrooiing zo veel mogelijk te vermijden. Verstrooiing aan deeltjes speelt namelijk een grotere rol in het kortgolvlige deel van het spectrum dan in het langgolvlige (Fuller et al., 1999).

De momentane absorptie wordt als volgt berekend:

$$A = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N -\ln\left(\frac{\text{sample}_i - \text{dark}_i}{\text{ref}_i - \text{dark}_i}\right),$$

met

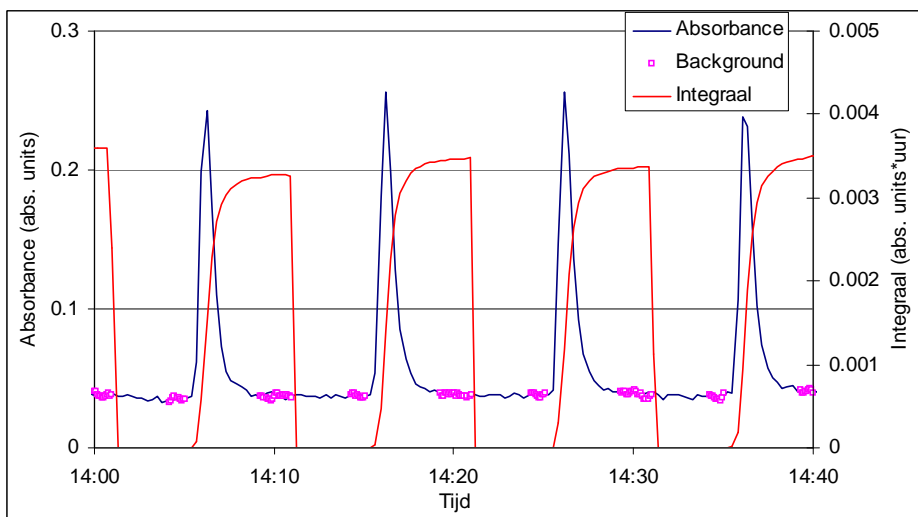
- N het aantal pixels op de detector in het golflengtegebied tussen 600 en 700 nm
- sample_i Het signaal van pixel nummer i
- dark_i het signaal van pixel nummer i als de lichtbron is uitgeschakeld
- ref_i het signaal van pixel nummer i als zich alleen water in de meetcel bevindt

Doordat A een piekvorm heeft moet het signaal in de tijd worden geïntegreerd (zie Figuur 2.7). Het achtergrondsignaal wordt ervan afgetrokken. Zoals eerder opgemerkt kan deze namelijk langzaam verlopen als gevolg van afzetting van materiaal op de wand van de buis maar ook door variaties in de intensiteit van de lichtbron en de temperatuur van de detector. Dit leidt tot de volgende formule (zie ook Figuur 2.8):

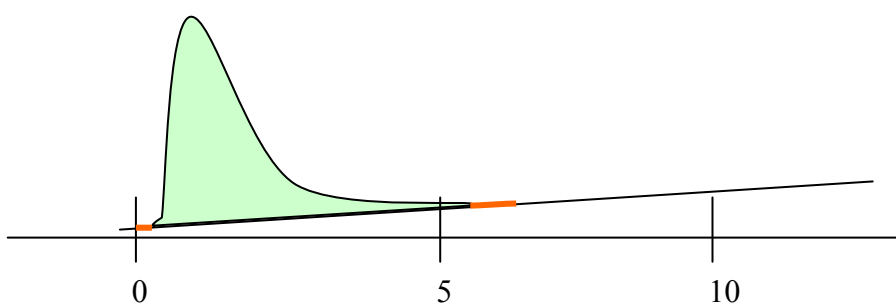
$$A_{\text{int}} = \sum_{j=M}^L (A_j - B_j)$$

- A_{int} De geïntegreerde absorptie, gecorrigeerd voor de achtergrondabsorptie. Deze is evenredig met de concentratie van de roetdeeltjes.
- M Het volgnummer van de meetwaarde op het tijdstip waarop de piek begint
- L Het volgnummer van de meetwaarde op het tijdstip waarop de piek ophoudt
- A_j De absorptie op tijdstip j
- B_j De achtergrondabsorptie op tijdstip j , berekend door lineair interpoleren van de absorptie voor en na de piek

De concentratie wordt berekend op basis van de waarde A_{int} . Daartoe moet A_{int} worden gekalibreerd tegen bekende waarden van die concentratie. Daarvoor zijn in onze opzet (verdunde) suspensies gebruikt van al dan niet commercieel verkrijgbaar materiaal. De kalibratie en validatie worden besproken in Hoofdstuk 3.



Figuur 2.7 Voorbeeld van absorptiesignaal (absorbance), achtergrondsignaal (background) en de integraal van het piekoppervlak. Het niveau aan het "eind" van de integraalpiek is de gerapporteerde waarde.



Figuur 2.8 Oppervlaktebepaling van de flow-injectiepiek. Op tijdstip 0 start de cyclus, vrijwel direct daarna wordt een achtergrondbepaling gedaan. In de huidige opzet vindt deze bepaling plaats (middeling over meerdere punten). Nadat de piek voorbij is ($t=6$) wordt een tweede achtergrondbepaling gedaan (eveneens middeling over meerdere punten). Via de lineaire interpolatie wordt het verloop van de achtergrond afgetrokken en wordt het oppervlak onder de piek bepaald (ingekleurde oppervlak)

Het transmissiespectrum van de (wolframhalogeen) lamp loopt van 350 tot 750 nm. Dit spectrum geeft informatie over de lichtverstrooiingsbijdrage aan het absorptiesignaal. Dit is interessant voor dit onderzoek, in het bijzonder bij verschillende typen roet. Om die reden worden ook (naast het interval 600-700 nm) de spectra opgeslagen over de intervallen 410-420, 510-520, 570-580 and 710-720 nm.

Een computerprogramma is door ECN ontwikkeld om de monitor aan te sturen. Het programma bepaalt welke stuursignalen in welke stap naar de spectrometer en de pompen gaan, welke data worden binnengehaald, welke bewerkingen daarop worden uitgevoerd (bijv. omrekenen naar concentraties) en waar resultaten worden weggeschreven (middels CSV-bestanden).

