

INSPEKCJA OCHRONY ŚRODOWISKA

**PRZEWODNIK TECHNICZNEJ
EKSPLOATACJI STACJI
MONITORINGU
JAKOŚCI POWIETRZA**

Biblioteka Monitoringu Środowiska
Warszawa 2010

Autorzy:

Zdzisław Kędziora (WIOŚ we Wrocławiu)

Krzysztof Klejnowski (IPIŚ PAN)

Leszek Turzański (WIOŚ w Krakowie)

Redakcja:

Barbara Toczko (GIOŚ)

Zdjęcie na okładce: *R. Tarnowiecki*

Copyright © by Inspekcja Ochrony Środowiska

Warszawa 2010

ISBN: 978-83-61227-60-1

Wydanie I. Nakład egz. 500 egz.

Druk

Drukarnia Rytter Investment

ul. Przemysłowa 20

09-400 Płock

www.rytter.pl

SPIS TREŚCI

WSTĘP.....	7
1. GŁÓWNE ELEMENTY AUTOMATYCZNEJ STACJI MONITORINGU JAKOŚCI POWIETRZA	9
1.1. Analizatory zanieczyszczeń gazowych	9
1.1.1. Zasada pomiaru i budowa analizatorów	9
1.1.1.1. Analizatory tlenków azotu	9
1.1.1.2. Analizatory dwutlenku siarki.	12
1.1.1.3. Analizatory ozonu.	14
1.1.1.4. Analizatory tlenku węgla.	16
1.1.1.5. Analizatory benzeny.....	18
1.1.2. Sprawdzanie zakresu i kalibracja analizatorów.....	21
1.1.2.1. Sprawdzanie zakresu.....	22
1.1.2.2. Kalibracja analizatorów.	24
1.1.3. Podstawowe czynności obsługowe i serwisowe.....	28
1.2. Układy kalibracji.	34
1.2.1. Gazy wzorcowe.	34
1.2.2. Powietrze „zerowe”.....	42
1.3. Układ poboru prób.....	45
1.3.1. Konstrukcja i wymagania.	46
1.3.1.1. Obsługa i sprawdzanie.	50
1.4. Układ zbierania danych	58
1.5. Kontener pomiarowy	62
2. DOKUMENTACJA I WERYFIKACJA DANYCH.....	65
3. JAKOŚĆ DANYCH POMIAROWYCH	71
3.1. Niepewność pomiaru.	71
BIBLIOGRAFIA	78
Załącznik nr 1	79
Przykładowe świadectwo wzorcowania mieszaniny gazów wzorcowych	79
Załącznik nr 2	83
Świadectwa kalibracji/sprawdzenia analizatorów	83

SPIS TABEL

Tab. 1.1. Częstość sprawdzeń i kalibracji	22
Tab. 1.2. Czystość gazów wzorcowych.....	34
Tab. 1.3. Czystość powietrza „zerowego”	42
Tab. 1.4. Metody oczyszczania powietrza.....	44
Tab. 1.5. Układ poboru prób - minimalne wymagania.....	47
Tab. 1.6. Wartość współczynników wrażliwości b_{gp}	57
Tab. 1.7. Współczynniki przeliczeniowe stężeń.....	62
Tab. 1.8. Współczynniki wrażliwości analizatora na wahania temperatury	63
Tab. 3.1. Cele dotyczące jakości danych w zakresie oceny jakości powietrza	71

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.1.1. Schemat analizatora NO_x - dwie komory, dwa detektory.....	10
Rys. 1.1.2. Schemat analizatora NO_x - dwie komory, jeden detektor	11
Rys. 1.1.3. Schemat analizatora NO_x - jedna komora, jeden detektor.....	11
Rys. 1.1.4. Schemat analizatora dwutlenku siarki.....	13
Rys. 1.1.5. Schemat analizatora ozonu	15
Rys. 1.1.6. Schemat analizatora tlenku węgla (GFC).....	17
Rys. 1.1.7. Chromatogram.....	19
Rys. 1.1.8. Chromatogram pochodnych benzenu.....	19
Rys. 1.2.1. Doprowadzanie gazów kalibracyjnych - gazy rozcieńczone	38
Rys. 1.2.2. Doprowadzanie gazów kalibracyjnych - gazy stężone.....	39
Rys. 1.2.3. MFC - Błędy pomiaru przepływu	40
Rys. 1.2.4. Układ doprowadzania powietrza „zerowego” do analizatorów	45
Rys. 1.3.1. Schemat poziomego układu poboru prób.....	46
Rys. 1.3.2. Schemat pionowego układu poboru prób.....	46
Rys. 1.3.3. Schemat układu z indywidualnym torem poboru prób	47
Rys. 1.3.4. Schemat układu badania efektywności układu poboru prób.....	52
Rys. 1.5.1. Skokowe zmiany w trendzie danych	68
Rys. 3.1.1. Graficzna interpretacja niepewności - rozkład prostokątny	73
Rys. 3.1.2. Graficzna interpretacja niepewności - rozkład trójkątny	73

SPIS FOTOGRAFII

Fot. 1.1.1. Przykład analizatora NO _x	12
Fot. 1.1.2. Przykład analizatora SO ₂	14
Fot. 1.1.3. Przykład analizatora O ₃	16
Fot. 1.1.4. Przykład analizatora CO	18
Fot. 1.1.5. Przykład analizatora benzenu	21
Fot. 1.1.6. Zanieczyszczony filtr wentylatora	28
Fot. 1.1.7. Regulacja napięcia lampy - analizator Thermo 43	29
Fot. 1.1.8. Regulacja lampy - analizator AF22M Environnement S.A.	30
Fot. 1.1.9. Konwertery analizatorów NO _x	30
Fot. 1.1.10. Filtry ozonu	31
Fot. 1.1.11. Detektor UV analizatora ozonu	31
Fot. 1.1.12. Koło korelacyjne analizatorów CO	32
Fot. 1.1.13. Kapilarna kolumna chromatograficzna	33
Fot. 1.1.14. Lampa UV układu PID	33
Fot. 1.2.1. Gazy wzorcowe - mieszaniny rozcieńczone	35
Fot. 1.2.2. Układ rozcieńczania dynamicznego	36
Fot. 1.2.3. Rurki permeacyjne	37
Fot. 1.2.4. Generator powietrza zerowego	43
Fot. 1.2.5. Kolejność ułożenia wypełnień w tubach	44
Fot. 1.3.1. Pionowy układ poboru prób	49
Fot. 1.3.2. Zabezpieczenie wlotu powietrza do układu poboru prób	49
Fot. 1.3.3. Badanie efektywności układu poboru prób - kaptur	53
Fot. 1.3.4. Badanie efektywności układu poboru prób - układ rozcieńczania	54
Fot. 1.4.1. Regulacja układu DAC analizatora	59
Fot. 1.5.1. Zabezpieczenia kontenera pomiarowego	63

WSTĘP

„Przewodnik technicznej eksploatacji stacji monitoringu jakości powietrza” adresowany jest głównie do osób zajmujących się techniczną eksploatacją stacji automatycznego monitoringu jakości powietrza.

Tematyka przewodnika ogranicza się do zagadnień związanych z pomiarami stężeń zanieczyszczeń gazowych takich jak: dwutlenek siarki, tlenki azotu, tlenek węgla, ozon oraz benzen. Proces pomiarowy zanieczyszczeń gazowych posiada wiele elementów wspólnych, niezależnych od rodzaju mierzonego zanieczyszczenia, dlatego też przedstawione w przewodniku reguły i wymagania można przenieść na pomiary innych zanieczyszczeń gazowych.

Przedstawiając poszczególne elementy procesu pomiarowego starano się zwrócić szczególną uwagę na te, które mają znaczący wpływ na jakość uzyskiwanych wyników pomiaru stężeń. Kierowano się przy tym wymaganiami zawartymi w stosownych normach oraz własnym wieloletnim doświadczeniem w tego typu pomiarach. W przewodniku zwrócono również uwagę na problemy zidentyfikowane w trakcie prowadzonych, na przestrzeni lat 2006 - 2009, akcji kalibracyjnych oraz porównawczych badań międzylaboratoryjnych.

W celu zwrócenia uwagi czytelnika na szczególnie fragmenty przewodnika zastosowano w jego treści następującą symbolikę:



Element systemu, lub czynności szczególnie ważne dla procesu pomiarowego



Czynności lub rozwiązania niepolecane



Temat dla własnych przemysłów czytelników przed dokonaniem wyboru

1. GŁÓWNE ELEMENTY AUTOMATYCZNEJ STACJI MONITORINGU JAKOŚCI POWIETRZA

W niniejszym rozdziale przedstawione zostały zasady budowy i eksploatacji głównych elementów automatycznej stacji monitoringu, elementów stanowiących jednocześnie kluczowe ogniwa łańcucha pomiarowego - poczynając od poboru próby, poprzez analizę stężeń poszczególnych zanieczyszczeń w niej zawartych, do zweryfikowanego wyniku końcowego.

1.1. Analizatory zanieczyszczeń gazowych.

Współczesne analizatory stosowane w monitoringu jakości powietrza atmosferycznego to zaawansowane technicznie i technologicznie urządzenia pomiarowe. Wyposażone w mikroprocesorową elektronikę potrafią diagnozować parametry swojej pracy oraz sygnalizować i korygować wiele błędów pomiarowych. Większość z nich zaprojektowana została tak, aby zminimalizować konieczność ingerencji operatora-technika. Niemniej jednak, aby móc ocenić poprawność i wiarygodność uzyskiwanych danych pomiarowych, konieczne jest gruntowne poznanie zasady pomiaru i budowy danego analizatora.

1.1.1. Zasada pomiaru i budowa analizatorów.

W przewodniku tym przedstawiono metody pomiarowe uznane przez Komisję Europejską za referencyjne i określone w następujących normach:

- **PN-EN 14211;** Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa chemiluminescencyjna metoda pomiaru stężenia monotlenku i ditlenku azotu.
- **PN-EN 14212;** Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa fluorescencyjna metoda UV oznaczania stężenia ditlenku siarki.
- **PN-EN 14625;** Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda pomiaru stężenia ozonu z zastosowaniem fotometrii UV.
- **PN-EN 14626;** Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda oznaczania tlenku węgla z zastosowaniem niedyspersyjnej spektroskopii w podczerwieni.

Dla pomiarów stężeń benzenu istnieje kilka równoważnych metod referencyjnych, określonych w kolejnych pięciu częściach normy **PN-EN 14662; Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda pomiaru stężeń benzenu.**

W przypadku automatycznego monitoringu jakości powietrza właściwą metodą jest metoda opisana w części nr 3; **Automatyczne pobieranie za pomocą pompy próbek do analizy in situ metodą chromatografii gazowej.**

1.1.1.1. Analizatory tlenków azotu.

Metoda pomiaru stężeń tlenku azotu (NO) oparta jest na zjawisku chemiluminescencji, czyli emisji energii w postaci światła w wyniku reakcji chemicznej. Tlenek azotu reagując w fazie gazowej z ozonem wytwarza wzbudzoną niestabilną cząsteczkę dwutlenku azotu (NO₂), która powracając do stanu podstawowego, emituje promieniowanie w zakresie długości fali od 600 do 3000 nm z maksimum przypadającym na 1200 nm. Intensywność promieniowania jest proporcjonalna do stężenia tlenku azotu.



■ 

W metodzie chemiluminescencyjnej oznaczenie stężenia dwutlenku azotu możliwe jest dopiero po jego konwersji do tlenku azotu

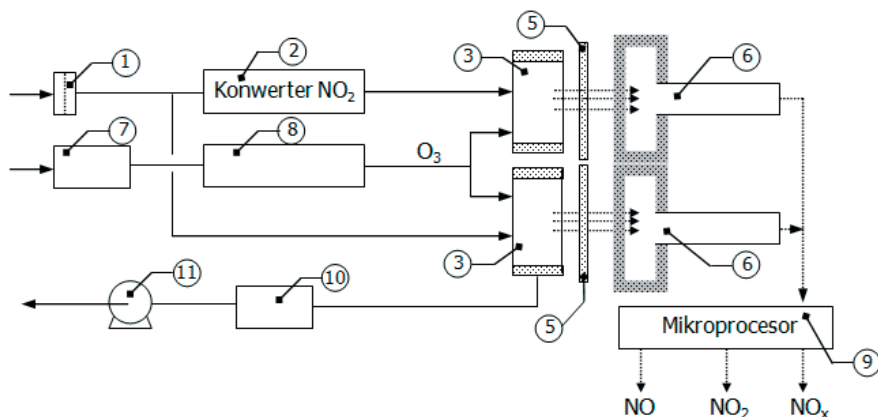


i oznaczeniu stężenia NO w sposób opisany powyżej.

Wielkość emisji promieniowania jest w tym przypadku proporcjonalna do sumy stężenia NO powstałego z NO_2 oraz NO zawartego w analizowanej próbce powietrza. Stężenie dwutlenku azotu wyliczane jest na podstawie różnicy pomiędzy wielkością emisji dla próbki, która przeszła przez konwerter, a wielkością emisji dla próbki, która nie została poddana konwersji.

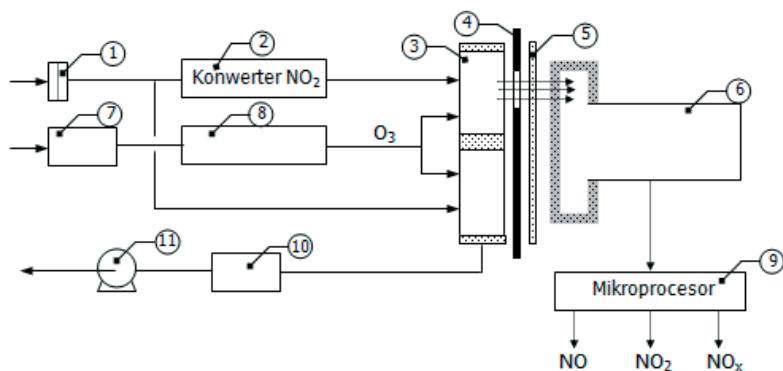
Pomiar obu wielkości emisji może odbywać się jednocześnie lub naprzemiennie. Z tego też względu można wyróżnić przynajmniej trzy podstawowe konstrukcje analizatorów:

⇒ Analizatory z dwiema komorami reakcyjnymi i dwoma detektorami emisji promieniowania. Pomiar wielkości emisji dla próbki bez konwersji NO_2 oraz wielkości emisji dla próbki po konwersji NO_2 odbywa się w tym samym czasie.



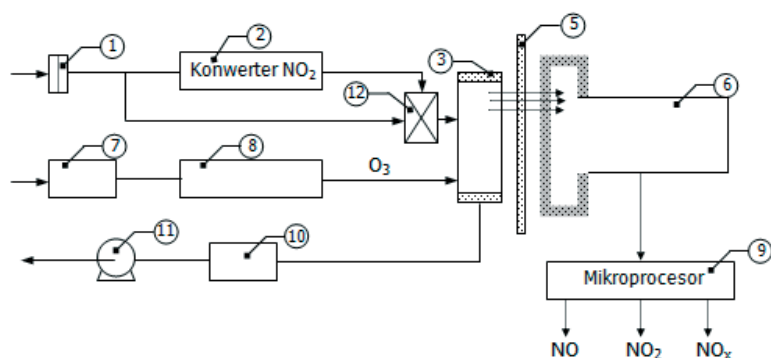
Rys. 1.1.1. Schemat analizatora NO_x - dwie komory, dwa detektory

⇒ Analizatory z dwiema komorami reakcyjnymi i jednym detektorem emisji promieniowania. Do komór pomiarowych doprowadzana jest w tym samym czasie próbka powietrza bez konwersji NO_2 i po konwersji NO_2 . Pomiar emisji promieniowania odbywa się naprzemiennie dzięki zastosowaniu specjalnej, często obrotowej przesłony ④.



Rys. 1.1.2. Schemat analizatora NO_x - dwie komory, jeden detektor

⇒ Analizator z jedną komorą reakcyjną i jednym detektorem promieniowania. Do komory reakcyjnej doprowadzana jest naprzemiennie (za pomocą elektrozaworu 12) próbka powietrza bez konwersji NO_2 , a następnie próbka po konwersji NO_2 . Pomiar emisji promieniowania odbywa się zgodnie z cyklami doprowadzania próbek.

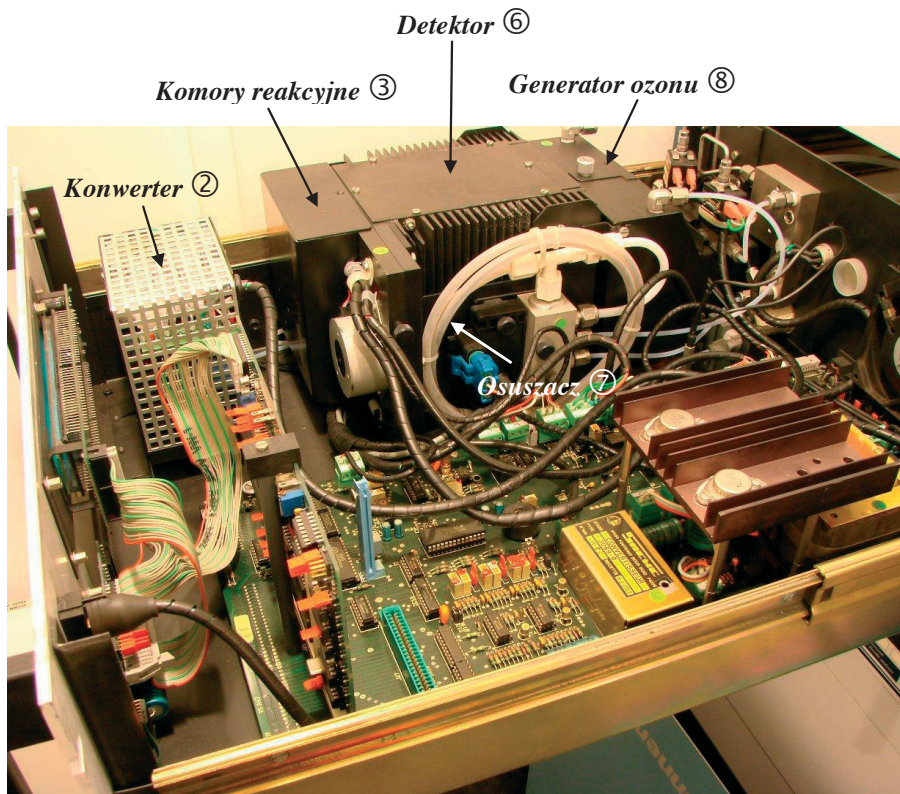


Rys. 1.1.3. Schemat analizatora NO_x - jedna komora, jeden detektor

Legenda do rysunków 1.1.1-1.1.3

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| 1. Filtr cząstek stałych | 2. Konwerter |
| 3. Komora reakcyjna | 4. Przysłona |
| 5. Filtr optyczny | 6. Detektor (fotopowielacz) |
| 7. Osuszacz | 8. Generator ozonu |
| 9. Zespół elektroniki | 10. Filtr ozonu |
| 11. Pompa | 12. Elektrozawór |

Poniżej przedstawiono przykład budowy analizatora w układzie dwie komory reakcyjne, jeden detektor. Na fotografii zaznaczono główne elementy, od których w dużej mierze zależy poprawne funkcjonowanie urządzenia.



Fot. 1.1.1. Przykład analizatora NO_x

W celu osiągnięcia maksymalnie wysokiej wydajności kwantowej reakcji, prowadzi się ją przy zastosowaniu podciśnienia w komorze reakcyjnej oraz z dużym nadmiarem ozonu. Aby uniknąć kondensacji wilgoci w komorze reakcyjnej (spadek wydajności) są one z reguły ogrzewane, a powietrze zasilające generator ozonu jest osuszane (często w układach permeacyjnych). Konwersję NO_2 do NO prowadzi się w konwerterach z wypełnieniem katalitycznym (najczęściej metaliczny molibden).

1.1.1.2. Analizatory dwutlenku siarki.

Metoda pomiaru stężeń dwutlenku siarki oparta jest na zjawisku fluorescencji w ultrafiolecie. Cząsteczki dwutlenku siarki, pod wpływem promieniowania ultrafioletowego o długości fali 200 - 220 nm, wzbudzone są do nietrwałych energetycznie form, które wracając do stanu podstawowego, emitują energię w postaci światła o długości fali 240 - 420 nm, co można przedstawić poniższymi reakcjami.



Intensywność promieniowania fluorescencyjnego $h\nu$ jest proporcjonalna do stężenia dwutlenku siarki, co można wyrazić wzorem.

$$F = k * C_{SO_2} \quad (6)$$

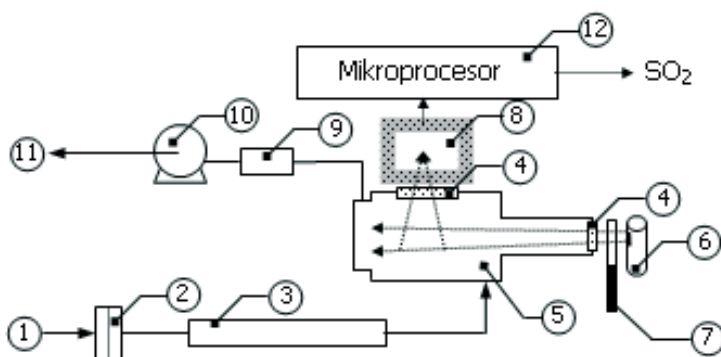
gdzie:

F intensywność promieniowania fluorescencyjnego,

k współczynnik proporcjonalności,

C_{SO_2} stężenie dwutlenku siarki.

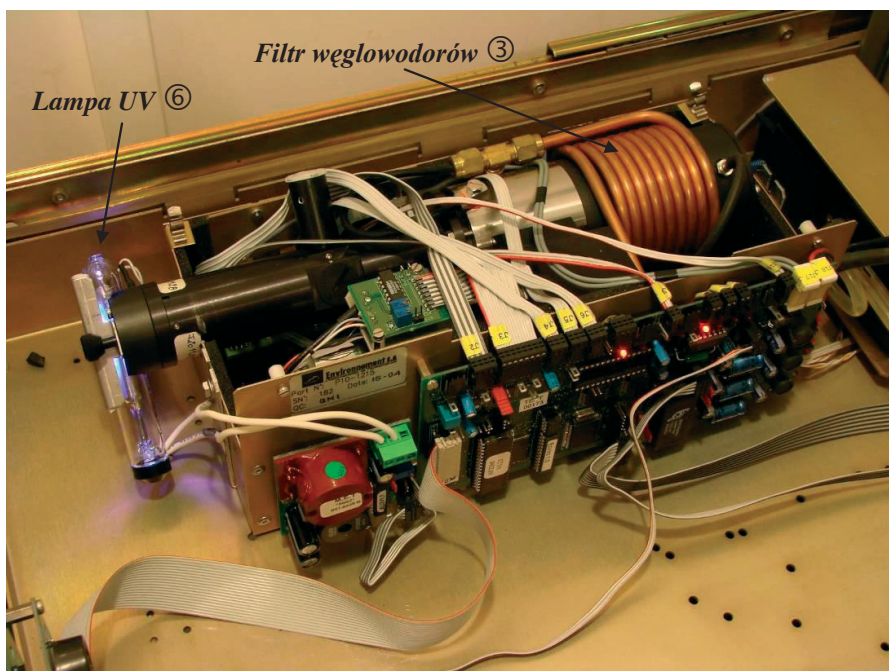
Emitowane promieniowanie po przejściu przez filtr pasmowy zamieniane jest na sygnał elektryczny za pomocą detektora (np. fotopowielacza).



Rys. 1.1.4. Schemat analizatora dwutlenku siarki

Legenda

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| 1. Wlot próbki powietrza | 2. Filtr cząstek stałych |
| 3. Filtr węglowodorów | 4. Filtr optyczny (pasmowy) |
| 5. Komora reakcyjna | 6. Lampa UV |
| 7. Modulator | 8. Detektor (fotopowielacz) |
| 9. Kompensator ciśnienia | 10. Pompa |
| 11. Wylot próbki | 12. Zespół elektroniczny |



Fot. 1.1.2. Przykład analizatora SO_2



W układzie lampy UV znajduje się filtr pasmowy, „wycinający” pasmo o długości fali 200-220 nm. Dla tych długości fali absorpcja promieniowania przez SO_2 jest największa, a ponadto efekt wygaszania fluorescencji przez cząsteczki azotu jest najmniejszy.

Aby dokładnie oznaczać stężenie dwutlenku siarki konieczne jest również usunięcie z badanej próbki powietrza węglowodorów, w szczególności aromatycznych, które mogą dawać fluorescencję podobną do SO_2 .

