



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

**Vernieuwing meetopstellingen ozon in
het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit**

*Vergelijking van oude en nieuwe
meetopstellingen*

RIVM briefrapport 680708012/2012
Th.L. Hafkenscheid



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

Vernieuwing meetopstellingen ozon in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit

Vergelijking van oude en nieuwe meetopstellingen

RIVM Briefrapport 680708012/2012
Th.L. Hafkenscheid

Colofon

© RIVM 2012

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: 'Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave'.

Th.L. Hafkenscheid
RIVM Centrum voor Milieumonitoring

Contact:
Theo Hafkenscheid
CMM-LM
theo.hafkenscheid@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van de projectleider Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) in het kader van de vernieuwing van het LML.

Rapport in het kort

Vernieuwing meetopstellingen ozon in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit

Vergelijking van oude en nieuwe meetopstellingen

In het kader van de vernieuwing van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) zijn per 1 april 2011 oude, uit 1992 daterende, meetopstellingen voor ozon vervangen door nieuwe. Onderdeel van deze vervanging vormt een vergelijking tussen de meetresultaten verkregen met de beide meetopstellingen. Deze is in 2009 en 2010 op 10 locaties uitgevoerd.

Uit deze vergelijking blijkt dat met de nieuwe opstelling ca. 13% hogere meetwaarden worden verkregen. Het gevonden verschil zou grotendeels kunnen worden verklaard door keuze van de bij de kalibratie van de oude meetopstelling gebruikte methode (gas-fase titratie). In 1991 is vastgesteld dat bij kalibratie m.b.v. gas-fase titratie een correctie van de meetwaarden diende te worden uitgevoerd door vermenigvuldiging met 0,91.

Echter, bovenstaande bevindingen zijn mogelijk slechts representatief voor de periode waarin, de locaties waar en de opstellingen waarmee de vergelijkingen hebben plaatsgevonden.

Op basis van nader onderzoek is vastgesteld dat een eventueel verloop in de oude meetopstellingen geen verklaring vormt voor de gevonden verschillen. Wel is op basis van literatuuronderzoek bevestigd dat inderdaad een verschil bestaat in resultaten verkregen bij kalibratie m.b.v. gas-fase titratie en UV-fotometrie. Onderzoek van het BIPM uit 2006 toont aan dat de verhouding tussen de resultaten 0,97 bedraagt.

Recent inzicht heeft derhalve geleerd dat de destijds gehanteerde factor voor correctie van resultaten van kalibraties verricht m.b.v. gas-fase titratie en UV-fotometrie heeft geleid tot een onderschatting van de gemeten ozon-concentraties. Op basis hiervan is besloten de meetgegevens voor ozon van het LML uit de periode 1992 t/m 2010 te corrigeren door vermenigvuldiging met een factor 0,97 / 0,91.

Trefwoorden:

luchtkwaliteit, ozon, meetmethoden, kalibratie

Abstract

Within the frame of the renewal of the National Air Quality Monitoring Network old monitoring systems for ozone have been replaced with new ones as of April 1 2011. As a part of this replacement a comparison has been conducted between both systems. In 2009-2010 parallel measurements have been performed with both systems at 10 locations.

The results of this comparison show that at 9 out of 10 locations the ozone concentrations measured using the new systems are on average about 13% higher than those measured using the old systems.

The differences could largely be explained from the choice of the calibration procedure used for the old systems (gas-phase titration). In 1991 it has been established that when using gas-phase titration, the measurement results for ozone needed to be corrected by multiplication with a factor of 0,91.

However, these findings may possibly only be representative for the period in which, the locations where and the systems with which the comparisons have been performed.

Further investigations have established that degrading performances of the ozone monitoring systems are not the cause of the differences found.

However, a literature search has learned that indeed differences exist between results of calibrations performed using gas-phase titration and UV-photometry. BIPM in 2006 established the ratio between results obtained using the two methods to be 0,97.