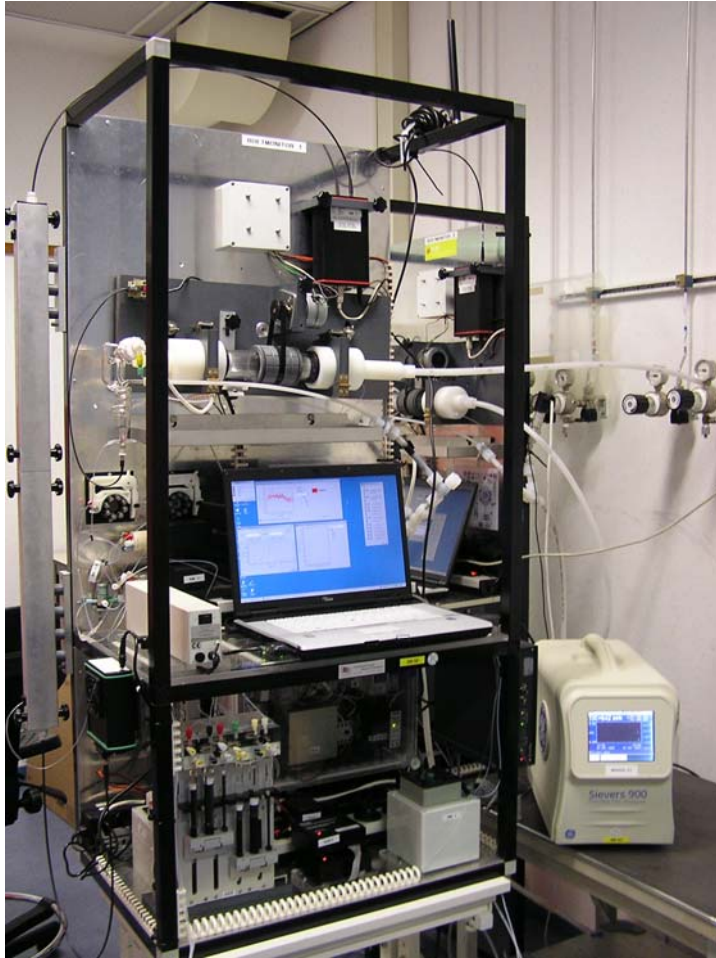
Voor de technische specificaties zie Bijlage A.

2.5 Combinatie met organisch koolstof analyser

In 2008 zijn onder de naamgeving “MARGA-C” de bestaande roetmonitoren uitgebreid met een TOC (totaal organisch koolstof) analyser van het fabricaat Sievers (zie Figuur 2.9). De inzetbaarheid van het instrument is hiermee aanzienlijk vergroot. Bij toepassing van de roetmonitor voor de bepaling van de luchtkwaliteit is men over het algemeen niet alleen geïnteresseerd in de roetconcentraties, maar ook in de overige koolstofhoudende verbindingen aangezien:

- beide een substantieel deel van fijn stof vertegenwoordigen,
- beide o.a. door verkeer worden geëmitteerd,
- organische verbindingen zich op het roetoppervlak kunnen bevinden,
- beide als schadelijk voor de gezondheid worden beschouwd.

Verder is de mogelijkheid ingebouwd om onderscheid te kunnen maken tussen wateroplosbaar en niet wateroplosbaar organisch koolstof wat van belang is voor onderzoek naar gezondheidsbedreigende effecten, maar ook bijvoorbeeld bij wolkenvormingsprocessen.



Figuur 2.9 *Experimentele opstelling roetmonitor-Sievers combinatie. Vlak boven de laptop is de natte denuder zichtbaar*

Om een gelijktijdige bepaling van organisch koolstof binnen de huidige roetmonitorconfiguratie mogelijk te maken moeten eerst eventueel interfererende organische, wateroplosbare gassen verwijderd worden. Hiertoe is een zgn. natte roterende denuder voor de SJAC geplaatst. Vervolgens wordt de SJAC monsterstroom gesplitst in een stroom naar de flowinjectiekraan voor de roetbepaling (zie schema in Figuur 2.2) en een stroom naar de injectiekraan voor organisch koolstofbepaling. Vlak voor die laatste injectiekraan is een optie ingebouwd die de monsterstroom eerst door een deeltjesfilter kan laten stromen. Met behulp van de flowinjectie techniek (op soortgelijke wijze als die bij de roetbepaling) wordt bij iedere bepaling een blanco bepaald en vervolgens afgetrokken van het gemeten signaal.

De Sievers TOC analyser bepaalt in een monsterstroom het organisch koolstof gehalte door deze onder invloed van UV licht en een oxidator om te zetten naar CO_2 . Het CO_2 wordt vervolgens conductometrisch bepaald na membraan diffusie. Voor het Sievers fabricaat is gekozen omdat deze analyser:

- langdurig stand-alone kan functioneren,
- er eerder goede ervaringen zijn opgedaan in vergelijkbare applicaties,
- redelijk betaalbaar is,
- een goede tijdsresolutie biedt,
- in vergelijking met andere analysers de laagste detectielimiet (0.05 ppb) heeft.

Om de organische gewichtsfractie van fijn stof te berekenen, dient het organisch koolstof gehalte met een factor vermenigvuldigd te worden. Dit is nodig om de bijdrage van andere chemische

elementen die aan het organische koolstof zijn verbonden mee te nemen. Uit de literatuur blijkt dat deze factor kan variëren tussen de 1,2 en 1,6.

Specificaties

Op basis van vergelijkende metingen uitgevoerd op een locatie in Rotterdam is de detectiegrens van de fijnstof TOC analyse bepaald op $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, de precisie 10% en het tijdsoplossende vermogen 4 min. De nauwkeurigheid is nog onbekend.

3. Kalibratie en validatie

3.1 Kalibratie

Voor de kalibratie is het niet mogelijk met voldoende nauwkeurigheid een representatieve roetconcentratie in lucht aan de monitor voor te leggen. Net als bij overige natchemische analyse apparatuur voor luchtkwaliteit worden de variabelen die gebruikt worden voor de concentratiebepaling gekalibreerd. Deze methode wordt hier verder beschreven.

Het detectiesignaal uitgedrukt als de geïntegreerde absorptie A_{int} (zie paragraaf 2.4) is een lineaire maat voor de roetconcentratie in de buitenlucht. De signaalsterkte (het piekoppervlak) is afhankelijk van vier parameters namelijk de flow van de aangezogen lucht, de afvangstefficiency van de SJAC, de flow van de monsteroplossing, en de kalibratiecurve voor standaard roet-suspensies. De roetconcentratie in de lucht volgt uit de formule:

$$roet_{lucht} = roet_{oplossing} \cdot \frac{flow_{oplossing}}{flow_{lucht}} \frac{1}{sjac_{eff}}$$

waarin:

$roet_{lucht}$	Roetconcentratie in lucht in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$roet_{opl}$	Roetconcentratie in de monsteroplossing in $\mu\text{g}/\text{l}$
$flow_{opl}$	Stroom monsteroplossing in ml/min
$flow_{lucht}$	Luchtstroom in l/min
$Sjac_{eff}$	SJAC efficiency als fractie

De roetconcentratie in de monsterstroom volgt uit de kalibratiecurve:

$$[\text{Roet}]_{opl} = a \cdot A_{int} + b$$

Waarin:

$[\text{Roet}]_{opl}$	Roetconcentratie in de monsteroplossing in $\mu\text{g}/\text{l}$
A_{int}	Geïntegreerde absorptie
a	Hellingscoëfficiënt kalibratielij
b	As-afsnede kalibratielij

De *luchtstroom* wordt bepaald door een kritische capillair die tussen de SJAC en de luchtpomp is geplaatst. In een kritisch capillair stroomt de lucht met de snelheid van het geluid. Het debiet wordt daarom bepaald door de diameter. De aanzuigstroom wordt regelmatig met een gekalibreerde gasmeter getoetst.