1.1.1.3. Analizatory ozonu.

Pomiar stężeń ozonu oparty jest o metodę fotometrii w ultrafiolecie. Cząstki ozonu absorbują promieniowanie UV przy długości fali 253,7 nm, a stopień tej absorpcji jest proporcjonalny do stężenia. Zależność tę można opisać równaniem.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KLC} \quad (7)$$

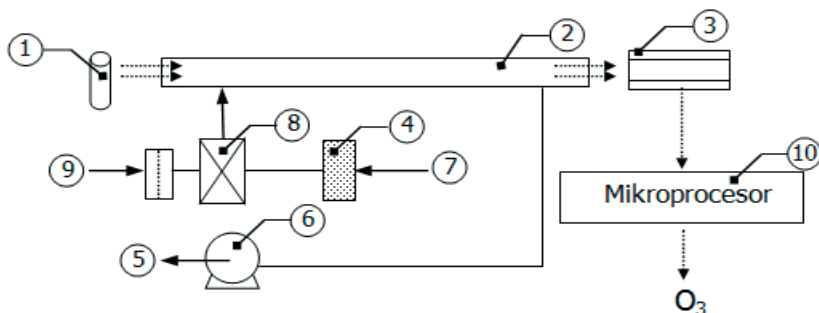
gdzie:

K współczynnik absorpcji,

L długość drogi optycznej,

C stężenie ozonu,

- I intensywność promieniowania UV po przejściu przez próbkę badaną,
 I_0 intensywność promieniowania UV po przejściu przez próbkę nie zawierającą ozonu.



Rys. 1.1.5. Schemat analizatora ozonu

Legenda

- | | |
|----------------------------------|------------------------|
| 1. Lampa UV | 2. Komora absorpcyjna |
| 3. Detektor | 4. Filtr ozonu |
| 5. Wylot próbki | 6. Pompa |
| 7. Wlot powietrza referencyjnego | 8. Elektrozawór |
| 9. Wlot próbki powietrza | 10. Zespół elektroniki |



Jak wynika z zależności (7) określenie zawartości ozonu w próbce badanej odbywa się w odniesieniu do absorpcji promieniowania tej samej próbki pozbawionej ozonu. Jednym z powodów takiej realizacji pomiaru jest fakt, iż wiele innych substancji naturalnie znajdujących się w próbce badanej wykazuje również absorpcję promieniowania UV.

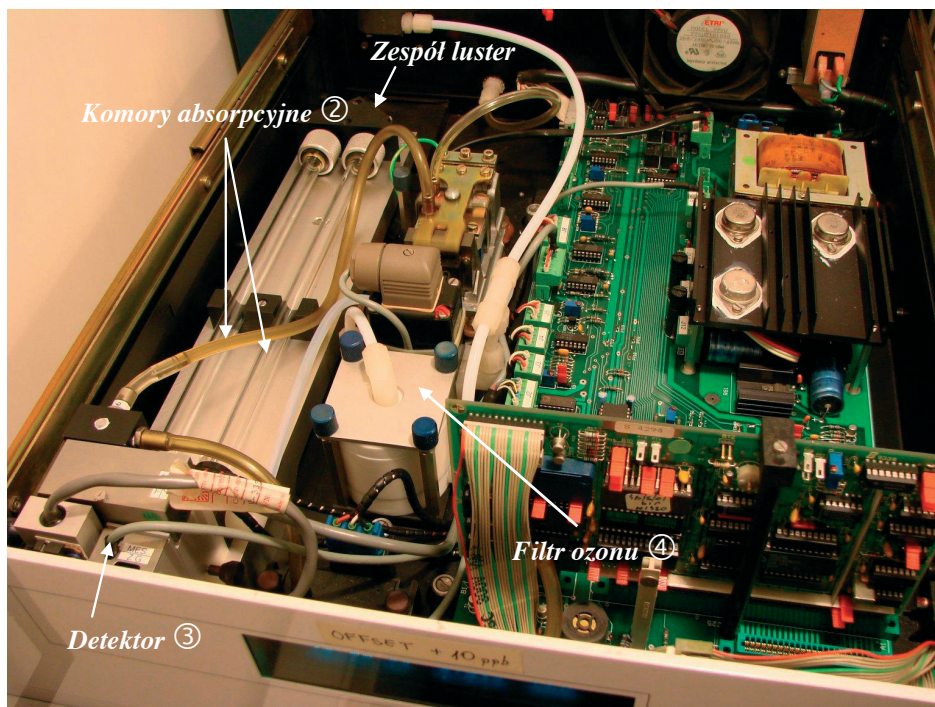
Usunięcie ozonu z próbki badanej odbywa się przy pomocy specjalnych filtrów ④, które stanowią ważny element konstrukcji analizatorów ozonu.

Czułość analizatorów ozonu zależy od długości drogi optycznej - komór absorpcyjnych ②. Im dłuższa droga optyczna tym większa czułość urządzenia. Z uwagi na ograniczone rozmiary analizatorów długość drogi optycznej zwiększa się często za pomocą luster, jak na fotografii 1.1.3.

Z uwagi na sposób realizacji pomiaru istnieją dwie podstawowe konstrukcje analizatorów:

- ⇒ Analizatory z jedną komorą absorpcyjną i jednym detektorem. Pomiar absorpcji promieniowania próbki badanej i próbki badanej pozbawionej ozonu odbywa się naprzemiennie.
- ⇒ Analizatory z dwiema komorami absorpcyjnymi i dwoma detektorami. Pomiar absorpcji promieniowania próbki badanej i próbki badanej pozbawionej ozonu odbywa się jednocześnie.

Fotografia poniżej przedstawia analizator z jedną komorą i zespołem luster oraz jednym detektorem



Fot. 1.1.3. Przykład analizatora O_3

1.1.1.4. Analizatory tlenu węgla.

Pomiar stężeń tlenu węgla odbywa się metodą selektywnej spektroskopii w podczerwieni. Osłabianie promieniowania podczerwonego (IR) w komorze pomiarowej jest miarą stężenia tlenu węgla zgodnie z prawem Lambert'a-Beer'a.

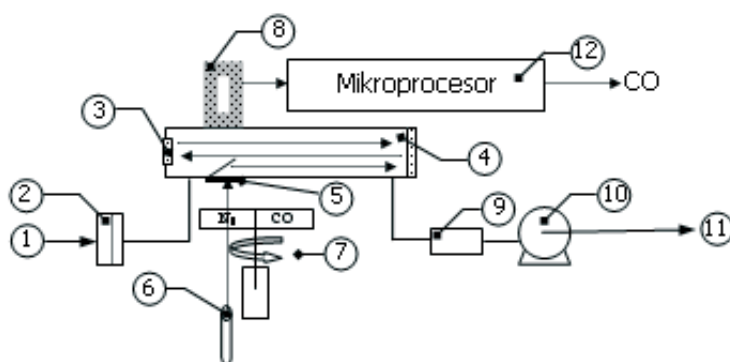
■ Istnieją różne rozwiązania techniczne analizatorów, które ograniczają problemy z dryftem, czułością i stabilnością, powodowane przez absorpcję promieniowania podczerwonego również przez inne cząstki zbudowane z dwóch różnych atomów (w szczególności: dwutlenek węgla, para wodna, tlenki azotu a także węglowodory).

■ Spośród głównych rozwiązań można tu wymienić:

- ⇒ Pomiar absorpcji promieniowania podczerwonego dla długości fali charakterystycznej dla tlenu węgla - $4,7\ \mu\text{m}$;
- ⇒ Analizatory dwukomorowe z zastosowaniem komory wypełnionej czystym powietrzem (kompensacja dryftu);
- ⇒ Analizatory z obrotowym kołem (system GFC).

Analizatory z obrotowym kołem, zwanym często kołem korelacyjnym, to rozwiązanie najczęściej stosowane w analizatorach do ciągłego pomiaru stężeń tlenku węgla w powietrzu atmosferycznym.

Koło korelacyjne posiada filtr wypełniony azotem (nieabsorbującym promieniowanie IR) oraz filtr wypełniony tlenkiem węgla. Koło umieszczane jest pomiędzy źródłem promieniowania podczerwonego, a komorą absorpcyjną, w której zachodzi jego absorpcja przez cząsteczki tlenku węgla. Promieniowanie IR dociera do komory absorpcyjnej naprzemiennie raz przez filtr z azotem, raz przez filtr wypełniony tlenkiem węgla. Promieniowanie IR przechodząc przez filtr wypełniony tlenkiem węgla dociera do komory absorpcyjnej pozbawione charakterystycznej dla CO długości fali, stąd też w komorze absorpcyjnej zostaje zaabsorbowane tylko promieniowanie charakterystyczne dla absorpcji innych cząstek naturalnie obecnych w badanej próbce powietrza. Przechodząc natomiast przez filtr z azotem w całości dociera do komory absorpcyjnej, w której osłabienie promieniowania pochodzi zarówno od tlenku węgla jak i innych cząstek naturalnie zawartych w próbce powietrza. Stężenie CO w próbce badanego powietrza wyliczane jest na podstawie różnicy obu sygnałów.

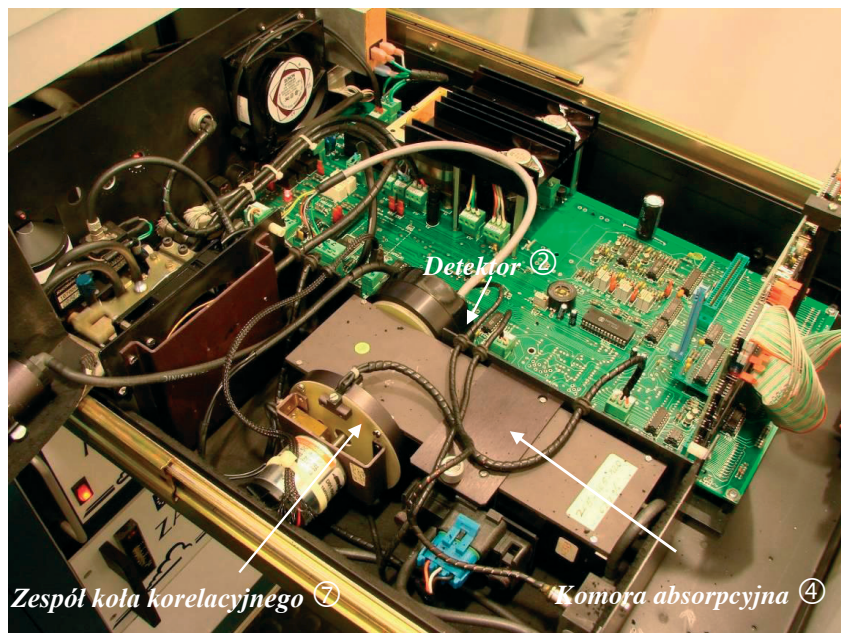


Rys. 1.1.6. Schemat analizatora tlenku węgla (GFC)

Legenda

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1. Wlot próbki powietrza | 2. Filtr cząstek stałych |
| 3. Zespół lusterek | 4. Komora absorpcyjna |
| 5. Filtr pasmowy | 6. Źródło promieniowania IR |
| 7. Zespół koła korelacyjnego | 8. Detektor |
| 9. Czujnik przepływu i przetwornik ciśnienia | 10. Pompa |
| 11. Wylot próbki | 12. Zespół elektroniki |

Na fotografii przedstawiono przykładową konstrukcję analizatora GFC.



Fot. 1.1.4. Przykład analizatora CO

W celu osiągnięcia wysokiej czułości analizatorów, w komorze absorpcyjnej znajduje się zwykle układ lustek powodujący wielokrotne odbicie wiązki promieniowania.

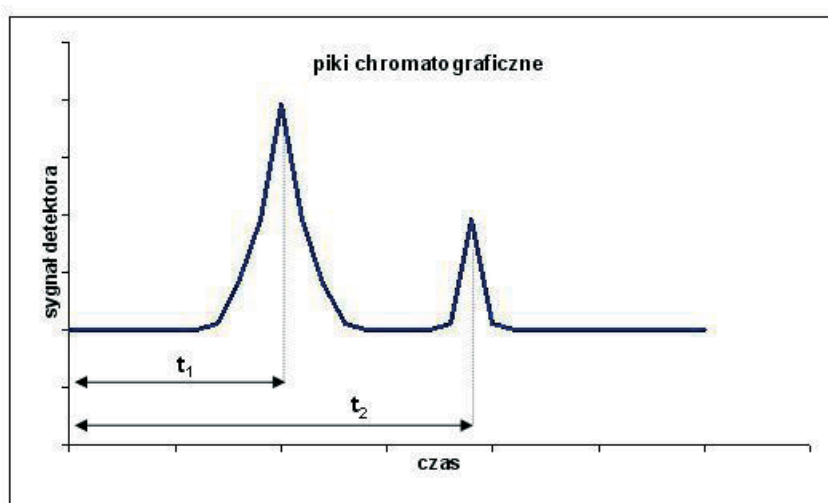
1.1.1.5. Analizatory benzenu.

Wszystkie metody opisane w normie PN-EN 14662; „Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda pomiaru stężeń benzenu”, niezależnie od sposobu poboru prób, wskazują na chromatografię gazową, jako metodę identyfikacji i określenia stężenia benzenu w próbce powietrza.

Chromatografia gazowa to technika rozdzielania mieszanin substancji na poszczególne składniki lub frakcje wykorzystująca różnice w zachowaniu tych składników (będących w fazie gazowej) względem fazy stałej (wypełnienie kolumny chromatograficznej). Mieszanina substancji, przepływając przez kolumnę chromatograficzną, ulega rozdziałowi na poszczególne składniki, wykrywane na wyjściu kolumny poprzez detektor w określonym przedziale czasu (licząc od momentu wprowadzenia mieszaniny do kolumny).

Czas, po którym na wyjściu pojawi się maksymalny sygnał dla danej substancji nazywany jest czasem retencji, który w określonych warunkach (rodzaj wypełnienia kolumny, szybkość przepływu fazy gazowej, temperatura kolumny itp.) jest wielkością charakterystyczną dla każdego składnika mieszaniny. Daje to możliwość identyfikacji benzenu oraz innych węglowodorów w szczególności pochodnych benzenu, takich jak: toluen, ksyleny (o-ksylen, m, p-ksylen) czy też etylobenzen w próbce badanego powietrza.

Rejestrując wielkość sygnału detektora oraz czas jaki upłynął od momentu wprowadzenia próbki powietrza do kolumny chromatograficznej otrzymamy wykres zwany chromatogramem.

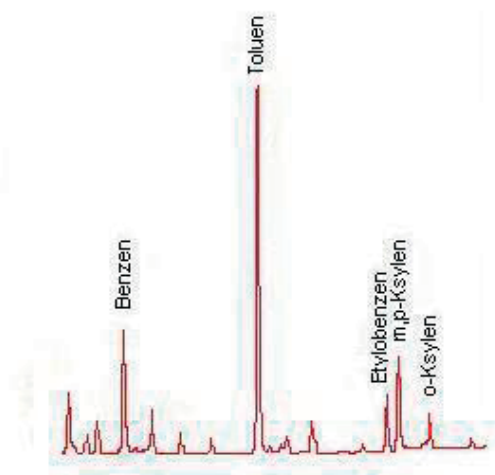


Rys. 1.1.7. Chromatogram



Znając czasy retencji (na rysunku t_1 , t_2) można poszczególnym pikom przypisać konkretne substancje występujące w próbce powietrza. Wielkość pola powierzchni pików proporcjonalna jest do stężenia danej substancji.

Na rysunku poniżej przedstawiono typowy chromatogram mieszaniny benzenu i jego homologów.



Rys. 1.1.8. Chromatogram pochodnych benzenu

Zasada działania chromatograficznych analizatorów benzenu, mimo występujących różnic konstrukcyjnych, jest w gruncie rzeczy jednakowa.

Określona objętość powietrza przepuszczana jest przez rurkę zawierającą odpowiedni sorbent. W rurce tej następuje absorpcja benzenu oraz innych węglowodorów. Po zakończeniu cyklu pobierania próbki, rurka jest ogrzewana, a benzen oraz inne węglowodory usuwane są z rurki za pomocą obojętnego gazu (najczęściej azotu). Strumień gazu zawierający benzen i inne węglowodory wprowadzany jest do kapilarnej kolumny chromatograficznej zakończonej detektorem. Odpowiedni układ elektroniczny dokonuje analizy sygnału detektora i wylicza zmierzone stężenia. Często, przed wprowadzeniem strumienia gazu do kolumny chromatograficznej, próbka jest zatężana poprzez zastosowanie pułapki kriogenicznej lub części pre-kolumny (koncentratora). W układach tych z badanej próbki usuwane są również węglowodory o wyższej temperaturze wrzenia.

W automatycznych analizatorach benzenu stosowane są dwa rodzaje detektorów: detektor płomieniowo-jonizacyjny - FID (ang. Flame Ionization Detector) oraz detektor fotojonizacyjny - PID (ang. Photo Ionization Detector)

W obu przypadkach w detektorze następuje rozkład cząstek węglowodorów na jony (jonizacja). W przypadku detektora FID źródłem energii potrzebnej do jonizacji jest wysokotemperaturowy palnik (najczęściej powietrzno-wodorowy), natomiast w przypadku detektora PID lampa ultrafioletowa o wysokiej energii wzbudzenia. Powstające jony powodują wzrost potencjału elektrod, co stanowi sygnał wyjściowy detektora.

■ 

Analizatory benzenu produkowane są często z możliwością zastosowania zarówno detektora FID, jak i detektora PID. Wybierając dany rodzaj detektora należy mieć na uwadze ich cechy. Detektor FID wymaga zastosowania instalacji generującej wodór, co wiąże się z koniecznością zapewnienia właściwych warunków BHP i ppoż. w miejscu zainstalowania analizatora (najczęściej kontener pomiarowy stacji monitoringu).

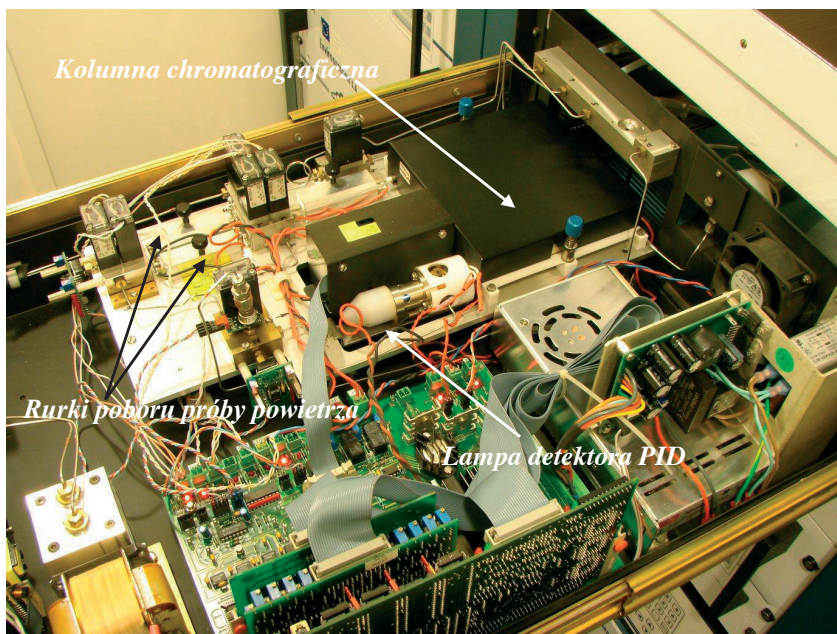
Detektor PID ma z reguły mniejszą czułość detekcji benzenu niż detektor FID, co powinno zostać zweryfikowane biorąc pod uwagę zarówno dopuszczalne stężenia benzenu, jak i potrzeby monitoringu.

■
Na cykl pomiarowy automatycznego analizatora benzenu (zwykle od 15 do 60 minut) składają się następujące po sobie procesy:

- pobór próbki (aspiracja i desorpcja),
- analiza próbki (rozdziel na kolumnie chromatograficznej i detekcja),
- przetwarzanie uzyskanych sygnałów detektora,
- generowanie danych.

W ciągu jednego cyklu pomiarowego tylko część czasu przypada na pobór próbki. W związku z tym, w celu zapewnienia ciągłości pomiaru, analizatory benzenu wyposażane są z reguły w więcej niż jedną rurkę poboru próbki oraz specjalne mechanizmy przełączające tor poboru pomiędzy kolejnymi rurkami.

Na fotografii 1.1.5. przedstawiono przykładową konstrukcję analizatora benzenu.



Fot. 1.1.5. Przykład analizatora benzenu

1.1.2. Sprawdzanie zakresu i kalibracja analizatorów.

Sprawdzenie odpowiedzi (wskazań) analizatora na znane stężenie mierzonego zanieczyszczenia oraz regulacja tych wskazań (kalibracja), to podstawowe czynności z punktu widzenia zapewnienia jakości uzyskiwanych danych pomiarowych.

W związku z występującym w analizatorze dryfcie sygnału, sprawdzanie i kalibracja muszą być powtarzane regularnie, w określonych odstępach czasu.

Wykonując sprawdzenia i kalibracje należy przestrzegać kilku podstawowych zasad:

- ⇒ Wszelkie operacje sprawdzania i kalibracji analizatora mogą być wykonywane tylko na „wygrzanym” analizatorze.
- ⇒ Należy być pewnym, że w przypadkach ponownej instalacji analizatora czy też zaników napięcia, analizator pracował bez przeszkód co najmniej kilka godzin (zalecane kilkanaście).
- ⇒ Warunki przeprowadzania sprawdzenia i kalibracji powinny być jak najbardziej zbliżone do normalnych warunków pracy analizatora.
- ⇒ Obsługę serwisową, czyszczenie i regulację analizatora należy wykonać przed jego kalibracją.
- ⇒ Do sprawdzeń i kalibracji analizatorów należy stosować tylko pewne (sprawdzone) źródła gazów wzorcowych i powietrza „zerowego”. Więcej informacji na temat ich wytwarzania przedstawiono w rozdziale 1.2.

W praktyce monitoringowej sprawdzenie odpowiedzi analizatora dla powietrza pozbawionego zanieczyszczeń oraz powietrza zawierającego zanieczyszczenie w ilości odpowiadającej zakresowi pomiarowemu analizatora (lub jego części - 80, 90%), określa się jako **sprawdzenie „zero-span”** (ang. span - zakres pomiarowy).

Częstość wykonywania poszczególnych czynności przedstawiono w tabeli poniżej.

Tab. 1.1. Częstość sprawdzeń i kalibracji

Rodzaj działania/ czynności	Częstotliwość	Kryteria działania
Kalibracja analizatora	Co najmniej co 3 miesiące, po każdej naprawie lub w przypadku wątpliwości co do otrzymywanych wyników	Wg harmonogramu kalibracji lub w razie błędnych wyników
Sprawdzenie gazów wzorcowych	Co najmniej co 6 miesięcy ¹⁾	Wartość stężenia gazu w butli różni się o więcej niż 5% od ostatnio nadanej/certyfikowanej wartości
Sprawdzenie „zero - span” ²⁾	Najpóźniej co 14 dni ³⁾	„zero” > 5 nmol/mol lub 0,3 µmol/mol dla analizatora CO ⁶⁾ > 0,5 µg/m ³ dla analizatora C ₆ H ₆ „span” ≥ 5 % ustawionej wartości oczekiwanej
Liniiowość – kalibracja wielopunktowa	Do 1 roku od instalacji a następnie w zależności od wyniku testu ⁴⁾ , po naprawach	Nieliniowość > 5% wartości mierzonej
Sprawdzenie stabilności czasu retencji ⁵⁾	Co najmniej co 30 dni	Rzeczywisty czas retencji odbiega od zaprogramowanego i nie mieści się w dopuszczonym przez producenta przedziale (patrz instrukcje obsługi urządzenia)

¹⁾ Nie dotyczy gazów wzorcowych z certyfikatem akredytowanego laboratorium wzorcującego na okres dłuższy niż 6 miesięcy.

²⁾ Zalecane 70 - 80 % zakresu pomiarowego.

³⁾ Zalecane co 23 lub 25 godzin.

⁴⁾ Zalecane co najmniej raz w roku.

⁵⁾ Dotyczy analizatorów benzenu.

⁶⁾ W niektórych typach analizatorów tlenu węgla występuje stosunkowo duży jednostajny dryft zera w jednym kierunku. Należy mieć na uwadze, że w procesie weryfikacji danych konieczne jest korygowanie dryftów i dla analizatorów obciążonych tą wadą i przyjęta wartość 0,3 µmol/mol może być zbyt mała.

1.1.2.1. Sprawdzanie zakresu.

Sprawdzenie wskazań analizatora w punkcie „zero” i punkcie odpowiadającym 80% zakresu pomiarowego analizatora („span”), powinno być wykonywane możliwie często (zalecane co 23 lub 25 godzin), nie rzadziej jednak niż co 14 dni. Z uwagi na częstość sprawdzeń muszą być one wykonywane w sposób automatyczny. Może to być realizowana przy pomocy układów zbierania danych - DAS (ang. Data Acquisition System) lub samego analizatora poprzez zaprogramowanie godziny rozpoczęcia, częstości powtarzania i czasu trwania sprawdzania (szczegóły patrz instrukcje obsługi analizatorów i DAS’a).

Sprawdzanie w punkcie „zero” i w punkcie „span” powinno trwać nie krócej niż 15 minut.



■ Dla analizatora benzenu sprawdzenie w punkcie „zero” i „span” powinno być wykonywane przez co najmniej dwa cykle pomiarowe, dla każdej z rurek poboru próbki powietrza. Ponadto wskazane jest, aby sprawdzenie w punkcie „zero” wykonywać bezpośrednio po sprawdzeniu w punkcie „span”, co ma na celu wykrycie występowania tak zwanego „efektu pamięci” (gromadzenia się szczytkowych ilości benzenu w układzie analizatora - rurki poboru próby, rurki prekondensatora, kolumna chromatograficzna, rurki łączące poszczególne elementy). Średnia wskazań analizatora w punkcie „zero”, dla każdej rurki, nie powinna być większa niż $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Podstawową daną służącą do wyliczenia średnich stężeń dobowych i rocznych jest średnia godzinowa. Dane uzyskiwane podczas sprawdzania „zero-span” nie mogą być uwzględniane w wyliczanej średniej godzinowej.

Czas rozpoczęcia sekwencji sprawdzania powinien być tak dobrany, aby nie powodowało to utraty średniej godzinowej, a w przypadku benzenu jak najmniejszą ich ilość.

Należy pamiętać, że ilość danych potrzebnych do wyliczenia średniej godzinowej nie może być mniejsza niż 75 % danych możliwych do uzyskania.



Rozwiązaniem powyższego problemu może być np. rozpoczęcie sekwencji 15 minut przed pełną godziną. Po 15 minutach, w momencie upływu pełnej godziny zostanie wygenerowana średnia godzinowa (ponieważ na sprawdzenia „zera” poświęciliśmy 15 minut, co stanowi 25% pełnej godziny). Następnie rozpocznie się sprawdzanie punktu „span” trwające 15 minut i w momencie upływu następnej pełnej godziny, zostanie wygenerowana średnia godzinowa, ponieważ czas trwania sprawdzania nie przekroczył 25% pełnej godziny.

W przypadku konieczności zastosowania sekwencji dłuższych niż 15 minut (jak w przypadku analizatora benzenu) dane pomiarowe - średnie godzinowe - będą utracone.

■ Dane uzyskane podczas sprawdzania muszą być na bieżąco kontrolowane.

Różnica wskazań analizatora w punkcie „zero” nie powinna być większa niż 5 nmol/mol dla analizatorów NO_x , SO_2 , O_3 oraz 0,3 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ dla analizatora CO (z uwzględnieniem uwagi 6 pod tabelą 1.1).

Różnica wskazań analizatora w punkcie „span” nie powinna przekraczać 5 % wartości oczekiwanej.

W przypadku występowania większych różnic operator powinien wykonać manualne sprawdzenie analizatorów w stacji, a w razie potrzeby wykonać ich kalibrację (patrz punkt 1.1.2.2.).

Większość norm, przywołanych w punkcie 1.1.1, zaleca wykonywanie korekcji w przypadku stwierdzenia różnicy większej niż 5 % w punkcie „span”. Z praktyki wiadomo jednak, że w przypadku wiarygodnych i stabilnych wzorców używanych do sprawdzania oraz prawidłowego nadzoru nad wyposażeniem pomiarowym, można zaakceptować odchylenia do 10 %.

Jeśli raporty automatycznych sprawdzeń „zero-span” wykazują duży dryft analizatora dla punktu „span” (większy niż 10%), to jest to objawem uszkodzenia analizatora, złego doboru czasu sprawdzeń lub złego nadzoru nad wyposażeniem pomiarowym.

Dane uzyskane pomiędzy ostatnim sprawdzaniem, a sprawdzeniem dla którego stwierdzono tak duży dryft powinny być unieważnione.

1.1.2.2. Kalibracja analizatorów.

Kalibracja analizatora ustanawia wzajemną relację ilościową pomiędzy aktualnym stężeniem zanieczyszczenia, a sygnałem wyjściowym analizatora w postaci wyniku na wyświetlaczu, napięciu na wyjściu analogowym analizatora lub sygnału na wyjściu cyfrowym.

Można wyróżnić kalibrację dwupunktową i wielopunktową.

Kalibracja dwupunktowa ustala współczynnik nachylenia charakterystyki analizatora, która powinna być linią prostą wg zależności $C = k * \text{wielkość sygnału} + (\text{przesunięcie „zera”})$.

Współczynnik k często zwany jest współczynnikiem kalibracji lub wzmocnienia lub „spanu”.

Kalibrację dwupunktową wykonuje się w punkcie „zero” oraz w punkcie stanowiącym ok. 80% zakresu pomiarowego analizatora. Ustalenie współczynnika k można również nazwać adjustacją analizatora.

Kalibracja wielopunktowa, oprócz ustalenia współczynnika kalibracji ma na celu sprawdzenie, w jakim stopniu charakterystyka analizatora jest liniowa. Sprawdzenie wykonuje się zazwyczaj w 3 dodatkowych punktach (łącznie 5 punktów), równomiernie rozłożonych w przedziale 20 - 95 % zakresu pomiarowego analizatora.

Kalibrację, poza rutynowo ustalonym czasookresem, należy wykonywać zawsze w następujących przypadkach:

- ⇒ po pierwszej instalacji analizatora,
- ⇒ po naprawie analizatora,
- ⇒ po przeglądach okresowych analizatora,
- ⇒ po dłuższych wyłączeniach analizatora np. kilkudniowy zanik napięcia,
- ⇒ gdy analizator wykazuje objawy uszkodzenia, dane są wątpliwe itp.

Proces kalibracji powinien być dokumentowany, tak aby można było odtworzyć jego przebieg.

Wykonanie kalibracji dwupunktowej

Do wykonania kalibracji dwupunktowej niezbędne są:

- ⇒ źródło powietrza „zerowego”,
- ⇒ źródło gazu kalibracyjnego o stężeniu odpowiadającym ok. 80% zakresu pomiarowego analizatora.

Informacje o źródłach powietrza „zerowego” i gazu kalibracyjnego zawarto w punkcie 1.2.

W opisie sposobu wykonania kalibracji założono, że analizator jest podłączony we właściwy sposób do źródła powietrza „zerowego”, a operator zna dokładnie instrukcję obsługi analizatora i źródła powietrza „zerowego”. Powietrze „zerowe” oraz gaz kalibracyjny powinny być doprowadzane do analizatora odpowiednio przez króciec „zero” i „span”. Dla analizatorów niewyposażonych w takie króćce zarówno powietrze „zerowe”, jak i gaz kalibracyjny powinny być doprowadzane przez króciec „sample”, bez filtra cząstek stałych.

Sposób wykonania

⇒ Zanotuj podstawowe parametry pracy analizatora, takie jak:

- temperaturę, ciśnienie i przepływ próbki,
- parametry charakterystyczne dla danego analizatora (np. napięcie, wzmacnienie, energia lampy, napięcie fotopowielacza, podciśnienie w komorze reakcyjnej, obroty koła korelacyjnego itp.),
- aktualnie ustawione wartości dotyczące charakterystyki kalibracji analizatora (współczynniki kalibracji czy też wzmacnienie „span’u, regulacja zera czy też wzmacnienie zera - w zależności od typu analizatora),
- datę wykonywania kalibracji.

⇒ Uruchom źródło powietrza „zerowego” i przełącz analizator w tryb „zerowania”.

⇒ Odczekaj do momentu ustabilizowania się wskazań i zanotuj je. Czas potrzebny do stabilizacji wskazań jest różny i zależy od analizatora (czasem przekracza 30 minut). Nie powinien być on jednak krótszy niż 10 minut.

⇒ Wykonaj dopasowanie wskazań analizatora, tak aby wskazywał wartości zero. Często analizatory w trybie „zerowania” udostępniają funkcję automatycznego dopasowania. Zanotuj nową wartość („ZERO” lub regulacja zera - wzmacnienie zera).

■



Jeśli otrzymana wartość wykracza poza dopuszczalną, określoną przez producenta lub analizator „odmawia” wykonania automatycznego dopasowania, należy przerwać kalibrację, a analizator podać przeglądowni celem ustalenia przyczyny.

■

Dla analizatora NO_x należy zanotować wskazania dla wszystkich kanałów (NO, NO₂, NO_x) - o ile są dostępne, a następnie wykonać dopasowanie, tak aby analizator wskazywał wartość „zero” dla wszystkich kanałów.

⇒ Wyłącz źródło powietrza „zerowego” i włącz źródło gazu kalibracyjnego ustawione tak, aby generować stężenie odpowiadające 80% zakresu pomiarowego analizatora. Zanotuj wartość generowanego stężenia.

⇒ Przełącz analizator w tryb „kalibracji”. Odczekaj do momentu ustabilizowania się wskazań i zanotuj je. Czas potrzebny do stabilizacji wskazań jest różny i zależy od analizatora (czasem przekracza 30 minut). Nie powinien być on jednak krótszy niż 15 minut.

⇒ Wykonaj dopasowanie wskazań analizatora, tak aby wskazywał wartość generowanego stężenia. Analogicznie, jak w przypadku „zerowania”, w trybie „kalibracji” często dostępna jest funkcja dopasowania automatycznego. Zanotuj nową wartość współczynnika kalibracji lub wzmacnienie „span’u”.

Dla analizatora NO_x należy zanotować wskazania dla wszystkich kanałów (NO, NO₂, NO_x) - o ile są dostępne, a następnie wykonać dopasowanie, tak aby analizator wskazywał wartość generowanego stężenia dla kanału NO i NO_x oraz wartość „zero” dla kanału NO₂



■ Jeśli otrzymana wartość wykracza poza dopuszczalną, określoną przez producenta, lub analizator „odmawia” wykonania automatycznego dopasowania, a w przypadku analizatora NO_x nie jest możliwe uzyskanie wskazań zero dla kanału NO₂, należy przerwać kalibrację. Analizator należy poddać przeglądowi celem ustalenia przyczyny, a w przypadku analizatora NO_x wykonać dodatkowo sprawdzenie efektywności konwertera, w sposób opisany w dalszej części rozdziału.

■ Po zakończeniu kalibracji należy obliczyć różnice pomiędzy wartościami oczekiwanymi, a wartościami wskazywanymi przez analizator (sprzed korekcji).

Dla powietrza „zerowego” - wskazania zera analizatora.

$$dz = |Z_i - Z_o| \quad (8)$$

gdzie:

Z_o wartość oczekiwana = 0 [nmol/mol lub μmol/mol]

Z_i wartość odczytana po ustabilizowaniu wskazań [nmol/mol lub μmol/mol]

Dla gazu kalibracyjnego

$$ds = \frac{|C_i - C_o|}{C_o} * 100\% \quad (9)$$

gdzie:

C_o wartość oczekiwana [nmol/mol lub μmol/mol]

C_i wartość odczytana po ustabilizowaniu się wskazań [nmol/mol lub μmol/mol]



■ Wartości dz i ds należy udostępnić osobie weryfikującej dane, celem podjęcia decyzji o ewentualnej korekcie lub unieważnieniu danych za ubiegły okres uśredniania (przedział czasu pomiędzy stwierdzeniem konieczności wykonania kalibracji, a jej wykonaniem). Dane należy unieważnić w przypadku, gdy analizator wykazuje rozbieżności kwalifikujące go do poddania przeglądowi.

Wykonanie kalibracji wielopunktowej

Do wykonania kalibracji wielopunktowej niezbędne są:

- ⇒ źródło powietrza „zerowego”,
- ⇒ układ dynamicznego rozcieńczania umożliwiający generowanie stężeń w zakresie 20 - 95 % zakresu pomiarowego analizatora.

Informacje o źródłach powietrza „zerowego” i układach dynamicznego rozcieńczania zawarto w punkcie 1.2.

Sposób wykonania

- ⇒ Wykonaj kalibrację dwupunktową analizatora, w sposób opisany powyżej.
- ⇒ Generuj kolejno stężenie gazu kalibracyjnego odpowiadające 95%, 40%, 0%, 60% oraz 20 % zakresu pomiarowego analizatora.
- ⇒ Dla każdego poziomu stężeń gazu kalibracyjnego zanotuj ustabilizowane wskazania analizatora.

Gaz kalibracyjny powinien być doprowadzany do analizatora przez króciec „span” lub „sample” z pominięciem filtra cząstek stałych.

Po zakończeniu kalibracji należy obliczyć błąd względny dla każdego z poziomów stężeń różnych od zera wg zależności (9). W żadnym punkcie błąd nie powinien być większy niż 5%.

Wartość ta uwzględnia również błędy związane z rozcieńczaniem gazów (błędy pomiaru przepływu gazu wzorcowego i powietrza rozcieńczającego). Dlatego też, w przypadku stwierdzenia błędów większych niż 5%, przed podjęciem decyzji o poddaniu analizatora przeglądowi, należy upewnić się, że urządzenia mierzące przepływy gazów wzorcowych są liniowe w zakresie, który był użyty do przygotowania gazu kalibracyjnego (patrz punkt 1.2.1).

Sprawdzanie efektywności konwerterów w analizatorach NO_x

Jak wynika z równania reakcji (3) konwersja NO_2 do NO zachodzi w obecności katalizatora.

Ilość powstałego NO jest uzależniona od sprawności katalizatora. Zdolność katalizatora do konwersji NO_2 spada wraz z czasem użytkowania analizatora, dlatego też jakość uzyskiwanych wyników pomiaru stężeń NO_2 zależy również od regularnego sprawdzania efektywności konwertera. Warto tutaj przypomnieć, że dla stężeń NO_2 ustalono dopuszczalne poziomy ze względu na ochronę zdrowia.

Procedura sprawdzania efektywności jest następująca:

1. Wykonaj adjustację analizatora (kanał NO i NO_x) dla stężenia NO równego 80 % jego zakresu pomiarowego (patrz „wykonanie kalibracji dwupunktowej”).
2. Wygeneruj stężenie równe 50 % zakresu pomiarowego i po ustabilizowaniu się wskazań zanotuj 4 krotnie wartości zmierzonych stężeń NO i NO_x .
3. Uruchom generator ozonu i wygeneruj takie stężenie ozonu, aby w wyniku reakcji z NO w układzie pozostało ok. 20 % pierwotnej ilości NO .
4. Po ustabilizowaniu się wskazań zanotuj 4 krotnie wartość zmierzonych stężeń NO i NO_x .
5. Wyłącz generator ozonu i nie zmieniając stężenia generowanego NO , po ustabilizowaniu się wskazań ponownie zanotuj 4 krotnie wartość zmierzonych stężeń NO i NO_x . Wartości te nie powinny się różnić od wartości zanotowanych w punkcie 2 o więcej niż 1%. W przeciwnym przypadku należy powtórzyć całą procedurę.

Efektywność konwertera należy wyliczyć z zależności (10)

$$E_{konw} = \left(1 - \frac{(NO_x)_p - (NO_x)_k}{(NO)_p - (NO)_k} \right) * 100 \quad (10)$$

gdzie:

E_{konw}	Efektywność konwertera
$(NO_x)_p$	Początkowe stężenie NO_x , zarejestrowane w punkcie 2
$(NO_x)_k$	Końcowe stężenie NO_x (po dodaniu ozonu), zarejestrowane w punkcie 4
$(NO)_p$	Początkowe stężenie NO, zarejestrowane w punkcie 2
$(NO)_k$	Końcowe stężenie NO (po dodaniu ozonu), zarejestrowane w punkcie 4



Tak wyliczona efektywność nie może być mniejsza niż 95 %.

Jeżeli efektywność jest mniejsza należy wymienić konwerter lub jego wypełnienie - w zależności od rodzaju analizatora (patrz punkt 1.1.3).

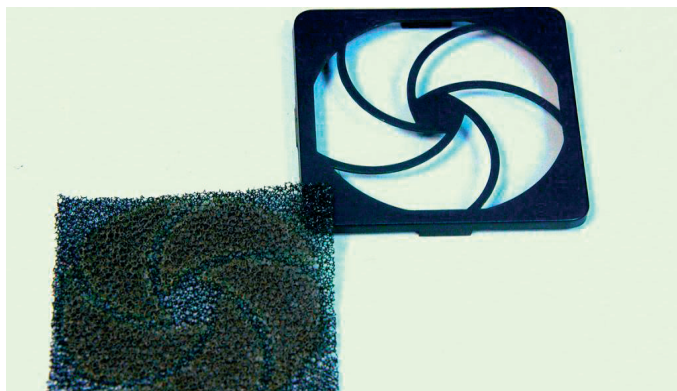
1.1.3. Podstawowe czynności obsługowe i serwisowe.

Wszystkie czynności wykonywane w ramach obsługi analizatora, a więc wymiany filtrów, regulacje, przeglądy serwisowe, itp. muszą być dokumentowane. Zapisy takie powinny trafiać do osób weryfikujących dane, tak aby miały one wiedzę na temat pracy analizatora przy przeglądaniu i weryfikacji danych w cyklu miesięcznym.

Wiele podstawowych czynności serwisowych może być wykonywanych przez operatora stacji. Są one zazwyczaj opisane w instrukcjach obsługi poszczególnych analizatorów.

Wśród podstawowych czynności obsługowych można wymienić:

- ⇒ Okresowe czyszczenie analizatora z zalegającego w nim kurzu.
- ⇒ Czyszczenie filtrów wentylacyjnych w celu zachowania prawidłowej wymiany powietrza i utrzymanie odpowiedniej temperatury w analizatorze; szczególnie ważne jest to w analizatorze tlenków azotu ze względu na fotopowielacz. Brudne filtry mogą powodować zbyt wysoką temperaturę fotopowielacza i nieprawidłowe jego funkcjonowanie.



Fot. 1.1.6. Zanieczyszczony filtr wentylatora

- ⇒ Czyszczenie wewnętrznego toru poboru próbki. Pomimo stosowania filtrów cząstek stałych może dochodzić do zabrudzenia wewnętrznego toru poboru próbki. Okresowo należy sprawdzać stan kapilar w torze poboru próbki oraz komory pomiarowe w analizatorach ozonu.
- ⇒ Okresowa kontrola stanu membrany w pompach.
- ⇒ Kontrola wyjść analogowych analizatorów. Szerzej omówiono w rozdziale 1.4.
- ⇒ Kontrola parametrów pracy analizatora.
- ⇒ Wymiana wewnętrznych filtrów zera – jeżeli są używane.
- ⇒ Wymiana wypełnień kolumn generatora powietrza zerowego.
- ⇒ Wymiana rurek poboru próbki w analizatorach benzenu.
- ⇒ Regulacja napięcia zasilania fotopowielacza. Zwiększenie napięcia na fotopowielaczu niejednokrotnie umożliwia przywrócenie współczynników kalibracji analizatora do właściwego zakresu. Operacja ta jednak należy do bardziej skomplikowanych, jednakże niektórzy producenci dopuszczają taką regulację przez użytkownika (należy prześledzić instrukcję obsługi).

Każdy z analizatorów posiada specyficzny dla siebie „zestaw” czynności konserwacyjnych i serwisowych. Przystępując do jakichkolwiek działań należy przede wszystkim szczegółowo zapoznać się z opisem sposobu wykonania tych czynności, zawartym w instrukcji dostarczonej z analizatorem.

Należy pamiętać, że po wykonaniu czynności serwisowych, mających wpływ na wynik pomiaru (czyszczenie komór reakcyjnych, regulacja napięć itp.), powinna zostać wykonana kalibracja analizatora.

Analizatory dwutlenku siarki

Jedną z czynności serwisowych, którą można wykonać w przypadku, gdy współczynniki kalibracji są na tyle wysokie, że nie ma możliwości wykonania kalibracji analizatora, jest regulacja napięcia lampy. Energia lampy UV słabnie wraz z upływem czasu eksploatacji analizatora i konieczna jest okresowa regulacja jej napięcia zasilania. Regulację należy wykonywać zgodnie z instrukcją obsługi danego typu analizatora.

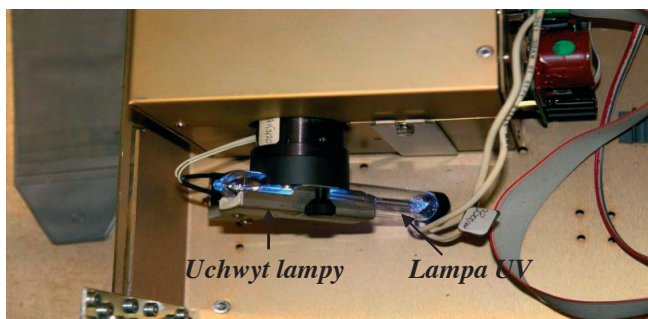
Przykłady regulacji lampy UV.



Fot. 1.1.7. Regulacja napięcia lampy - analizator Thermo 43

Regulacja lampy w analizatorze Thermo polega na ustawieniu poziomu napięcia lampy na ok. 800 V za pomocą potencjometru znajdującego się na płycie elektroniki analizatora.

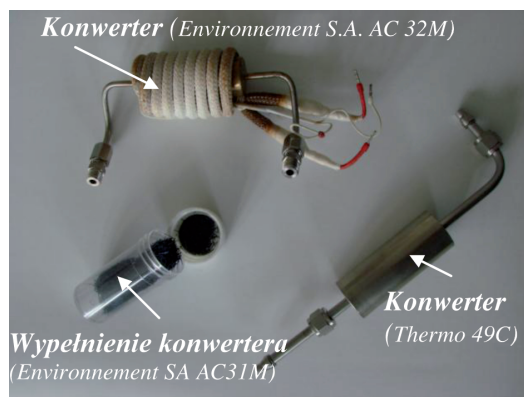
Regulacja poziomu energii lampy może polegać również na odpowiednim jej ustawieniu względem komory pomiarowej. Tak na przykład można regulować lampę w analizatorach dwutlenku siarki firmy Environnement S.A. czy też API (MLU) Regulacja ta polega na zmianie położenia lampy w uchwycie (prowadnicy), tak aby uzyskać optymalny, podany przez producenta poziom sygnału lampy.



Fot. 1.1.8. Regulacja lampy - analizator AF22M Environnement S.A.

Analizatory tlenków azotu

Jedną z bardzo ważnych czynności jest regularna kontrola efektywności konwertera. W przypadku, gdy efektywność spadnie poniżej 95% należy konwerter, lub jego wypełnienie wymienić. Na zdjęciu przedstawiono różne rodzaje konwerterów.



Fot. 1.1.9. Konwertery analizatorów NO_x

Inną ważną czynnością jest czyszczenie komór reakcyjnych (przynajmniej raz w roku). Objawem zabrudzenia komór reakcyjnych jest rosnący współczynnik kalibracyjny (wzmocnienia). W skrajnym przypadku może okazać się, że wykonanie prawidłowej kalibracji będzie niemożliwe. Dlatego też konieczne jest również kontrolowanie parametrów analizatora oraz analizowanie trendów zmian.

Analizatory ozonu

Jedną z ważnych czynności jest regularna wymiana filtra ozonu w torze powietrza odniesienia. Filtr ozonu, konieczny do realizacji pomiaru metodą opisaną w punkcie 1.1.1.3, ulega stopniowemu zużyciu i jego zdolność do rozkładu ozonu maleje z czasem eksploatacji analizatora. Częstość wymiany filtra ustalana jest przez producentów i wynosi zazwyczaj jeden rok. Objawem wskazującym na nieefektywny filtr jest brak liniowości analizatora. Różne rodzaje filtrów przedstawiono na zdjęciu poniżej.



Fot. 1.1.10. Filtry ozonu

Podobnie jak w przypadku analizatorów SO₂, należy również regulować energię promieniowania lampy UV poprzez zmianę napięć zasilacza, jak również wzmocnienie sygnału fotopowielacza (detektora osłabiania wiązki promieniowania UV).

Ważnym elementem serwisowym jest również czyszczenie komór reakcyjnych i układu luster (jeśli występują).

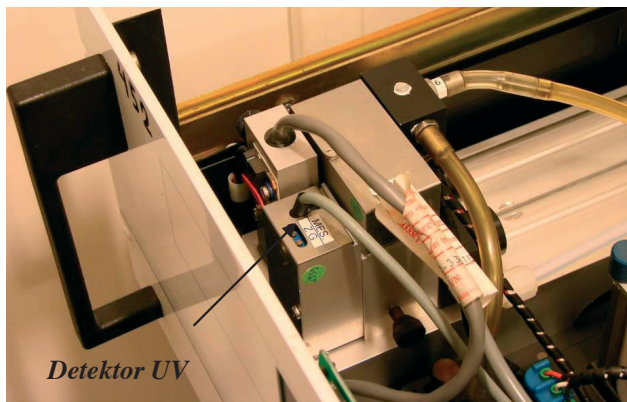
■



Każda z wyżej opisanych regulacji bezwzględnie wymaga wykonania kalibracji analizatora za pomocą źródła ozonu posiadającego spójność pomiarową potwierdzoną właściwymi wzorcowaniami.