Accordingly, recent understanding of calibration of ozone monitors has learned that the application of the correction established in 1991 has led to an underestimation of the measured ozone concentrations. Based on these findings it has been decided to apply a back-correction to all results established from 1992 up to and including 2010 by multiplication with a factor of 0,97 / 0,91.

Keywords:

Air quality, ozone, monitoring methods, calibration.

Inhoud

Samenvatting—7

1 Inleiding—8

2 Beschrijving van de meetopstellingen en meetlocaties—9

2.1 Meetopstellingen—9

2.2 Onderzoekslocaties—10

3 Werkwijze vergelijkingsonderzoek—11

3.1 Meetgegevens—11

3.2 Regressie-analyse—11

4 Resultaten—12

4.1 Alle Locaties—12

4.2 Afzonderlijke locaties—13

4.3 Analyse mogelijke oorzaken—13

5 Conclusies—18

Literatuur—19

Samenvatting

In het kader van de vernieuwing van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) zijn per 1 april 2011 oude meetopstellingen voor ozon, daterend uit 1992, vervangen door nieuwe meetopstellingen. Onderdeel van deze vervanging vormt een vergelijkend onderzoek tussen de beide opstellingen. Dit onderzoek heeft plaatsgevonden door in de periode 2009-2010 op 10 locaties parallel metingen te verrichten met beide opstellingen.

Uit deze vergelijking blijkt dat met de nieuwe opstelling ca. 13% hogere meetwaarden worden verkregen. Het gevonden verschil zou grotendeels kunnen worden verklaard door keuze van de bij de kalibratie van de oude meetopstelling gebruikte methode (gas-fase titratie). In 1991 is vastgesteld dat bij kalibratie m.b.v. gas-fase titratie een correctie van de meetwaarden diende te worden uitgevoerd door vermenigvuldiging met 0,91.

Echter, bovenstaande bevindingen zijn mogelijk slechts representatief voor de periode waarin, de locaties waar en de opstellingen waarmee de vergelijkingen hebben plaatsgevonden.

Op basis van nader onderzoek is vastgesteld dat een eventueel verloop in de oude meetopstellingen geen verklaring vormt voor de gevonden verschillen. Wel is op basis van literatuuronderzoek bevestigd dat inderdaad een verschil bestaat in resultaten verkregen bij kalibratie m.b.v. gas-fase titratie en UV-fotometrie. Onderzoek van het BIPM uit 2006 toont aan dat de verhouding tussen de resultaten 0,97 bedraagt.

Recent inzicht heeft derhalve geleerd dat de destijds gehanteerde factor voor correctie van resultaten van kalibraties verricht m.b.v. gas-fase titratie en UV-fotometrie heeft geleid tot een onderschatting van de gemeten ozon-concentraties. Op basis hiervan is besloten de meetgegevens voor ozon van het LML uit de periode 1992 t/m 2010 te corrigeren door vermenigvuldiging met een factor 0,97 / 0,91.

Trefwoorden:

Luchtkwaliteit, ozon, meetmethoden, kalibratie.

1 Inleiding

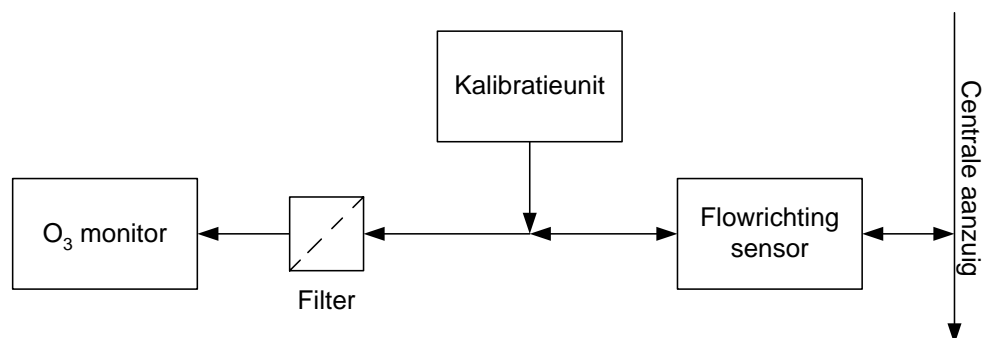
In het kader van de vernieuwing van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) zijn per 1 april 2011 oude meetopstellingen voor ozon, daterend uit 1992, vervangen door nieuwe meetopstellingen. Onderdeel van deze vervanging vormt een vergelijkend onderzoek tussen de beide opstellingen. Dit onderzoek heeft plaatsgevonden door in de periode 2009 - 2010 op 10 locaties parallel metingen te verrichten.

