

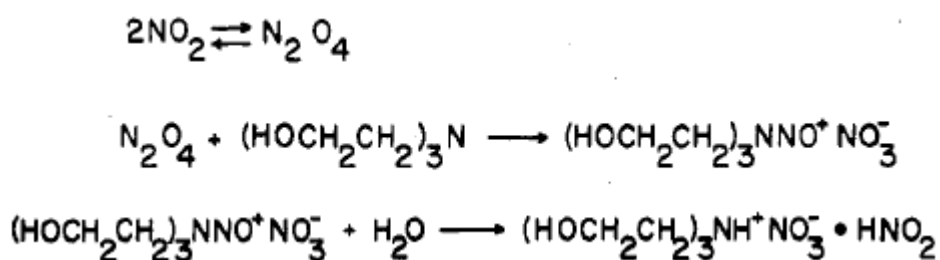
## Gedetailleerd verloop meetproces en berekeningen

Het belangrijkste onderdeel van de CurieuzeNeuzen-meetopstellingen aan de vensters zijn de CurieuzeNeusgaten: de meetbuisjes, algemeen gekend als **Palmer Tubes**. Maar waaruit bestaan deze en hoe werken ze nu eigenlijk? Indien de samenvatting in de afbeelding niet voldoende is, vindt u hieronder een drogere, meer gedetailleerde uitleg voor mensen met een technisch-wetenschappelijke achtergrond.

### Principe meetbuisjes en chemische analyse

Het buisje bestaat uit een acryltube, een geel dopje en een zwart dopje. Als je goed kijkt zit er in het zwarte dopje een kleine metalen gaasje. In feite zitten er twee gaasjes achter elkaar. Op deze gaasjes wordt onze meetstof aangebracht, triethanolamine, of in het kort TEA, in een waterige gel. TEA zal tijdens de meting stikstofdioxide (NO<sub>2</sub>) omzetten in nitriet, dat in de gel vast zal zitten. De laboranten zorgen dus dat er nog geen NO<sub>2</sub> in de buurt van de buisjes komt bij de voorbereiding, totdat het buisje met het gele dopje afgesloten wordt.

Als het buisje beschut en zonder geel dopje in het bord hangt, verzamelt het NO<sub>2</sub> zich op het gaasje. De chemische reactie van NO<sub>2</sub> met triethanolamine in de gel op het gaasje resulteert in nitriet dat vast zit in de gel, het volgende mechanisme wordt voorgesteld voor deze reactie:



Deze reactie zorgt ervoor dat aan het gaasje de atmosferische concentratie van NO<sub>2</sub> effectief 0 is, waardoor er een netto diffusie van NO<sub>2</sub> van buiten het buisje tot aan het gaasje optreedt. Deze diffusie wordt bepaald door fysische wetten (de eerste diffusiewet van Fick) en de snelheid ervan hangt af van de temperatuur, de afmetingen van het buisje en de concentratie van NO<sub>2</sub> in de lucht. De hoeveelheid nitriet op het gaasje laat ons dus toe de gemiddelde concentratie van NO<sub>2</sub> in de lucht op het meetpunt te berekenen gedurende de meetperiode.

Na de meetperiode gaat het buisje terug naar het labo. Daar wordt bepaald hoeveel nitriet op het gaasje verzameld is, waardoor we de gemiddelde concentratie van NO<sub>2</sub> kunnen berekenen. Eerst wordt nitriet met water van het gaas gespoeld, en dan wordt aan dit water het Saltzman-Griess reagens, een mengeling van chemische stoffen, toegevoegd die het nitriet omzet in een paarse kleurstof (N-alpha-naphthyl-ethylenediamine).

Een spectrofotometer gaat de concentratie van nitriet in het spoelwater na door te meten in welke mate licht van een golflengte overeenstemmend met de paarse kleur geabsorbeerd wordt. De concentratie van nitriet in het spoelwater kan dan vermenigvuldigd worden met het volume van het spoelwater om de totale hoeveelheid nitriet die op de gaasjes zat te bekomen. Zo kunnen we dan de gemiddelde concentratie van NO<sub>2</sub> berekenen, aan de hand van volgende formule:

$$C = \frac{m \cdot L}{D \cdot A \cdot t}$$

In deze formule is  $m$  de berekende massa nitriet op het gaasje,  $L$  de afstand van de opening van het buisje tot de gaasjes,  $D$  de diffusie-coëfficiënt van  $\text{NO}_2$  in lucht,  $A$  de doorsnedeoppervlakte van het buisje en  $t$  de meetperiode, de tijd dat het buisje geopend was.  $D$  wordt opgezocht in de wetenschappelijke literatuur voor standaardomstandigheden van druk en temperatuur, en gecorrigeerd naar de gemiddelde temperatuur en druk tijdens de meetperiode. De andere grootheden zijn gekend.

### **Van ruwe concentraties naar representatieve concentraties voor meetperiode**

Deze concentratie op zich wordt echter nog verder gecorrigeerd. Door het nemen van het gemiddeld resultaat van twee buisjes per locatie is de precisie van de meting goed. Dit is de mate waarin meerdere metingen onder dezelfde omstandigheden een gelijkaardig resultaat zouden geven. Echter weten we dat het gemiddeld resultaat van deze praktische methode afwijkt van de echte waarde, die accurater gemeten wordt door dure, gesofisticeerde apparaten. De referentiemethode voor meting van  $\text{NO}_2$  is gebaseerd op chemiluminescentie.

Om hiervoor te corrigeren loopt gelijktijdig met de meting een kalibratiemeting aan een twintigtal meetstations van de Vlaamse Milieumaatschappij (VMM) die deze referentiemethode gebruiken. Hierbij hangen wij onze meetborden op aan deze stations en bepalen de verhouding tussen de resultaten van onze methode en de referentiemethode van de VMM. Deze verhouding wordt gebruikt om de ruwe concentraties te corrigeren naar de finale resultaten die wij rapporteren voor de meting in mei.

### **Berekening van jaargemiddelden**

Voor verdere interpretatie is het echter nodig de meetresultaten mei ook om te zetten in jaargemiddelden. Een belangrijke reden hiervoor is dat de  $\text{NO}_2$  concentraties doorheen het jaar variëren, en in de wintermaanden typisch hoger zijn. De emissie van  $\text{NO}_2$  verandert namelijk door het jaar heen, en het weer zelf heeft een belangrijk effect op de  $\text{NO}_2$ -concentraties in de lucht. Zo verlaagt regen de  $\text{NO}_2$ -concentraties in de atmosfeer, wat voor verschillen zorgt tussen perioden met veel of weinig regen.

Een andere reden is dat zowel de Europese Unie als de Wereldgezondheidsorganisatie richtlijnen hanteert voor de  $\text{NO}_2$ -blootstelling op jaarbasis. Dit jaargemiddelde is dus nodig om te vergelijken met deze richtlijnen.

De finale concentraties worden omgezet in jaargemiddelden door een factor toe te passen. Deze factor houdt rekening met zowel de  $\text{NO}_2$ -concentraties gemeten door de VMM als de weersomstandigheden in de afgelopen 12 maanden.

## **Extra weetjes**

### **Waarom is het beter de buisjes koel te bewaren als ze in open lucht meten?**

Vóór de meting: zonlicht en warmte zorgen voor het vrijkomen van restjes  $\text{NO}_2$  uit het buisje of de dopjes, die vervolgens op het gaasje absorberen en het signaal vals verhogen.

Na de meting: zonlicht en warmte zorgen ze voor het permanent breken van de binding tussen TEA en  $\text{NO}_2$ , waardoor er lagere waarden gemeten worden.

Er zijn al beschermende maatregelen ingebouwd in de meetmethode. Tijdens de meting hangen de gaasjes met TEA met de opening naar beneden, waardoor geen direct zonlicht kan invallen. Daarnaast zitten de gaasjes in een zwart dopje, dat indirect zonlicht absorbeert voordat het de gaasjes kan bereiken.

#### **Wat kan de meting storen? Hoe wordt hier mee omgegaan?**

Zoals gezegd is het principe gebaseerd op de diffusie van stikstofdioxide, gebaseerd op de eerste diffusiewet van Fick. De afmetingen van het buisje bepalen de diffusieafstand en snelheid. Andere factoren die hierop een invloed hebben kunnen de meting storen. Als het buisje bijvoorbeeld blootgesteld is aan de wind, kan die stikstofdioxidemoleculen een eindje in de tube blazen (turbulentie), waardoor de diffusieafstand verkort wordt, stikstofdioxide dus sneller zal kunnen binden en de concentraties in de lucht overschat zullen worden. Obstakels die diffusie belemmeren, bijvoorbeeld een spinnenweb, zullen de diffusiesnelheid verlagen, wat dan weer zorgt voor een onderschatting.

Blootstelling aan de wind wordt beperkt door gebruik van het meetbord, dat de buisjes ver genoeg van de gevel houdt (zeer dicht bij de gevel krijg je windturbulentie-effecten) en de buisjes verder ook wat afschermt.

De buisjes mogen ook niet nat worden vanbinnen, want water zal het TEA en het gevangen nitriet van het gaasje spoelen, daarop is het principe van de analyse gebaseerd. Vandaar dat de opening naar beneden gericht moet zijn. Luchtvochtigheid heeft slechts een beperkte invloed en wordt meestal niet in rekening gebracht.

#### **De chemische reactie geeft toch aan dat niet alle stikstofdioxide in nitriet wordt omgezet?**

Volgens de reactieformules die hoger gegeven zijn zou de verhouding nitriet/stikstofdioxide 0.5 moeten zijn. Voor zowel lage als hoge concentraties gangbaar in onze omgevingslucht wordt experimenteel een verhouding tussen stikstofdioxide en nitriet van 0.6-0.7 vastgesteld. Pas bij héél hoge concentraties (verbrandingsbronnen in gesloten ruimtes) wordt de theoretische verhouding van 0.5 gevonden. De afwijking hiervan voor relevante concentraties wordt mogelijk verklaard door onbekende zij-reacties, maar hierover is geen zekerheid. Dit wordt mee gecorrigeerd door de correctie op basis van de kalibratie aan VMM-metstations, aangezien dit probleem niet optreedt voor de referentiemetingen op basis van chemiluminescentie.