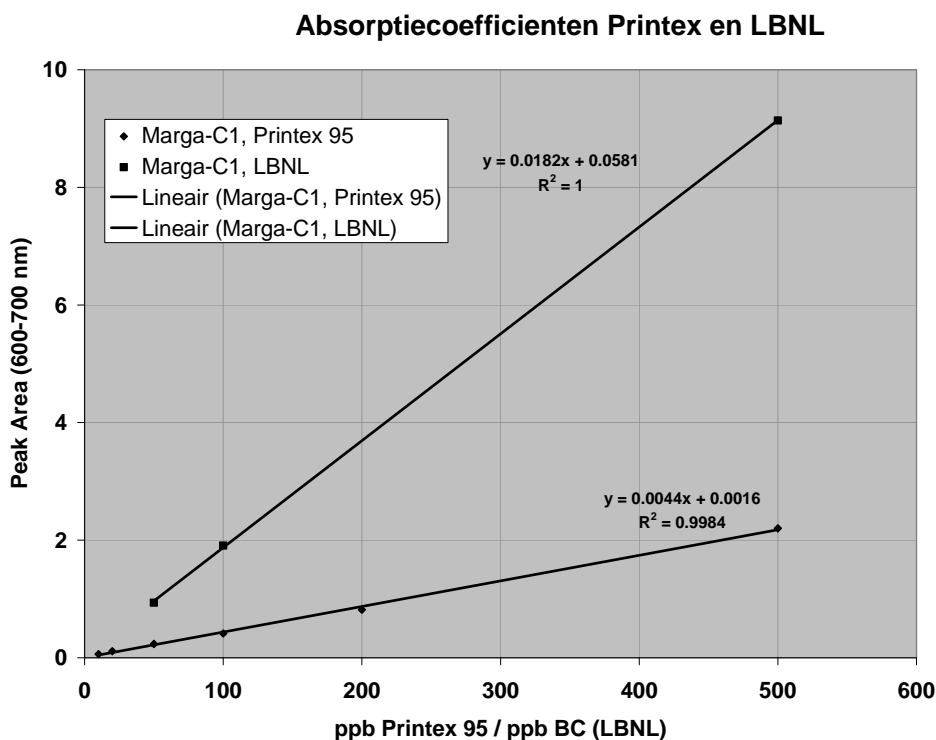
De *stroom van de monsteroplossing* wordt geregeld door de spuitpomp. De spuitpomp bevat maatglas spuiten die met een ingestelde cyclustijd de monsteroplossing vanuit de SJAC naar de flowinjectiekraan pompt. Daarmee ligt het verpompte volume per tijdseenheid vast. Deze monsterstroom wordt op gezette tijden gravimetrisch gecontroleerd.

De afvangstefficiency van de SJAC is regelmatig getoetst en gepubliceerd (Khlystov et al., 1995). Uit de testen met bijvoorbeeld sulfaat blijkt dat de doorslag beneden de detectielimiet ligt. Hieruit volgt dat de afvangstefficiency beter is dan 99%. Voor roet wordt eenzelfde efficiency aangenomen, hoewel hiervoor nog aanvullend onderzoek nodig is. Dit onderzoek is nodig

daar roet en vooral de pas geëmitteerde fractie gemiddeld een kleinere diameter heeft dan sulfaat of andere zouten. Dit zou een negatieve invloed kunnen hebben op de aangroei-eigenschappen onder oververzadigde condities. Nader onderzoek hiervoor is voorzien in de loop van 2009.

De roetconcentratie in de monsteroplossing wordt bepaald aan de hand van een kalibratielij. De kalibratielij wordt regelmatig bepaald door meerdere standaard roetoplossingen met bekende concentraties voor te leggen aan de monitor. Dit vindt plaats op de plek waar de monsteroplossing normaal gesproken uit de SJAC wordt onttrokken. De standaardoplossingen volgen op die wijze exact dezelfde route als de monsteroplossing zodat een aldus verkregen kalibratielij toepasbaar is op de SJAC oplossing. De kalibratielij wordt opgesteld door een serie standaard oplossingen (veelal 0, 50, 100, 200, 300 en 400 ppb) te bemeten, waaruit dan de hellingscoëfficiënt a en de afsnede b bepaald worden.

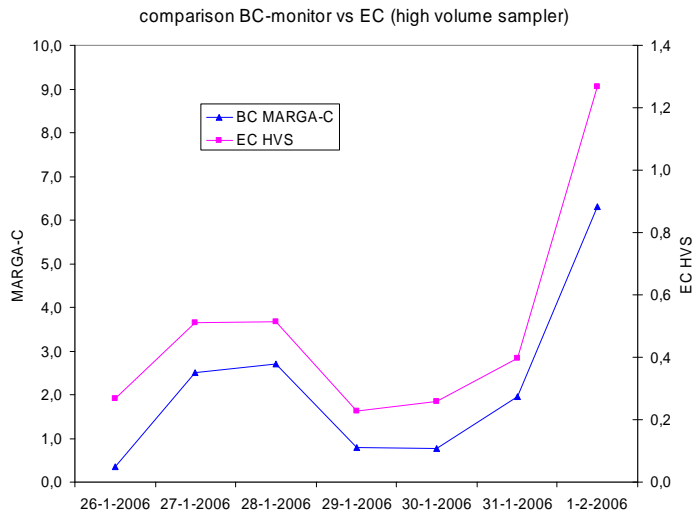
De standaard roetoplossingen werden aanvankelijk aangemaakt uit Printex 95. Dit kunstmatige roetmateriaal heeft echter de eigenschap om als suspensie geleidelijk aan te conglomereren en vervolgens te sedimenteren. Verder is het minder geschikt als referentiemateriaal aangezien de structuur in tegenstelling tot atmosferisch roet zeer compact is. Dit leidt tot een absorptiecoëfficiënt, die beduidend lager ligt dan het meer amorf atmosferische roet. Recentelijk is het zgn. "LBNL" (Lawrence Berkeley National Laboratory) roet als referentiemateriaal ter beschikking gekomen. Het LBNL roet heeft een absorptiecoëfficiënt die vergelijkbaar is met die van atmosferisch roet. Verder zijn suspensies nauwelijks onderhevig aan sedimentatie en is de fractie organisch koolstof gering. Bijgaande Figuur 3.1 geeft de absorptiecoëfficiënt weer voor de gebruikte standaard roetsuspensies.