In dit rapport worden de resultaten en de evaluatie hiervan beschreven.

2 Beschrijving van de meetopstellingen en meetlocaties

2.1 Meetopstellingen

In Figuur 1 is de algemene meetopstelling voor ozon schematisch weergegeven.



Figuur 1 Schematische voorstelling van een ozon meetopstelling in het LML

In Tabel 1 zijn de essentiële kenmerken van de beide opstellingen weergegeven.

Tabel 1. Kenmerken van beide opstellingen

	<i>Oud</i>	<i>Nieuw</i>
O ₃ monitor	Thermo 49w	Thermo 49i
Kalibratie-unit	Environics: <ul style="list-style-type: none"> - Ozon-bron - Nullucht generator - Verdunningseenheid voor GPT* met NO Gekalibreerde NOx monitor NO kalibratiegasmengsel met herleidbare concentratie NO	LNI Sonimix 6000C: <ul style="list-style-type: none"> - Ozon-bron - Nullucht generator
Kalibratie-frequentie	1x per 24 uur	1x per 24 uur

* Gas-fase titratie [1]

Bij gebruik van de oude meetopstelling is een gekalibreerde NOx monitor noodzakelijk voor vaststelling van de concentratie ozon gegenereerd door de ozon-bron m.b.v. gas-fase titratie (meting van de afname van de concentratie stikstofmonoxide in een gasmengsel door reactie met ozon).

Bij gebruik van de nieuwe meetopstelling wordt de door een ozon-bron gegenereerde ozon-concentratie, alsmede de stabiliteit hiervan, vastgesteld door meting m.b.v. UV-fotometrie [2].

2.2 Onderzoekslocaties

De vergelijkende metingen zijn verricht op de locaties zoals gegeven in Tabel 2.

Tabel 2. Gegevens over meetlocaties

<i>Station</i>	<i>LML nummer</i>	<i>Type</i>	<i>Periode</i>
Posterholt	107	Regionale achtergrond	8/7 t/m 30/11/2010
Vredepeel	131	Regionale achtergrond	8/7 t/m 28/7/2010
Budel	227	Regionale achtergrond	1/8 t/m 30/11/2010
Biest-Houtakker	230	Regionale achtergrond	21/7 t/m 22/11/2009
Breda-Bastenakenstr.	241	Stedelijke achtergrond	22/3 t/m 20/4/2010
Cabauw	620	Regionale achtergrond	22/3 t/m 20/4/2010
Biddinghuizen	631	Regionale achtergrond	21/7 t/m 24/11/2009
Eibergen	722	Regionale achtergrond	25/1 t/m 17/2/2010
Hellendoorn	807	Regionale achtergrond	2/12/2009 t/m 13/1/2010
Barsbeek	818	Regionale achtergrond	2/12/2009 t/m 13/1/2010

3 Werkwijze vergelijkingsonderzoek

3.1 Meetgegevens

Met de beide meetopstellingen zijn over de periodes waarin de vergelijking is uitgevoerd (zie tabel 2) uurgemiddelde concentraties van ozon verzameld. Deze zijn per locatie samengevoegd tot datasets met paren meetgegevens. Vervolgens zijn de datasets ontdaan van de volgende gegevensparen:

- Paren waarvan één of beide gegevens ontbreken
- Paren waarvan één of beide gegevens zijn “gevlagd” (aangemerkt als niet-valide)
- Paren waarvan één of beide gegevens op grond van plausibiliteit als onwaarschijnlijk kan/kunnen worden aangemerkt.