Do kalibracji analizatorów ozonu nie należy stosować generatorów ozonu wbudowanych w analizator lub układy rozcieńczania dynamicznego (popularne w stacjach kalibratory), o ile nie są one zintegrowane z fotometrem podlegającym regularnym wzorcowaniom.

■



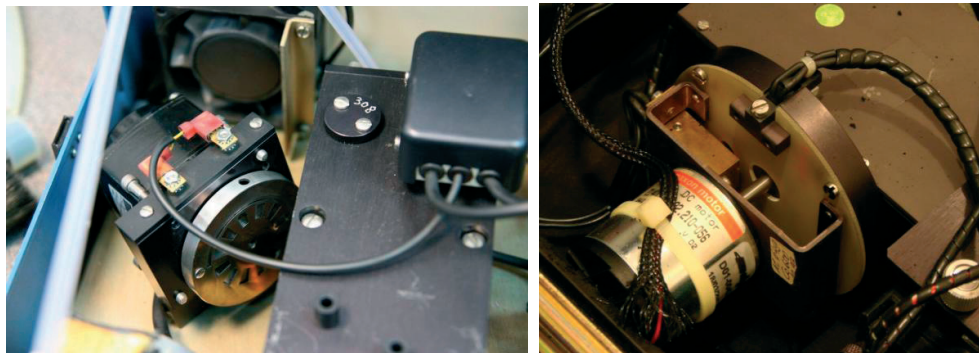
Fot. 1.1.11. Detektor UV analizatora ozonu

Analizatory CO

Większość analizatorów tlenku węgla, znajdujących się na naszym rynku, to analizatory GFC. Kluczym elementem tego typu analizatora jest zespół obrotowego koła korelacyjnego. Koła korelacyjne w naturalny sposób ulegają „starzeniu” (spadek stężenia CO w filtrze koła korelacyjnego). Filtry w kole korelacyjnym często ulegają zabrudzeniu kurzem, szczególnie w konstrukcjach otwartych. Efektem „starzenia” się koła i/lub zabrudzenia jest „pełzanie zera” (konieczna coraz większa korekta przesunięcia punktu zera)” oraz rosnący współczynnik kalibracji.

Regularne kontrolowanie parametrów pracy analizatora takich jak: prędkość obrotową koła oraz jego efektywność (stan filtra „CO”), pozwala na uniknięcie w porę błędnych wyników.

Czyszczenie koła korelacyjnego, choć to czynność w niektórych typach analizatorów bardziej skomplikowana, często pozwala na znaczącą poprawę parametrów pracy analizatora.



Fot. 1.1.12. Koło korelacyjne analizatorów CO

Analizatory benzenu

Większość analizatorów benzenu jest skonstruowana tak, aby ograniczyć do minimum czynności konserwacyjne i serwisowe. Jednakże, aby zapewnić właściwą jakość pozyskiwanych danych konieczna jest między innymi regularna kontrola stanu rurek absorpcji próbki, zarówno przez wizualną ocenę ich wypełnienia (jeśli to możliwe), jak i sprawdzenie „efektu pamięci” (patrz punkt 1.1.2.1). W przypadku jakichkolwiek wątpliwości rurki należy wymienić.

Dla prawidłowego funkcjonowania konieczna jest również okresowa (najczęściej co rok lub 2 lata) wymiana kolumny chromatograficznej. Czynność ta nie należy zazwyczaj do najprostszych, a z racji tego, że nie jest wykonywana rutynowo, warto jej wykonanie polecić specjalistycznemu serwisowi.



*Fot. 1.1.13. Kapilarna kolumna chromatograficzna
Analizator VOC 71M- Environnement S.A*

Przy okazji wymiany kolumny powinno się również wymienić lampę UV układu detektora PID lub wyczyścić „okno” lampy.



Fot. 1.1.14. Lampa UV układu PID



Po każdej z wymienionych czynności należy bezwzględnie wykonać wielopunktową kalibrację analizatora oraz weryfikację i ewentualną korekcję czasów retencji dla oznaczanych substancji.

Pozostałe istotne czynności konserwacyjne to:

- ⇒ kontrola ciśnienia i przepływu gazów,
- ⇒ kontrola stanu pompki (pompek),

Czynności te mogą być wykonywane bezpośrednio przez operatorów stacji.

1.2. Układy kalibracji.

W punkcie 1.1.2 przedstawiono zasady wykonywania kalibracji za pomocą gazów wzorcowych oraz powietrza „zerowego”. W tej części przewodnika przedstawione zostaną sposoby otrzymywania wzorców i powietrza „zerowego” a także zasady eksploatacji i konserwacji urządzeń służących do ich otrzymywania.

1.2.1. Gazy wzorcowe.

Istnieje wiele różnych sposobów otrzymywania gazów do wzorcowania/kalibracji analizatorów. Jednakże, jako mające praktyczne zastosowanie w stacjach automatycznego monitoringu można wymienić:

- ⇒ gazy rozcieńczone,
- ⇒ układy dynamicznego rozcieńczania stężonych mieszanin gazów,
- ⇒ układy z rurkami permeacyjnymi lub dyfuzyjnymi.

Szczególnym przypadkiem jest ozon, który można otrzymywać tylko za pomocą generatorów ozonu.

Niezależnie od sposobu otrzymywania gazów wzorcowych, muszą one spełniać wymagania dotyczące czystości - maksymalnej zawartości substancji przeszkadzających w pomiarze stężeń, co przedstawiono w tabeli poniżej.

Tab. 1.2. Czystość gazów wzorcowych

Substancja	Analizator NO _x	Analizator SO ₂	Analizator O ₃	Analizator CO
CO	< 4 µmol/mol			< 4 µmol/mol
O ₃	< 2 nmol/mol			
NH ₃	< 1 nmol/mol	< 2 nmol/mol		
NO		< 1 nmol/mol	< 1 nmol/mol	< 1 nmol/mol
NO ₂		< 1 nmol/mol		
H ₂ S		< 0,1 µmol/mol		
ksyleny		< 0,05 nmol/mol	< 1 nmol/mol	
toluen			< 1 nmol/mol	
H ₂ O	< 150 nmol/mol			

Gazy rozcieńczone

Stosowane jako butle ze sprężonym gazem, dla każdego zanieczyszczenia osobne - SO_2 , NO , CO , o stężeniach odpowiadających z reguły 80-90 % zakresu pomiarowego analizatora (stężenia rzędu 400 nmol/mol oraz 8 $\mu\text{mol/mol}$ dla CO). Dla tlenu azotu i tlenu węgla są to mieszaniny danego składnika w azocie o stopniu czystości, nie mniejszym niż 5,0 (więcej informacji na temat czystości można znaleźć u producentów gazów). Dla dwutlenku siarki jest to mieszanina w powietrzu syntetycznym. Mieszanina w azocie stanowiłaby problem, między innymi z powodu stosowanej techniki pomiarowej analizatora SO_2 (patrz punkt 1.1.1.2). Gazy te, po zredukowaniu ciśnienia, podawane są bezpośrednio do analizatorów bez dodatkowych urządzeń. Więcej na temat doprowadzania gazów do analizatorów oraz spójności pomiarowej i niepewności stężeń, w dalszej części tego rozdziału.

Zalety

⇒ Brak konieczności stosowania dodatkowych urządzeń rozcieńczających.

Wady

- ⇒ Brak możliwości wykonania kalibracji wielopunktowej.
- ⇒ Problem z zastosowaniem po zmianie zakresu pomiarowego analizatora.
- ⇒ Względnie wysokie koszty stosowania (dla każdego zanieczyszczenia osobna butla, osobny reduktor, duże zużycie gazu przy regularnych sprawdzeniach/kalibracjach).



Fot. 1.2.1. Gazy wzorcowe - mieszaniny rozcieńczone

Układy dynamicznego rozcieńczania stężonych mieszanin gazów

W układzie tym podstawę otrzymywania gazów do wzorcowania/kalibracji analizatorów stanowi stężona mieszanina wszystkich kilku gazów (SO_2 , NO , CO) w azocie 5,0. Jest to zazwyczaj mieszanina o stężeniu poszczególnych składników na poziomie kilku do kilkudziesięciu $\mu\text{mol/mol}$ (SO_2 , NO) oraz kilkaset $\mu\text{mol/mol}$ dla CO . W przypadku analizatorów benzenu często stosuje się mieszaninę benzenu i jego homologów, o stężeniu na poziomie kilku $\mu\text{mol/mol}$. Mieszaniny takie rozcieńczane są za pomocą powietrza „zerowego” dożądanego stężenia, w sposób dynamiczny w urządzeniach rozcieńczających.

Najbardziej efektywnym urządzeniem jest układ zbudowany w oparciu o masowe kontrolery przepływu MFC (ang. Mass Flow Controller), które mierzą i regulują strumień gazu

rozcieńczanego i powietrza rozcieńczającego, tak aby uzyskać pożądane stężenie na wyjściu z układu. Mieszanie obu strumieni gazów odbywa się w komorze o specjalnej konstrukcji. Komora mieszania powinna być wykonana z materiału obojętnego wobec stosowanych gazów (najczęściej szkło borowo-krzemowe, PTFE).



Fot. 1.2.2. Układ rozcieńczania dynamicznego

Dobór stężeń w mieszaninie gazowej powinien uwzględniać oczekiwane stężenia na wyjściu z układu, potrzeby co do ilości generowanego gazu, możliwości rozcieńczania MFC.

Błąd pomiaru przepływu dla każdego MFC nie może być większy niż 2% zakresu pomiarowego. Szczegółowe informacje na ten temat podano w części „Doprowadzenie gazów do analizatorów i dobór stężeń”.

Wady

⇒ Konieczność stosowania urządzeń rozcieńczających (konieczność wykonywania sprawdzeń, wzorcowań MFC).

Zalety

- ⇒ Możliwość wykonywania wielopunktowych kalibracji.
- ⇒ Brak problemów z kalibracją analizatorów, po zmianie ich zakresu pomiarowego.
- ⇒ Względnie niskie koszty eksploatacji (jedna butla dla wszystkich zanieczyszczeń może być wykorzystywana nawet przez 3 lata, jeden reduktor).

Układy z rurkami permeacyjnymi lub dyfuzyjnymi

W układzie tym podstawę otrzymywania gazów do wzorcowania/kalibracji analizatorów stanowią rurki permeacyjne lub dyfuzyjne.

Rurki te, to „zbiorniki” wyposażone w membranę (rurki permeacyjne) lub kapilarę (rurki dyfuzyjne), zawierające czysty gaz, który przenika przez nią na zewnątrz ze stałą szybkością, zwaną szybkością permeacji [ng/min]. Tak otrzymany gaz rozcieńczany jest w komorze mieszania za pomocą powietrza „zerowego”, którego ilość kontrolowana jest często za

pomocą MFC. Rurki permeacyjne ogrzewane są zazwyczaj do temperatury kilkudziesięciu stopni Celsjusza. Ponieważ szybkość permeacji zależy od temperatury, musi być ona kontrolowana z dokładnością dziesiątych stopni Celsjusza.



Fot. 1.2.3. Rurki permeacyjne

Wady

- ⇒ Ograniczony zakres dostępnych gazów - tylko SO_2 i NO_2 , benzen.
- ⇒ Niewielki zakres możliwości rozcieńczania (otrzymywania różnych poziomów stężeń gazu do kalibracji/wzorcowania analizatorów).

Zalety

- ⇒ Relatywnie niskie koszty zakupu rurek.

Dwutlenek azotu

W zasadzie jedynym polecanym, a zarazem najprostszym sposobem otrzymywania dwutlenku azotu jest metoda miareczkowania w fazie gazowej GPT (ang. Gas Phase Titration). Metoda ta wykorzystuje stechiometryczną reakcję (1) tlenku azotu z ozonem. Do jej przeprowadzania używa się najczęściej generatory ozonu zintegrowane z układami dynamicznego rozcieńczania.

Znając stężenie tlenku azotu na wejściu do układu i mierząc jego stężenie po wyjściu z układu, można dokładnie określić stężenie powstałego w wyniku reakcji dwutlenku azotu

$$[\text{NO}_2] = [\text{NO}]_{\text{we}} - [\text{NO}]_{\text{wy}} \text{ dla } [\text{NO}]_{\text{wy}} > 0$$

Ozon

Ozon wytwarzany jest w generatorach zasilanych powietrzem „zerowym”, wykorzystując wyładowania elektryczne lub metodę fotochemiczną (naświetlanie lampą UV).

■



Tylko generatory ozonu zintegrowane z fotometrem mogą być stosowane do kalibracji/wzorcowania analizatorów ozonu.

Najczęstszym, stosowanym rozwiązaniem, są kalibratory, które podając ozon do kalibracji równocześnie mierzą jego stężenie za pomocą wbudowanego fotometru. W celu zapewnienia spójności pomiarowej kalibratory muszą być regularnie (przynajmniej raz w roku) wzorcowane w odniesieniu do wzorca wyższego rzędu (fotometry referencyjne).

■

Doprowadzenie gazów do analizatorów i dobór stężeń

Gazy kalibracyjne powinny być wprowadzane do toru pomiarowego analizatora w tym samym miejscu, co mierzona próbka powietrza. Większość analizatorów wyposażona jest w króćce do podłączenia toru pomiarowego próbki powietrza (ang. „sample”), oraz króćce, do podłączenia układu kalibracyjnego (ang. „span”). Z chwilą kalibracji analizator uruchamia elektrozawór i przełącza wlot do układu pomiarowego z króćca „sample” na króciec „span”.

■

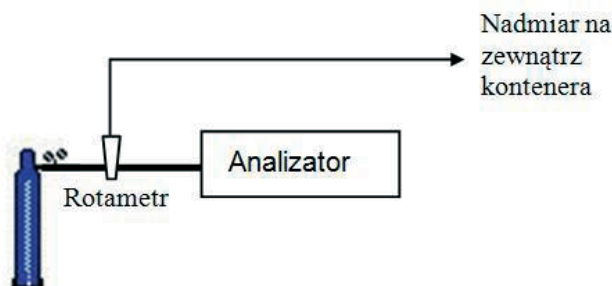
Aby upewnić się, że w układzie przełączającym nie ma strat gazu kalibracyjnego, należy przynajmniej raz w roku wykonać odpowiednie badanie. Badanie to powinno polegać na porównaniu wskazań analizatora dla gazu kalibracyjnego podłączonego do króćca „span”, ze wskazaniami analizatora dla gazu kalibracyjnego, podłączonego do króćca „sample”. bez filtra cząstek stałych. Różnica wskazań nie powinna być większa niż 1%, a wartość ta powinna być uwzględniona w całkowitej niepewności pomiaru.

■

Doprowadzając gaz kalibracyjny do analizatora należy pamiętać o następujących zasadach:

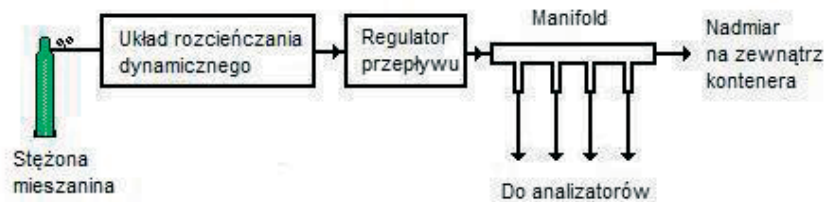
- ⇒ Natężenie przepływu gazu kalibracyjnego powinno być przynajmniej o 20% wyższe niż natężenie przepływu próbki w analizatorze.
- ⇒ Gaz kalibracyjny musi być dostarczany do analizatora pod ciśnieniem atmosferycznym (bez nadciśnienia).

W przypadku gazów rozcieńczonych lub układów permeacyjnych doprowadzenie gazu do analizatora może być wykonane jak na rysunku.



Rys. 1.2.1. Doprowadzanie gazów kalibracyjnych - gazy rozcieńczone

W przypadku stosowania rozcieńczania dynamicznego, najlepszym rozwiązaniem jest zastosowanie w układzie manifoldu rozdzielającego mieszaninę gazów kalibracyjnych do poszczególnych analizatorów jak na rysunku 1.2.2.



Rys. 1.2.2. Doprowadzanie gazów kalibracyjnych - gazy stężone

Ciśnienie gazu doprowadzanego z butli do analizatora lub układu rozcieńczania musi zostać zredukowane:

- ⇒ w przypadku gazów rozcieńczonych, do ciśnienia atmosferycznego,
- ⇒ w przypadku układów dynamicznego rozcieńczania, do ciśnienia wskazanego przez producentów MFC (zazwyczaj 2 -3 bary).

Do redukcji ciśnienia należy stosować reduktory dwustopniowe. Reduktor dwustopniowy eliminuje zjawisko zwane „pełzaniem ciśnienia”, charakterystyczne dla reduktorów jednostopniowych. Wraz ze spadkiem ciśnienia gazu w butli, na pierwszym stopniu redukcji występuje ciągła zmiana ciśnienia - „pełzanie”, co pociąga za sobą konieczność systematycznej regulacji ustawionego ciśnienia. Zjawisko to eliminowane jest całkowicie przez drugi stopień redukcji w reduktorach dwustopniowych.

Stosując i eksploatując reduktory ciśnienia należy pamiętać o podstawowych zasadach:

- ⇒ Należy stosować tylko reduktory wykonane z wysokogatunkowej stali szlachetnej.
- ⇒ W przypadku gazów rozcieńczonych każda butla z gazem musi posiadać swój własny reduktor.

■



Niedopuszczalne jest stosowanie jednego reduktora do wielu butli, z uwagi na zjawisko wysycania powierzchni reduktora gazem.

■

- ⇒ W przypadku podłączania reduktora do nowej butli, reduktor musi być odpowiednio przepłukany, tak aby usunąć z niego powietrze. Można do tego celu użyć układów oferowanych przez producentów reduktorów lub wielokrotnie napełniać i opróżniać reduktor. W tym celu należy odkręcić i szybko zakręcić główny zawór na butli. Następnie odkręcić zawór reduktora tak, aby szybko opróżnić reduktor. Gdy ciśnienie na wejściu reduktora spadnie do wartości bliskiej zero, należy szybko zakręcić zawór reduktora i powtórzyć czynność z odkręceniem zaworu butli. Czynności te należy powtórzyć przynajmniej dziesięć razy.

Dysponując układem dynamicznego rozcieńczania można wykonać jednoczesne sprawdzenie wszystkich analizatorów zainstalowanych w stacji monitoringu. Pozwala to na znaczne obniżenie zużycia ilości gazu wzorcowego (mieszaniny stosowanej do rozcieńczania).

Konieczny jest jednak właściwy dobór stężeń poszczególnych składników w gazie wzorcowym w zależności od możliwości układu rozcieńczania.

Stężenie na wyjściu z układu rozcieńczania można opisać zależnością:

$$C = C_b * \frac{V_g}{V_c} \quad (11)$$

gdzie:

C Stężenie oczekiwane (na wyjściu z układu)

C_b Stężenie wejściowe gazu do układu (stężenie gazu wzorcowego w butli)

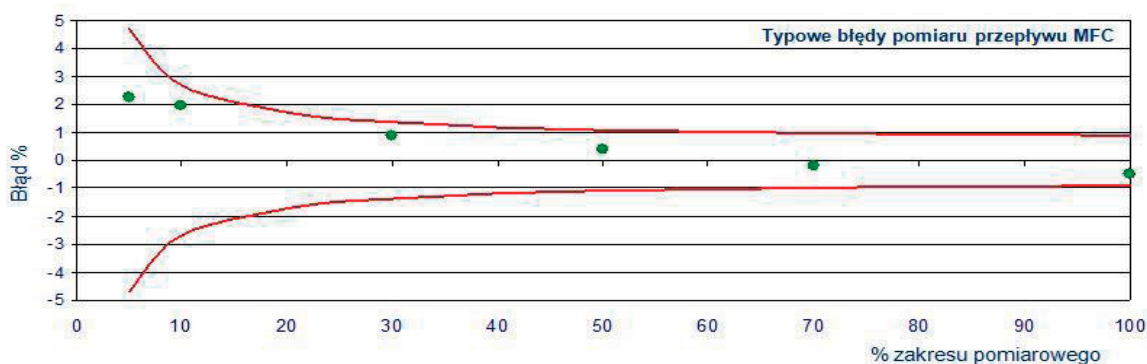
V_g Przepływ gazu z butli (mierzony za pomocą MFC)

V_c Wymagany przepływ całkowity $V_c = V_p + V_g$

V_p Przepływ powietrza rozcieńczającego (mierzony za pomocą MFC)

Należy zwrócić uwagę, aby przepływ całkowity był o 20 % większy niż przepływ próbki we wszystkich analizatorach $V_c = 1,2 * \sum (V_{ana_1} + V_{ana_2} + \dots + V_{ana_n})$.

Bardzo istotne jest, że MFC posiadają, jak każde urządzenie pomiarowe, swoje błędy pomiaru przepływu. Są one z reguły większe w dolnym i górnym zakresie pomiarowym, przy czym największe u dołu zakresu. Przykładową charakterystykę przedstawiono na rysunku poniżej.



Rys. 1.2.3. MFC - Błędy pomiaru przepływu

■



Przykład

⇒ Dane wejściowe

Zakresy pomiarowe MFC

powietrze rozcieńczające 0 - 10 l/min (10000 cm³/min)

gaz wzorcowy z butli 0 - 100 cm³/min

stężenie SO₂ w gazie wzorcowym (butla) 50 μmol/mol (50000 nmol/mol)

⇒ *Wartości oczekiwane*

1. Stężenie SO_2 po rozcieńczeniu 50 nmol/mol (ppb)
2. Stężenie SO_2 po rozcieńczeniu 400 nmol/mol (ppb)

Wymagany przepływ całkowity 4500 cm³/min

Jak wynika z zależności (11) stopień rozcieńczenia $\frac{C_b}{C}$ jest równy stosunkowi przepływów $\frac{V_c}{V_g}$

W naszym przykładzie dla pierwszej wartości oczekiwanej wynosi on 1000, a dla drugiej wartości oczekiwanej 125 razy.

Aby uzyskać przepływ całkowity 4500 cm³, przepływ gazu z butli musi wynosić odpowiednio dla pierwszej wartości oczekiwanej $4500/1000 = 4,5$ cm³, co stanowi 4,5 % zakresu pomiarowego MFC, natomiast dla drugiej wartości oczekiwanej $4500/125 = 36$ cm³, co z kolei stanowi 36 % zakresu pomiarowego MFC.

O ile w drugim przypadku błędy pomiarowe MFC są na poziomie poniżej 1 %, to w przypadku pierwszym są na tyle duże (przekraczają 3 %), że rozcieńczanie w tym zakresie nie powinno być stosowane.

Jeżeli do rozcieńczania zastosujemy gaz wzorcowy o innym stężeniu np. 20 µmol/mol (20 ppm), zamiast 50 µmol/mol, to aby uzyskać identyczny przepływ całkowity (4500 cm³) dla pierwszej wartości oczekiwanej uzyskamy - 11,25 cm³ (11,25 % zakresu pomiarowego MFC), dla drugiej zaś 90 cm³ (90 % zakresu pomiarowego MFC).

Natomiast, gdybyśmy zastosowali gaz wzorcowy o stężeniu 10 µmol/mol (10 ppm), to otrzymalibyśmy następujące przepływy:

dla pierwszej wartości oczekiwanej - 22,5 cm³ (22,5 % zakresu pomiarowego MFC), dla drugiej wartości oczekiwanej - 180 cm³ (180 % zakresu pomiarowego MFC).

Jak widać w drugim przypadku nie jest możliwe rozcieńczenie gazu wzorcowego, tak aby uzyskać na wyjściu stężenie 400 nmol/mol (400 ppb).

■

Spójność pomiarowa wzorców, niepewność stężeń

Gazy stosowane do kalibracji analizatorów muszą być wytwarzane ze źródeł (rozcieńczone gazy wzorcowe, stężona mieszanina gazów wzorcowych, rurki permeacyjne) posiadających spójność pomiarową z wzorcami wyższego rzędu.

Gwarancją tego są świadectwa wzorcowania, uwierzytelnione przez laboratoria posiadające akredytację w zakresie wzorcowania zgodnie z PN-EN-ISO 17025.

Zaopatrując stację/sieć monitoringu w gazy wzorcowe należy zadbać, aby:

- ⇒ posiadały one świadectwo wzorcowania z określoną niepewnością zmierzonych stężeń (przykładowe świadectwo spełniające wymagania normy PN-EN-ISO 17025 znajduje się w załączniku nr 1),
- ⇒ posiadały określoną stabilność stężeń.