Figuur 3.1 *Respons op kalibratiemetingen met Printex (onderste lijn) and LBNL roet (bovenste lijn); voor achtergrond zie tekst.*

3.2 Validatie

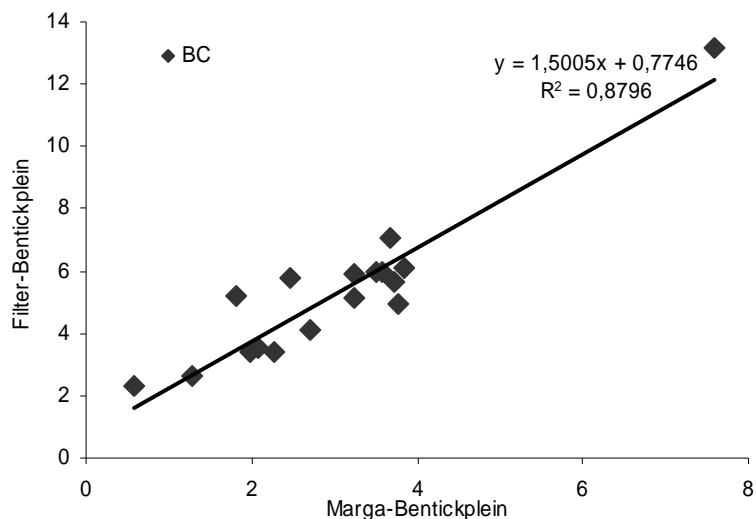
De MARGA-C is een optische methode (gebaseerd op lichtabsorptie) en derhalve een relatieve methode. Altijd zal een vergelijking gemaakt moeten worden met een absolute methode teneinde een omrekeningsfactor te verkrijgen. Dergelijke campagnes zijn uitgevoerd in 2006 en 2008. In 2006 is een korte meetcampagne uitgevoerd op het GGD-meetstation A10-zuidas. Deze campagne had (o.a.) tot doel een vergelijking te maken tussen de metingen met de BC-monitor en concentraties van elementair koolstof in High Volume Sampler filters zoals deze dagelijks op dit station langs de snelweg worden verzameld. De waarden van de BC-monitor zijn daartoe per dag gemiddeld berekend op basis van de Printex kalibratie. De resultaten (7 dagen) zijn afgebeeld in onderstaande Figuur 3.2.



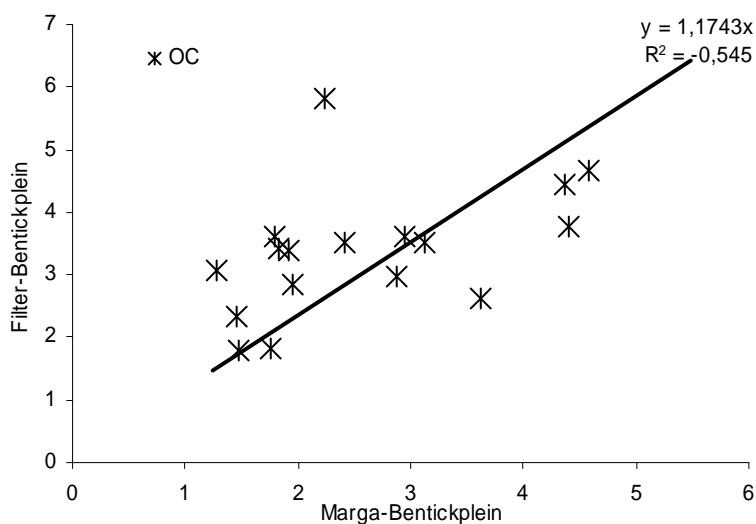
Figuur 3.2 *Vergelijking tussen EC filterwaarden en BC concentraties*

Duidelijk is de sterke overeenkomst tussen de BC waarden en de concentraties aan EC in de dagfilters. De conclusie op basis van deze metingen is dan ook dat het signaal van de BC monitor een betrouwbare schatting kan geven voor de aanwezigheid van elementair koolstof in fijn stof.

Een tweede vergelijking met filtermetingen (in Rotterdam) is uitgevoerd in 2008 op het DCMR station Bentinckplein (straatstation). Hier is het MARGA-C systeem ingezet zodat metingen zijn gedaan aan EC en OC en vervolgens vergeleken met analyses op filters van het RIVM (Cachier methode uit BOP). Resultaten zijn te zien in Figuren 3.3 a-b. De meetperiode was 18 september - 20 november 2008.



a)



b)

Figuur 3.3 *MARGA-C bepalingen EC (a) en OC (b) vergeleken met filterresultaten op Bentickplein (DCMR straatstation Rotterdam)*

Het blijkt dat de BC data verkregen via de optische monitor van de MARGA-C sterk gecorreleerd (0,88) zijn met de corresponderende filterdata voor EC, zelfs na het weglaten van de extreme waarde (0,70). De OC data van de MARGA-C en de filter data hebben een correlatiecoëfficiënt van rond 0,55. De absolute concentraties zijn slechts 17% lager dan de niveaus verkregen met de filters. Dergelijke verschillen zijn vermoedelijk terug te voeren op de gekozen temperatuursinstellingen voor de bepaling van OC met de Coulomat en Sievers.

4. Meetcampagnes

4.1 Inleiding

Ter bestudering van de werking van de BC-monitor zijn nog drie andere campagnes georganiseerd. Doel, plaats en tijd van deze experimenten waren:

1. nullijnmeting: Petten (14-28 april 2005); vergelijking met Tilburg (29 april - 3 mei 2005)
2. vergelijking met CO-concentraties: Tilburg (29 april - 25 mei 2005)
3. vergelijking met PM- en Zwarte Rookconcentraties Amsterdam (2/3-4/7/2005)

Tevens zijn in 2008 beide MARGA-C's gedurende een maand ingezet in het kader van Beleidsgericht Onderzoeksprogramma PM (BOP). De resultaten van deze campagnes zijn hierboven toegelicht.

4.2 Petten: nullijnmeting

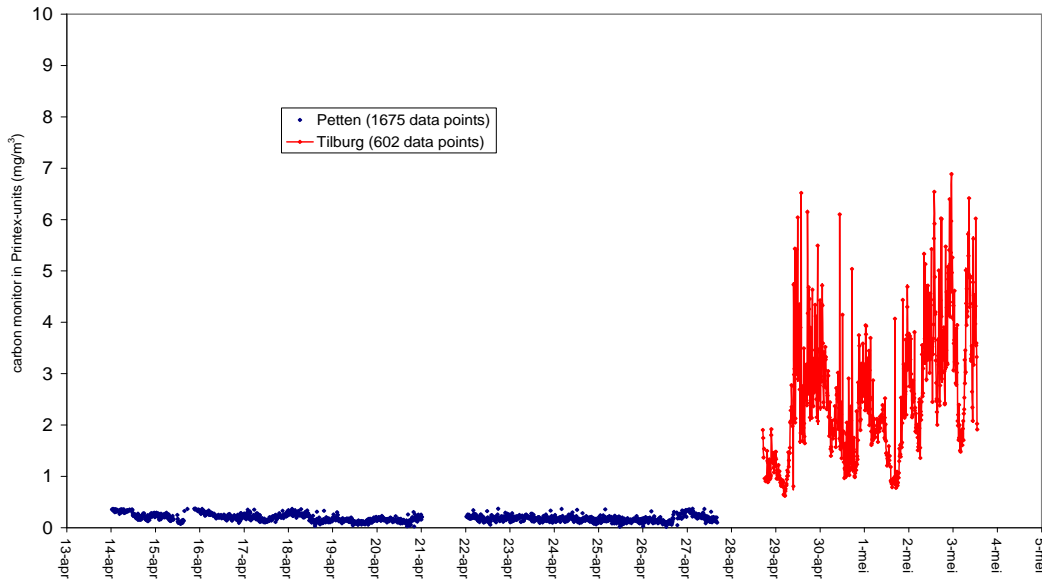
Voor een periode van twee weken is in Petten een nullijnmeting uitgevoerd (tijdresolutie: 10 min; zie Figuur 4.1) met als doel de detectielimiet (DG)⁹ vast te stellen. Voor de inlaat is een HEPA-filter¹⁰ geplaatst.

De gemiddelde offset-waarde van het gemeten signaal is $0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Printex-equivalent) met een standaardafwijking (SD) van $0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ter vergelijking is in dezelfde figuur het resultaat te zien van een aansluitende registratie op een straatstation in de Tilburg. Het gemiddelde signaal hier bedraagt $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{SD}=1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) dus ruim boven het gemiddelde offset niveau. Op basis van bovenstaande is een detectiegrens (in Printex-equivalenten) vastgesteld van $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($=0.19+3*\text{SD}$). De conclusie hier is dan ook dat een monitorsignaal boven $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (in Printex-equivalenten) met ruim voldoende zekerheid kan worden vastgesteld.

⁹ De detectiegrens (DG; Engels: limit of detection) is een kwantificering van een meetfout. Het is niet zo dat deze grens precies bepaald is, de waarde kan afhankelijk zijn van de gekozen meetconfiguratie (bijvoorbeeld gekozen tijdresolutie). Een definitie voor de detectiegrens is dat er een 99% zekerheid bestaat dat de gemeten concentratie groter is dan 0. Deze grens wordt bepaald aan de hand van de standaardafwijking van het gemeten signaal. Een alternatieve definitie is "de kleinste waarde van een stof die met vertrouwen kan worden bepaald boven de aanwezige ruis in blanco monsters".

¹⁰ "HEPA" is een acronym voor "high efficiency particulate air [filter]". Deze filters zijn bedoeld voor de verwijdering van 99.97% van stofdeeltjes in lucht met een diameter groter dan $0.3 \mu\text{m}$. Wordt o.a. toegepast in stofzuigers. Een HEPA filter is een standaard in luchtzuivering en gericht op het wegnemen van tabaksrook, huisstof en pollen.

Petten: zero-level measurement with HEPA filter
 Tilburg: urban traffic station (Hart van Brabantlaan)
 2005

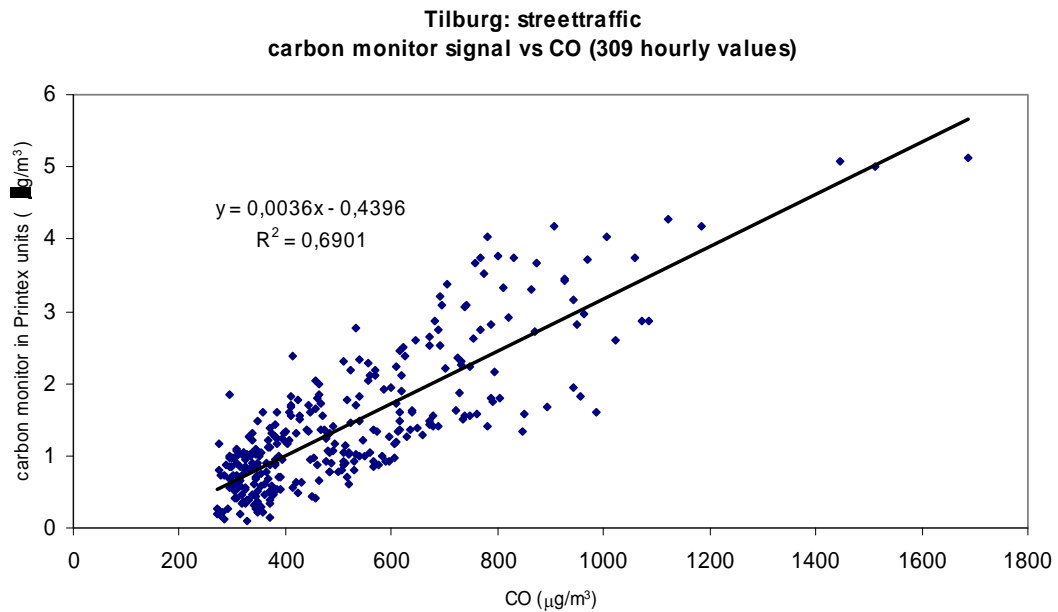


Figuur 4.1 *Nullijn bepaling met HEPA filter. Ter vergelijking het monitorsignaal op een verkeersstation te Tilburg*

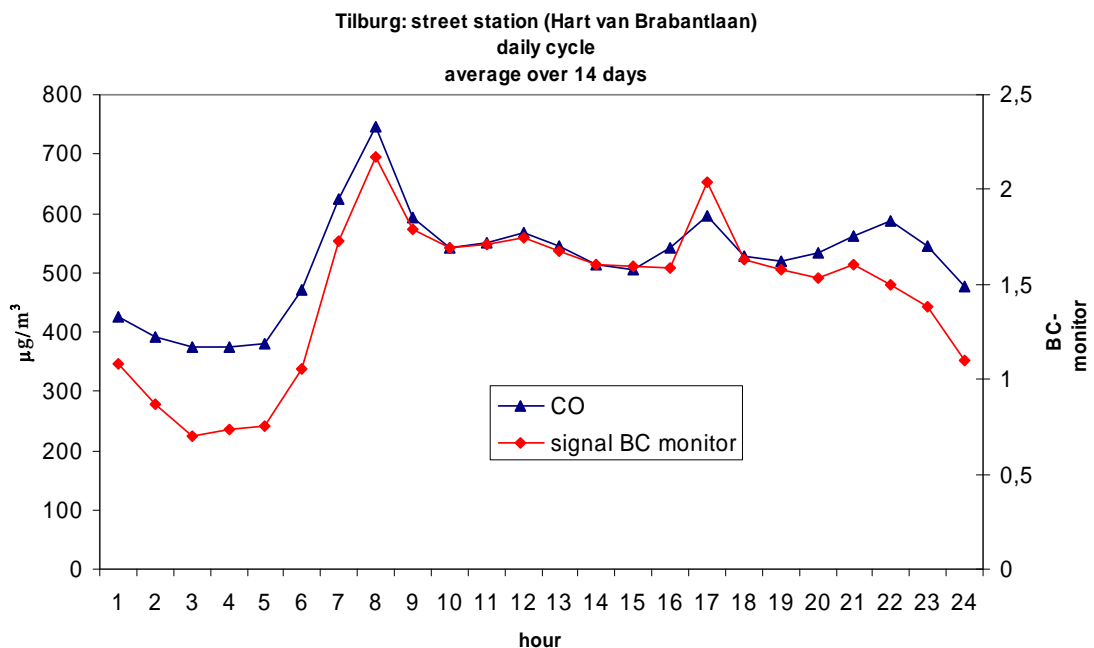
4.3 Tilburg (straatstation)

De kalibratiemetingen met Printex (Figuur 3.1) lieten zien dat het systeem goed in staat de in de dragerstroom ingebrachte Printex-hoeveelheden te meten. De volgende vraag is dan wat is de relatie tussen het roetmonitor signaal en (doorgaans van verkeer afkomstige) roetdeeltjes in de lucht. Hiertoe is het signaal vergeleken met verschillende (verkeersgerelateerde) componenten in de lucht. Om hier meer inzicht in te krijgen zijn gedurende een periode van 14 dagen metingen verricht langs een drukke verkeersstraat in Tilburg ('Hart van Brabantlaan'). Om de relatie met verkeeremissies vast te stellen is tegelijkertijd koolmonoxide (CO) gemeten, een component die ter plekke afkomstig is van het voorbijrijdende verkeer. Het signaal van de roetmonitor is vervolgens gemiddeld over 1 uur om dit gelijk te maken aan de tijdsresolutie van de CO-metingen. Het gevonden verband is afgebeeld in Figuur 4.3. Er is duidelijk sprake van een lineaire relatie tussen het roetmonitorsignaal en de CO-concentraties gemeten op hetzelfde punt.

De overeenkomst is nog overtuigender te zien in Figuur 4.4. Hier is de dagelijkse gang uitgezet van de CO-concentraties en het signaal van de roetmonitor voor de dagen tijdens de meetperiode. Een duidelijke relatie met het uurlijkse gedrag van het verkeer is zichtbaar met een spits zowel rond 8 en 17 uur (en een 'middagspits').



Figuur 4.2 *Gemeten verband tussen koolmonoxide (CO) en het signaal van de roetmonitor op een door een verkeer beïnvloede station in Tilburg*



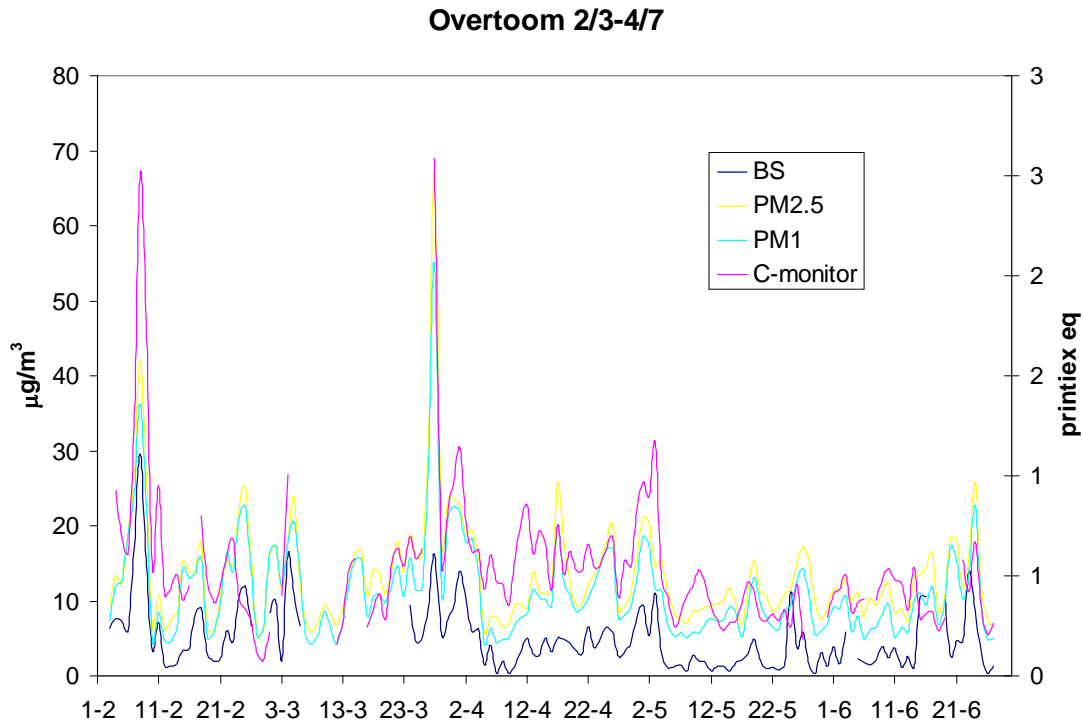
Figuur 4.3 *Dagelijkse gang CO (verkeerstracer) en signaal BC-monitor op het straatstation in Tilburg*

4.4 Amsterdam (stadsachtergrond)

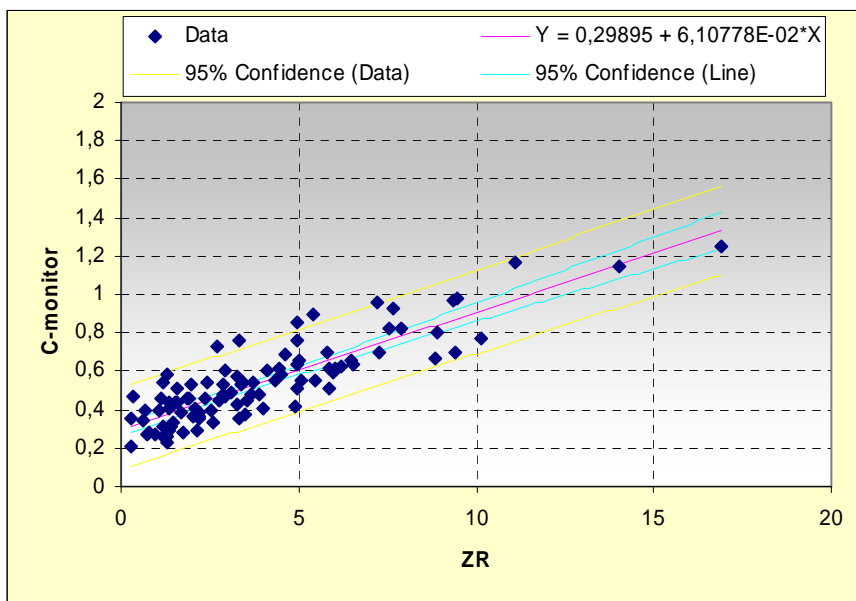
Voor een periode van 4 maanden is de monitor geplaatst op de Overtoom, het stadsachtergrondstation van het Meetnet van Amsterdam. Dit biedt de mogelijkheid van vergelijkingsmetingen met de dagconcentraties van massafracties ($PM_{2,5}$ en PM_{10}) en zwarte rook zoals die standaard

gemeten worden op dit station. Vooral zwarte rook is interessant omdat de waardes hiervan bepaald worden door de aanwezigheid van (zwarte) roetdeeltjes in lucht.

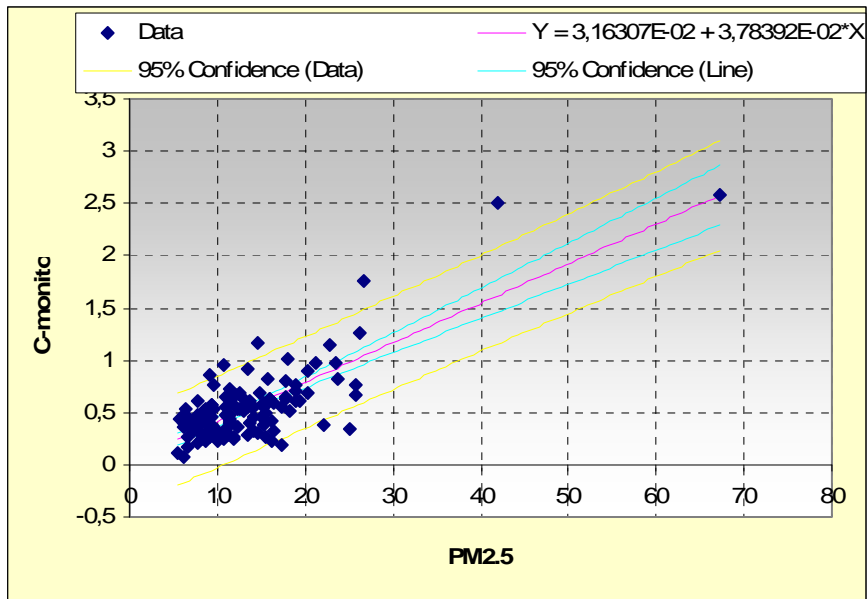
De bijbehorende tijdreeksen van de diverse componenten zijn te zien in Figuur 4.5. Na visuele inspectie zijn de overeenkomsten tussen de tijdreeksen duidelijk herkenbaar. Na correctie voor uitbijters blijkt de correlatiecoëfficiënt met zwarte rook (BS) het grootst (zie Figuur 4.6). De relaties met PM_{2,5} en PM₁ zijn afgebeeld in Figuur 4.7 respectievelijk Figuur 4.8.



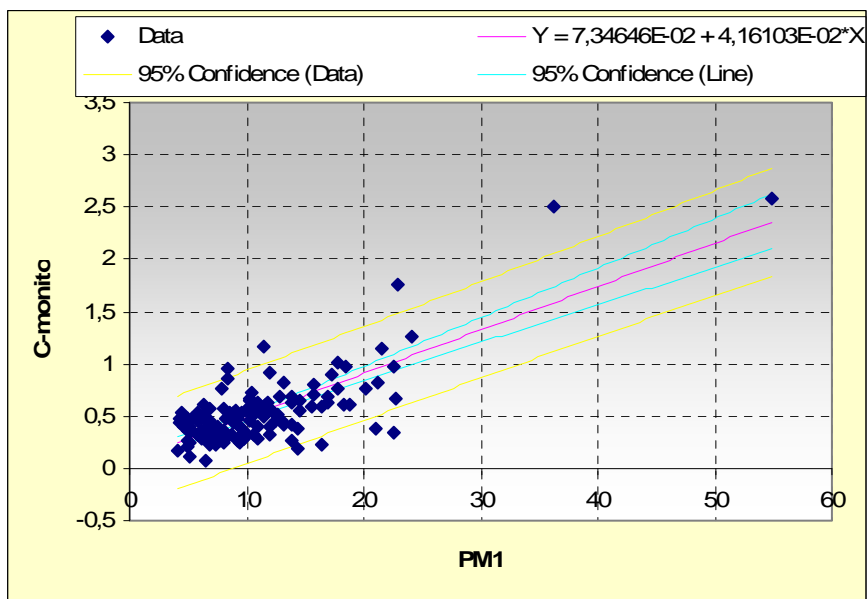
Figuur 4.4 *Tijdreeksen van BC (MARGA-C), zwarte rook (BS), PM_{2,5} en PM₁ gemeten op station Overtoom*



Figuur 4.5 *Regressiebepaling Black Carbon en Zwarte Rook*



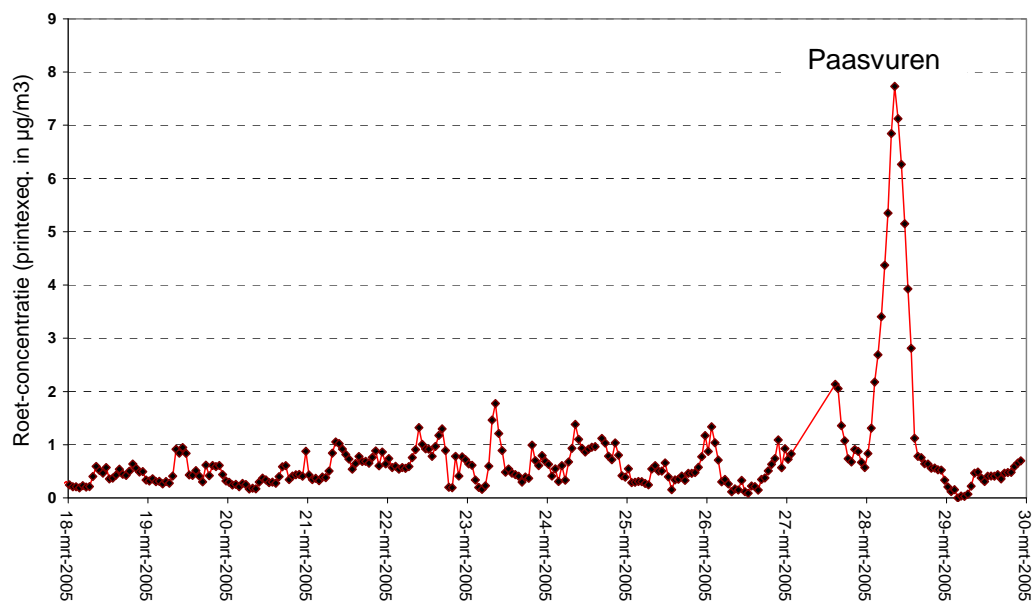
Figuur 4.6 *Regressiebepaling Black Carbon en $PM_{2,5}$*



Figuur 4.7 *Regressiebepaling Black Carbon en PM_1*

Dat naast verkeer ook andere verbrandingsprocessen (houtverbranding) hoge concentraties aan roet veroorzaken blijkt uit Figuur 4.8. Hier zijn de gevolgen te zien van Paasvuren in Duitsland en Oost-Nederland die met oostelijke winden naar de Amsterdamse regio zijn getransporteerd.

Koolstof-concentratie in stedelijk gebied in maart 2005



Figuur 4.8 *BC signaal gemeten op station Overtoom in Amsterdam ten tijde van houtverbranding (Paasvuren) in het oosten van Nederland*

5. Toekomstperspectief

Twee prototypes van de BC-monitor zijn nu beschikbaar voor het uitvoeren van verdere testmetingen. De gedane kalibratie- en validatiemetingen laten zien dat het gekozen meetprincipe leidt tot goede lineaire verbanden met acceptabele meetonzekerheden. De inzet in meetcampagnes op diverse locaties geeft plausibele en consistente relaties tussen BC en typische verkeerstracers (CO en Zwarte Rook). De sterke punten van de huidige configuratie zijn:

- verstrooiing van licht door aangehechte deeltjes is sterk verminderd
- geen gebruik van filter
- lage detectiegrens
- hoge tijdsresolutie (1 meetwaarde per 10 minuten)
- onbemande monitoring (1 week, met uitlezing en systeemdiagnose op afstand)
- systeem is te koppelen aan de MARGA zodat een instrument ontstaat dat meerdere relevante componenten gelijktijdig en snel kan meten

In de verdere ontwikkeling zijn de volgende acties voorzien:

- een nadere onderlinge vergelijking van de monitoren en verklaring/opheffen van eventuele verschillen
- een uitgebreidere kalibratie met LBNL monster (zoals beschreven in paragraaf 3.1) voor bepaling conversiefactor BC. Een eenduidige relatie tussen de concentratie van dit referentie monster en meetsignaal BC-monitor zal een belangrijke meerwaarde opleveren voor dit instrument
- uitbreiding vergelijkingsonderzoek met filtermetingen (correlatie met elementair en organisch koolstof) voor het verkrijgen van validatiegegevens (zie paragraaf 3.2) voor zowel BC als OC
- karakterisering BC en OC meting als functie van deeltjesgrootte en afvangst efficiency met SMPS
- verbetering bepaling achtergrondwaarde in meetsysteem¹¹
- Robuuster maken door software en hardware aanpassingen
- rapportage van deze werkzaamheden (begin 2010)

Naar verwachting zullen deze acties een jaar in beslag nemen. Na deze periode is er de beschikking over een instrument dat zal worden ingezet in vergelijkingsmetingen met soortgelijke apparatuur. Hiertoe zijn reeds contacten met andere instituten gelegd waaronder Paul Scherrer Instituut (Baltensperger, Zwitserland). Vergelijkbare instrumenten zijn o.a. Sunset Lab Models 3/4 (on-line aërosol carbon analyser), AMS (Aerosol Mass Spectrometry), PTR-MS (Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometer). Verder neemt ECN deel aan de pas opgerichte Europese CEN-commissie die dient te komen met een aanbeveling voor een eenduidige meetmethode voor EC en OC in Europa (Kuhlbusch, Universiteit Duisburg). Dit is gestart in 2009 en heeft een looptijd van 3 jaar. Onderdeel van de werkzaamheden zal ook hier zijn een vergelijkingsonderzoek voor de verschillende instrumenten die nu op de markt zijn (waaronder dus de Marga-C).

De BC-monitor heeft nog als groot voordeel dat het on-line gekoppeld kan worden met een chemische OC/TOC bepaling, zoals de Sievers (zie paragraaf 2.5). Hiermee kan dus naast BC ook andere vormen van koolstof in fijn stof worden bepaald. Met deze combinatie zijn al eerste

¹¹ De achtergrondabsorptie wordt bepaald door deze op vaste tijdstippen voor en na een piek te meten en lineair te interpoleren tussen deze 2 meetpunten. De vorm van de achtergrond kan met minder onzekerheid bepaald worden door een kleinste kwadraten fit te berekenen over een aantal meetpunten voor en na de piek en het resultaat te gebruiken als achtergrond.

vergelijkende metingen uitgevoerd in Rotterdam. Deze optie zal zeker nog verder worden uitgewerkt.

Bij gunstig verloop is er de mogelijkheid van een commerciële ontwikkeling gericht op een instrument dat voor monitoring-doeleinden geschikt zal zijn (zowel routinematig in meetnet als incidenteel in meetcampagnes). Belangrijke criteria voor een geslaagde commercialisering zijn naast meettechnische kwaliteiten als nauwkeurigheid, detectiegrens, tijdsresolutie, en correlatie met BC en EC waarden ook de gebruiksvriendelijkheid, afmetingen en bedrijfszekerheid. Deze laatste 'criteria' zullen gehaald worden tijdens het proces van commerciële bouw. De kans op interesse van commerciële zijde wordt positief ingeschat. Applikon BV heeft aangegeven zeer geïnteresseerd te zijn in vermarkting van dit product in aanvulling op het huidige assortiment.

Referenties

- Berry, M.V. en I.C. Percival (1986): *Optics of fractal clusters such as smoke*. Optics Acta 33, 577.
- Dobbins, R.A., R.A. Mulholland en N.P. Bryner (1994): *Comparison of a fractal smoke optics model with light extinction measurements*. Atm. Env. 28, 889-897.
- Dockery, D.W. en P.H. Stone (2007): *Cardiovascular risks from fine particulate air pollution*. N. Eng. J. Med. 356, 511.
- Fuller, K.A., K.C. Malin en Kreidenweis (1999): *Effects of mixing on extinction by carbonaceous particles*. J. Geophysical Research 104, 15491.
- Khlystov, A., G.P. Wyers & J. Slanina, (1995): *The Steam-Jet Aerosol Collector*. Atm. Env. 29, 2229-2234.
- McConnell, J.R., R. Edwards, G.L. Kok, M.G. Flanner, C.S. Zender, E.S. Saltzman, J.R. Banta, D.R. Pasteris, M.M. Carter & J.D.W. Kahl (2007): *20th-Century Industrial Black Carbon Emissions Altered Arctic Climate Forcing*. Science 317, 1381-1384.
- Miller, K.A., D.S. Siscovick, L.S. Sheppard, K. Shepperd, J.H. Sullivan, G.L. Anderson & J.D. Kaufman (2007): *Long-term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women*. N. Eng. J. Med., 356: 447-458.
- MNP (2007): *PM_{2.5} in the Netherlands. Consequences of the new European air quality standards*. (Eds. J. Mathijssen and H.M. ten Brink). MNP report 50099001/2007.
- RIVM (2002): *On health risks of ambient PM in the Netherlands*. (Eds. E. Buringh and A. Opperhuizen). RIVM report 650010033.
- Sahan, E., H.M. ten Brink en E.P. Weijers (2008): *Carbon in atmospheric particulate matter*, ECN rapport E08-060.
- Shindell, D., J.-F. Lamarque, N. Unger, D. Koch, G. Faluveg, S. Bauer, and H. Teich (2008): *Climate forcing and air quality change due to regional emissions reductions by economic sector*. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 8, 11609-11642.

Bijlage A Specificaties monitor

Tijdsresolutie: 10 min
Duur stand-alone: 1 week
Gevoeligheid > 0.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Deeltjesgrootte < 2.5 μm
sample debiet: 1 m^3/uur
precisie OC meting: 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
precisie EC meting: 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabel A.1 *Flows en afmetingen van het testsysteem*

	Flow snelheid
Sample flow	0.3 ml/min
SJAC flow stoom productie	1.7 ml/min
Luchtflow door SJAC	1.8 m^3/uur
Drager flow	1.7 ml/min
Lengte transmissiebuis	75 cm
Injectie loop	0.8 ml
Max. deeltjesgr. inlaat filter	300 nm
Kanalen van degasser	2
Inhoud buis	0.6 ml