3.2 Regressie-analyse

De resterende resultaten zijn vervolgens zowel samengevoegd als per locatie vergeleken m.b.v. orthogonale regressie, uitgaande van de hypothese dat de resultaten van beide methoden een vergelijkbare onzekerheid hebben:

$$y_i = a + b \cdot x_i \quad (1)$$

Waarbij:

- y_i = resultaat oude meetopstelling
- x_i = resultaat nieuwe meetopstelling
- a = asafsnede regressie
- b = helling regressie.

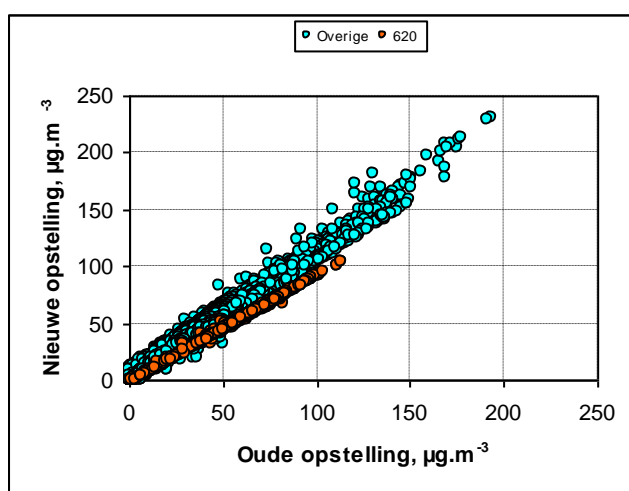
Bij deze vergelijking zijn de meetgegevens van de oude meetopstelling als referentie-waarden (x_i) gebruikt. Deze keuze impliceert echter niet automatisch dat deze gegevens de “ware waarden” zijn.

De mate waarin het resultaat van de regressie-analyse afwijkt van het ideale resultaat $y_i = x_i$ is een maat voor de vergelijkbaarheid van de beide series meetgegevens. De vergelijkbaarheid wordt uitgedrukt in een relatieve onzekerheid opgebouwd uit een willekeurig (random) deel en een systematisch deel bij een concentratie van $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (de uurgemiddelde alarmwaarde voor ozon [3]).

4 Resultaten

4.1 Alle Locaties

Wanneer gegevens voor alle locaties worden samengevoegd resteren voor na verwijdering van ontbrekende, gevestigde en niet-plausibele gegevens 16535 paren. Deze zijn vergeleken m.b.v. orthogonale regressie; het resultaat hiervan is onderstaand weergegeven (Figuur 2).

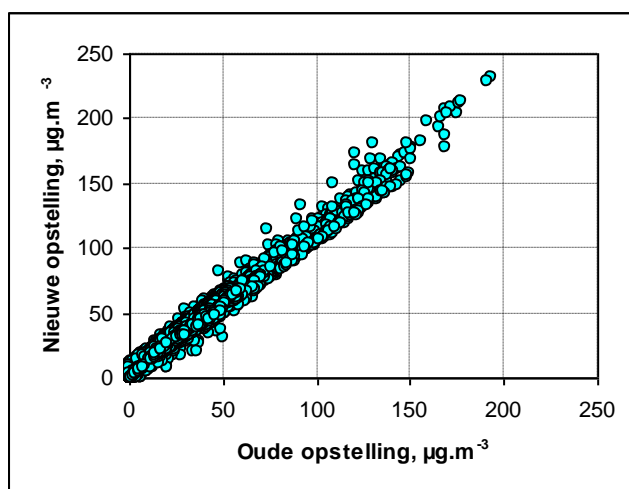


REGRESSION OUTPUT	
slope b	1,088
uncertainty of b	0,001 sign
intercept a	1,40
uncertainty of a	0,05 sign
number of data pairs	16535
r ²	0,98
EQUIVALENCE TEST RESULTS	
random term	4,3 µg/m ³
bias at TV	17,2 µg/m ³
combined uncertainty	17,8 µg/m ³
relative uncertainty	9,9%
ref uncertainty	4,0 µg/m ³
threshold value	180 µg/m ³

Figuur 2. Resultaten regressie-analyse resultaten voor alle locaties

De gemiddelde meetwaarden verkregen m.b.v. oude en nieuwe meetopstellingen bedragen respectievelijk 33,1 en 37,4 µg/m³, d.w.z., een verhouding van 0,885. De resultaten verkregen met de nieuwe meetopstelling zijn significant hoger dan die van de oude meetopstelling, met uitzondering van die voor locatie 620, waar het omgekeerde verband wordt gevonden.

Wanneer de resultaten voor locatie 620 buiten beschouwing worden gelaten ontstaat het volgende beeld (Figuur 3).



REGRESSION OUTPUT	
slope b	1,111
uncertainty of b	0,001 sign
intercept a	1,21
uncertainty of a	0,04 sign
number of data pairs	15844
r ²	0,99
EQUIVALENCE TEST RESULTS	
random term	4,3 µg/m ³
bias at TV	21,1 µg/m ³
combined uncertainty	21,6 µg/m ³
relative uncertainty	12,0%
ref uncertainty	4,3 µg/m ³
threshold value	180 µg/m ³

Figuur 3. Resultaten regressie-analyse resultaten voor alle locaties m.u.v. 620

De gemiddelde meetwaarden verkregen m.b.v. oude en nieuwe meetopstellingen bedragen nu respectievelijk 32,1 en 36,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, d.w.z., een verhouding van 0,87.

Behalve op locatie 620 wordt m.b.v. de nieuwe meetopstelling gemiddeld 13% hoger gemeten.

4.2 Afzonderlijke locaties

De resultaten van de regressie-analyses voor afzonderlijke locaties zijn weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2. Resultaten voor afzonderlijke locaties

<i>Locatie</i>	<i>Aantal gegevensparen</i>	<i>Gemiddelde oud ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>Gemiddelde nieuw ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>Ratio oud/nieuw</i>	<i>Helling</i>	<i>Asafsnede ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>
107	3448	34,5	38,1	0,91	1,201	-3,36
131	422	21,1	23,9	0,88	1,161	-0,58
227	2838	27,8	33,0	0,84	1,053	3,70
230	2876	33,2	38,4	0,86	1,110	1,56
241	689	47,3	53,3	0,89	1,157	-1,48
620	691	55,5	49,2	1,13	0,937	-2,76
631	2866	36,3	40,7	0,89	1,045	2,73
722	763	35,2	38,6	0,91	1,125	-1,01
807	986	20,8	28,0	0,74	1,276	1,47
818	950	22,8	29,1	0,78	1,072	4,63

Naast het afwijkende "gedrag" van locatie 620 valt de relatief grote spreiding op tussen de resultaten voor individuele locaties:

- Ratio oud/nieuw van 0,74 tot 0,91
- Helling regressie van 1,05 tot 1,28
- Asafsnede regressie van -3,4 tot +4,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Deze resultaten wijzen op de aanwezigheid van relatief grote onderlinge verschillen tussen meetopstellingen van hetzelfde type, alsmede op mogelijke locale effecten.

4.3 Analyse mogelijke oorzaken

Bij installatie van de oude meetopstellingen in 1992 is gekozen voor het verrichten van kalibraties van de ozon-monitoren m.b.v. gasfase-titratie [1]. Hierbij wordt de concentratie ozon in het door de in de kalibratie-unit gegenereerde kalibratiegasmengsel bepaald door de afname van de concentratie van een overmaat stikstofmonoxide t.g.v. reactie met het ozon. Hierbij wordt aangenomen dat de stoichiometrie van de reactie 1:1 bedraagt en dat de reactie volledig afloopt door het ontwerp van de reactiekamer en een voldoende lange reactietijd.

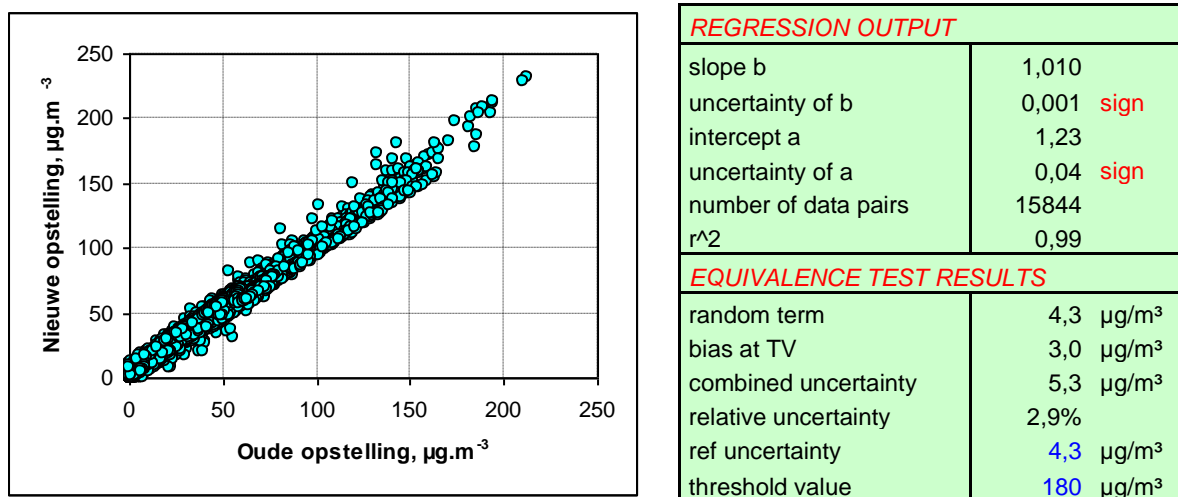
Bij de nieuwe meetopstellingen wordt de concentratie ozon in het kalibratiegasmengsel vastgesteld m.b.v. UV-fotometrie [2]. Het hierbij gehanteerde meetprincipe is hetzelfde als dat van de ozon-monitoren.

Voorafgaand aan de installatie van de oude meetopstellingen is onderzoek verricht naar de vergelijkbaarheid van kalibraties verricht m.b.v. gasfase-titratie en UV-fotometrie. Hierbij is gebleken dat concentraties gemeten m.b.v. gasfase-

titratie systematisch hoger waren. De destijds vastgestelde verhouding tussen concentraties gemeten m.b.v. UV-fotometrie en gasfase-titratie bedroeg 0,91. Om de resultaten van kalibraties te kunnen herleiden naar UV-fotometrie zijn vanaf 1992 de met gasfase-titratie bepaalde kalibratiefactoren gecorrigeerd door vermenigvuldiging met 0,91.

De hierbij gehanteerde aanname dat m.b.v. UV-fotometrie juiste kalibratiefactoren worden bepaald is bevestigd uit de resultaten van deelname aan een aantal internationale vergelijkingsonderzoeken [4-6].

Om het effect van de correctie te onderzoeken zijn alle meetwaarden verkregen met de oude meetopstelling (m.u.v. locatie 620) terug-gecorrigeerd door vermenigvuldiging met een factor 1/0,91 en daarna opnieuw aan regressie-analyse onderworpen. Het resultaat is weergegeven in Figuur 4.



Figuur 4. Resultaten regressie-analyse na correctie resultaten voor alle locaties m.u.v. 620

De gemiddelde meetwaarden verkregen m.b.v. oude en nieuwe meetopstellingen bedragen nu respectievelijk 35,3 en 36,8 $\mu\text{g/m}^3$, d.w.z., een verhouding van 0,96.

Terug-correctie blijkt tot een aanzienlijke verbetering te leiden van de vergelijkbaarheid van de beide typen meetopstellingen. Het resterende verschil, alsmede de onderlinge verschillen tussen locaties kunnen waarschijnlijk worden teruggevoerd naar verschillen tussen meetopstellingen van hetzelfde type, alsmede locale effecten. Uitgaande van het feit dat m.b.v. UV-fotometrie (als referentie-methode voor het meten van ozon, [1]) de juiste resultaten worden verkregen impliceert dit dat alle m.b.v. de oude meetopstellingen verkregen resultaten zouden moeten worden gecorrigeerd door vermenigvuldiging met een factor 1/0,91.

Echter, in hoeverre bovenstaande resultaten, verkregen over een beperkte periode (2009 – 2010), op een beperkt aantal locaties en met een beperkt aantal meetopstellingen representatief zijn voor het gehele ozon-meetnet over de gehele periode 1992 - 2010 is niet duidelijk.

Hiervoor is nader onderzoek nodig naar en aan de oude meetopstellingen.

5 Vervolgonderzoek

5.1 Onderzoek aan oude meetopstellingen

In juni 2011 is onderzoek verricht aan 8 nog resterende oude meetopstellingen. Hierbij zijn de floerichting-sensorborden gecontroleerd als mogelijke bron van verliezen van ozon door metingen te verrichten in opstellingen met en zonder borden. De terugvinding van ozon bij concentraties van 20 en 120 ppb varieert tussen 99 en 100%. Op basis van deze bevinding kunnen lagere meetwaarden van ozon (ook in het verleden) niet worden toegeschreven aan verliezen in het flowrichting-sensorbord.

Verder zijn de m.b.v. de oude Environics calibrator gegenereerde ozon-concentraties (setpoint 300 ppb) bepaald met zowel GPT als UV-fotometrie. Wanneer 1 calibrator buiten beschouwing wordt gelaten (de gegenereerde concentratie ozon is slechts 130 ppb) bedraagt de verhouding tussen de afname van het signaal van stikstofmonoxide en de gemeten concentratie ozon gemiddeld 0,99 met een standaardafwijking van 0,04. Er is derhalve geen verschil te vinden tussen de kalibratiefactoren verkregen m.b.v. GPT en UV-fotometrie.

Tenslotte zijn van de 8 oude monitoren de responsies bepaald bij een aangeboden ozon-concentratie van 300 ppb. De gemiddeld gevonden afwijking bedraagt -3,3% met een standaardafwijking van 2,7%.

5.2 Onderzoek naar historie oude meetopstellingen

In 1991-1992 zijn de nieuwe opstellingen in het veld geïnstalleerd. Hierbij is de kalibratie geautomatiseerd, waarbij gebruik is gemaakt van gas-fase titratie (GPT) met stikstofmonoxide. Om de hiermee verkregen resultaten herleidbaar te maken naar UV-fotometrie (UVP) is een experimenteel bepaalde correctie van de kalibratie-factoren toegepast:

$$\frac{UVP}{GPT} = 0,91$$

Dit betekent dat alle meetresultaten na acquisitie zijn vermenigvuldigd met 0,91.

Bij later experimenteel onderzoek aan opstellingen in het veld is gebleken dat voor individuele opstellingen deze factor sterk fluctueerde (over een bereik van ca. 20%). De gemiddelde factor bedroeg 0,96 [7]. Dit zou betekenen dat verschillen tussen GPT en UVP als kalibratiemethoden kleiner waren dan oorspronkelijk vastgesteld. Echter, de grote verschillen gevonden tussen individuele opstellingen maakten het trekken van een eenduidige conclusie niet mogelijk.

In 2005 – 2006 is door de Gas Analysis Working Group van het BIPM-CCQM een internationaal vergelijkingsonderzoek verricht waarbij primaire kalibratie-opstellingen van nationale metrologie-instituten (waaronder het Van Swinden Laboratorium voor Nederland) voor ozon zijn vergeleken.

Hierbij is gebleken dat inderdaad een systematisch verschil bestaat tussen resultaten van kalibraties verricht m.b.v. GPT en UVP [8]. Dit verschil kan worden weergegeven als:

$$\frac{UVP}{GPT} = 0,97$$

Dit verschil is in lijn met de op basis van de resultaten van [7] gevonden gemiddelde factor van 0,96.

Het lijkt derhalve zinvol alle resultaten verkregen m.b.v. de oude meetopstellingen te corrigeren door vermenigvuldiging met een factor

$$f = \frac{0,97}{0,91}$$

Hiermee wordt het gemiddeld verschil tussen meetwaarden van oude en nieuwe meetopstellingen gereduceerd.

De verschillen tussen individuele meetopstellingen worden hiermee niet gereduceerd. Hiervoor benodigde gegevens zijn de concentraties van stikstofmonoxide zoals die bij GPT door individuele opstellingen over de periode 1992 – 2011 zijn gegenereerd. Deze zijn echter niet meer beschikbaar.

Conclusie: recent inzicht heeft geleerd dat de destijds gehanteerde factor voor correctie van resultaten van kalibraties verricht m.b.v. GPT en UVP heeft geleid tot een onderschatting van de gemeten ozon-concentraties. Een onderbouwde ingreep bestaat uit het corrigeren van de oude resultaten door vermenigvuldiging met een factor 0,97 / 0,91.

6 Conclusies

Op basis van de resultaten van bovenbeschreven vergelijking en analyse kan worden aangenomen dat de meetwaarden voor ozon verkregen m.b.v. de oude meetopstelling systematisch te laag zijn. De gemiddeld vastgestelde onderschatting bedraagt 13%. Deze wordt deels verklaard door het toepassen van een correctiefactor van 0,91 voor in 1991 gevonden verschillen bij kalibratie van de meetopstellingen m.b.v. gas-fase titratie en UV-fotometrie. Op basis van deze bevinding zou een terug-correctie van meetresultaten verkregen m.b.v. de oude meetopstelling door vermenigvuldiging met een factor $1/0,91$ voor de hand liggen.

Echter, alvorens over te gaan tot een dergelijke ingrijpende maatregel is nagegaan in hoeverre de in dit onderzoek gevonden verklaring over een beperkte periode (2009 – 2010) en op een beperkt aantal locaties representatief is voor het gehele ozon-meetnet en de gehele periode 1992 - 2010.

Hierbij is nader onderzoek verricht aan een achttal resterende oude meetopstellingen. De hierbij gevonden gemiddelde resultaten geven geen aanleiding een deel van de oorzaak te zoeken bij verloop in prestaties van deze opstellingen.

Op basis van literatuuronderzoek is vastgesteld dat wel degelijk een verschil bestaat in resultaten verkregen bij kalibratie m.b.v. gas-fase titratie en UV-fotometrie. Onderzoek van het BIPM uit 2006 toont aan dat de verhouding tussen de resultaten 0,97 bedraagt, d.w.z., een kleiner verschil dan dat door RIVM gevonden in 1991.

Recent inzicht heeft derhalve geleerd dat de destijds gehanteerde factor voor correctie van resultaten van kalibraties verricht m.b.v. gas-fase titratie en UV-fotometrie heeft geleid tot een onderschatting van de gemeten ozon-concentraties. Op basis hiervan is besloten de meetgegevens voor ozon van het LML uit de periode 1992 t/m 2010 te corrigeren door vermenigvuldiging met een factor $0,97 / 0,91$.

Literatuur

- [1] ISO 15337:2009, *Ambient air — Gas phase titration — Calibration of analysers for ozone*.
- [2] NEN-EN-14625:2005. *Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry*.
- [3] Council Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe.
- [4] EC Harmonization Programme. The evaluation of the Intercomparison for SO₂, CO, O₃, NO and NO₂ carried out in October 2007 in Essen. EUR Report 23788 EN, 2009.
- [5] Resultaten van het JRC vergelijkingsonderzoek "IE 2010".
- [6] Resultaten van het Stimes 2010 vergelijkingsonderzoek.
- [7] Swaan, P. Kwaliteitscontrolemetingen ozon in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit. Rapport 723101001, 1994.
- [8] Viallon, J. et al. International comparison P28, Ozone at ambient level (pilot study). Metrologia 43 08010, 2006.

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl