



РЕПУБЛИКА СРБИЈА
Министарство привреде



ДИРЕКЦИЈА ЗА МЕРЕ И ДРАГОЦЕНЕ МЕТАЛЕ



ЕТАЛОНИРАЊЕ ФОТОМЕТАРА ЗА МЕРЕЊЕ АМБИЈЕНТАЛНИХ КОНЦЕНТРАЦИЈА ОЗОНА У ДИРЕКЦИЈИ ЗА МЕРЕ И ДРАГОЦЕНЕ МЕТАЛЕ

Ј. Бебић, Н. Шкундрић



ОЗОН

- Секундарни фотохемијски оксидант
- Штетан за људско здравље, биљке и животиње
- Концентрација озона у животној средини је око $40 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Инструменти који се користе за мерење концентрација озона:
 - ❖ Хемилуминисценција,
 - ❖ Спектроскопија,
 - ❖ Електрохемијске методе,
 - ❖ FTIR,
 - ❖ Фотометрија у ултраљубичастој области (УВ),
- Не може чувати у цилиндрима и боцама,
- Еталонске концентрације озона настају помоћу озон генератора



Standard Reference Photometer (SRP)

- Агенција за заштиту животне средине САД (US-EPA) је у сарадњи са Националним институтом за еталоне и технологију САД (NIST) развила посебан, еталонски фотометар за озон високе тачности, познат под називом Standard Reference Photometer (SRP).
- Дирекција за мере и драгоцене метале одржава SRP54, који представља национални еталон Републике Србије за мерење амбијенталних концентрација озона.
- Међународни биро за тегове и мере (BIPM) је 2000. године успоставио међународну мрежу међулабораторијских поређења еталонских фотометара за озон и еталонирања.



Standard Reference Photometer (SRP)

- Сваки СРП је појединачни примарни еталон и као такав независан. Сваких осам година ови еталони се међусобно пореде.
- Еталонски референтни фотометар за озон представља реализацију примарне стандардне методе за мерење озона, дефинисане у SRPS EN 14625 “Квалитет ваздуха амбијента стандардна метода за одређивање концентрације озона ултраљубичастом фотометријом”.



SRP54

- Састоји се из 3 дела:
 - ❖ Оптичког,
 - ❖ Пнеуматског,
 - ❖ Електронског.



- Извор нултог ваздуха - Peak Scientific Zero Air Generator (максимални проток 18L/min; максималан притисак 80 psi; дозвољена величина честица $< 0,01 \mu\text{m}$; концентрација угљоводоника $< 0,1 \text{ ppm}$).



Реализација примарне методе

- Мерење концентрације озона врши се континуалним узимањем узорака ваздуха и његовим протоком кроз оптичке апсорпционе ћелије.
- У ћелијама се узорак подвргава монохроматском зрачењу на 253,7 nm, од стабилизационе живине лампе под ниским притиском. То УВ зрачење, које пролази кроз мерне ћелије мери се осетљивим фотодиодама или фотомултипликаторским детектором и претвара у електрични сигнал који може да се мери.
- У SRP54, као и у осталим системима ове врсте, постоје две апсорпционе ћелије.
- Фотометар за озон свој рад заснива на Беер-Ламбертовом закону:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\Sigma l} = e^{-\sigma l N}$$



Реализација примарне методе

- Концентрација озона у ваздуху изражена у mol/mol, C је, заснована на поменутом закону и једначини идеалног гасног стања:

$$C = -\frac{1}{2\sigma \cdot L_{opt}} \cdot \frac{T}{P} \cdot \frac{R}{N_A} \ln(D)$$

- Ова формула се може написати:

$$x = -\frac{1}{2\sigma_x \cdot L_{opt}} \cdot \frac{T}{P} \cdot \frac{P_{std}}{T_{std}} \ln(D)$$

где је:

$$\sigma_x = \sigma \cdot \frac{N_A}{R} \cdot \frac{P_{std}}{T_{std}}$$



Прорачун мерне несигурности методе

Укупна мерна несигурност се добија као:

$$\mu x_{\text{ozone}} = x_{\text{ozone}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\mu_{\sigma_x}}{\sigma_x}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{L_{\text{opt}}}}{L_{\text{opt}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\mu_P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\mu_D}{D \cdot \ln(D)}\right)^2}$$

$$\frac{\partial x_{\text{ozone}}}{\partial L_{\text{opt}}} = \frac{1}{2 \cdot \sigma_x \cdot L_{\text{opt}}^2} \cdot \frac{T}{T_{\text{std}}} \cdot \frac{P_{\text{std}}}{P} \cdot \ln(D) = -\frac{X_{\text{ozone}}}{L_{\text{opt}}}$$

$$\frac{\partial x_{\text{ozone}}}{\partial T} = \frac{1}{2 \cdot \sigma_x \cdot L_{\text{opt}}} \cdot \frac{T}{T_{\text{std}}} \cdot \frac{P_{\text{std}}}{P} \cdot \ln(D) = \frac{X_{\text{ozone}}}{T}$$

$$\frac{\partial x_{\text{ozone}}}{\partial P} = \frac{1}{2 \cdot \sigma_x \cdot L_{\text{opt}}} \cdot \frac{T}{T_{\text{std}}} \cdot \frac{P_{\text{std}}}{P^2} \cdot \ln(D) = -\frac{X_{\text{ozone}}}{P}$$

$$\frac{\partial x_{\text{ozone}}}{\partial D} = \frac{1}{2 \cdot \sigma_x \cdot L_{\text{opt}}} \cdot \frac{T}{T_{\text{std}}} \cdot \frac{P_{\text{std}}}{P} \cdot \frac{1}{D} = -\frac{X_{\text{ozone}}}{D \cdot \ln(D)}$$

$$\frac{\partial x_{\text{ozone}}}{\partial \sigma_x} = \frac{1}{2 \cdot \sigma_x^2 \cdot L_{\text{opt}}} \cdot \frac{T}{T_{\text{std}}} \cdot \frac{P_{\text{std}}}{P} \cdot \frac{1}{D} = -\frac{X_{\text{ozone}}}{\sigma_x}$$

$$\mu_D = \frac{\mu(D) \cdot x_{\text{ozone}}}{D \cdot \ln(D)} = \frac{\mu(D) \cdot B}{D} \approx \mu(D) \cdot B$$



Резултати

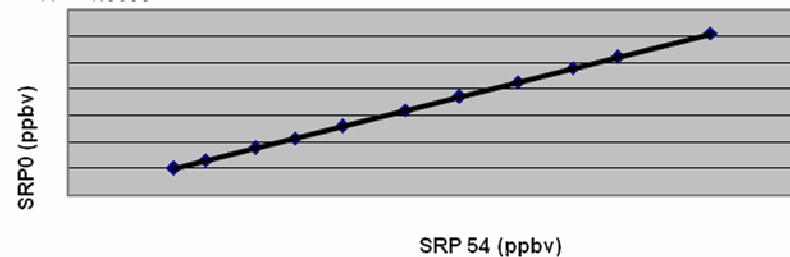
- Budžet merne nesigurnosti - $u(x) = \sqrt{(0,26)^2 + (2,93 \cdot 10^{-3} \cdot x)^2}$ nmol/mol,

• Datum: 09.05.2014. 14.00h

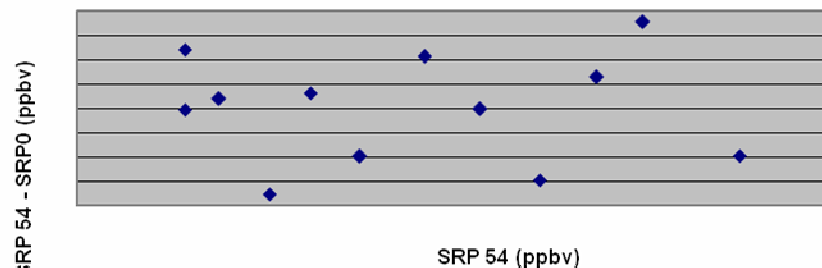
Calibration	SRP 54		SRP0		SRP0	
Data Points	Result	Std. Dev	Result	Std. Dev	Predicted	Residual
Dark Count 1	9		10			
Dark Count 2	9		12			
1	-0,1	0,2	-0,1	0,2	-0,07	0,00
2	219,9	0,4	219,8	0,3	219,67	0,11
3	77,2	0,6	77,0	0,2	77,14	-0,18
4	420,5	0,2	420,3	0,1	420,14	0,18
5	114,8	0,2	114,8	0,2	114,77	0,03
6	326,0	0,1	325,5	0,2	325,67	-0,15
7	30,7	0,2	30,7	0,2	30,68	0,02
8	378,3	0,2	378,0	0,1	377,90	0,06
9	160,1	0,2	159,8	0,2	159,92	-0,10
10	508,9	0,3	508,3	0,3	508,42	-0,10
11	271,0	0,3	270,8	0,3	270,76	0,00
12	-0,1	0,2	0,0	0,2	-0,07	0,12

$$y = 0.9990x + 0.0356$$
$$R^2 = 1.0000$$

Ozone Calibration



Residual Plot





Резултати

Еталонирање анализатора озона еталонским фотометром SRP54

Standard Reference Photometer								
Calibration Report								
Calibrating Institute:			DMDM			Date:	5.nov.14	
Operator:			Chemistry group			Start Time:	14:25	
Instrument:			SRP 54	Cell Length=89.81		End Time:	15:36	
Comment:			Calibration of user device			Filename:	c1105002.xls	
Calibrated Instrument:			API505		Calibration Results	Value	Standard Uncertainty	
Owner:			SEPA					
Contact:				Slope				1,00160
Make:			Teledyne		Intercept	0,60066	0,15991	
Model:			T400		Covariance		-1,0413E-07	
Serial Number:			220		Res Std Dev	0,26826		
Calibration Parameters:			Zero Start&End;Randomized;RawSaved;Dark Count On (4)					
Air Flow Rate:			5,5	l/min				
Lamp Intensity Range:			0,0	to	37,1	%		
Number Conc. Points:			7		Points/Concentration:		10	
Conditioning:			50.0 % for 20 minutes					
Calibration	SRP 54		API505		API505			
Data Points	Result	Std. Dev	Result	Std.Dev	Predicted	Residual		
Dark Count 1	12							
Dark Count 2	10							
1	0,0	0,2	0,4	0,1	0,55	-0,18		
2	33,7	0,2	34,3	0,1	34,35	-0,05		
3	471,4	0,5	472,5	0,4	472,75	-0,29		
4	243,0	0,3	243,9	0,2	243,94	-0,07		
5	364,7	0,2	366,1	0,2	365,88	0,23		
6	144,6	0,2	145,9	0,1	145,39	0,49		
7	0.0	0.2	0.5	0.2	0.60	-0.13		



Закључак

Еталонски референтни фотометар за озон, SRP54, као еталон Републике Србије за мерење концентрације амбијенталног озона, обезбеђује упоредивост мерења у нашој земљи са међународно признатим мерењима у овој области. На овај начин се остварује метролошка следивост до примарног нивоа, односно међународно успостављеног система мерења

Нови национални еталон у овој области заштите животне средине, SRP54, омогућава да се у Републици Србији еталонирања и калибрације ових мерила врше на међународно признат и усвојен начин, са највећом могућом тачношћу.