Stabilność stężeń, to gwarantowany okres, w przeciągu którego dane stężenie gazu jest niezmiennie. Po upływie tego terminu gazy powinny być wycofane z eksploatacji



Gazy takie mogą być stosowane nadal tylko do sprawdzeń (nie do kalibracji), w przypadku ponownej pozytywnej weryfikacji stężeń i określeniu stabilności.

Niepewność gazów wzorcowych stosowanych do kalibracji nie może być dowolna.

Zaleca się, aby dla gazów rozcieńczonych i rurek permeacyjnych nie przekraczała 5 %, natomiast dla gazów stężonych, stosowanych do rozcieńczania nie przekraczała 3 %.

1.2.2. Powietrze „zerowe”.

Czystość

Powietrze stosowane do sprawdzania/kalibracji „zera” analizatorów oraz rozcieńczania stężonych gazów wzorcowych powinno charakteryzować się, odpowiednim do zastosowania, stopniem czystości. Generalnie nie powinno ono zawierać składnika mierzonego w ilości większej niż **1 nmol/mol** dla analizatorów tlenków azotu, dwutlenku siarki i ozonu, nie więcej niż **0,1 $\mu\text{mol/mol}$** dla analizatora tlenku węgla oraz nie więcej niż **wartość progu detekcji** dla analizatora benzenu. Ponadto nie powinno zawierać substancji przeszkadzających w danej metodzie pomiarowej. Wymagania dotyczące czystości powietrza zebrano w tabeli poniżej.

Tab. 1.3. Czystość powietrza „zerowego”

Gaz kalibracyjny	Analizator NO _x	Analizator SO ₂	Analizator O ₃	Analizator CO
NO	< 1 nmol/mol	< 1 nmol/mol		< 1 nmol/mol
NO ₂	< 1 nmol/mol	< 1 nmol/mol		
NH ₃	< 1 nmol/mol	< 2 nmol/mol		
O ₃	< 2 nmol/mol		< 1 nmol/mol	
SO ₂		< 1 nmol/mol		
H ₂ S		<0,1 $\mu\text{mol/mol}$		
CO				<0,1 $\mu\text{mol/mol}$
CO ₂	<4 $\mu\text{mol/mol}$			<0,4 $\mu\text{mol/mol}$
ksylen		< 0,05 nmol/mol	< 1 nmol/mol	
toluen		< 1 nmol/mol	< 1 nmol/mol	
H ₂ O	< 150 nmol/mol			

W przypadku analizatorów benzenu czynnikami przeszkadzającymi w stężeniach 3-10 $\mu\text{g/m}^3$ są: metylocyklopentan, 2,2,3- trójmetylobutan, 2,4-dwumetylopentan, czterochlorometan, cykloheksan, 2,3-deumetylopentan, dwumetyloheksa, trójchloroetylen, n-heptan.

Wartości podane w tabeli są wymaganiami minimalnymi określonymi w normach. Niektóre analizatory wymagają jednak większej czystości powietrza „zerowego”. Dlatego też, jeśli są one określone, należy stosować się do zaleceń producenta danego urządzenia.

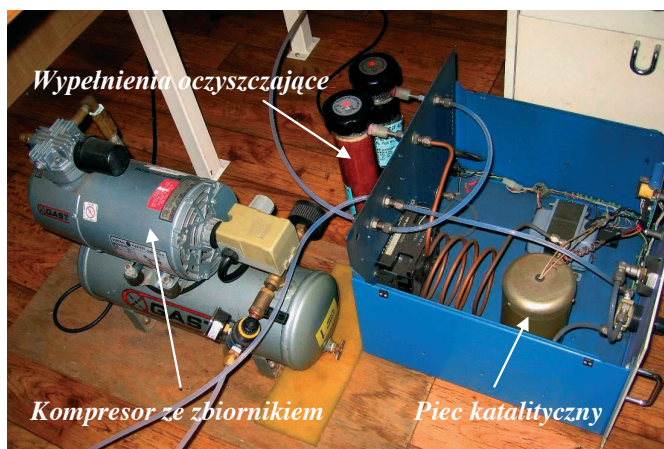
Źródła powietrza zerowego

Wielu producentów gazów w swoje ofercie posiada tak zwane „powietrze syntetyczne” w postaci sprężonej, w butlach o pojemności najczęściej 10 i 50 l. Jednakże ma ono ograniczone zastosowanie w stacjach automatycznego monitoringu powietrza przynajmniej z dwóch powodów:

- ⇒ Stacja monitoringu wyposażona w 4 analizatory, dla których sprawdzanie „zera” i „spanu” odbywa się raz na dobę, z wykorzystaniem układu dynamicznego rozcieńczania, zużywa ok. 0,1 m³ powietrza na dobę. Uwzględniając wszystkie czynności z wykorzystaniem powietrza „zerowego” (manualne i automatyczne kalibracje dwu i wielopunktowe), jego roczne zużycie można oszacować na poziomie 50 m³. Ponieważ 50 litrowa butla „powietrza syntetycznego”, sprężonego pod ciśnieniem 200 barów dostarczy go w ilości ok. 10 m³, to biorąc pod uwagę koszty i ilość koniecznych wymian butli, rozwiązanie takie wydaje się być całkowicie nieefektywne.
- ⇒ „Powietrze syntetyczne” z reguły nie zawiera w swym składzie substancji, które normalnie występują w powietrzu, i jego stosowanie w odniesieniu do niektórych analizatorów może prowadzić do uzyskiwania błędnych wyników (patrz punkt 1.1.1). Dlatego też możliwość stosowania „powietrza syntetycznego” powinna być indywidualnie sprawdzona przez porównanie odpowiedzi danego analizatora w odniesieniu do innego źródła powietrza „zerowego”.

W stacjach automatycznego monitoringu powietrza największe zastosowanie mają układy oczyszczające powietrze atmosferyczne występujące w otoczeniu stacji. Istnieje wiele rozwiązań układów generatorów powietrza „zerowego”, oferowanych przez producentów analizatorów.

Typowy układ generatora składa się z kompresora (często ze zbiornikiem powietrza), reduktora ciśnienia, regulatora przepływu, pieca do katalitycznego utleniania zanieczyszczeń, wypełnień oczyszczających.



Fot. 1.2.4. Generator powietrza zerowego.

Producenci generatorów powietrza „zerowego” dostarczają również gotowe „kartridże” oczyszczające, jako materiały eksploatacyjne często „jednorazowe” i bardzo kosztowne. Dlatego też warto poznać metody oczyszczania powietrza z podstawowych zanieczyszczeń.

Tab. 1.4. Metody oczyszczania powietrza.

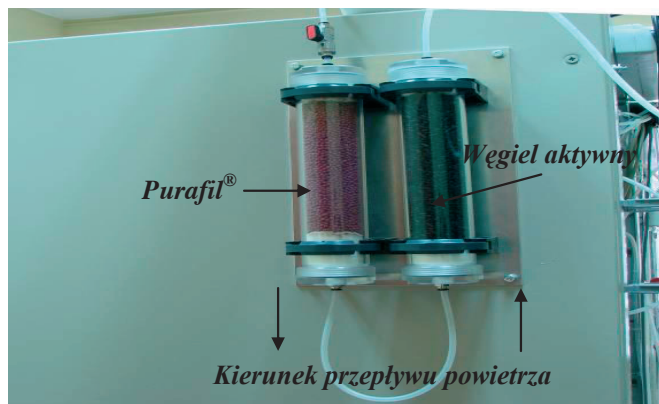
Zanieczyszczenie	Sposób usuwania
Tlenek azotu (NO)	utlenienie do NO_2 - Purafil [®] ⁽¹⁾ , Cr_2O_3 na nośniku (aluminium), a następnie absorpcja na węglu aktywnym
Dwutlenek azotu (NO_2)	węgiel aktywny, sita molekularne
Dwutlenek siarki (SO_2)	węgiel aktywny, sita molekularne
Ozon (O_3)	węgiel aktywny
Tlenek węgla (CO)	katalityczne utlenienie do CO_2 , hopkalit ⁽²⁾
Dwutlenek węgla (CO_2)	wapno sodowane
Węglowodory	katalityczne spalanie, sita molekularne, węgiel aktywny
Wilgoć	żel krzemionkowy ⁽³⁾

(1) Purafil[®] to gama gotowych produktów firmy Purafil[®]

(2) Hopkalit to handlowa nazwa produktu o składzie 30% CuO , 70% MnO_2 , stosowanego jako wypełnienie pochłaniaczy masek gazowych CO .

(3) Dobrą praktyką jest stosowanie barwionego żelu krzemionkowego, ponieważ łatwo jest wtedy obserwować stopień jego zużycia poprzez zmianę barwy. Zarówno żel krzemionkowy, jak i sita molekularne mogą być regenerowane przez wygrzewanie (żel krzemionkowy zazwyczaj w temperaturze 130 - 160 °C, sita molekularne zazwyczaj 60 - 140 °C).

Poszczególne rodzaje wypełnień można umieszczać w różnego rodzaju tubach, pamiętając jednak o tym, aby zachować następującą kolejność zgodnie z kierunkiem przepływu powietrza - substancje utleniające/redukujące -> substancje absorbujące produkty utleniania/redukcji. Należy również pamiętać o końcowym oczyszczeniu powietrza z pyłów pochodzących z wypełnień (wata, filtry, sita molekularne).



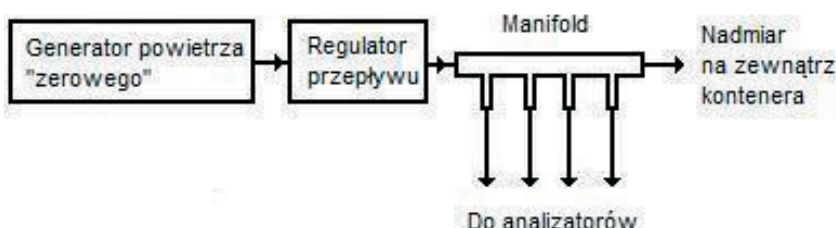
Fot. 1.2.5. Kolejność ułożenia wypełnień w tubach

Doprowadzanie powietrza „zerowego” do analizatorów

Doprowadzenia powietrza „zerowego” do analizatorów, podobnie jak w przypadku gazów wzorcowych powinno odbywać się z zachowaniem dwóch podstawowych zasad:

-  Natężenie przepływu powietrza „zerowego” powinno być przynajmniej o 20% wyższe niż natężenie przepływu próbki w analizatorze.
- ⇒ Powietrze „zerowe” powinno być dostarczane pod ciśnieniem atmosferycznym (bez nadciśnienia).

Najlepszym rozwiązaniem jest zastosowanie w układzie manifoldu rozdzielającego powietrze do poszczególnych analizatorów jak na rysunku poniżej.



Rys. 1.2.4. Układ doprowadzania powietrza „zerowego” do analizatorów

Sprawdzanie czystości powietrza „zerowego”

Niestety w praktyce brak jest możliwości kontroli czystości generowanego powietrza „zerowego” bezpośrednio w stacji monitoringu. Dlatego też każdy powtarzający się problem z uzyskaniem właściwego poziomu „zera” analizatorów (patrz punkt 1.1.2), powinien przenieść uwagę na układ oczyszczania powietrza, szczególnie jeśli od ostatniej wymiany wypełnień oczyszczających upłynął długi okres czasu. W przypadku stosowania kartridży producenta, częstość wymiany powinna być zgodna z jego zaleceniami. W przypadku stosowania własnych wypełnień dobrą praktyką jest rejestrowanie kolejnych wymian w powiązaniu ze sumą średnich stężeń zmierzonych w tym okresie przez stację. Umożliwi to ustalenie „żywności” wypełnień w zależności od stopnia zanieczyszczenia powietrza w rejonie stacji monitoringu.

1.3. Układ poboru prób.

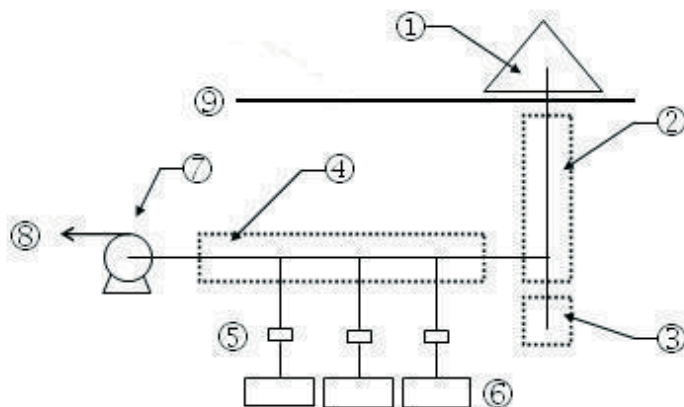
Pobór prób to kluczowy element każdego łańcucha pomiarowego, wnoszący jednocześnie duży wkład do całkowitej niepewności pomiaru (patrz rozdział 3).

Tylko właściwa lokalizacja miejsca poboru prób, oraz konstrukcja i prawidłowy sposób eksploatacji całego układu, gwarantuje otrzymanie danych wiarygodnych i reprezentatywnych dla wybranego celu pomiarowego.

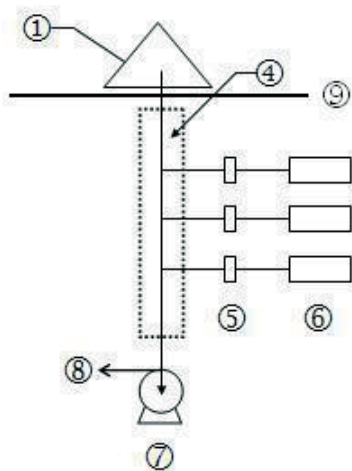
Z reguły lokalizację miejsca poboru prób wykonuje się na etapie tworzenia programu monitoringu. Dlatego też temat ten zostanie pominięty, a wytyczne w zakresie lokalizacji stacji można znaleźć między innymi w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 17 grudnia 2008 r., w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. Nr 5, poz. 31 z 31.01.2009 r.).

1.3.1. Konstrukcja i wymagania.

Konstrukcje układów poboru prób można podzielić na dwie podstawowe grupy: układy pionowe oraz układy poziome, które schematycznie przedstawiono na kolejnych rysunkach.

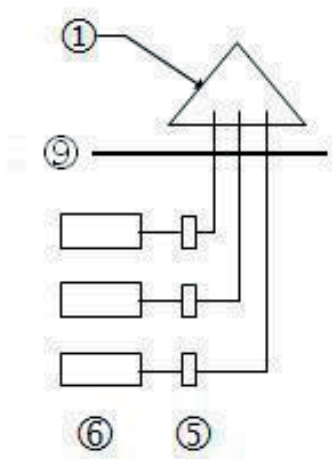


Rys. 1.3.1. Schemat poziomego układu poboru prób



Rys. 1.3.2. Schemat pionowego układu poboru prób

Wśród układów pionowych można wyróżnić układ z indywidualnym torem poboru prób dla każdego analizatora.



Rys. 1.3.3. Schemat układu z indywidualnym torem poboru prób

Legenda do rysunków 1.3.1 - 1.3.3

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| 1. Osłona czepni prób | 2. Czepnia |
| 3. Separator wilgoci | 4. Manifold |
| 5. Filtry cząstek stałych | 6. Analizatory |
| 7. Pompa | 8. Wylot próbki z układu |
| 9. Dach kontenera | |

Jako układ poboru prób należy rozumieć całą drogę jaką pokonuje próbka do momentu wprowadzenia do analizatora, a więc czepnię, manifold, rurki łączące z analizatorem oraz filtr cząstek stałych (często zintegrowany z analizatorem).

Niezależnie od rodzaju i konstrukcji, każdy układ poboru prób powinien spełniać następujące minimalne wymagania.

Tab. 1.5. Układ poboru prób - minimalne wymagania

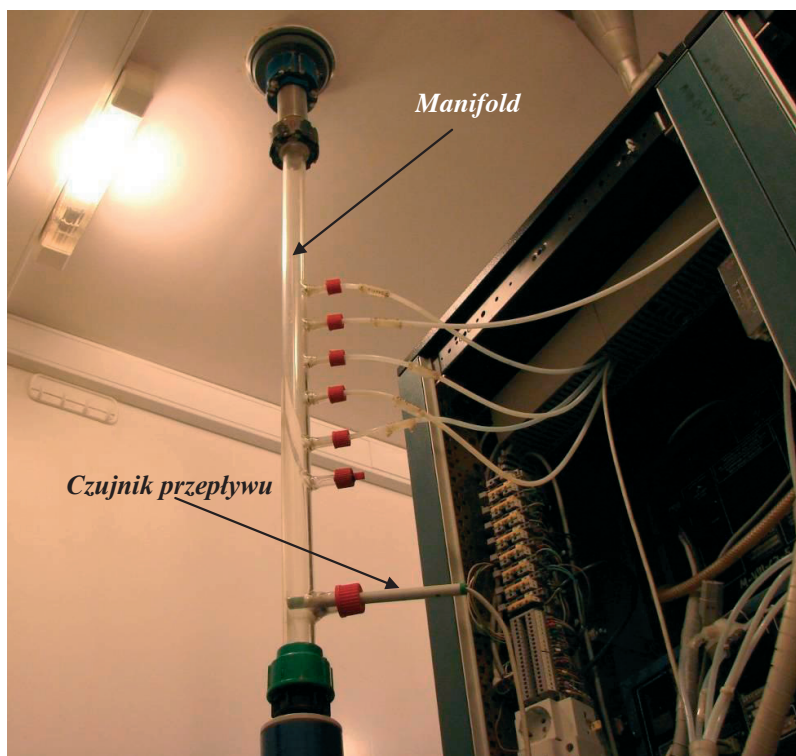
Rodzaj wymagania	Opis
Wlot powietrza do układu	Zabezpieczony przed opadami deszczu, śniegu i przedostawaniem się większych zanieczyszczeń stałych
Wysokość położenia wlotu powietrza do układu	Od 1,5 do 4 m powyżej poziomu terenu. Maksymalnie 8 m, gdy stacja ma być reprezentatywna dla dużego obszaru
Materiał z jakiego wykonane są elementy układu poboru	Nie reagujący z mierzonymi zanieczyszczeniami: PTFE (policzterofluoroetylen - Teflon®), PFA (polifluoroalkoksy), stal kwasoodporna, szkło borowo-krzemowe

Rodzaj wymagania	Opis
Filtr cząstek stałych	Wykonany z PTFE, PFA o średnicy porów nie większej niż 5 µm
Straty w układzie poboru	Nie więcej niż 2 % wartości stężeń wejściowych (efektywność układu nie mniej niż 98%)
	Straty ozonu i tlenu azotu spowodowane wzajemną reakcją w układzie nie więcej niż 5 % wartości stężeń wejściowych
Czas przebywania próbki w układzie poboru	Liczony od momentu wlotu próbki do układu do momentu wprowadzenia do analizatora: nie więcej niż 5 s.
Pompa lub wentylator	Konieczna w przypadku stosowania układu z manifoldem.
	Umieszczona na końcu układu powinna zapewniać przepływ przynajmniej 3 krotnie wyższy niż sumaryczny przepływ wszystkich podłączonych analizatorów
	Wpływ podciśnienia wytwarzanego w układzie przez pompę lub wentylator - nie więcej niż 1 % wartości mierzonych stężeń
Czujnik przepływu	Sygnalizujący spadek przepływu w układzie poniżej określonej wartości
Kondensacja wilgoci	Konstrukcja układu powinna zapobiegać gromadzeniu się wody w układzie
Wylot powietrza z układu poboru	Bezpośrednio poza kontener pomiarowy w taki sposób, aby powietrze wychodzące nie mieszało się z powietrzem zasysanym do układu



Kilka praktycznych uwag dotyczących wyboru i umiejscowienia układu poboru prób:

- ⇒ Układ poboru powinien być łatwy w demontażu (przydatne w jego czyszczeniu - patrz punkt 1.3.2).
- ⇒ Układ poboru powinien być umieszczony możliwie blisko analizatorów (krótkie rurki łączeniowe).
- ⇒ Pionowe układy zdecydowanie ograniczają problemy z gromadzeniem się wewnątrz wody i osadzaniem pyłu.
- ⇒ W przypadku układów z poziomym manifoldem skierowanie króćców w stronę sufitu zapobiega ewentualnemu przedostawaniu się wilgoci do rurek łączących manifold z analizatorem.
- ⇒ Manifold powinien posiadać minimum jeden wolny króciec przyłączeniowy.
- ⇒ Manifold wykonany ze szkła ułatwia bieżącą kontrolę stopnia zabrudzenia układu.



Fot. 1.3.1. Pionowy układ poboru prób



Fot. 1.3.2. Zabezpieczenie wlotu powietrza do układu poboru prób

1.3.1.1. Obsługa i sprawdzanie.

Podstawowa czynność związana z obsługą układu poboru prób, to jego regularne czyszczenie.

Pyły osadzające się w torze poboru próbki powodują absorpcję mierzonych zanieczyszczeń i spadek ich stężenia w układzie, w stosunku do wartości rzeczywistych. Taki sam efekt, szczególnie w odniesieniu do NO_x i SO_2 powoduje gromadząca się wewnątrz układu wilgoć.

Czyszczenie układu poboru prób

Czyszczony powinny być wszystkie elementy układu: osłona wlotu do czerpni, czerpnia, manifold, separator wilgoci (jeśli występuje). Rurki łączące analizatory z manifoldem w przypadku silnego zabrudzenia powinny być wymieniane.

Częstość czyszczenia zależna jest od miejsca lokalizacji stacji (stopnia zapylenia), jednakże nie powinna ona być mniejsza niż 6 miesięcy.

Generalnie czyszczenie powinno być wykonane przy pomocy wody destylowanej, a w przypadku stosowania środków chemicznych płukanie wodą destylowaną powinno być ostatnią czynnością. Do czyszczenia nie należy używać środków zawierających węglowodory.

Separatory wilgoci niezależnie od czyszczenia powinny być regularnie opróżniane z gromadzącej się wody (jeśli nie zastosowano innego rozwiązania np. ogrzewania).

Po każdym czyszczeniu (demontażu układu), należy sprawdzić szczelność wszystkich połączeń. W praktyce poza wizualną oceną szczelności trudno jest przeprowadzić jej bezpośrednie badanie. Aby wykonać sprawdzenia szczelności należy:

- ⇒ zaślepić wlot do układu, odłączyć pompę lub wentylator i zaślepić wylot z układu,
- ⇒ zaślepić wszystkie króćce manifoldu, za wyjątkiem jednego,
- ⇒ do wolnego króćca podłączyć pompkę próżniową z manometrem,
- ⇒ wytworzyć podciśnienie w układzie i zamknąć wlot do pompki,
- ⇒ wytworzone w układzie podciśnienie powinno być stałe przez przynajmniej 15 minut.

■  Układ po czyszczeniu, powinien być wysycany przez przynajmniej 1 godzinę, co oznacza, że dane pomiarowe uzyskiwane w tym czasie nie powinny być brane pod uwagę.

Wymiana filtrów cząstek stałych

Pyły gromadzące się na filtrach powodują absorpcję mierzonych zanieczyszczeń i spadek mierzonych stężeń w stosunku do wartości rzeczywistych.

Zaleca się wymianę filtrów przynajmniej co 3 miesiące lub częściej, w zależności od lokalizacji stacji (stopnia zapylenia). Filtr powinien być wymieniony, gdy straty na filtry przekroczą 3 % wielkości mierzonej.



Częstość wymiany można ustalić eksperymentalnie sprawdzając wskazania analizatora dla gazu wzorcowego doprowadzanego do analizatora przez filtr cząstek stałych (najczęściej przez króciec „sample” analizatora). Należy porównać wskazania dla filtra czystego oraz filtra, który był używany przez określony czas i obliczyć efektywność wg poniższego wzoru.

$$E = \left(1 - \frac{C_{fc} - C_{fu}}{C_{fc}} \right) * 100\% \quad (12)$$

gdzie:

C_{fc} wskazania dla filtra czystego

C_{fu} wskazania dla filtra aktualnie używanego

Tak wyliczona efektywność nie może być mniejsza niż 97%.



Czyste filtry powinny być przed eksperymentem wysycane gazem wzorcowym przez co najmniej 30 minut.

Każdorazowo, po wymianie filtra cząstek stałych, powinien być on wysycany przez przynajmniej 30 minut. Oznacza to, że dane pomiarowe uzyskiwane w tym czasie nie powinny być brane pod uwagę.

Sprawdzanie czasu przebywania próbki w układzie

Dla układów z manifoldem (rysunek 1.3.1, 1.3.2) należy zmierzyć przepływ (l/min) na wlocie do układu, przy pomocy dowolnego urządzenia pomiarowego. Znając długość układu (od wlotu do króćca, do którego podłączony jest analizator) oraz średnicę wewnętrzną należy wyliczyć czas przebywania próbki w tej części układu poboru prób zgodnie ze wzorem (13).

Następnie znając wydatek pompy danego analizatora, średnicę wewnętrzną i długość rurki łączącej analizator z króćcem manifoldu, należy wyliczyć zgodnie ze wzorem (13) czas przebywania próbki w torze od manifoldu do analizatora. Suma obu czasów nie może być większa niż 5 s. Obliczenia należy wykonać dla każdego analizatora z osobna.

Dla układów bez manifoldów (rys. 1.3.3) czas przebywania próbki zależny jest jedynie od wydatku pompy, długości i średnicy wewnętrznej rurek.

$$t = \frac{\pi * d^2}{4} * \frac{l}{Q} * 60 * 10^{-5} \quad (13)$$

gdzie:

t czas przebywania próbki [s]

d wewnętrzna średnica rurki, manifoldu [mm]

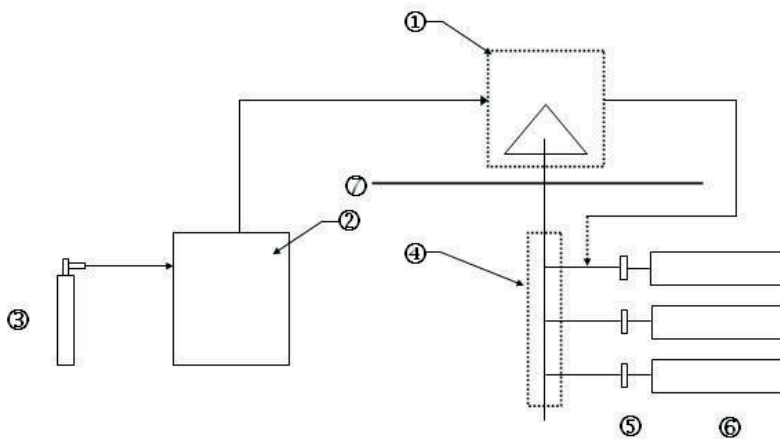
l długość rurki, manifoldu [cm]

Q wydatek pompy analizatora [l/min]

W przypadku, gdy czas przebywania jest dłuższy niż 5 s, należy podjąć działania stosownie do możliwości - zwiększenie wydatku pompy/wentylatora układu, skrócenie długości rurek, skrócenie czerpni.

Badanie efektywności układu poboru prób

Określenie efektywności układu poboru prób polega na porównaniu wartości zmierzonych stężeń poszczególnych składników gazu wzorcowego doprowadzanego do czerpni układu poboru prób, z wartościami stężeń zmierzonych przez analizatory z pominięciem układu poboru prób. Badanie to wykonuje się w oparciu o schemat przedstawiony poniżej, z częstotnością przynajmniej raz na 3 lata, po kompletnym wyczyszczeniu układu poboru prób.



Rys. 1.3.4. Schemat układu badania efektywności układu poboru prób

Do przeprowadzenia badania konieczne jest następujące wyposażenie:

Stężona mieszanina gazów (SO_2 , NO , CO) - ③, wysoko objętościowy układ dynamicznego rozcieńczania z generatorem ozonu - ② oraz kaptur - ①, zakładany na znajdujący się ponad dachem kontenera - ⑦ wlot do czerpni układu poboru prób. Dobrym rozwiązaniem jest zastosowanie worka wykonanego z materiału Tedlar®.

Układ dynamicznego rozcieńczania dostarcza przygotowaną mieszaninę gazów do kaptura, do którego podłączona jest również rurka, którą można doprowadzić generowany gaz bezpośrednio do poszczególnych analizatorów (druga część badania).

Przed wykonaniem badania należy wymienić i wysycić gazem wzorcowym wszystkie filtry cząstek stałych.

Przebieg badania jest następujący:

- ⇒ Za pomocą układu rozcieńczania należy wygenerować gaz o stężeniu poszczególnych składników (SO_2 , NO) na poziomie 100 - 200 nmol/mol oraz 5 - 8 $\mu\text{mol/mol}$ CO . Ponieważ badanie jest porównawcze nie jest konieczne dokładne określenie stężenia poszczególnych składników. Ilość gazu doprowadzanego do kaptura powinna być przynajmniej 2 krotnie większa niż ilość powietrza zasysanego przez układ poboru prób.
- ⇒ Po ustabilizowaniu się wskazań należy odczytać wartości stężeń mierzonych przez poszczególne analizatory podłączone do układu poboru prób.
- ⇒ Następnie do każdego analizatora z osobna należy podłączyć rurkę połączoną z kapturem z pominięciem układu poboru prób i po ustabilizowaniu się wskazań, zanotować zmierzone stężenia. Należy pamiętać, aby rurka łącząca analizator z kapturem była przed badaniem odpowiednio wysycona mierzoną mieszaniną gazów oraz aby jej długość zapewniała czas przebywania próbki krótszy niż 5 s.

W przypadku badania efektywności układu w odniesieniu do ozonu procedurę należy powtórzyć generując tylko ozon (bez gazu wzorcowego).

Z otrzymanych wyników należy wyliczyć efektywność w odniesieniu do każdego zanieczyszczenia osobno wg wzoru

$$E_{upp} = \left(1 - \frac{C_b - C_u}{C_u} \right) * 100\% \quad (14)$$

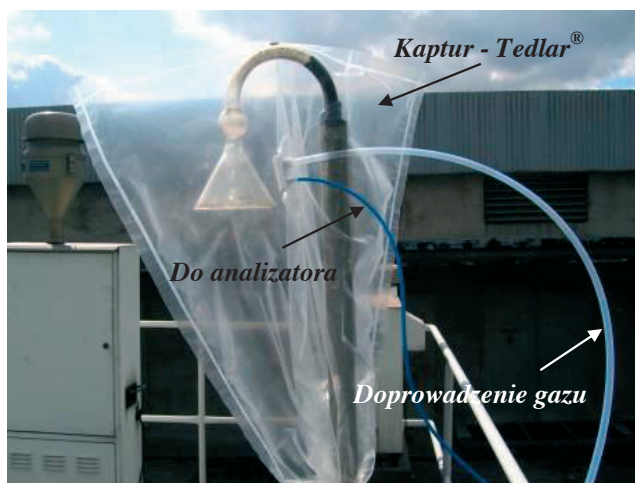
gdzie:

E_{upp} Efektywność układu poboru prób [%]

C_b Stężenie zmierzone z pominięciem układu poboru prób

C_u Stężenie zmierzone poprzez układ poboru prób

Wartości efektywności dla żadnego z mierzonych zanieczyszczeń nie może być mniejsza niż 98 % (straty w układzie nie więcej niż 2 %). Wartość efektywności należy uwzględnić w całkowitej niepewności pomiaru (patrz rozdział 3.)



Fot. 1.3.3. Badanie efektywności układu poboru prób - kapturek



Fot. 1.3.4. Badanie efektywności układu poboru prób - układ rozcieńczania

Określenie strat ozonu i tlenu azotu w układzie poboru prób

Dla stacji mierzących stężenia O_3 i/lub NO konieczne jest obliczenie ich wzajemnego stopnia redukcji w układzie poboru prób. Wydłużenie czasu przebywania próbki w układzie sprzyja wzajemnej reakcji obu związków prowadząc do spadku ich stężeń i jednocześnie wzrostu stężenia NO_2 (patrz reakcje (1) i (2)).

Stopień redukcji ozonu i tlenu azotu jest identyczny (reakcja stechiometryczna), a jego wartość można wyliczyć ze wzoru

$$\Delta R = \frac{[O_3]_0 - [O_3]_t}{[O_3]_0} * 100\% \quad (15)$$

$$[O_3]_0 = \frac{b * [O_3]_t}{[O_3]_t - [NO]_t * e^{(b * k * t) * v}} \quad \text{dla } b \neq 0 \quad (16)$$

gdzie:

$[O_3]_0$ stężenie ozonu na wejściu do układu

$[O_3]_t$ stężenie ozonu mierzone przez analizator ozonu

$[NO]_t$ stężenie tlenu azotu mierzone przez analizator tlenków azotu

b różnica stężeń $[O_3]_t$ i $[NO]_t$ $b = [O_3]_t - [NO]_t$

k stała szybkości reakcji O_3 z NO równa $4,43 * 10^{-4} \left[\frac{1}{s * nmol / mol} \right]$ dla 298 K

t czas przebywania próbki w układzie poboru prób

Natomiast przyrost stężenia NO_2 w układzie poboru można określić z zależności

$$[\text{NO}]_2 = [\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3]_t \quad (17)$$



Tak wyliczony stopień redukcji (ΔR) powinien być mniejszy niż 5 %. Jeśli wyliczona wartość znajduje się w przedziale 5 -10 %, to wartość stopnia redukcji powinna być uwzględniona przy weryfikacji danych pomiarowych (stężeń ozonu, tlenu azotu i dwutlenku azotu).

Jeśli wartość stopnia redukcji przekracza 10%, to należy ograniczyć czas przebywania próbki w układzie (patrz „Sprawdzanie czasu przebywania próbki w układzie”).

Wyczenia należy powtórzyć kilkakrotnie dla różnych warunków - stężeń O_3 i NO , pamiętając aby odczyty z analizatorów były wykonywane po wymianie filtra cząstek stałych. Jako ostateczną wartość stopnia redukcji należy przyjąć średnią arytmetyczną.

Przyrost stężenia NO_2 nie może być większy niż 4 nmol/mol.

Przykład

Mierzone stężenia O_3 i NO (odczyt z analizatorów) wynoszą:

$$[\text{O}_3]_t = 20 \text{ [nmol/mol]}$$

$$[\text{NO}]_t = 15 \text{ [nmol/mol]}$$

$$b = [\text{O}_3]_t - [\text{NO}]_t = 5 \text{ [nmol/mol]}$$

$$\text{czas przebywania próbki w układzie } t = 5 \text{ [s]}$$

Zgodnie z zależnością (15) stężenie ozonu na wlocie do układu poboru prób będzie wynosiło

$$[\text{O}_3]_0 = \frac{5 * 20}{20 - 15 * e^{(5 * 4,43 * 10^{-4} * 5)}} = 20,7 \text{ nmol/mol}$$

Stąd, zgodnie z zależnością (15), stopień redukcji O_3 i NO wynosi

$$\Delta R = \frac{20,7 - 20}{20,7} * 100\% = 3,4 \%$$

oraz przyrost stężenia NO_2 wynosi $20,7 - 20,0 = 0,7 \text{ nmol/mol}$

Pomiar podciśnienia wytwarzanego przez pompę układu poboru prób

Aby określić wpływ podciśnienia wytwarzanego przez pompę lub wentylator układu poboru prób na wartość mierzonych stężeń, należy przede wszystkim określić wielkość wytwarzanego w układzie podciśnienia. Pomiar należy wykonać dowolnym manometrem otwartym. Aby wykonać pomiar należy:

- ⇒ odłączyć wszystkie analizatory od króćców przyłączeniowych manifoldu,
- ⇒ zaślepić wszystkie króćce manifoldu za wyjątkiem jednego,
- ⇒ do wolnego króćca należy podłączyć port (minus) manometru, pozostawiając drugi port (plus) otwarty do atmosfery,
- ⇒ zanotować mierzony spadek ciśnienia,
- ⇒ odłączyć manometr i ponownie podłączyć analizatory do króćców manifoldu.

Wpływ spadku ciśnienia w układzie poboru prób na wielkość mierzonych stężeń (wyrażony w procentach) wylicza się z zależności

$$\Delta R_a = b_{gp} * \Delta P_m \quad (18)$$

gdzie:

b_{gp} współczynnik wrażliwości analizatora na zmiany ciśnienia próbkowanego powietrza [%/kPa]

ΔP_m zmierzony spadek ciśnienia w układzie poboru prób [kPa]

Tak wyliczona wartość ΔR_a nie powinna być większa niż 1%.

Współczynnik wrażliwości analizatora na zmiany ciśnienia (b_{gp}) próbki powietrza powinien być określony przez producenta analizatorów, gdyż jego wyznaczenie wymaga przeprowadzenia specjalnych testów laboratoryjnych. Badanie wykonuje się dla stężeń odpowiadających 70 i 80 % zakresu pomiarowego dla ciśnień bezwzględnych próbkowanego gazu 80 kPa i 110 hPa, a wartość współczynnika wylicza z zależności

$$b_{gp} = \left| \frac{(C_{P_1} - C_{P_2})}{(P_1 - P_2)} \right| \quad (19)$$

gdzie:

b_{gp} współczynnik wrażliwości [nmol/mol/kPa]

C_{P_1} zmierzone stężenia dla ciśnienia P_1 [nmol/mol]

C_{P_2} zmierzone stężenia dla ciśnienia P_2 [nmol/mol]

P_1 ciśnienie P_1 próbkowanego gazu [kPa]

P_2 ciśnienie P_2 próbkowanego gazu [kPa]

Jeśli nie dysponujemy wartościami współczynnika wrażliwości określonymi przez producenta analizatorów, to do wyliczenia wpływu podciśnienia w układzie zgodnie z zależnością (18) należy przyjąć maksymalne wartości dopuszczalne, określone w tabeli 1.6.

Tab. 1.6. Wartość współczynników wrażliwości b_{gp}

Analizator	Współczynnik b_{gp}	Współczynnik b_{gp} [%]/kPa ⁽¹⁾
Tlenków azotu (dla NO)	8,0 [nmol/mol/kPa]	0,8
Tlenków azotu (dla NO ₂)	2,0 [nmol/mol/kPa]	0,8
Dwutlenku siarki (SO ₂)	3,0 [nmol/mol/kPa]	0,8
Ozonu (O ₃)	2,0 [nmol/mol/kPa]	0,8
Tlenku węgla (CO)	0,7 [μmol/mol/kPa]	0,8
Benzenu (C ₆ H ₆)	--	1,0

⁽¹⁾ współczynnik odniesiony do certyfikowanych normą zakresów pomiarowych

NO 960 nmol/mol

NO₂ 261 nmol/mol

SO₂ 376 nmol/mol

O₃ 250 nmol/mol

CO 86 μmol/mol

C₆H₆ 50 μg/m³

1.4. Układ zbierania danych

Układ zbierania danych, to element wyposażenia stacji umożliwiający między innymi przetwarzanie i gromadzenie danych pomiarowych otrzymywanych z analizatorów. Istnieją dwa podstawowe sposoby komunikowania się analizatora z układem zbierania danych:

- ⇒ cyfrowy - coraz bardziej rozpowszechniony - polegający na dwukierunkowym komunikowaniu się obu urządzeń za pomocą określonego protokołu transmisji,
- ⇒ analogowy - z reguły jednokierunkowy - polegający na odczycie i przetwarzaniu przez układ zbierania danych zmian sygnału napięciowego lub prądowego, proporcjonalnego do wielkości stężeń mierzonych przez analizator.

W przypadku komunikacji cyfrowej zarówno układy zbierania danych, jak i elementy analizatora odpowiedzialne za transmisję danych zasadniczo nie wymagają obsługi. Jedyną konieczną czynnością jest wybór właściwego dla danego analizatora protokołu transmisji, co wykonuje się praktycznie jeden raz, przy podłączaniu nowego analizatora.

W przypadku komunikacji analogowej szczególną uwagę należy poświęcić układom analizatora odpowiedzialnym za wyjścia analogowe.

Analizator przetwarza cyfrową wielkość mierzonych stężeń na sygnał analogowy (napięciowy lub prądowy) z pomocą przetworników cyfrowo-analogowych - DAC (ang. Digital to Analog Converter) i podaje ten sygnał na wyjście analogowe. Układy zbierania danych mierzą wielkość tego sygnału i przetwarzają ją z powrotem na cyfrową wartość stężenia za pomocą przetworników analogowo-cyfrowych - ADC (ang. Analog to Digital Converter).

■



Najczęściej stosowanym sygnałem analogowym jest sygnał napięciowy 0 - 10 V. Oznacza to, że na wyjściu analogowym analizatora pojawi się 10 V, gdy wartość mierzonego stężenia jest równa wartości maksymalnej zakresu pomiarowego analizatora oraz 0 V, gdy wartość stężenia odpowiada wartości minimalnej zakresu pomiarowego analizatora. Należy zwrócić uwagę, że wielkości te nie zależą od aktualnie wybranego zakresu pomiarowego.

Napięcie 10 V - pojawi się na wyjściu analogowym analizatora zarówno, gdy wartość mierzonego stężenia będzie wynosiła 500 ppb (dla zakresu pomiarowego 0-500 ppb), jak i wtedy, gdy wartość mierzonego stężenia będzie wynosiła 100 ppb (dla zakresu pomiarowego 0 -100 ppb).

■

Ponieważ wyliczane i rejestrowane wartości mierzonych stężeń zależą od wielkości napięcia mierzonego na wyjściu analogowym analizatora, musi być ono regularnie kontrolowane. Zaleca się aby wyjścia analogowe były sprawdzane przynajmniej raz w roku, a także obowiązkowo po każdej instalacji analizatora w innej stacji pomiarowej, jak i po każdej zmianie zakresu pomiarowego analizatora.

Testowanie wyjścia analogowego analizatora

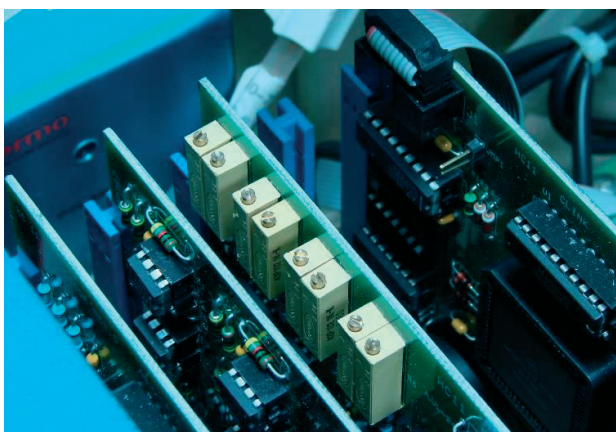
Wszystkie analizatory, wyposażone w wyjścia analogowe, posiadają funkcje ich testowania. Funkcja ta pozwala na wybranie dowolnej wartości, która będzie wyprowadzona na wyjście analogowe analizatora.

Najlepszym rozwiązaniem jest porównanie wartości napięć odczytywanych przez układ zbierania danych z wartościami generowanymi przez analizator. Jednak, aby można było wykonać sprawdzenie w ten sposób, układ zbierania danych musi udostępniać opcje odczytu mierzonych napięć.

Sposób wykonania testu dla najbardziej typowych wyjść analogowych 0-10 V.

- ⇒ Przełączyć układ zbierania danych w tryb bezpośredniego odczytu napięć.
- ⇒ Przełączyć analizator w tryb testu wyjść analogowych (ang. „Test Analog Outputs”, „D.A.C. TEST”, itp).
- ⇒ Wybrać wartość „ZERO” i zanotować wartość mierzoną przez układ zbierania danych. Zmierzona wartość powinna znajdować się w zakresie $0 \pm$ wartość w miliwoltach, wynikająca z podzielenia górnego zakresu napięć wyjścia analogowego (najczęściej 10000 mV) przez zakres pomiarowy analizatora. Dla przykładu: dla zakresu pomiarowego analizatora 500 ppb będzie to wartość 20 mV (odpowiada wartości 0 ± 1 nmol/mol).
- ⇒ Wybrać wartość odpowiadającą maksymalnemu zakresowi napięcia (10V, ang. „Fullscale” itp.) i zanotować wartość mierzoną przez układ zbierania danych. Zmierzona wartość powinna znajdować się w zakresie 10000 mV $\pm$ 100 mV.

Jeśli zmierzone wartości wykraczają poza podane zakresy należy wykonać regulację układu DAC, kierując się zaleceniami zawartymi w instrukcji obsługi danego analizatora i ponownie wykonać sprawdzenia jak wyżej. Najczęściej regulację wykonuje się za pomocą potencjometrów znajdujących się w układzie elektroniki analizatora.



Fot. 1.4.1. Regulacja układu DAC analizatora

Jeżeli układ zbierania danych nie udostępnia możliwości odczytu mierzonych napięć, to należy posłużyć się woltomierzem o dokładności pomiaru napięcia ± 1 mV. Woltomierz należy podłączyć bezpośrednio do wyjścia analogowego i za jego pomocą odczytywać napięcia.

Po sprawdzeniu i ewentualnej regulacji dolnego i górnego punktu zakresu układu DAC należy sprawdzić jego liniowość. W tym celu należy dokonać odczytu napięcia na wyjściu analogowym (za pomocą układu zbierania danych lub woltomierza) w punktach pośrednich odpowiadających 40, 60 i 80 % zakresu wyjścia analogowego analizatora. W przypadku wyjść 0 - 10 V będzie to odpowiednio 4, 6, 8 V.

W żadnym punkcie błąd względny ΔV nie może być większy niż 1%.

$$\Delta V = \left| \frac{V_r - V_m}{V_r} \right| * 100\% \quad (20)$$

gdzie:

V_r napięcie oczekiwane

V_m napięcie zmierzone na wyjściu analogowym

Błąd względny należy uwzględnić w całkowitej niepewności pomiaru (patrz rozdział 3), przyjmując największą z wyliczonych wartości.

Dopasowanie układu ADC do układu DAC analizatora

Aby układ zbierania danych poprawnie przeliczał zmierzone napięcia na wielkości stężeń, należy ustalić i zaprogramować współczynnik przeliczeniowy jednostki napięcia wyjścia analogowego analizatora przypadającej na fizyczną jednostkę stężenia (patrz: instrukcja obsługi układu zbierania danych). Współczynnik ten należy ustalić i/lub zweryfikować każdorazowo po podłączeniu analizatora do układu zbierania danych, lub przy każdej zmianie zakresu pomiarowego analizatora.

Przykład 1

Zakres pomiarowy analizatora wynosi 0-500 ppb(nmol/mol), a zakres napięć wyjścia analogowego 0 - 10 V.

Współczynnik przeliczeniowy w tym wypadku jest równy $10000 \text{ mV}/500 \text{ ppb} = 20 \text{ mV/ppb}$.

Oznacza to, że każdym 20 mV wyjścia analogowego odpowiada stężenie 1 ppb.

Należy o tym szczególnie pamiętać przy zmianie zakresu pomiarowego analizatorów. Nie uwzględnienie w oprogramowaniu układu zbierania danych nowego współczynnika przeliczeniowego prowadzi do znacznych błędów rejestracji mierzonych stężeń.



■

Przykład 2

Dla analizatora z przykładu 1 współczynnik przeliczeniowy wynosi 20 mV/ppb.

Analizator mierząc stężenie 100 ppb wyprowadzi na wyjście analogowe napięcie

$$100 \text{ ppb} * 20 \frac{\text{mV}}{\text{ppb}} = 2000 \text{ mV}$$

Układ zbierania danych, posiadając zaprogramowany współczynnik przeliczeniowy

20 mV/ppb, przeliczy zmierzone napięcie 2000 mV na stężenie jako:

$$\frac{2000 \text{ mV}}{20 \frac{\text{mV}}{\text{ppb}}} = 100 \text{ ppb}$$

Jeżeli zmienimy zakres pomiarowy analizatora na np. 1000 ppb, to współczynnik przeliczeniowy będzie teraz wynosił 10 mV/ppb.

W tym przypadku, analizator mierząc stężenia 100 ppb, wyprowadzi na wyjście analogowe napięcie:

$$100 \text{ ppb} * 10 \frac{\text{mV}}{\text{ppb}} = 1000 \text{ mV}$$

Jeżeli w układzie zbierania danych współczynnik przeliczeniowy nie zostanie zmieniony to zmierzone napięcie 1000 mV przeliczone zostanie na stężenie jako:

$$\frac{1000 \text{ mV}}{20 \frac{\text{mV}}{\text{ppb}}} = 50 \text{ ppb}$$

■

W zależności od rodzaju posiadanego oprogramowania sterującego pracą stacji monitoringu, może wystąpić sytuacja, gdy do programu wprowadzamy tylko zakres pomiarowy analizatora (zgodny z deklarowanym w układzie zbierania danych) i odpowiadający mu zakres napięć wyjściowych z analizatora, a program sam dokona dopasowania systemu zbierania danych.

Współczynniki przeliczeniowe jednostek stężeń

Wartości dopuszczalne poszczególnych zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym określone zostały w stężeniu odniesionym do warunków 1013 hPa i 293 K, wyrażone w jednostce $\mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz mg/m^3 w przypadku tlenu węgla.

Podstawową jednostką analizatora, z uwagi na sposób wykonywania pomiaru, jest zazwyczaj ppb (nmol/mol), a w przypadku tlenu węgla ppm ($\mu\text{mol}/\text{mol}$). W związku z tym, aby móc porównywać mierzone stężenia z wartościami dopuszczalnymi konieczne jest stosowanie właściwych współczynników przeliczeniowych.



Co prawda większość analizatorów posiada możliwość wprowadzenia współczynnika przeliczeniowego, tak aby mierzone stężenia były wyrażane bezpośrednio w $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lub mg/m^3 , lecz jest to niepraktyczne choćby z powodu stosowanych do kalibracji wzorców (patrz punkt 1.2). Dlatego też najwłaściwszym miejscem na przeliczanie jednostek wydaje się być układ zbierania danych.

W tabeli 1.7 podano współczynniki przeliczeniowe dla podstawowych zanieczyszczeń gazowych w warunkach 293 K i 1013 hPa.

Tab. 1.7. Współczynniki przeliczeniowe stężeń

Tlenek azotu (NO)	1 nmol/mol (ppb) = 1,25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Dwutlenek azotu (NO ₂)	1 nmol/mol (ppb) = 1,912 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Tlenki azotu (NO _x)	1 nmol/mol (ppb) = 1,912 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Dwutlenek siarki (SO ₂)	1 nmol/mol (ppb) = 2,66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Ozon (O ₃)	1 nmol/mol (ppb) = 2,00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Tlenek węgla (CO)	1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ (ppm) = 1,16 mg/m^3
Benzen (C ₆ H ₆)	1 nmol/mol (ppb) = 3,24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

1.5. Kontener pomiarowy

W zasadzie nie ma szczegółowych wymagań dotyczących pomieszczeń - kontenerów, w których instalowane są analizatory. Niemniej jednak warto zwrócić uwagę na kilka elementów. Wszystkie analizatory w swojej charakterystyce technicznej mają określony przedział temperatur w których mogą pracować (np. od +5 do +40 °C). Jest to zazwyczaj bezpieczny przedział, w którym z uwagi na konstrukcję i zastosowane materiały, nie powinno dochodzić do awarii z powodu zbyt niskiej lub wysokiej temperatury. Jednak z punktu widzenia jakości uzyskiwanych danych, pomiar powinno prowadzić się w określonej, możliwie stałej temperaturze. Dlatego też niezbędne jest, aby kontener (lub pomieszczenie w którym umieszczona jest aparatura pomiarowa) wyposażony był w odpowiednią klimatyzację, będącą w stanie zapewnić stabilną temperaturę w zakresie 21 ± 4 °C.

Dla analizatorów stosowanych w monitoringu jakości powietrza, określa się maksymalne zmiany mierzonych stężeń spowodowane zmianami temperatury otoczenia analizatora (b_{st}) oraz temperatury próbki gazu (b_{gt}) w zakresie podanym w tabeli 1.8.

Tab. 1.8. Współczynniki wrażliwości analizatora na wahania temperatury

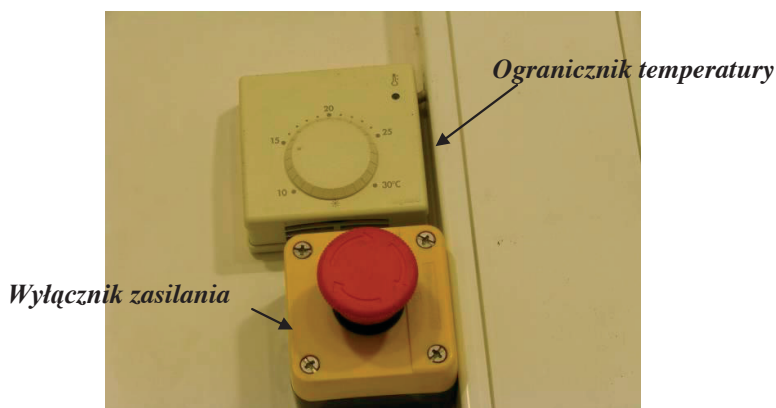
	Współczynnik b_{st} i b_{gt}
Analizator NO_x	$\leq 3 \text{ nmol/mol} \cdot K \text{ (ppb/K)}$
Analizator SO_2	$\leq 1 \text{ nmol/mol} \cdot K \text{ (ppb/K)}$
Analizator O_3	$\leq 1 \text{ nmol/mol} \cdot K \text{ (ppb/K)}$
Analizator CO	$\leq 0,3 \text{ } \mu\text{mol/mol} \cdot K \text{ (ppm/K)}$
Analizator C_6H_6	$\leq 0,2 \text{ \%}/K$

W przypadku, gdy kontener/pomieszczenie pomiarowe nie będzie wyposażone w klimatyzację, wahania temperatury mogą spowodować znaczne różnice wskazań analizatorów, powodujące, że cele jakości danych nie będą dotrzymane.

Używając klimatyzatora należy pamiętać, aby unikać kierowania strumienia powietrza bezpośrednio na układ poboru prób. Jeśli temperatura i wilgotność na zewnątrz kontenera jest wyższa niż temperatury manifoldu wewnątrz kontenera, to w układzie może kondensować się woda, która będzie powodowała absorpcję mierzonych zanieczyszczeń, w szczególności tlenu azotu i dwutlenku siarki.

Dobrze jest również wyposażyć kontener/pomieszczenie w układ wyłączający zasilanie w przypadku przekroczenia zakresu temperatur dozwolonych dla pracy analizatora. Pozwoli to uchronić analizatory przed ewentualnymi uszkodzeniami, co może się zdarzyć w przypadku awarii klimatyzacji.

Ze względu na bezpieczeństwo operatorów stacji wskazane jest również wyposażenie stacji w bezzwłoczny wyłącznik zasilania.



Fot. 1.5.1. Zabezpieczenia kontenera pomiarowego

Innym istotnym aspektem lokalizacji miejsca pomiarowego jest zapewnienie swobodnego dostępu do kontenera/pomieszczenia pomiarowego. Ograniczenia spowodowane na przykład posadowieniem stacji na terenie z dostępem czasowym (czas pracy instytucji/przedsiębiorstwa, specjalna ochrona terenu itp.), mogą skutkować brakiem dostatecznego czasu na wykonanie czynności obsługowo-serwisowych np. kalibracji, co w konsekwencji może skutkować złą jakością danych pomiarowych.

Należy również pamiętać o prowadzeniu „Książki stacji” opisanej w rozdziale 2.

2. DOKUMENTACJA I WERYFIKACJA DANYCH

Weryfikacja danych powinna być rutynowym procesem, w którym dane zebrane ze stacji monitoringu są przeglądane i w wyniku którego potwierdzana jest ich wiarygodność. Obiektem wyjściowym dla weryfikacji danych są „**dane surowe**”, czyli dane trafiające bezpośrednio ze stacji monitoringu do bazy danych oprogramowania zarządzającego stacją/siecią monitoringu.



Surowe dane pomiarowe, po dokonaniu zmian/korekt, stężeń stanowią dane zweryfikowane. Wszystkie dane zweryfikowane muszą być zapisywane w innym miejscu niż dane surowe, tak aby możliwe było odtworzenie całego procesu weryfikacji danych. Dane surowe nie mogą być nadpisywane danymi zweryfikowanymi. Podstawową daną gromadzoną i przetwarzaną, jest średnie stężenie z okresu 60 minut. Średnia ta musi być utworzona z co najmniej 75% ważnych wyników chwilowych.

Aby zapewnić właściwą jakość pomiarów, a tym samym wypełnić cele jakości danych zdefiniowane w stosownych aktach prawnych, niezbędne jest prowadzenie zapisów dokumentujących następujące elementy:

- ⇒ informacje o istotnych czynnościach/ wydarzeniach zarówno w stacji monitoringu jak i w jej otoczeniu (np. brak zasilania, roboty drogowe, parkujące samochody, czy też palone ogniska w bezpośredniej bliskości stacji) - „Książka stacji”,
- ⇒ informacje o przebiegu automatycznych sprawdzeń punktów „zero”, „span” - „Książka sprawdzeń „zero-span”,
- ⇒ informacje o wykonywanych kalibracjach - „Książka kalibracji”,
- ⇒ informacje o procesie weryfikacji danych - „Książka aktualizacji i edycji danych”.

Zapisy te mogą być prowadzone zarówno w formie tradycyjnej (zeszyty, karty itp.), jak i w formie elektronicznej (arkusze, bazy danych). Do celów opisu w niniejszym przewodniku nazwano je „Książkami”. Często systemy zbierania danych rejestrują i wyliczają istotne i krytyczne parametry przebiegu sprawdzeń, czy też kalibracji analizatorów i rejestrują je w odpowiednich plikach, pełniących rolę opisanych powyżej „Książek”.

W „Książce stacji” powinny być rejestrowane daty wizyt na stacji, daty wymiany filtrów, wykonywane czynności obsługowe, serwisowe, uwagi operatora (np. o stanie kontenera, otoczenia, o zaobserwowanych nieprawidłowościach itp.).

„Książka sprawdzeń „zero-span” powinna zawierać informacje, o przebiegu sprawdzeń punktu „zero”, „span”, szczególnie o wielkości uzyskanych dryftów stężeń.

W „Książce kalibracji” powinny być rejestrowane przebiegi procesu kalibracji, daty wykonywania kalibracji, wartości stężeń gazów kalibracyjnych, uzyskane współczynniki kalibracji.

W „Książce aktualizacji i edycji danych” zapisane powinny być informacje dotyczące procesu zbierania i weryfikacji danych. Powinny się tu znaleźć zapisy o wprowadzanych korektach do danych (m.in. o ich wielkości, okresie wprowadzonych poprawek, ich przyczynie), istotne informacje związane z przerwami w transmisji danych (tak aby można było diagnozować i usuwać systematyczne problemy np. z transmisją danych), powodach braku danych.

Zapisy zawarte w „Książce stacji”, „Książce sprawdzeń „zero-span” oraz „Książce kalibracji” powinny być dostępne również dla osób prowadzących weryfikację danych.

Ogólne zasady weryfikacji danych

Przeglądanie zapisów „Książek” i wykorzystywanie uzyskanych w ten sposób informacji służy wyeliminowaniu niewiarygodnych danych. Weryfikację danych wykonuje się zwykle w określonych odstępach czasu np. po upływie każdego dnia, miesiąca, roku. Podczas weryfikacji danych należy w pierwszej kolejności sprawdzić, czy urządzenia pomiarowe w analizowanym okresie funkcjonowały prawidłowo, biorąc pod uwagę udokumentowane wyniki kontroli parametrów roboczych analizatorów, karty kontroli analizatorów, wykonywanych czynności obsługowych, ewentualne alarmy sygnalizowane przez analizatory.

Dane budzące wątpliwość, co do poprawności, należy oznaczyć odpowiednim statusem jako niepewne, aż do chwili wyjaśnienia wątpliwości. W przypadku potwierdzenia wątpliwości dane należy oznakować jako nieważne. Należy jednocześnie prowadzić zapisy dotyczące przyczyn unieważnienia danych lub ich korekt.

Podstawą procesu weryfikacji danych powinno być przeglądanie raportów kalibracyjnych z „Książki kalibracji” oraz danych z „Książki sprawdzeń zero-span”.

Jeśli raporty automatycznych sprawdzeń „zero-span” wykazują duży dryft analizatora dla punktu „zero” (dla SO₂, NO, O₃ powyżej 5 nmol/mol, a dla CO powyżej 0,3 μmol/mol), lub duży dryft dla punktu „span” (większy niż 10%), to należy podjąć odpowiednie działania naprawcze – przeprowadzić kontrolę stacji i w zależności od uzyskanych rezultatów kontroli, jeśli konieczne, wprowadzić stosowne poprawki do danych.

Dryft spanu większy niż 10 % jest objawem uszkodzenia analizatora, złego doboru czasu sprawdzeń lub złego nadzoru nad wyposażeniem pomiarowym i dane uzyskane pomiędzy czasem od poprzedniego sprawdzania powinny być unieważnione.

W niektórych typach analizatorów tlenku węgla występuje stosunkowo duży jednostajny dryft zera w jednym kierunku. Należy zwrócić szczególną uwagę na korygowanie tego dryftu w procesie weryfikowania danych.

Przy małych rozbieżnościach (dryfcie) dopuszcza się edycję danych polegającą na wprowadzeniu odpowiedniego współczynnika korekcyjnego, w najprostszym przypadku wyliczonego z zależności:

$$WK = WO \backslash WU$$

gdzie:

WK współczynnik korekcyjny

WO wartość oczekiwana

WU wartość uzyskana

W ogólnej postaci współczynnik wyznaczyć można na podstawie regresji liniowej wyników kontroli „zera” i „spanu” lub kalibracji, wykonywanych w trakcie analizowanego okresu. Ostateczny sposób wyliczenia współczynnika zależy od analizy występującego problemu.

Należy określić także od którego momentu należy wprowadzić taką korektę. Przydatne do tego są automatyczne sprawdzenia „zero-span”, które wykonywane w regularnych odstępach czasu pozwalają właściwie określić moment wprowadzenia poprawki.



Należy pamiętać, że przyjmując kryteria dopuszczalnej odchyłki podczas automatycznego sprawdzania punktu „zero” i „span” (opisane w punkcie 1.1.2.1) nie wykonujemy kalibracji, a tym samym korekty danych. Jednakże przyjęte wartości powinniśmy uwzględnić w budżecie niepewności pomiaru.

Jeśli okaże się, że wypełnienie kryteriów jakości danych (patrz rozdział 3) nie jest możliwe oraz trudnym jest zmniejszenie niepewności innych składników procesu pomiarowego, należy rozważyć konieczność korekty danych, czy też zmiany przyjętych kryteriów.

Podczas prowadzenia procesu weryfikacji danych należy przeglądać również statusy danych, generowane automatycznie przez system-oprogramowanie. W przypadku pojawiania się statusów określających dane jako błędne należy ustalić przyczynę ich występowania.

Przykład

Zdarza się, że system raportuje status błędu przepływu, choć uzyskiwane wyniki są na pozór prawidłowe. Jeśli jest to wynikiem malejącego przepływu ze względu na zużycie pompy, należy mieć na uwadze, że jeśli w czasie wykonywania ostatniej kalibracji przepływ był właściwy (a zapewne tak było), to wynik jest obciążony błędem rosnącym wraz ze spadkiem przepływu. W dodatku nie można jednoznacznie stwierdzić, że spadek przepływu jest proporcjonalny do uzyskiwanych wartości stężenia, a zatem w przypadku zatrzymania się pompy wyliczyć prawidłowego współczynnika korekcji danych. Dlatego też niezwłocznie powinny być podjęte działania sprawdzające, a pozyskane informacje należy wykorzystać w procesie weryfikacji danych, odrzucając je, korygując lub w pełni akceptując.

Podczas weryfikacji danych należy przeglądać również dokumenty związane z zapewnieniem jakości wyników badań (audyty, interkalibracje, itp.). W przypadku wykrycia rozbieżności pomiędzy danymi z rutynowych kalibracji (np. współczynniki kalibracji) a zapisami z ww. badań, powinny zostać podjęte działania wyjaśniające przyczyny rozbieżności i/lub w konsekwencji korektę danych.

Przykład

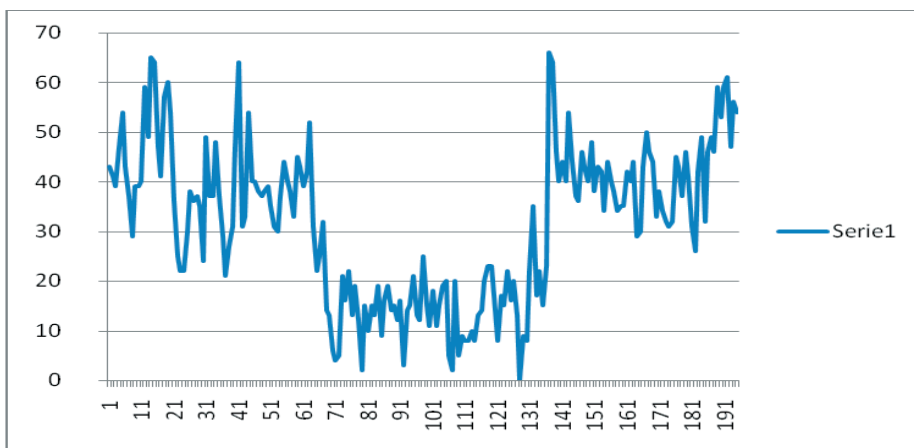
Jeśli okaże się, że wyniki z badania biegłości/interkalibracji nie są zadowalające należy podjąć akcję sprawdzającą co jest tego przyczyną (najczęstszymi przyczynami są niestabilne wzorce, niewłaściwie działające lub źle skonfigurowane analizatory np. nie obsługujące trybu wyświetlania wartości ujemnych, czynnik ludzki, wynikający z niewystarczającej wiedzy w zakresie zapewnienia jakości pomiarów). Należy zweryfikować i określić wielkość popełnionego błędu. Należy ustalić również czy błąd dotyczy tylko jednej stacji, czy też całej sieci i czy jesteśmy w stanie określić od kiedy mógł występować (np. po interwencji firmy serwisującej posługującej się niecertyfikowanym wzorcami). Należy określić także czy można wprowadzić stosowną poprawkę do danych.

W procesie weryfikacji danych należy również:

- ⇒ przeanalizować zbiór danych pod kątem występowania nieprawdopodobnych wartości stężeń (większe wartości ujemne, zbyt niskie, poza zakresem) i spróbować ustalić ich przyczynę oraz możliwości korekcji w oparciu o wyniki sprawdzeń i kalibracji. W zależności od wielkości wartości minimalnych można je zastąpić połową wartości granicy oznaczalności stężeń dla poszczególnych analizatorów (lub oznaczać jako poniżej progu oznaczalności), albo odrzucić dane jako błędne,
- ⇒ wykonać analizę zależności wyników pomiarów stężeń zanieczyszczeń od zmienności warunków meteorologicznych zarejestrowanych w rejonie stacji (np. występowanie inwersji); ocenić, czy występujące w analizowanym zbiorze danych wartości stężeń są typowe dla danego typu stacji i pory roku,
- ⇒ sprawdzić dokumentację procedury wyboru miejsca stacji pod kątem zaistnienia zmian w otoczeniu mogących wpływać na wyniki pomiaru i promień reprezentatywności pomiarów z danej stacji.

W przypadkach wątpliwych, należy dokonać porównania stężeń z danej stacji ze stężeniami mierzonymi w stacjach o podobnej lokalizacji w sąsiednich województwach korzystając np. z danych zamieszczanych na stronach internetowych.

Podczas analizy danych należy zwrócić uwagę czy nie występują **zmiany skokowe w ogólnym trendzie stężeń**, a jeśli tak, czy są uzasadnione. Każdy taki przypadek musi zostać poddany wnikliwej analizie, a dane ewentualnie skorygowane, jako że najczęściej są to przypadki nienaturalne.



Rys. 1.5.1. Skokowe zmiany w trendzie danych

Weryfikacja danych pomiarowych, musi uwzględniać również specyfikę pracy poszczególnych analizatorów zanieczyszczeń.

Dwutlenek siarki

- ⇒ Należy porównać wyniki stężeń z najbliższych znajdujących się stacji.
- ⇒ W przypadku podejrzenia obecności w rejonie stacji smugi zanieczyszczeń ze spalania paliw należy zmianę stężeń porównać ze zmianami stężeń NO i NO₂.
- ⇒ Powinno się przeanalizować prędkość i kierunek wiatru w celu powiązania podwyższonego poziomu stężeń ze źródłami emisji, czy też napływem zanieczyszczonych mas powietrza z innych obszarów.

Ozon

- ⇒ Zmienność stężeń ozonu zależy przede wszystkim od lokalizacji stacji. Inne zmiany występują dla stacji komunikacyjnych, inne dla stacji tła inne zaś dla zlokalizowanych w górach. Dlatego też do porównań uzyskanych danych należy wybierać stacje o zbliżonej lokalizacji.
- ⇒ W przypadku występowania stężeń znacznie odbiegających od typowych należy sprawdzić również parametry meteorologiczne, takie jak nasłonecznienie i temperatura maksymalna. Wysokie ich wartości mogą być wyjaśnione występowaniem wyższych stężeń w rejonie stacji.
- ⇒ Należy sprawdzać czy występuje korelacja odwrotna pomiędzy stężeniami ozonu a stężeniami tlenu azotu.

Tlenek azotu

- ⇒ Dla stacji w pobliżu ruchu drogowego należy sprawdzić, czy występuje korelacja ze zmianami stężeń tlenu węgla.
- ⇒ Należy sprawdzić, czy występuje odwrotna korelacja ze zmianami stężeń ozonu (jeśli są mierzone przez stację).
- ⇒ Ze względu na dużą dynamikę zmian tlenu azotu (zanieczyszczenie pierwotne bardzo reaktywne chemicznie, duże stężenia malejące w miarę oddalania się od źródeł) trudno jest porównywać wartości maksymalne z poszczególnych stacji. Dlatego też, dla każdej stacji należy wykonać indywidualną ocenę wartości maksymalnych, opierając się na danych archiwalnych.

Dwutlenek azotu

- ⇒ Dla dwutlenku azotu można przeprowadzać porównania z wartościami występującymi na sąsiednich stacjach, ponieważ jego dynamika zmian czasowo-przestrzennych jest znacznie mniejsza niż w przypadku tlenu azotu (zanieczyszczenie wtórne).
- ⇒ W dużych aglomeracjach średnie stężenie dwutlenku azotu jest wyższe od średniego stężenia mierzonego przez stację „tła”. Jednakże w okresach epizodów silnego zanieczyszczenia dwutlenkiem azotu również dla stacji tła obserwuje się poziomy stężeń zbliżone do poziomów stężeń mierzonych w pobliżu źródeł emisji.

Tlenek węgla

- ⇒ Należy porównać stężenia tlenu węgla ze stężeniami z innych stacji o tym samym typie.
- ⇒ Należy porównać zmiany stężeń tlenu węgla, ze zmianami stężeń tlenu azotu (dla stacji w pobliżu ruchu drogowego) i zmianami stężeń dwutlenku azotu (dla stacji wiejskich, tła).
- ⇒ W miarę możliwości należy również sprawdzić korelację stężeń z wynikami pomiarów natężenia ruchu samochodowego w rejonie stacji.

Zasady zaokrąglania wyników.

Dostarczane dane powinny mieć co najmniej jedną cyfrę więcej niż norma/wartość docelowa. Do zaokrągleń należy stosować zasadę zaokrąglania „commercial rounding” (zaokrąglanie handlowe).

Przykład

1,2448 = 1,24 dla 2 cyfr zaokrąglanych

Zaokrąglenia należy wykonywać tylko raz - na końcu.

Granica oznaczalności.

Dla ciągłych pomiarów granicę oznaczalności *DL* określa się jako

$DL = \text{odchylenie_standardowe_zera} * 3,3$

Jeśli otrzymujemy wartości zmierzone poniżej granicy oznaczalności, to dla wyliczenia wartości średniej należy przyjąć wartość równą połowie granicy oznaczalności $Y = 0,5 * DL$.

Kluczowe elementy zasad weryfikacji danych

- ⇒ Istnieją odpowiednie dokumenty, w których dokonywane są zapisy z obsługi urządzeń umieszczonych na stacji : książka stacji, formularze raportów kalibracyjnych itp.
- ⇒ Na stanowisku operatora danych (specjalisty weryfikującego dane ze stacji monitoringu) istnieje i jest wykorzystywana książka edycji/aktualizacji danych, w której zapisywane są wszelkie istotne operacje wykonywane na „danych surowych”.
- ⇒ „Dane surowe” i dane zweryfikowane przechowywane są w bazie danych, w taki sposób aby można było odtworzyć wszelkie zmiany wykonane na „danych surowych”.
- ⇒ Osoba weryfikująca dane powinna posiadać duże doświadczenie w zakresie interpretacji danych pomiarowych zanieczyszczeń występujących w powietrzu atmosferycznym.
- ⇒ Istnieje właściwy przepływ informacji: operator stacji osoba weryfikująca dane (szczególnie dotyczy przypadku gdy dane weryfikowane są w innej komórce struktury organizacyjnej).
- ⇒ Raportowane dane spełniają wymagania celów jakości danych, o których mowa w rozdziale 3. Zagadnienie poruszone także w „Przewodniku po istotnych elementach systemu zarządzania jakością w sieci monitoringu jakości powietrza”.

W rozdziale tym wykorzystano informacje zawarte w Instrukcji I-01/PB-01/PA „Gromadzenie i weryfikacja danych pomiarowych”, stanowiącej fragment projektu systemu zarządzania jakością przekazanego Wojewódzkim Inspektoratom Ochrony Środowiska w 2006 roku.

3. JAKOŚĆ DANYCH POMIAROWYCH

Dane pomiarowe wykorzystywane do oceny jakości powietrza powinny spełniać cele w zakresie jakości, określone w załączniku 1 Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy.

Tab. 3.1. Cele dotyczące jakości danych w zakresie oceny jakości powietrza

Parametry jakości danych (pomiaru stałe)	Dwutlenek siarki, dwutlenek azotu i tlenki azotu oraz tlenek węgla	Ozon oraz odpowiednie NO i NO ₂	Benzen
Niepewność	15 %	15 %	25 %
Minimalny uzysk danych	90 %	90 % latem 75 % zimą	90 %

Określone w tabeli wartości niepewności dotyczą pojedynczych pomiarów uśrednionych w danym okresie, dla których określono wartości dopuszczalne (lub wartości docelowe w przypadku ozonu). Niepewność dla pomiarów stałych interpretuje się, jako mającą zastosowanie w zakresie stężeń zbliżonych do odpowiedniej wartości dopuszczalnej (lub wartości docelowej w przypadku ozonu).

■



Wymogi dotyczące minimalnego uzysku danych nie uwzględniają utraty danych z powodu okresowej kalibracji lub zwykłej konserwacji sprzętu.

■

3.1. Niepewność pomiaru.

Oszacowanie niepewności pomiaru nie jest zadaniem łatwym i wymaga dobrej znajomości istoty pomiaru, jak i wiedzy z zakresu statystyki. Ponieważ nie jest możliwe przedstawienie w tym przewodniku wszystkich aspektów związanych z szacowaniem niepewności, należy pośilkować się przede wszystkim normami serii 14000 oraz literaturą wskazaną między innymi w Dyrektywie 2008/50/WE.

- ⇒ Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik. Główny Urząd Miar 1999.
- ⇒ Normy serii PN-ISO 5725 „Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów”.
- ⇒ Sprawozdanie CEN „Jakość powietrza - podejście do oszacowania niepewności w referencyjnych metodach pomiaru powietrza” (CR 14377:2002E).

Podaną w dyrektywie wartość procentową niepewności pomiaru należy traktować jako niepewność rozszerzoną dla poziomu prawdopodobieństwa 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

Niepewność rozszerzona określa przedział wokół wyniku pomiaru, w którym można, z przyjętym prawdopodobieństwem, spodziewać się wystąpienia wartości oczekiwanej

$$U = k * u_C \quad (21)$$

U niepewność rozszerzona

k współczynnik rozszerzenia

u_C standardowa złożona niepewność pomiaru

Standardowa złożona niepewności pomiaru (u_C) powinna być obliczana na podstawie niepewności wszystkich parametrów wpływających na wartość wyniku pomiaru.

Na wartość wyniku pomiaru stężeń zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym wpływa kilka podstawowych elementów:

- ⇒ pobór prób - konstrukcja i parametry układu poboru,
- ⇒ zastosowana metoda pomiarowa,
- ⇒ stosowane wzorce i sposób wzorcowania,
- ⇒ sposób przetwarzania - przesyłania surowych danych pomiarowych (układ zbierania danych),
- ⇒ przyjęty sposób weryfikacji danych.

Często standardową złożoną niepewność pomiaru można opisać za pomocą równania

$$u_C = \sqrt{(u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2)} \quad (22)$$

w którym $u_{1..n}$ - standardowe niepewności poszczególnych elementów procesu pomiarowego.

Skąd czerpać dane dotyczące niepewności poszczególnych elementów?

Dla czynnika związanego z kalibracją analizatorów - źródłem danych powinny być świadectwa wzorcownia gazów, rurek permeacyjnych, masowych kontrolerów przepływu (MFC) lub innych urządzeń mierzących przepływ. Należy przy tym zwrócić uwagę, że najczęściej na świadectwach wzorcowania podawana jest niepewność rozszerzona z określonym współczynnikiem rozszerzenia.

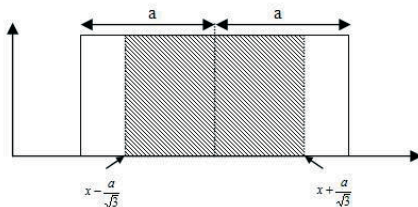
Dla czynnika związanego z metodą pomiarową - danych można poszukiwać w danych producenta specyfikujących parametry analizatorów.

Danymi do obliczenia niepewności powinny być również własne pomiary sprawdzające spełnianie kryteriów określonych dla poszczególnych elementów łańcucha pomiaru stężeń zanieczyszczeń. Wskazane jest również, aby złożoną niepewność pomiaru wyznaczyć różnymi metodami i porównać uzyskane wyniki.

Gdy znany jest rozkład prawdopodobieństwa danej wielkości mierzonej oraz jej górne i dolne granice, to standardową niepewność można wyliczyć z przyjętego rozkładu.

Najczęstszymi rozkładami są:

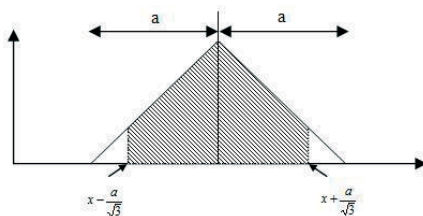
⇒ Rozkład jednostajny (prostokątny)



Rys. 3.1.1. Graficzna interpretacja niepewności - rozkład prostokątny

Gdy zmienna charakteryzuje się rozkładem prostokątnym, przyjmując z jednakowym prawdopodobieństwem wartości z przedziału $(-a, +a)$, to wartość niepewności standardowej wynosi $\frac{a}{\sqrt{3}}$.

⇒ Rozkład trójkątny



Rys. 3.1.2. Graficzna interpretacja niepewności - rozkład trójkątny

Gdy zmienna charakteryzuje się rozkładem trójkątnym, przyjmując z jednakowym prawdopodobieństwem wartości z przedziału $(-a, +a)$, to wartość niepewności standardowej wynosi $\frac{a}{\sqrt{6}}$.

Danych do wyliczenia niepewności należy poszukiwać również w literaturze, w normach wymienionych w punkcie 1.1.1 przewodnika.

Jako przykład przedstawione zostaną wybrane elementy szacowania niepewności dla analizatorów NO_x , zaczerpnięte z normy PN-EN 14211; Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa chemiluminescencyjna metoda pomiaru stężenia monotlenku i ditlenku azotu.

Standardowa złożona niepewność pomiaru, odniesiona do średniorocznej wartości dopuszczalnych stężeń NO_2 (RWD) może być wyliczona wg zależności:

$$u_{a,c} = \sqrt{2(u_{a,r,z})^2 + (2(u_{a,r,RWD})^2 \text{ lub } 2(u_{a,r,f,RWD})^2) + u_{a,l,RWD}^2 + u_{gp,RWD}^2 + u_{gt,RWD}^2 + u_{st,W D}^2 + u_{V,RWD}^2 + u_{H_2O,act}^2 + (u_{int,act,pos}^2 \text{ lub } u_{int,act,neg}^2) + u_{av}^2 + u_{Dsc,RWD}^2 + u_{a,d,l,z}^2 + u_{a,d,l,RWD}^2 + u_{EC,RWD}^2 + u_{\Delta cTR,RWD}^2 + u_{cg}^2} \quad (23)$$

gdzie:

$u_{a,r,z}$	standardowa niepewność powtarzalności „zera” [nmol/mol]
$u_{a,r,RWD}$	standardowa niepewność powtarzalności odniesiona do RWD [nmol/mol]. Do obliczeń powinna zostać przyjęta wartość większa $u_{r,f}$ lub $u_{r,RWD}$
$u_{r,f}$	standardowa niepewność odniesiona do dopuszczalnych poziomów godzinowych [nmol/mol]
$u_{r,RWD}$	standardowa niepewność odniesiona do dopuszczalnych poziomów rocznych [nmol/mol]
$u_{a,r,f,RWD}$	standardowa niepewność powtarzalności odniesiona do RWD [nmol/mol], wyznaczona w warunkach pracy stacji
$u_{a,l,RWD}$	standardowa niepewność nieliniowości analizatora odniesiona do RWD [nmol/mol]
$u_{gp,RWD}$	standardowa niepewność wpływu ciśnienia próbki gazu na wynik pomiaru odniesiona do RWD [nmol/mol]
$u_{g,RWD}$	standardowa niepewność wpływu temperatury próbki gazu na wynik pomiaru odniesiona do RWD [nmol/mol]
$u_{st,RWD}$	standardowa niepewność wpływu zmian temperatury otoczenia na wynik pomiaru odniesiona do RWD [nmol/mol]
$u_{V,RWD}$	standardowa niepewność wpływu napięcia zasilania analizatora na wyniki pomiaru odniesiona do RWD [nmol/mol]
$u_{H_2O,act}$	standardowa niepewność związana z obecnością wilgoci w próbce [nmol/mol]
$u_{int,act,pos}$	standardowa niepewność wpływu substancji przeszkadzających (za wyjątkiem wilgoci), na wynik pomiaru - wpływ dodatni [nmol/mol]
$u_{int,act,neg}$	standardowa niepewność wpływu substancji przeszkadzających (za wyjątkiem wilgoci), na wynik pomiaru - wpływ ujemny [nmol/mol] Do obliczeń powinna być przyjęta wartość większa z $u_{int,act,pos}$ i $u_{int,act,neg}$
u_{av}	standardowa niepewność związana z czasem uśredniania analizatora [nmol/mol]
u_{Dsc}	standardowa niepewność związana z wpływem sposobu kalibracji analizatora (przez port „sample” lub „span”) [nmol/mol] Do obliczeń powinna być przyjęta większa wartość z $u_{r,l,v}$ i $u_{r,f}$
$u_{a,d,l,z}$	standardowa niepewność długoterminowego dryftu „zera” [nmol/mol]
$u_{a,d,l,RWD}$	standardowa niepewność długoterminowego dryftu odniesionego do RWD [nmol/mol]
$u_{EC,RWD}$	standardowa niepewność związana z efektywnością konwertera, odniesiona do RWD [nmol/mol]
$u_{\Delta cTR,RWD}$	standardowa niepewność związana ze wzrostem stężenia NO_2 z powodu czasu

przebywania próbki w układzie w odniesieniu do RWD [nmol/mol]

u_{cg} standardowa niepewność gazu kalibracyjnego [nmol/mol]

Niektóre standardowe niepewności mogą zostać pominięte, jeżeli ich udział jest nieistotny. Należy zwrócić uwagę, iż wiele z wymienionych niepewności standardowych, może być określone na podstawie danych dotyczących charakterystyki technicznej analizatora, udostępnianych przez producentów analizatorów np.: dryft zera, dryft spanu, nieliniowość, powtarzalność.

Niektóre niepewności mogą zostać oszacowane na podstawie rutynowo wykonywanych badań i sprawdzeń, opisanych w tym przewodniku.

Standardową niepewności pomiaru NO_2 (odniesiona do RWD), związana z efektywnością konwertera można wyliczyć z zależności:

$$u_{EC,RWD} = \frac{\frac{100 - E_{konw}}{100} * RWD}{\sqrt{3}} \quad [nmol/mol] \quad (24)$$

gdzie:

E_{konw} efektywność konwertera wyznaczona podczas testów wg zależności (10) [%]

RWD średnioroczna wartość dopuszczalna dla NO_2 ; $RWD = 40 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 20,9 \text{ nmol}/\text{mol}$

Przykład

Jeśli zmierzona efektywność konwertera wynosi 95 %, to niepewność

$$u_{EC,RWD} = 0,6 \text{ nmol}/\text{mol}$$

Standardową niepewność związaną z wpływem sposobu kalibracji analizatora (przez port „sample” lub „span”), odniesioną do RWD można wyliczyć z zależności:

$$u_{Dsc,RWD} = \frac{D_{sc}}{100} * \frac{RWD}{\sqrt{3}} \quad [nmol/mol] \quad (25)$$

gdzie:

D_{sc} różnica wskazań analizatora podczas kalibracji przez port „sample” i port „span” [%]

Standardową niepewność związaną z wpływem ciśnienia próbkowanego gazu na wynik pomiaru, odniesioną do RWD, można wyliczyć z zależności:

$$u_{gp,RWD} = \frac{RWD * b_{gp} * \Delta_{gp}}{c_i * \sqrt{3}} \quad [nmol/mol] \quad (26)$$

gdzie:

b_{gp} współczynnik wrażliwości na zmiany ciśnienia próbki powietrza [nmol/mol/kPa]
(patrz punkt 1.3),

$\Delta_{gp} = P_1 - P_2$ [kPa],

P_1 maksymalna wartość ciśnienia próbki powietrza [kPa] (dla danej stacji monitoringu),

P_2 minimalna wartość ciśnienia próbki powietrza [kPa] (dla danej stacji monitoringu),

RWD średnioroczna wartość dopuszczalna dla NO_2 ; $RWD = 40 \mu g/m^3 = 20,9 \text{ nmol/mol}$,

c_t stężenie, dla którego wyznaczono b_{gp} [nmol/mol] (Można przyjąć 80% certyfikowanego zakresu pomiarowego - $0,8 \cdot 960 \text{ nmol/mol} = 768 \text{ nmol/mol}$).

Standardową niepewność związaną z wpływem temperatury próbki powietrza na wynik pomiaru, odniesioną do RDW, można wyliczyć z zależności:

$$u_{gt,RWD} = \frac{RWD * b_{gt} * \Delta_{gt}}{c_t * \sqrt{3}} \quad (27)$$

gdzie:

b_{gt} współczynnik wrażliwości na zmiany temperatury próbki powietrza [nmol/mol/K], patrz tabela 1.8

$\Delta_{gt} = T_1 - T_2$ [K],

T_1 maksymalna wartość temperatury próbki powietrza [K] (dla danej stacji monitoringu),

T_2 minimalna wartość temperatury próbki powietrza [K] (dla danej stacji monitoringu),

RWD średnioroczna wartość dopuszczalna dla NO_2 ; $RWD = 40 \mu g/m^3 = 20,9 \text{ nmol/mol}$,

c_t stężenie, dla którego wyznaczono b_{gt} [nmol/mol] (Można przyjąć 80% certyfikowanego zakresu pomiarowego - $0,8 \cdot 960 \text{ nmol/mol} = 768 \text{ nmol/mol}$).

Standardową niepewność związaną z wpływem temperatury otoczenia analizatora na wynik pomiaru, odniesioną do RDW, można wyliczyć z zależności:

$$u_{st,RWD} = \frac{RWD * b_{st} * \Delta_{st}}{c_t * \sqrt{3}} \quad (28)$$

gdzie:

b_{st} współczynnik wrażliwości na zmiany temperatury otoczenia analizatora [nmol/mol/K], patrz tabela 1.8

$\Delta_{st} = T_1 - T_2$ [K],

T_1 maksymalna wartość temperatury wnętrza kontenera [K] (dla danej stacji monitoringu),

T_2 minimalna wartość temperatury wnętrza kontenera [K] (dla danej stacji monitoringu),

RWD średnioroczna wartość dopuszczalna dla NO_2 ; $RWD = 40 \mu g/m^3 = 20,9 \text{ nmol/mol}$,

c_t stężenie, dla którego wyznaczono b_{st} [nmol/mol] (Można przyjąć 80% certyfikowanego zakresu pomiarowego - $0,8 \cdot 960 \text{ nmol/mol} = 768 \text{ nmol/mol}$).

Sposób szacowania niepewności, przedstawiony zależnością (23) jest obowiązkowy dla zatwierdzenia typu analizatora.

Przeprowadzając własne badania elementów łańcucha pomiarowego uzyskujemy często wyniki, na wielkość których wpływa wiele czynników. Dla przykładu, na efektywność układu poboru prób, określoną wg procedury opisanej w punkcie 1.3.1.1 mają wpływ: straty spowodowane konstrukcją i materiałem wykonania układu poboru, zmiany stężeń spowodowane podciśnieniem, straty stężeń ozonu i przyrost stężeń dwutlenku azotu w wyniku wzajemnych reakcji w układzie.

Standardową niepewność złożoną, dla pomiarów automatycznej stacji monitoringu, można zapisać ogólną zależnością

$$u_{a,c} = \sqrt{u_{met}^2 + u_{kal}^2 + u_{upp}^2 + u_{uzd}^2} \quad (29)$$

gdzie:

u_{met} niepewność metody pomiarowej [%]

u_{kal} niepewność procesu kalibracji [%]

u_{upp} niepewność poboru prób [%]

u_{uzd} niepewność systemu zbierania danych [%]

Niepewność metody pomiarowej zawiera w sobie elementy związane z dryftem zera, dryftem spanu, powtarzalnością, nieliniowością analizatora, wpływem temperatur (otoczenia, próbki), wpływem napięcia zasilania, wpływem substancji przeszkadzających, efektywnością konwertera dla analizatorów NO_x , itp.

Niepewność kalibracji zawiera w sobie niepewność wzorców stosowanych do kalibracji (niepewność gazów, układów rozcieńczania, wpływ zastosowanego do kalibracji portu „sample”/”span”), itp.

Niepewność układu poboru prób zawiera w sobie wpływ zmian ciśnienia w torze poboru próbki, wzrost stężeń NO dla analizatorów NO_x , spadek stężeń O_3 dla analizatorów ozonu, itp.

Jak już wspomniano niektóre niepewności można wyliczyć w oparciu o własne dane pomiarowe, inne zaś uzyskać np. ze świadectw wzorcowania.

Dla przykładu, niepewność układu poboru prób, można wyliczyć na podstawie wyniku badania efektywności układu poboru prób wg procedury opisanej w punkcie 1.3.1.1, w oparciu o zależność

$$u_{upp} = \frac{100 - E_{upp}}{\sqrt{3}} \quad (30)$$

gdzie:

E_{upp} efektywność układu poboru prób wyznaczona z zależność (14)

Niepewność kalibracji dla układu dynamicznego rozcieńczania można wyrazić ogólną zależnością

$$u_{kal} = \sqrt{u_{gaz}^2 + u_{MFC,g}^2 + u_{MFC,p}^2} \quad (31)$$

gdzie:

u_{gaz} niepewność stężenia gazu wzorcowego w butli (ze świadectwa wzorcowania) [%]

$u_{MFC,g}$ niepewność pomiaru przepływu gazu wzorcowego za pomocą MFC (ze świadectwa wzorcowania) [%]

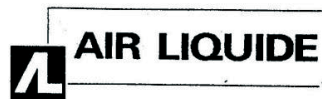
$u_{MFC,p}$ niepewność pomiaru przepływu powietrza rozcieńczającego za pomocą MFC (ze świadectwa wzorcowania) [%]

BIBLIOGRAFIA

- PN-EN 14211; Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa chemiluminescencyjna metoda pomiaru stężenia monotlenku i ditlenku azotu.
- PN-EN 14212; Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa fluorescencyjna metoda UV oznaczania stężenia ditlenku siarki.
- PN-EN 14625; Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda pomiaru stężenia ozonu z zastosowaniem fotometrii UV.
- PN-EN 14626; Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda oznaczania tlenku węgla z zastosowaniem niedyspersyjnej spektroskopii w podczerwieni.
- PN-EN 14662-3; Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda pomiaru stężeń benzenu- Część 3: Automatyczne pobieranie za pomocą pompy próbek do analizy in situ metodą chromatografii gazowej.
- Instrukcja I-01/PB-01/PA „Gromadzenie i weryfikacja danych pomiarowych”.
- Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems Volume II: Part 1 “Ambient Quality Monitoring Program Quality System Development” EPA 1998 r.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 17 grudnia 2008 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. Nr 5, poz. 31 z 31.01.2009 r.).
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy.
- Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik. Główny Urząd Miar 1999.
- Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych. WNT 2007.

Załącznik nr 1

Przykładowe świadectwo wzorcowania mieszaniny gazów
wzorcowych

**TEST REPORT**

Air Liquide Deutschland GmbH
Bataverstrasse
47809 KREFELD

ORDER DATA	
Determination of CO, SO ₂ and NO in N ₂	Order-/GLB-No. : 27195062-10
Customer : AIR LIQUIDE POLSKA SP. Z O.O. PAYABLE ACCOUNTING - INTERCO Al.Pilsudskiego 92 41-308 DABROWA GORNICZA	Date of receipt: 28.01.2009

TEST		
☒ Test Report acc. to DIN EN ISO/IEC 17025	☐ Amendment / Addition	☐ Correction
Test item: 1 Aluminium gas cylinder (10 L), Cylinder No. : 413811		
Test Parameter(s) Determination of CO SO ₂ NO	Test Method: NDIR-PHOTOMETRY NDUV-PHOTOMETRY NDIR/NDUV PHOTOMETRY	
SAMPLING Gas Withdrawal by Pressure Reducer / Needle Valve		
Specification (Content) Nominal Value(s) : CO 400 Mol-ppm; SO ₂ 21 Mol-ppm; NO 20 Mol-ppm		
ATTACHMENTS Air Liquide Certificate of Analysis		

Durch die DAP Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH
 akkreditiertes Prüflaboratorium
 Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde
 aufgeführten Prüfverfahren



Test Report No.: 9222062002

dated 28.01.2009

PAGE 1 OF 2

*No reproduction, except in full, without the written approval of the testing laboratory (AIR LIQUIDE Deutschland GmbH)



TEST REPORT

Air Liquide Deutschland GmbH
 Bataverstrasse
 47809 KREFELD

SUMMARY OF RESULTS ¹			
Analyte	Content	Uncertainty / % rel.	Date of Test
CO	398,4 Mol-ppm	2	28.01.2009
SO ₂	21,53 Mol-ppm	2	28.01.2009
NO	20,90 Mol-ppm	2	28.01.2009

TEXT
Text of Order : Air Liquide 's Primary Internal Standards, used for the calibration of the measuring equipment mentioned above, are high precision gravimetric gas mixtures, manufactured by Air Liquide according to ISO 6142 and are traceable to SI mass units. In addition, they have been made traceable to NMi PRMs (Primary Reference Standards from Nederlands Meetinstituut) by comparison measurement according to ISO 6143.

Uncertainty: $\pm 2 \sigma$ (coverage factor K=2)

Klaus Karrenbauer

Prüf- und Kalibrierlabor

Leiter Analytik

Qualitätsbeauftragter

Telefon 02151/954-174

----- END OF TEST REPORT -----

¹The test results relate only to the items tested.

Durch die DAP Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren	 DAP-PL-2525.00
---	--

Test Report No.: 9222062002

dated 28.01.2009

PAGE 2 OF 2

©No reproduction, except in full, without the written approval of the testing laboratory (AIR LIQUIDE Deutschland GmbH)

Załącznik nr 2

Świadectwa kalibracji/sprawdzenia analizatorów

ŚWIADECTWO KALIBRACJI/ SPRAWDZENIA ANALIZATORA SO₂

Lokalizacja:		Operator:	
Nr miernika:		Zakres:	
Data:		Godzina:	
Temperatura:		Ciśnienie:	

Stężenia				
	Wartość oczekiwana	Niedopasowanie	Dopasowanie	Błąd względny
Zero				
Zakres - 80%				
Zakres - 95%				
Zakres - 60%				
Zakres - 20%				

Stężenie SO ₂ w butli:		Przepływ gazu wzorcowego:	
-----------------------------------	--	---------------------------	--

Parametry analizatora:

Przed kalibracją					
Po kalibracji					

Uwagi:

.....

Podpis:

ŚWIADECTWO KALIBRACJI/ SPRAWDZENIA ANALIZATORA CO

Lokalizacja:		Operator:	
Nr miernika:		Zakres:	
Data:		Godzina:	
Temperatura:		Ciśnienie:	

Stężenia				
	Wartość oczekiwana	Niedopasowanie	Dopasowanie	Błąd względny
Zero				
Zakres - 80 %				
Zakres - 95 %				
Zakres - 60 %				
Zakres - 20 %				

Stężenie CO w butli:		Przepływ gazu wzorcowego:	
----------------------	--	---------------------------	--

Parametry analizatora:

Przed kalibracją					
Po kalibracji					

Uwagi:

.....

Podpis:

ŚWIADECTWO KALIBRACJI/ SPRAWDZENIA ANALIZATORA NO-NO₂-NO_x

Lokalizacja:		Operator:	
Nr miernika:		Zakres:	
Data:		Godzina:	
Temperatura:		Ciśnienie:	

	Stężenie											
	Wartość oczekiwana			Niedopasowanie			Dopasowanie			Błąd względny		
	NO	NO ₂	NO _x	NO	NO ₂	NO _x	NO	NO ₂	NO _x	NO	NO ₂	NO _x
Zero												
Zakres - 80%												
Zakres - 95%												
Zakres - 60%												
Zakres - 20%												

Stężenie NO w butli:		Przepływ gazu wzorcowego:	
Obliczenia dla sprawności konwertera:			
Ustawienie generatora ozonu:		Uzyskane stężenie NO/NO ₂ /NO _x :	

Parametry analizatora:

Przed kalibracją										
Po kalibracji										

Uwagi:

.....

Podpis:

ŚWIADECTWO KALIBRACJI/ SPRAWDZENIA ANALIZATORA O₃

Lokalizacja:		Operator:	
Nr miernika:		Zakres:	
Data:		Godzina:	
Temperatura:		Ciśnienie:	

Stężenia				
	Wartość oczekiwana	Niedopasowanie	Dopasowanie	Błąd względny
Zero				
Zakres - 80%				
Zakres - 95%				
Zakres - 60%				
Zakres - 20%				

Parametry analizatora:

Przed kalibracją					
Po kalibracji					

Uwagi:

.....

Podpis: