

De stikstofdioxide-sonde

Wesley Sluis

KNMI technical report = technisch rapport; TR-301

De Bilt, 2008

PO Box 201
3730 AE De Bilt
Wilhelminalaan 10
De Bilt
The Netherlands
<http://www.knmi.nl>
Telephone +31(0)30-220 69 11
Telefax +31(0)30-221 04 07

Author: Sluis, W.



De stikstofdioxide sonde

(Afstudeerverslag)



Naam	Wesley Sluis
Schooljaar	2007 - 2008

Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut

De stikstofdioxide sonde

Het meten van het verticale profiel NO₂ in de atmosfeer
(afstudeerverslag)

Naam kandidaat : Wesley W. Sluis
Student nr. : S999581
Datum : 14-6-2008

School : Hogeschool Leiden
Opleiding : Chemie (CO)
Specialisatie : Analytische Chemie
Afstudeermentor : Bert Mast

Instituut : Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut (KNMI)
Adres : Wilhelminalaan 10
Postcode : 3732 GK, De Bilt
Afdeling : Aardobservatie klimaat (AK)
Begeleiders : Ankie Piters & Marc Allaart
Periode afstudeeropdracht : 1-1-2008 t/m 20-6-20008

Handtekening begeleiders :

Handtekening stagementor :

Abstract:

Stikstofdioxide is een zeer verontreinigende stof voor mens/dier en milieu en is een steeds groter wordend probleem. Hoge concentraties stikstofdioxide kunnen onder anderen de ademhaling verstoren, longoedeem veroorzaken en kan leiden tot de afbraak van het zenuwstelsel. Stikstofdioxide is een indirect broeikasgas en speelt een hoofdrol in de productie van fotochemische smog en troposferisch ozon.

Stikstofdioxide wordt vanaf de grond met spectrometers en vanuit de ruimte met satellieten gemonitord, waarbij de totale kolom stikstofdioxide in de atmosfeer bepaald wordt.

Het is echter moeilijk om uit satellietmetingen de concentraties van stikstofdioxide vlak boven het aardoppervlak met hoge nauwkeurigheid te bepalen. Er zijn dus grondmetingen nodig met een hoge nauwkeurigheid, om de concentratie van stikstofdioxide in de eerste kilometers van de atmosfeer te bepalen. Een ander probleem is dat om een totale kolom stikstofdioxide uit de satellietmetingen te berekenen is het nodig om de hoogteverdeling van stikstofdioxide te kennen. De metingen vanuit de sonde kunnen ook gebruikt worden om de satelliet metingen van de totale kolom te verbeteren.

Er wordt in deze afstudeeropdracht een methode ontwikkeld om stikstofdioxide te meten met een sonde aan een weerballon. Verschillende methodes uit de literatuur worden onderzocht op haalbaarheid en praktische uitvoerbaarheid. Uiteindelijk wordt de meest haalbare oplossing gekozen voor een methode met chemiluminisentie en een stikstofdioxide polystyreen sensor. De stikstofdioxide sonde wordt bevestigd aan een met helium gevulde ballon. In de sonde zit een reactievat welke een luminol (3-aminophthalhydrazide) oplossing bevat. Luminol raakt in aangeslagen toestand wanneer het in contact komt met een oxiderend medium (NO_2), welke bij verval licht emitteert. Het geëmitteerde licht wordt gedetecteerd met een fotodiode, waarna de concentratie stikstofdioxide bepaald kan worden. Samen met een hoogte schaal, van de stijgende ballon kan het verticale profiel van stikstofdioxide tot een hoogte van ongeveer 20 kilometer bepaald worden. Met deze gegevens kunnen andere grond instrumenten en satellieten gevalideerd worden.

Een andere methode die onderzocht is, is een polystyreen sensor. De techniek is gebaseerd op een elektrochemische cel, waarbij twee elektroden verbonden worden aan een stuk polystyreen. Er wordt gebruik gemaakt van een interdigitated elektrode, met een polystyreen coating. Stikstofdioxide vormt een evenwicht met distikstoftetraoxide (N_2O_4), welke in staat is om zichzelf te ioniseren tot het nitrosonium nitraat ion ($\text{ON}^+-\text{NO}_3^-$). Het transport van de lading vindt plaats door de zelfionisatie van distikstoftetraoxide, welke dient als zoutbrug op de sensor. De weerstand tussen de elektroden is een maat voor de hoeveelheid stikstofdioxide.

Inhoudsopgave

Hoofdstuk	Blz.
1.) Inleiding	1
2.) Stikstofdioxide in de troposfeer	3
§2.1 Emissiebronnen NO _x	3
§2.2 Stikstofdioxide cyclussen troposfeer	4
3.) De ozon sonde	7
4.) Chemiluminisentie methode	9
§4.1 Reactiemechanisme luminol met oxiderend medium	9
§4.2 Optimalisatie luminol matrix	11
§4.3 De chemiluminisentie detector	12
5.) Stikstofdioxide detectie polystyreen sensor	15
§5.1 De polystyreen sensor	15
6.) Doel en werkzaamheden afstudeeropdracht	17
7.) Experimenten chemiluminisentie methode	18
§7.1 Essentiële apparatuur en chemicaliën chemiluminisentie	18
§7.2 De fotodetector	19
§7.2.1 Keuze fotodiode(s) en elektronica	19
§7.2.1.1 Keuze fotodiodes	19
§7.2.1.2 Keuze elektronica	21
§7.2.2 Lineariteit fotodetector	22
§7.3 Optimalisatie luminol matrix	25
§7.3.1 Chemisch rekenen en standaardprotocol experimenten	25
§7.3.1.1 De ozon generator	28
§7.3.1.2 Opstelling ozon generator	29
§7.3.1.3 Opstelling stikstofdioxide metingen	30
§7.3.1.4 Toelichting curve luminol	31
§7.3.2 Zelfabsorptie luminol matrix	32
§7.3.2.1 Lineariteit geëmitteerde licht	34
§7.3.3 pH optimalisatie	38
§7.3.3.1 Gevoeligheid luminol in de loop van de tijd	41
§7.3.4 Katalysatoren en chemiluminisentie versterkers	43
§7.3.4.1 Koper(II) katalysator	43
§7.3.4.2 Oppervlakte spanning water	46
§7.3.4.3 Ethanol en 4-jodofenol	47
§7.3.5 Stikstofdioxide meting	49
§7.3.6 Overige experimenten	52
§7.3.6.1 Teflon vs. rubber	52
§7.3.6.2 Zuiver werken	53
§7.3.6.3 Teflon slang	53

8.) Experimenten polystyreen sensor	54
§8.1 Benodigdheden polystyreen sensor	54
§8.2 Observatie experiment	54
§8.2.1 Werkwijze observatie experiment	54
§8.2.2 Resultaten observatie experiment	56
§8.2.3 Discussie observatie experiment	57
§8.3 Werkwijze bouw interdigitated elektrode	58
§8.3.1 Resultaat interdigitated elektrode	58
§8.4 Lancering polystyreen sensor	60
9.) Ontwerp stikstofdioxide sonde	62
§9.1 Constructie chemiluminisentie methode in de sonde	62
§9.1.1 LuchtfILTER	63
§9.2 Constructie chemiluminisentie detector	64
§9.2.1 Elektronische schakeling detector #7	65
§9.3 De sonde lichtdicht maken	67
10.) Discussie/conclusies	69
§10.1 Chemiluminisentie methode discussie/conclusies	69
§10.2 Discussie/conclusies stikstofdioxide polystyreen sensor	73

- Bijlage 1 : Globale stikstofdioxide vervuiling
- Bijlage 2: MSDS stikstofdioxide
- Bijlage 3: Soorten detectoren

- Referentielijst

Hoofdstuk 1: Inleiding

Het KNMI (Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut) houdt zich veel bezig met onderzoek naar klimaat, wat onder de sector *Klimaat en Seismologie* valt. De sector Klimaat en Seismologie kent verschillende afdelingen, zoals *Aardobservatie Klimaat*. De afdeling Aardobservatie Klimaat doet onderzoek aan het klimaatsysteem door het monitoren van de globale verdeling van broeikas- en gerelateerde gassen, aërosolen en wolken. De afdeling wil een internationaal erkend kenniscentrum zijn voor satellietwaarnemingen en informatie over de atmosfeersamenstelling in relatie tot klimaat en luchtkwaliteit, en de antropogene en natuurlijke veranderingen in de atmosfeersamenstelling. Er worden globale satelliet metingen verricht voor het vaststellen van de chemische samenstelling van de atmosfeer.

Stikstofdioxide is één van de gassen die wordt gemonitord m.b.v. satellieten. Stikstofdioxide is een zeer verontreinigende stof voor mens/dier en milieu en is een steeds groter wordend probleem. Hoge concentraties stikstofdioxide kunnen onder andere de ademhaling verstoren, longoedeem veroorzaken en kan leiden tot de afbraak van het zenuwstelsel. Stikstofdioxide is een indirect broeikasgas en speelt een hoofdrol in de productie van foto-chemische smog en troposferisch ozon. Stikstofdioxide wordt in grote hoeveelheden geëmitteerd door antropogene activiteiten zoals (vlieg)verkeer, industrie en biomassa verbranding. Onweer is een natuurlijke emissiebron voor stikstofdioxide. In *bijlage 1* staan een paar afbeeldingen van zwaar vervuilde gebieden van stikstofdioxide in de wereld.

In september 2007 was er een 3-daagse internationale stikstofdioxide workshop op het KNMI. De verschillende instellingen, universiteiten en bedrijven die aan stikstofdioxide bepalingen uit satellieten werken kwamen daar bij elkaar om bevindingen en ideeën uit te wisselen aan de hand van presentaties. Tijdens de presentaties bleek dat het een groot probleem is om de nauwkeurigheid van satellietmetingen van troposferisch stikstofdioxide te bepalen. Daarvoor zijn nauwkeurige in-situ metingen nodig, niet alleen aan het aardoppervlak maar vooral ook in de onderste kilometers van de atmosfeer. Er is een groot gebrek aan dit soort metingen.

Het doel van dit afstudeerproject is om een methode te ontwikkelen om de concentratie stikstofdioxide in de lucht te bepalen voor gebruik in een sonde die aan een weerballon opgelaten wordt. De beschikbare in-situ meetinstrumenten zijn te zwaar voor dit soort ballonnen. Op het KNMI worden nu wekelijks ozonsondes gelanceerd aan een weerballon, zie afbeelding 1.

De bronnen van stikstofdioxide en de chemische processen die van belang zijn voor de hoeveelheid stikstofdioxide in de troposfeer worden besproken in hoofdstuk 2.

In hoofdstuk 3 wordt de ozonsonde toegelicht, waarop de stikstofdioxide sonde op gebaseerd zal worden.

In de eerste maand van het afstudeerproject is een literatuur onderzoek gedaan naar meetmethoden om de concentratie stikstofdioxide in lucht te bepalen. Er zijn twee potentieel geschikte in-situ meetmethoden gevonden die in een sonde geplaatst kunnen worden:

- Chemiluminisentie m.b.v. luminol^[5,6,7,8]
- Stikstofdioxide polystyreen sensor^[9]

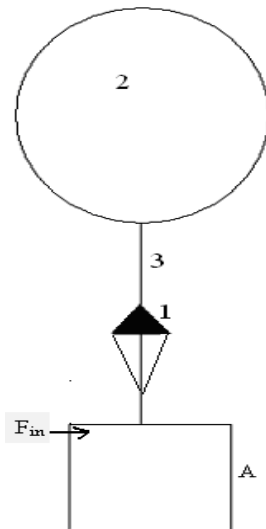
Deze methoden en de mogelijke implicaties voor het gebruik in een sonde worden uitgewerkt in hoofdstuk 4 en 5.

In hoofdstuk 6 wordt het doel en de geplande werkzaamheden van de afstudeeropdracht toegelicht.

In hoofdstuk 7 (chemiluminisentie methode) en 8 (polystyreen sensor) worden de experimenten beschreven die zijn gedaan om de beide technieken te onderzoeken en te optimaliseren voor gebruik in een sonde.

In hoofdstuk 9 wordt nader ingegaan op het meten van de atmosfeer met een sonde aan een weerballon en wordt een ontwerp voorgesteld voor de stikstofdioxide sonde.

Algemene conclusies en vooruitzichten worden gegeven in hoofdstuk 10.



Afbeelding 1: Schematische schets van een sonde aan een weerballon. A: piepschuimen bak, 1: parachute die de valsnelheid afremt nadat de ballon geknapt is op ca. 20 km hoogte, 2: ballon gevuld met helium, 3: touw waarmee sonde aan de ballon hangt, F_{in} : plaats waar lucht wordt aangezogen door een pompje voor de in-situ meting.

De experimenten en de bouw van de sonde zijn in samenwerking met Marc Allaart gedaan.

Hoofdstuk 2: Stikstofdioxide in de troposfeer

De samenstelling van de troposfeer wordt sterk beïnvloed door antropogene en biogene emissies van chemische stoffen zoals koolwaterstoffen, koolstofmonoxide, en stikstofoxiden. Vooral de emissies van niet-methaan brandstoffen oefenen een grote invloed uit op het oxidatievermogen van de atmosfeer (die de evolutie bepaalt en de levensduur van een groot aantal pollutanten en broeikasgassen) en op de balans en de distributie van ozon en aerosolen in de troposfeer.

De atmosfeer bestaat voor ongeveer 79% uit stikstof gas. Stikstofoxiden spelen een belangrijke rol in de chemie van de atmosfeer en diens vervuiling. Belangrijke stikstofoxiden zijn:

- Stikstofmonoxide (NO): is een belangrijk verbrandingsproduct van bijvoorbeeld fossiele brandstof. Stikstofmonoxide is hoog reactief en heeft dan ook maar een verblijftijd in de atmosfeer van ongeveer 10 minuten, waarna het met ozon reageert om stikstofdioxide (NO₂) te vormen.
- Stikstofdioxide (NO₂): is reactief en speelt een belangrijke rol in het maken en vernietigen van ozon. Via fotochemische reacties kan NO₂ opsplitsen in NO en O₂.
- Distikstofoxide (N₂O): is een stabiel product en kent een halfwaardetijd van ongeveer 20 jaar (in de troposfeer). Doordat distikstofoxide zo'n lange halfwaardetijd kent, kan de stof in de stratosfeer terecht komen. In de stratosfeer kan distikstofoxide makkelijk vernietigd worden via een fotochemische reactie in stikstof (N₂) en zuurstof (O₂).

NO_x is een verzamelnaam voor stikstofmonoxide en stikstofdioxide, omdat deze snel in elkaar over kunnen gaan. Het is belangrijk om de hoeveelheid NO_x in de troposfeer en stratosfeer in kaart te brengen, omdat:

- NO_x en Vluchtige Organische Verbindingen (VOC) worden in grote hoeveelheden uitgestoten door menselijke activiteiten, zoals verkeer en industrie. De mix NO_x en VOC zorgt in de zomer voor fotochemische smog.
- Stikstofdioxide werkt als katalysator bij het maken en afbreken van troposferisch ozon.
- Er is een gebrek aan informatie over de concentratie NO_x in de atmosfeer.
- NO_x zorgt samen met sulfaat voor zure regen. Door de zure regen wordt de bodem zuurder dan normaal, waardoor nutriënten (voedingstoffen planten, bomen etc.) mobieler worden en verder de grond in trekken. De wortels zijn niet lang genoeg om de nutriënten op te nemen uit de bodem.
- NO_x heeft in de stratosfeer een enorme impact op de ozon concentraties. De NO_x werkt als katalysator voor de afbraak van ozon en bindt zich makkelijk met halogenen.

In bijlage 2 staat de risico/veiligheidskaart van stikstofdioxide, met de gevaren voor de gezondheid van de mens^[10].

§2.1 Emissiebronnen NO_x

NO_x heeft natuurlijke bronnen, maar het meeste NO_x is antropogeen (door de mens geproduceerd). Natuurlijke bronnen zijn bliksem en micro organismen. Als de lucht verwarmd wordt tot hoge temperaturen (in het geval van bliksem) en de lucht bevat zuurstof en stikstof, kunnen deze stoffen reageren tot een stikstofoxide (voornamelijk NO).

Verbrandingstorens (hoogovens) van fabrieken, verbranding van biomassa en auto's zijn antropogene bronnen voor NO_x. De hoeveelheid NO_x uitstoot is sterk afhankelijk van de temperatuur. De hoogte waar NO_x geëmitteerd wordt in de atmosfeer speelt een belangrijke factor, omdat de hoogte gerelateerd is aan de verblijftijd van NO_x in de atmosfeer.

Boven de 10-15 kilometer bevindt zich de stratosfeer. In de stratosfeer wordt een kleine hoeveelheid NO_x geëmitteerd door straaljagers. Onder 10 - 15 kilometer bevindt zich de troposfeer. In het bovenste gedeelte van de troposfeer wordt NO_x geëmitteerd door vliegtuigen en onweer. De onderste laag van de troposfeer, ook wel grenslaag genoemd, bevat de meeste NO_x. Landbouw, industrie, auto's, bosbranden en onweer zijn de voornaamste NO_x emitterende bronnen in de grenslaag. In de grenslaag is 60% van de NO_x stikstofdioxide (NO₂). NO_x heeft een korte levensduur in de grenslaag, het handige van een korte levensduur is dat de bron van emissie prima te definiëren is.

In de hogere troposfeer heeft NO_x een langere levensduur. Door hoge windsnelheden kan het zich verplaatsen, waardoor de NO_x verder verwijderd ligt van de emissie bron van de vervuiling.

§2.2 Stikstofdioxide cyclussen troposfeer

NO_x is een verzamelnaam voor stikstofmonoxide (NO) en stikstofdioxide (NO₂). Om het belang en de ernst van de stikstofoxide vervuiling te verduidelijken wordt er enigszins ingezoomd op het chemische gedrag van NO_x in de atmosfeer.

Oxidatie van NO_x en koolwaterstoffen:

NO_x heeft een belangrijke rol voor de oxidatie van koolwaterstoffen in de lagere atmosfeer. Methaan (CH₄) is een koolwaterstof dat in grote getale voorkomt in de troposfeer. Methaan heeft een globale meng verhouding in de troposfeer van ongeveer 1500 ppb.

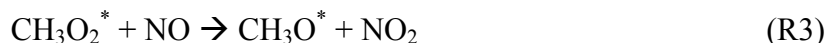
Methaan reageert met een hydroxide radicaal (OH^{*}), waarna methaan gedeprotoneerd wordt en zich een methyl radicaal (CH₃^{*}) en water vormt:



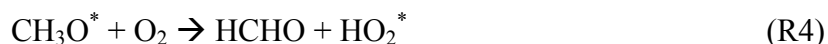
Het gevormde methyl radicaal uit *R1*, reageert met zuurstof om een methylperoxide radicaal te vormen:



In de loop van de dag zal het methylperoxide radicaal reageren met stikstofoxide, dat vrij komt als verbrandingsproduct van bijvoorbeeld auto's. Het methylperoxide radicaal reageert met stikstofoxide om stikstofdioxide en een methoxy radicaal te vormen:



Het gevormde methoxy radicaal uit *R3* reageert met zuurstof, waarna formaldehyde (HCHO), een hydroperoxy radicaal (HO₂^{*}) gevormd worden, zie *R4*. Het gevormde hydroperoxy radicaal kan ook als katalysator dienen voor het vormen van troposferisch ozon.



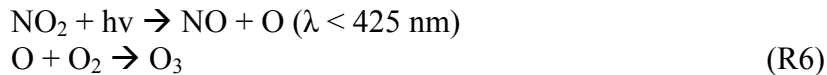
Het gevormde formaldehyde kan net als methaan reageren hydroxide radicaal (OH^{*}), zie *R1* waarna uit eindelijk koolmonoxide, kooldioxide en water gevormd worden. Het gevormde hydroperoxy radicaal in *R4*, oxideert stikstofmonoxide en stikstofdioxide en wordt het hydroxide radicaal weer gevormd, zie *R5*. Het katalytische proces begint weer bij *R1*.



Stikstofdioxide kringloop troposfeer:

De emissies van NO_x uit verbrandingsmotoren is voornamelijk stikstofmonoxide.

Stikstofmonoxide en stikstofdioxide kunnen heel makkelijk in elkaar overgaan. Troposferisch ozon oxideert stikstofmonoxide tot stikstofdioxide en stikstofdioxide ontleed door UV licht in stikstofmonoxide en een hoog energetisch zuurstof atoom. Het hoge energetisch zuurstof atoom is weer in staat om te reageren met zuurstof om ozon te vormen:



Omdat in deze cyclus (*R6 & R7*) één molecuul ozon gevormd wordt en één molecuul ozon afgebroken wordt heeft deze cyclus geen effect op de hoeveelheid troposferisch ozon. De cyclus *R6* is afhankelijk van de concentratie NO_x en de intensiteit van het licht, deze parameters bepalen de lokale concentratie troposferisch ozon. Op een zomerse middag kan de meng verhouding van troposferisch ozon op een vervuilde dag rond de 60 tot 80 ppb liggen.

Troposferisch ozon vorming door stikstofdioxide:

De aanwezigheid van hoge concentraties NO_x en het hydroperoxy radicaal of twee koolwaterstoffen kan leiden tot de productie van troposferisch ozon.

Onder invloed van UV licht ontleedt stikstofdioxide in stikstofmonoxide en een hoog energetisch zuurstof atoom. Uit dit hoog energetisch zuurstof atoom wordt ozon gevormd, zie *R6*.

Het stikstofmonoxide reageert met ozon om stikstofdioxide en zuurstof te vormen. Stikstofmonoxide kan ook reageren met organische peroxy radicalen (RO_2) of met hydroperoxy radicaal, zie *R8*.



Uit de reactie vergelijkingen *R1 t/m R8* valt op te maken dat er twee wegen bewandeld kunnen worden voor het vormen van stikstofdioxide uit stikstofmonoxide, n.l. de reactie met ozon (*R6 & R7*) of de reactie met organische peroxy radicalen (*R8*). De reactie van stikstofmonoxide met ozon vindt alleen plaats als er helemaal geen koolwaterstoffen aanwezig zijn, zie *R7*. De reactie van stikstofmonoxide met organische peroxy radicalen vindt alleen plaats als er hoge concentraties koolwaterstoffen zich in de atmosfeer bevinden, zie *R8*. Een organisch molecuul dat bijvoorbeeld vijf koolstofatomen bevat kan vijf peroxy radicalen vormen.

Reactie 6 kan leiden tot hoge concentraties troposferisch ozon en er zal een smog situatie ontstaan. Uit de *reacties 1 t/m 8* is af te leiden dat dit soort cyclussen zich alleen afspelen in de aanwezigheid van NO_x .

Salpeterzuur vorming:

Salpeterzuur (HNO_3) speelt een belangrijke rol in de chemie van NO_x in de atmosfeer. Er zijn drie wegen die uit stikstofdioxide salpeterzuur vormen.

1.) Hydroxide radicaal aanval

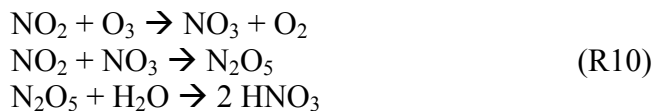
In de loop van de nacht stijgt de hoeveelheid hydroxide radicalen en wordt salpeterzuur gevormd. Stikstofdioxide wordt aangevallen door het hydroxide radicaal dat leidt tot een belangrijke afname van stikstofdioxide in de atmosfeer:



In de loop van de middag wordt het gevormde salpeterzuur onder invloed van licht afgebroken tot stikstofdioxide en het hydroxide radicaal.

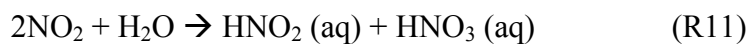
2.) Distikstofpentaoxide intermediair

's Avonds wordt salpeterzuur gevormd via het combinatie product distikstofpentaoxide (N_2O_5) in een heterogene reactie, dat zich plaats kan vinden op bijvoorbeeld vocht druppeltjes van mist:



3.) Absorptie van stikstofdioxide in water

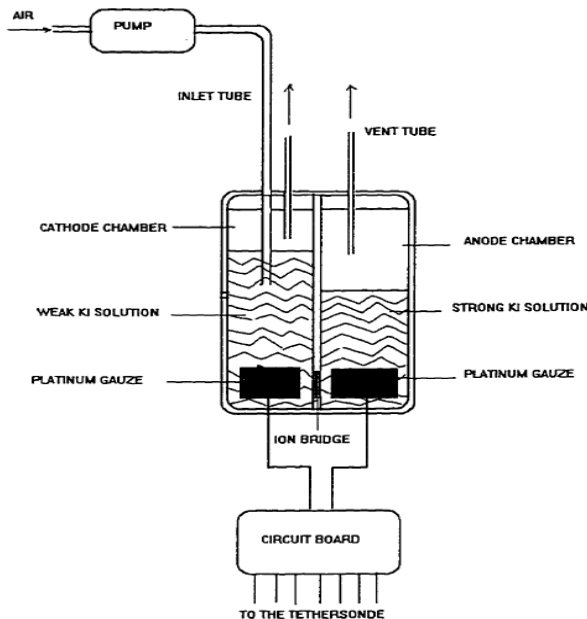
Stikstofdioxide kan ook direct geabsorbeerd worden door atmosferisch water. Ondanks de lage oplosbaarheid van stikstofdioxide in water, worden er toch kleine hoeveelheden salpeterzuur (R11) gevormd en vormt samen met het oplossen van zwaveldioxide, zure regen.



Het gevormde salpeterzuur komt met natte depositie op het aardoppervlak terecht. De bodem is een enigszins zuur milieu. Het zure milieu van de bodem is van belang voor de mobiliteit van nutriënten voor planten en bomen. Door de zure regen wordt de pH van de bodem lager, waardoor de nutriënten nog mobieler worden en dieper de grond intrekken. De wortels van bomen en planten zijn echter niet lang genoeg om met dit effect rekening te houden en kunnen uiteindelijk sterven.

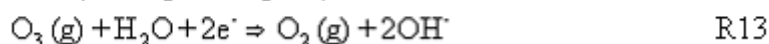
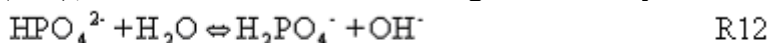
Hoofdstuk 3: De ozon sonde

De ozon (O₃) sonde heeft een simpel ontwerp en is compact, niet duur en weegt niet zwaar. In afbeelding 1 van hoofdstuk 1 staat een schematische afbeelding van de ozon sonde (de buitenkant). Er wordt gebruik gemaakt van een ballon die gevuld is met helium (2, afbeelding 1), waaraan de sonde gekoppeld is. De sonde zelf is een piepschuimen bak (A, afbeelding 1). In de piepschuimen bak zit een in-situ meetmethode om ozon te detecteren. De in-situ meetmethode is gebaseerd op een elektrochemische cel welke dient als ozon sensor, zie schematische weergave in afbeelding 2^[1]. De ozonsonde kan de verticale verdeling van ozon in de atmosfeer bepalen tot een hoogte van ongeveer 35 kilometer.

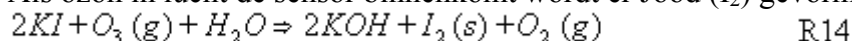


Afbeelding 2^[1]: Schematische weergave ozon sensor in de sonde. De sonde bestaat uit een teflon omhulsel, dat vrijwel chemisch inert is. Het teflon omhulsel bestaat uit twee compartimenten met een platina elektrode in een kaliumjodide oplossing. De kathode kamer bevat een minder geconcentreerde kaliumjodide oplossing dan de anode kamer. Ze zijn met elkaar verbonden via een zoutbrug. Er ontstaat in beide kamers een spanning door het verschil in de concentraties van de kaliumjodide oplossingen, die er voor zorgt dat de sensor gevoed wordt. Via een pomp wordt de buitenlucht in de elektrochemische cel gepompt.

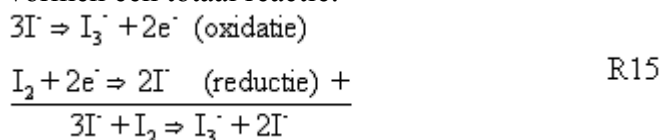
Het elektrolyet in beide kamers bevat ook kaliumbromide (KBr) en een fosfaat buffer met gelijke concentraties. De fosfaat buffer wordt gebruikt om de oplossing neutraal te houden (R12), omdat als ozon met water reageert er een hydroxide wordt gevormd (R13).



Als ozon in lucht de sensor binnenkomt wordt er Jood (I₂) gevormd in de kathode kamer:



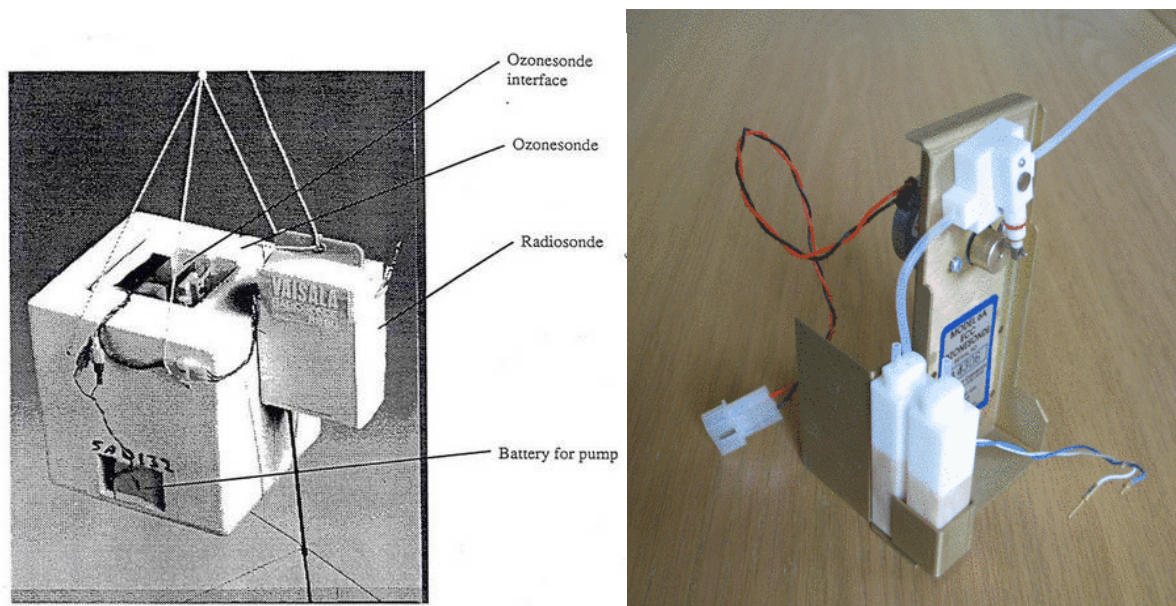
Oxidatie vindt plaats in de anode kamer en reductie in de kathode kamer. De twee halfreacties vormen een totaal reactie:



Uit reactievergelijking R15 valt af te leiden dat één molecuul ozon twee elektronen vrijmaakt, die zorgen voor een stroom in het externe circuit. De stroom is lineair evenredig met de ozon concentratie.

In afbeelding 3^[1] staat een foto van de ozon sonde.

Afbeelding 3: (Links) de ozon sonde, klaar voor lancering, (rechts) de pomp verbonden met teflon reactievat^[1]



Het teflon reactievat van de elektrochemische cel, staat geïllustreerd in afbeelding 2^[1]. In afbeelding 3^[1] (links) is te zien dat aan de zijkant van de ozonsonde een radiosonde bevestigd is. De radio sonde zorgt ervoor dat de data welke geregistreerd wordt, terug naar het aardoppervlak gestuurd wordt.

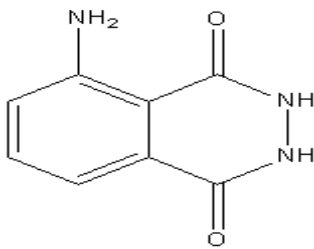
De stikstofdioxide sonde zal op deze methodiek gebaseerd worden. Er zullen de nodige aanpassingen verricht moeten worden om de ozon sonde te modificeren tot een stikstofdioxide sonde. De modificaties van de ozon sonde zullen besproken worden in hoofdstuk 9.

Hoofdstuk 4: Chemiluminisentie methode

Chemiluminisentie is het verschijnsel dat de vrijkomende energie bij een chemische reactie in de vorm van licht wordt geëmitteerd i.p.v. warmte. Luminol is één van de meest gebruikte chemiluminisentie stoffen die bij oxidatie een hoog energetisch intermediair vormt en bij verval licht emitteert. Luminol is ook bekend onder de naam 3-aminophthalhydrazide, zie afbeelding 4 voor de molecuul structuur van luminol.

In paragraaf 4.1 wordt de chemische reactie van luminol met een oxiderend medium toegelicht. In paragraaf 4.2 wordt de optimalisatie van de luminol matrix in het reactievat besproken.

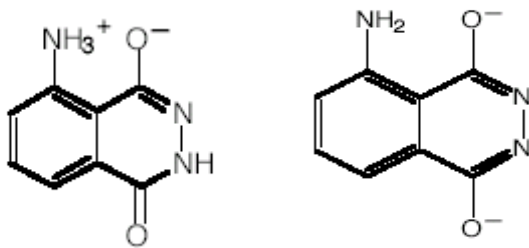
Afbeelding 4: Molecuul structuur Luminol



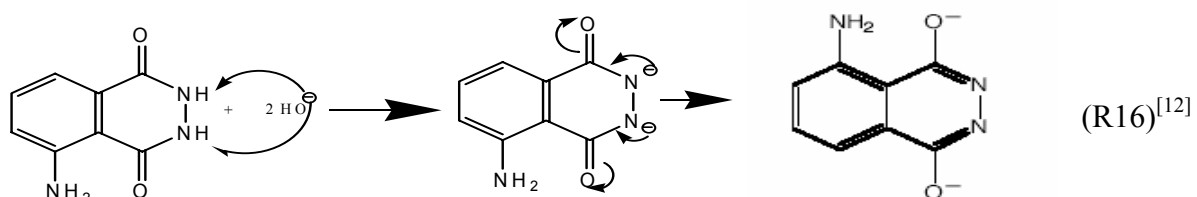
§4.1 Reactiemechanisme luminol met oxiderend medium

Luminol is gevoelig voor oxiderende stoffen, en stikstofdioxide is een oxidator. De reactiviteit en oplosbaarheid (in water) van luminol is afhankelijk van de pH, en werkt het best in een basisch milieu met een pH van ongeveer 12. In een neutraal milieu gedraagt luminol zich als een Zwitterion, een ion dat zowel een positieve als negatieve lading kent en samen een neutraal molecuul vormt, zie afbeelding 5^[12]. Het verschijnsel komt voornamelijk bij aminozuren (NH, NH₂) voor.

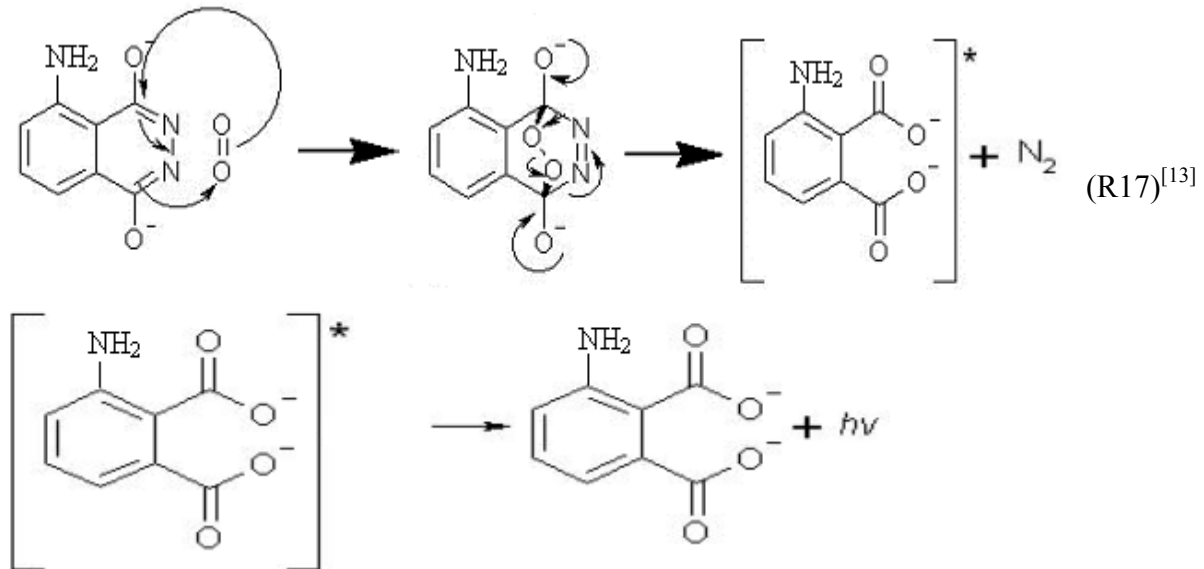
Afbeelding 5: Zwitterion (links) pH neutraal, dianion (rechts) pH ongeveer 12^[12]



De base vormt de eerste stap van de reactie, waarbij de secundaire amine groepen worden gedeprotoneerd, zie R 16^[12]. Als base wordt kaliumhydroxide gebruikt en er wordt geclaimd dat door de toevoeging van kaliumhydroxide de intensiteit van het geëmitteerde licht toeneemt^[7].



Het luminol product uit R16 reageert met een oxidator, waarna het molecuul in aangeslagen toestand verkeerd en licht emitteert bij verval. R17^[13] laat een voorbeeld zien van de oxidatie van luminol met zuurstof. Hoe het mechanisme er voor stikstofdioxide uit ziet is niet bekend, en R17^[13] is voor zover te achterhalen dan ook de enige reactie met luminol die ooit onderzocht is.

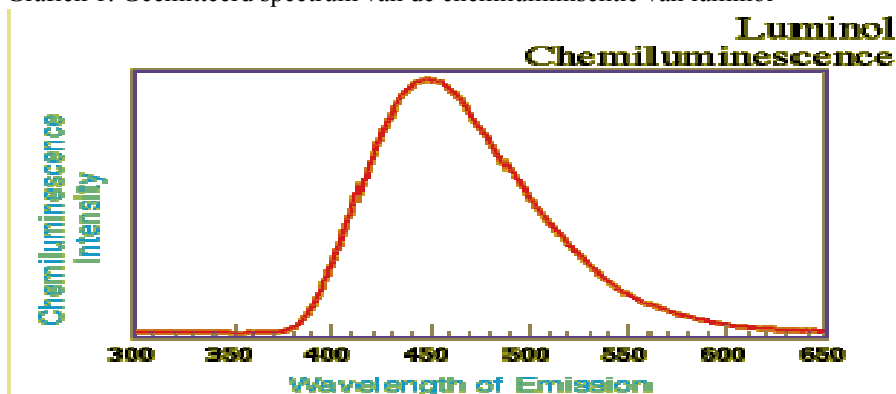


Er vindt een cyclische additie van zuurstof plaats op de twee koolstof atomen die voor deze stap nog carbonyl groepen (C=O) waren. Stikstof is een prima “leaving group” omdat zijn eigen bindingen zo sterk zijn waardoor de lading terug komt op de zuurstof atomen en vormt zich een carboxylaat anion (3-aminophthalaat) en stikstofgas (N₂) komt vrij. Moleculair zuurstof verkeert in een triplet stadium. Er wordt gesuggereerd dat de gebonden zuurstof atomen zich tevens in een triplet stadium bevinden^[13].

Doordat stikstof het molecuul verlaat zorgt dit voor een aangeslagen triplet stadium voor 3-aminophthalaat, welke door onderlinge uitwisseling van elektronen binnen het molecuul een singlet stadium gevormd wordt, waardoor het een foton kan emitteren.

Het licht dat door de reactie geëmitteerd wordt heeft een golflengte van ongeveer 440 nm^[11]. Grafiek 1^[11] laat zien dat bij de chemiluminisentie van luminol een spectrum wordt geëmitteerd van 400 tot 500 nm, waarbij de maximum intensiteit ligt op 450 nm.

Grafiek 1: Geëmitteerd spectrum van de chemiluminisentie van luminol^[11]



Chemiluminisentie spectrum van luminol. Op de x-as staat de golflengte en op de y-as de intensiteit van het licht. Er bevindt zich een optimum op de 450 nm.

§4.2 Optimalisatie luminol matrix

De luminol oplossing behoort geoptimaliseerd te worden zodat er een optimaal licht signaal verkregen wordt. Luminol kan als een optisch filter dienen, waardoor het geëmitteerde licht het reactievat niet kan verlaten, omdat deze weer geabsorbeerd wordt. Een oplossing van luminol is geel gekleurd, en er wordt blauw/violet licht geëmitteerd, welke geabsorbeerd kan worden door gele vloeistoffen. Er moet dus een ideale concentratie luminol gevonden worden, voor een bepaalde concentratie oxiderend medium.

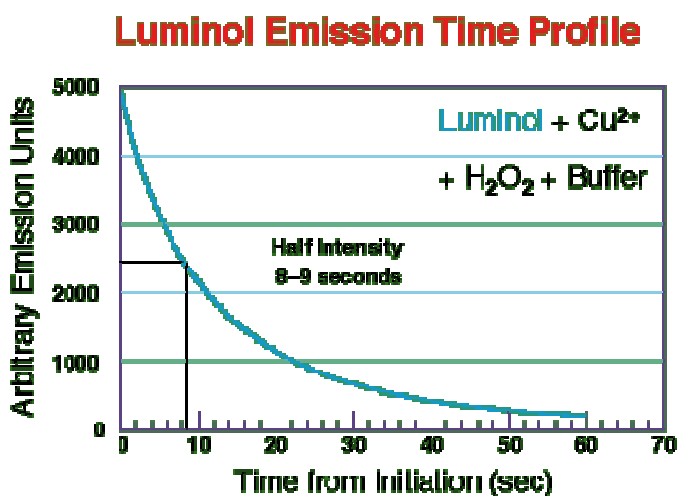
Bij lage concentraties oxiderend medium (± 10 ppb) kan het beste een lage concentratie luminol gebruikt worden in de orde van 0,3 mM tot 3 mM^[7]. In §7.3.2 wordt dit geverifieerd. Het geëmitteerde licht van de chemiluminisentie is lineair evenredig met de concentratie van het oxiderend medium. Dit wordt in paragraaf 7.3.2.1 geverifieerd.

In de wetenschappelijke literatuur wordt als base natriumhydroxide gebruikt^[5,6,8], maar er wordt geclaimd door D.H. Nguyen et al.^[7] dat de toevoeging van kaliumhydroxide een verrassend hoger chemiluminisentie signaal gemeten wordt dan bij het gebruik van natriumhydroxide. Het basische milieu van de luminol matrix heeft buiten het activeren van luminol (zie §4.1, afbeelding 5) ook een functie om de koolstofdioxide uit de lucht te neutraliseren. De gevoeligheid van luminol wordt beïnvloed door de pH en is een belangrijke parameter in de optimalisatie van de luminol matrix. Er wordt aanbevolen door D.H. Nguyen et al.^[7] om een pH te gebruiken tussen de 12 en de 14. De experimenten om het effect van de pH vast te stellen worden beschreven in §7.3.3.

Er wordt aan de luminol oplossing natriumsulfiet toegevoegd om interferenties met ozon en zwaveldioxide te voorkomen. Ozon en zwaveldioxide zijn sterke oxidatoren welke een reactie aangaan met luminol. Natriumsulfiet heeft ook als voordeel dat de gevoeligheid van luminol in de loop van de tijd constant blijft^[16]. Wanneer de luminol gevoeligheid gelijk blijft in de loop van de tijd, kunnen er reproduceerbare resultaten behaald worden.

Het is wenselijk om de chemiluminisentie verder te versterken en te optimaliseren met behulp van een katalysator. Er wordt in een andere studie^[12] gebruik gemaakt van een koper(II) katalysator, zie grafiek 2^[11] voor meer informatie over de koper katalysator. Er zal een chemiluminisentie versterker toegevoegd worden, namelijk 4-jodofenol^[7]. Het geëmitteerde licht van de luminol reactie wordt hiermee versterkt. Door de toevoeging van enkele druppeltjes ethanol aan de luminol oplossing wordt de specificiteit van de luminol oplossing voor stikstofdioxide verhoogt^[7].

Grafiek 2: Luminol reactiesnelheid verhoogd met een Cu(II) katalysator, oxidator is waterstofperoxide^[11]



§4.3 De chemiluminisentie detector

De geëmitteerde fotonen moeten gedetecteerd worden. In de wetenschappelijke literatuur^[5,6,7,8] wordt gebruik gemaakt van een fotomultiplier buis (FMB). Een fotomultiplier buis is een licht gevoelige detector, met een zeer lage detectielimiet en hoge nauwkeurigheid. De FMB maakt gebruik van een hoogspanningsbron (± 800 V), waardoor er per binnenvallend foton een zwerm elektronen vrij komt die het signaal verhogen, en dient dus als versterker van het licht signaal. De FMB is onpraktisch voor gebruik in een sonde, omdat:

- De sonde te zwaar wordt. Het maakt niks uit om een zwaardere sonde de lucht in te sturen, door meer Helium in een grotere ballon te pompen. Maar als algemene regel alles dat omhoog gaat, komt ook een keer naar beneden.
- De hoogspanning op de FMB kan voor gekke verschijnselen zorgen in extreme omstandigheden zoals de lage temperatuur en druk. Er kunnen vonken en andere ongemakken plaats vinden.
- Als de sonde op de aarde neerkomt, is het nog maar de vraag waar? De hoogspanning is hierbij een gevaar voor de omgeving en de vinder van de sonde.

Een fotodiode is een fotodetector die in staat is om invallend licht te converteren tot een stroom of spanning, maar kent in tegenstelling tot de FMB een veel hogere detectielimiet om een signaal te geven. Dat wil echter niet zeggen dat een fotodiode niet aan de eis voor een hoge nauwkeurigheid voldoet. Om fotodiodes toe te passen als lichtdetector moet er in ieder geval een signaal versterker aangesloten worden op een printplaat van de elektronica, denk aan een opamp met verschillende weerstanden.

Halfgeleiders^[18] :

Vaste stoffen kunnen ingedeeld worden naar de mate waarin ze elektrische stroom kunnen geleiden. Metalen geleiden goed, omdat de elektronen in de buitenste schil (de valentie elektronen) zich vrij door het kristal rooster kunnen bewegen. In isolatoren zijn vrijwel alle elektronen gebonden aan vaste plaatsen in het rooster. Een derde categorie stoffen zijn de zogeheten halfgeleiders zoals germanium en silicium. De halfgeleiders geleiden stroom niet zo goed als metalen maar beter dan isolatoren.

Silicium is een halfgeleider en wordt het meest toegepast in de elektronica. Silicium is een vierwaardig element. In een silicium kristal heeft ieder atoom vier buren waarmee het een covalente binding heeft. Bij hele lage temperaturen is silicium een isolator, maar er is maar weinig energie nodig om een valentie elektron uit de binding te halen zodat het vrij door het kristal kan bewegen. Bij kamertemperatuur is de warmte-energie al voldoende om een fractie van die elektronen los te maken.

Het ladingstransport wordt niet alleen door de vrije elektronen verzorgd. Een vrijgemaakt elektron laat namelijk een lege plaats achter, een gat. De netto lading op die plaats, die voor het vertrek van het elektron nul was, is nu positief (lading elektron = $-1,6 \cdot 10^{-19}$ C). Zo'n gat kan opgevuld worden door een elektron van een naburig atoom.

Het elektrisch geleidingsvermogen kan heel veel groter gemaakt worden door het silicium te 'verontreinigen' of te doperen met een klein aantal atomen van een vijfwaardig element, bijvoorbeeld fosfor. Door het vervangen van het silicium atoom voor een vijfwaardig atoom, dan blijft één elektron over dat niet voor de bindingen wordt gebruikt. Dit elektron is gebonden aan het fosforatoom door een zwakke elektrostatische kracht. Deze binding is veel zwakker dan die van de elektronen die meedoen aan een covalente binding. Er is weinig energie nodig om het elektron te laten verplaatsen. Er ontstaat een positieve lading, aangezien de positieve lading van de kern van het vijfwaardig atoom niet meer helemaal gecompenseerd

wordt door de negatieve lading van de elektronen eromheen. Maar dit wordt geen gat genoemd, omdat de positieve lading zich niet kan verplaatsen. Er zijn nu veel meer elektronen dan in zuiver silicium. De geleiding vindt nu hoofdzakelijk plaats door negatieve ladingsdragers. Dit wordt het n-type silicium genoemd.

Het silicium kan ook worden verontreinigd, of gedoteerd, met een driewaardig element, zoals boor. Er is dan één elektron te weinig voor de bindingen, er ontstaat een gat. In dit materiaal is het aantal gaten veel groter dan het aantal vrije elektronen. De geleiding vindt nu hoofdzakelijk plaats door positieve ladingsdragers. Dit wordt een p-type silicium genoemd.

De diode^[18] :

Een diode is een component die de stroom alleen in één richting doorlaat. De halfgeleider diode wordt gemaakt door p-type silicium in contact te brengen met n-type silicium, zie afbeelding 6.

Afbeelding 6: P/N overgang silicium



Op de PN overgang wordt een spanningsbron aangesloten. Eerst wordt de spanning op nul gezet. Gaten uit het p – gebied zullen door diffusie terechtkomen in het n-gebied en daar snel recombineren met elektronen. Het n-gebied vlak bij de opening zal een positieve lading krijgen. Dit gebeurt ook andersom waardoor het p-gebied negatief geladen wordt.

De gaten in het p- gebied worden afgestoten door de positieve lading in het n- gebied.

Daardoor zal de gatenstroom over de p/n overgang tot stilstand komen. De resterende gaten zullen zich niet meer in de buurt van het grensvlak vertonen. Op dezelfde manier worden de elektronen in het n- gebied afgesloten door de negatieve lading in het p – gebied. Ook de elektronen zullen het grensvlak mijden. Rond de p/n overgang ontstaat een gebied waarin zich door de aanwezigheid van een elektrisch veld vrijwel geen vrije ladingsdragers bevinden. Dit wordt de verarmingslaag genoemd. Nu wordt de spanning negatief gemaakt, zodat het p- gebied een lager potentiaal krijgt dan het n- gebied. De gaten in het p- gebied worden naar links getrokken en de elektronen van het n – gebied naar rechts. De verarmingslaag wordt daardoor nog dikker. Daardoor zal er maar een zeer kleine stroom lopen. De diode spert.

Als de spanning positief is, zal er een stroom gaan lopen van p- naar het n – gebied. In het p- gebied zijn de positieve gaten de ladingsdragers, en die zullen naar rechts bewegen. In het n- gebied bewegen de elektronen naar links.

De fotodiode :

De sperstroom van een diode hangt af van de thermische generatie van elektronen en gaten in de verarmingslaag. Maar ook energie in de vorm van licht kan elektron-gat paren doen ontstaan. Door het elektrische veld in de verarmingslaag zullen gevormde elektronen snel naar het n- gebied worden afgevoerd, en de gaten naar het p- gebied. Daardoor is de kans op recombinatie maar klein. Bij een fotodiode wordt het licht door een lensje op de verarmingslaag geconcentreerd. De stroom door de diode is evenredig met de hoeveelheid licht. De donkerstroom, dat is de stroom door de diode in sperrichting als er geen licht op valt, is gelijk aan de sperstroom van de diode door thermische generatie. Die kan heel klein gehouden worden in de orde van 10 nA.

Fotodiodes kunnen worden gebruikt om lichtintensiteiten te meten. De fotodiodes worden ook gebruikt in ontvangers voor afstandsbedieningen. Fotodiodes reageren heel snel op

veranderingen in de lichtintensiteit en daardoor uitermate geschikt om toegepast te worden voor de chemiluminisentie techniek voor de stikstofdioxide sonde.

Er bestaan silicium en galliumfosfide fotodiodes die gevoelig zijn in het toegepaste golflengte gebied. Het is dus noodzakelijk om te weten hoeveel fotonen er per seconde tijdens de reactie vrij komen. Er wordt in het bepalen van het aantal fotonen uitgegaan dat stikstofdioxide een homogeen mengsel in de atmosfeer is met een concentratie van 10 ppb. Via de luchtpomp wordt de lucht in de reactiekamer geleid (denk aan principe gaswasfles) met luminol. De flow van de luchtpomp bedraagt 100 ml lucht per 25 seconden, dat gelijk staat aan 4 ml lucht per seconde.

Allereerst moet het aantal moleculen stikstofdioxide dat per seconde wordt gepompt berekend worden, zie B1. Voor de toelichting van de symbolen in B1, zie *tabel 1*.

$$p_{part} = 10^{-3} * c * p_0 \Rightarrow p_{part} = 10^{-3} * 10^{-2} * 101325 \Rightarrow p_{part} = 1.013 \text{ mPa}$$

$$n = 10^{-9} * \frac{p_{part}}{kT} \Rightarrow n = 10^{-9} * \frac{1.013}{1.38 * 10^{-23} * 293.15} \Rightarrow n = 2.50 * 10^{11} \text{ molec./ml}$$

(B1)

$$Flow_{pomp} = 4 \text{ ml / s}$$

$$n_{per\ sec.} = 2.50 * 10^{11} * 4 \Rightarrow n_{per\ sec.} = 1.001 * 10^{12} \text{ molec./s}$$

Tabel 1: Toelichting symbolen B1

Grootheid	Betekenis	Eenheid
p_{part}	Partiele druk	mPa
c	Mengverhouding van het gas	ppm
p_0	Standaard druk (1013.25 hPa)	Pa
k	Constante van Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$)	J/K/moleculen
T	Temperatuur	K
n	Moleculen dichtheid per volume eenheid	molec./ml

In het ideale geval levert één molecuul stikstofdioxide en één molecuul luminol, één foton op. Dat zou betekenen $1.001 \cdot 10^{12}$ fotonen per seconde op. Slechts een klein deel daarvan zal op de fotodiodes vallen. Dit is betrekkelijk weinig en zal in een fotodiode een spanning van enkele picoampère opleveren. Er moet gezocht worden naar een elektronische schakeling die in staat is om pico ampères te kunnen versterken.

Inmiddels is al duidelijk dat er een versterker gebouwd kan worden voor femto ampères, hierbij is het heel goed mogelijk om stikstofdioxide concentraties in de atmosfeer van 10 ppbv te kunnen meten.

Hoofdstuk 5: Stikstofdioxide detectie polystyreen sensor

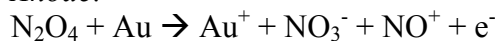
Er wordt in de D.N. Sinha et al.^[8] methode gebruik gemaakt van een polystyreen detector. Polystyreen is een isolator, maar er wordt geclaimd door D.N. Sinha et al.^[8] dat polystyreen in de aanwezigheid van stikstofdioxide wel geleid. De geleidbaarheid of de weerstand van polystyreen is gerelateerd aan de hoeveelheid stikstofdioxide dat aanwezig is in het meetinstrument (de polystyreen detector).

De techniek is gebaseerd op een elektrochemische cel, waarbij twee elektroden verbonden worden aan een stuk polystyreen. Doordat polystyreen begint te geleiden in de aanwezigheid van stikstofdioxide, ontstaat er een spanning die via de elektroden naar de detector (multimeter) geleiden. Door het polystyreen met de daaraan bevestigde elektroden in een teflon omhulsel te stoppen wordt er een soort van gesloten systeem gecreëerd. In het teflon omhulsel zit een ingang en een uitgang waar de ingezogen atmosfeer door heen kan. Stikstofdioxide vormt een evenwicht met distikstoftetraoxide (N_2O_4). Het distikstoftetraoxide is in staat om zichzelf te ioniseren, wat eigenlijk wel opmerkelijk is aangezien zelfionisatie meestal voorkomt bij polaire stoffen als water en zwavelzuur. De distikstoftetraoxide zelfionisatie ondervindt een transformatie aan de niet polaire kant van het molecuul en wordt nitrosonium nitraat ion ($NO^+ - NO_3^-$) gevormd. Het transport van de lading vindt plaats door de zelfionisatie van distikstoftetraoxide, en levert de volgende half reacties op:

Kathode:



Anode:



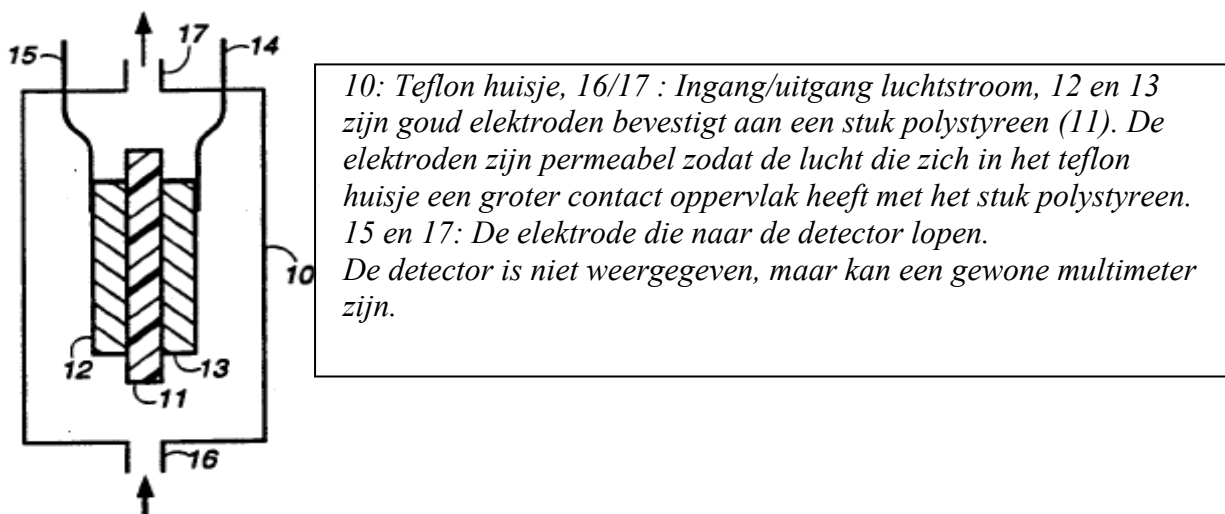
R18

De hoeveelheid van distikstoftetraoxide vormt dus de zoutbrug door de polystyreen en maakt het mogelijk dat er geleiding plaats vindt en aan de elektrodes het nitrosonium ion en nitraat ionen worden gevormd.

§5.1 De polystyreen sensor

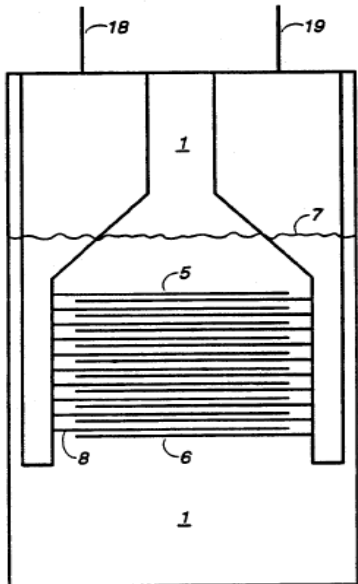
De polystyreen sensor die gebruikt wordt door D.N. Sinha et al.^[8] staat schematisch weergegeven in afbeelding 7.

Afbeelding 7: De polystyreen sensor^[8]



D.N. Sinha et al.^[8] raden aan om zogenaamde interdigitated elektrodes te gebruiken aangezien de geleidbaarheid van polystyreen vrij klein is. Interdigitated elektrodes zijn verstrengelde elektroden die gescheiden worden door een kwarts substraat, wat een micro chip van 1mm dikte oplevert. De interdigitated elektroden leveren een betere omtrek / ruimte verhouding op, wat resulteert in een betere geleiding. In afbeelding 8 staat een illustratie (niet op schaal) van een interdigitated elektrode.

Afbeelding 8: De interdigitated elektrode chip^[8]



1: Stelt het kwarts substraat voor. 7: Tot hier loopt de polystyreen coating.
 5 en 6: Er zitten twee elektroden (goud) in de interdigitated elektrode, welke parallel van elkaar geschakeld zijn welke dienen als de + en de -.
 8: het kwarts substraat om kortsluiting te voorkomen.. 18 & 19 zijn de elektroden die verbonden worden met de detector (niet weergegeven). De detector kan een gewone multimeter zijn, waarmee de weerstand of de geleiding gemeten kan worden.

De polystyreen sensor kan hoogst waarschijnlijk buiten de sonde gehangen worden, waardoor het mogelijk wordt om twee stikstofdioxide in-situ metingen met elkaar te combineren die in feite op hetzelfde tijdstip dezelfde samenstelling atmosfeer meten.

In hoofdstuk 9 wordt de constructie van de sensor besproken. De experimenten die zijn uitgevoerd met de polystyreen sensor staan in hoofdstuk 8.

Hoofdstuk 6: Doel en werkzaamheden afstudeeropdracht

Het doel is het ontwikkelen van een in-situ meetmethode om het verticale profiel van stikstofdioxide tot een hoogte van maximaal 20 kilometer in de atmosfeer te bepalen. Hiermee kan de nauwkeurigheid van de satellietmetingen van troposferisch stikstofdioxide bepaald. Ook kunnen aannames over de vorm van het troposferisch NO₂ profiel gecontroleerd worden.

Werkzaamheden:

Voordat er experimenten uitgevoerd kunnen worden, is er een uitgebreide voorbereiding nodig om de stikstofdioxide sonde te ontwikkelen.

- 1a.) Het bepalen van de nauwkeurigheid en detectielimieten van de in – situ stikstofdioxide meetmethoden. Dit is puur theoretisch om te kunnen bepalen of de gevonden meetmethode geschikt zijn om in een sonde toe te passen.
- 1b.) Uitzoeken welke chemicaliën en apparatuur besteld moet worden voor het ontwikkelen en kalibreren van de stikstofdioxide sonde. Om de stikstofdioxide sonde te kunnen testen en kalibreren moeten er experimenten in het laboratorium uitgevoerd worden. Het KNMI heeft een klein ijk – laboratorium die we mogen inrichten zodat er veilig gewerkt kan worden met de chemicaliën. Er moeten dan ook de nodige veiligheidsmaatregelen toegepast worden in het laboratorium, zoals veiligheidssymbolen, opslagplaatsen voor de chemicaliën, afvalverwerking, glaswerk, etc.. In paragraaf 7.1 staan de chemicaliën en materialen opgesomd welke nodig zijn voor de chemiluminisentie methode. En in paragraaf 8.1 staan de materialen en chemicaliën opgesomd welke nodig zijn voor de polystyreen methode.
- 1c.) Het uitzoeken van de gevaren en veiligheid voor mens/dier en milieu van de chemicaliën die gebruikt worden voor de chemiluminisentie methode.

Wanneer alle spullen die in paragraaf 7.1 en 8.1 binnen zijn gekomen kan het experimentele werk beginnen. Het bestelde stikstofdioxide/stikstof mengsel heeft een lange levertijd, en is pas eind April 2008 ontvangen. Er worden in de tussentijd experimenten uitgevoerd met ozon, welke gegenereerd wordt uit een ozongenerator.

- 2a.) Voordat de luminol oplossing interessant wordt, moet eerst gekeken worden of de detector lineair is aan de hoeveelheid licht dat op de fotodiode valt.
 - 2b.) De polystyreen sensor wordt in elkaar gezet om te kijken of er een signaal verkregen wordt.
 - 2c.) De luminol oplossing wordt geoptimaliseerd, zodat er een maximaal licht signaal verkregen wordt. Deze experimenten worden in het stralingslaboratorium bij het KNMI uitgevoerd. In eerste instantie wordt ozon als oxiderend medium gebruikt, om de relatie tussen concentratie oxiderend medium en de concentratie luminol in kaart te brengen.
 - 2d.) Een ozon sonde wordt aangepast voor de chemiluminisentie methode, zie de beschrijving van de aanpassingen aan de sonde in hoofdstuk 9. De beschrijving van de ozon sonde staat in hoofdstuk 3.
- 3.) De stikstofdioxide sonde inzetten tijdens een meetcampagne in Cabauw (waarschijnlijk eind mei 2008, het CESAR project). Tijdens dit project is het mogelijk om de resultaten van de stikstofdioxide sonde te vergelijken met andere meetresultaten van reeds bestaande stikstofdioxide meetinstrumenten, zoals de Mini MAX DOAS, of de LIDAR van het RIVM.

Hoofdstuk 7: Experimenten chemiluminisentie

De experimenten die uitgevoerd worden voor chemiluminisentie worden onder verdeeld in een aantal categorieën:

- De fotodetector, §7.2
- Optimalisatie luminol matrix, §7.3

De bovengenoemde categorieën zullen weer onder verdeeld worden in meerdere experimenten. De toelichting en opbouw van de verschillende experimenten zal toegelicht worden aan het begin van de desbetreffende paragraaf. Tevens zal vermeld worden welk oxiderend medium er gebruikt is. Er zijn experimenten met ozon uitgevoerd om de luminol matrix al enigszins te optimaliseren, aangezien het stikstofdioxide mengsel pas eind april geleverd is (het reduceerventiel begin mei 2008).

In paragraaf 7.1 worden de essentiële apparatuur en chemicaliën opgesomd die nodig zijn om de chemiluminisentie experimenten uit te voeren.

§7.1 Essentiële apparatuur en chemicaliën chemiluminisentie

De essentiële materialen en chemicaliën die nodig zijn voor de chemiluminisentie methode staan vermeld in tabel 2.

Tabel 2: Essentiële materialen & chemicaliën chemiluminisentie methode

Materiaal	Chemicaliën
Fotodiodes (silicium of galiumfosfide)	Luminol
Elektronica, o.a. weerstanden, opamps, transistors, condensators, printplaat	Kaliumhydroxide
Glaswerk, o.a. maatcilinders, bekgelazen, pipetten, maatkolven etc.	Natriumsulfiet
Teflon gas slangen	Koper(II)sulfaat
Reduceerventiel voor gasfles	Stikstofdioxide/stikstof gasmengsel (5 ppm stikstofdioxide)
Ozon generator	Ethanol 96%
Weegschaal	Mangaan (IV) oxide
Multimeter, met PC interface	Norit
Computer	4-jodofenol
pH indicator papier	Natriumhydroxide
Balans	Demi water
-	Kraanwater

De chemiluminisentie experimenten worden uitgevoerd in het stralingslaboratorium. Het stralingslaboratorium is een ruimte die inwendig totaal zwart gekleurd is en al het externe licht van buiten de ruimte wordt vrijwel direct geabsorbeerd. De ramen in deze kamer zijn geblindeerd en de zon speelt geen storende factor meer voor de experimenten. Het stralingslaboratorium bevat een airco, waarmee de temperatuur in de ruimte constant gehouden kan worden.

Het bestelde stikstofdioxide/stikstof mengsel heeft een lange levertijd, en is pas eind April 2008 ontvangen. Er worden in de tussentijd experimenten uitgevoerd met ozon, welke gegenereerd wordt door een ozongenerator, zie §7.3.1.1.

§7.2 De fotodetector

In deze paragraaf worden de experimenten met de fotodetector besproken. De keuze voor de fotodiode(s) en elektronica wordt toegelicht en besproken in paragraaf 7.2.1. In paragraaf 7.2.2 wordt de lineariteit van de fotodetector bepaald.

Er zijn 8 verschillende detectoren gebouwd waarmee de experimenten uitgevoerd zijn. In bijlage 3 wordt een beschrijving gegeven van deze detectoren. Voor de verschillende experimenten wordt steeds aangegeven welke detector wordt gebruikt.

In paragraaf 9.2 wordt de constructie van de chemiluminisentie detector besproken.

§7.2.1 Keuze fotodiode(s) en elektronica^[2,3,17]

Een fotomultiplicator buis geeft per foton een zeer groot aantal elektronen en genereert een flinke stroom. Een fotodiode geeft in de orde van één elektron per foton. Het is dus zaak om te zoeken naar fotodiodes met een groot oppervlak.

Ook zal het elektrische signaal flink versterkt moeten worden, zie §4,3 (B1).

Vanwege de korte doorlooptijd van dit project was er nog een randvoorwaarde, n.l.: alle componenten moeten snel leverbaar zijn. In paragraaf 7.2.1.1 worden de verschillende fotodiodes besproken. De keuze van de elektronica wordt besproken in 7.2.1.2.

§7.2.1.1 Keuze fotodiodes

Er zijn een groot aantal verschillende fotodiodes beschikbaar, maar vele daarvan zijn geoptimaliseerd voor infrarood licht (denk aan afstandbedieningen en glasvezelcommunicatie).

Wij hebben drie fotodiodes geïdentificeerd die gevoelig zijn voor blauw/paars licht (450 nm), en een groot oppervlak hebben. Verder zijn nog enige zonnecellen en een LED getest. Zie tabel 3 voor een overzicht van de verschillende fotodiodes.

Tabel 3: Overzicht eigenschappen fotodiodes^[17]

Type	Oppervlak (mm ²)	Materiaal	Prijs (€)	Gevoeligheid (mV)	
				detector #4	detector #5
VTB8440BH	5,16	Si	3,74	338	506
OSD15-E	14,44	Si	158,19	885	953
EPD-440-0	1,44	GaP	45,17	13	17
Zonnecel	570	Si	20,00	-	2
Zonnecel	4674	Si	20,00	-	0
Zonnecel	560	Si	5,00	-	41
LED, groen	??	GaP	0,20	0	1

Het probleem met de stroom metende detectoren (#1, #2, #4, #6, #7, #8) is dat de interne weerstand in de fotodiodes een grote offset spanning geeft. Bij de zonnecellen is deze offset zo groot dat hij buiten het meet bereik van de detector valt.

De spanning metende detectoren (#3, #5) hebben hier geen last van, maar de versterkingsfactor van de detectoren zal veel lager zijn dan berekend.

De fotodiodes zijn gekocht en getest met behulp van een blauwe LED in een styropor bol. Dit systeem geeft ongeveer de zelfde oppervlakte-helderheid als de chemiluminescentie.

De zonnecellen geven opvallend weinig signaal bij deze lage lichtintensiteiten. De silicium fotodiodes hebben een zeer brede spectrale gevoeligheid. De silicium fotodiodes zijn zeker ook geschikt voor het blauw/paarse licht. De Gallium-Phosphide fotodiode heeft zijn grootste gevoeligheid juist bij 440 nm.

OSD15-E geeft ongeveer 2 x zoveel signaal als VTB8440BH. Fotodiode EPD-440-0 geeft erg weinig signaal, zie tabel 3. Vanwege het grote prijsverschil is besloten liever een aantal van VTB8440BH te gebruiken dan OSD15-E.

De externe afmetingen van fotodiode VTB8440BH zijn 6 x 8 x 1.5 mm, zie afbeelding 9.

Afbeelding 9: Fotodiode type VTB8440BH



§7.2.1.2 Keuze elektronica

In principe is de fotodiode een stroombron, waarbij de gegenereerde stroom lineair is met de hoeveelheid licht. Algemeen wordt geadviseerd om deze stroom te meten via een OPAMP die geschakeld is als een stroom naar spanning omzetter^[2].

In principe is het mogelijk om over de fotodiode een spanning te zetten. Dit maakt hem iets efficiënter. Het nadeel is dat er ook een stroom gaat lopen in het donker en dat deze stroom temperatuur afhankelijk is. Omdat onze detector 40 graden kan afkoelen gedurende de vlucht, is dit ongewenst.

De operationele detectoren (#6, #7, #8) meten allemaal de stroom waarbij de fotodiode effectief wordt kortgesloten. Juist voor het gebruik met fotodiodes worden er speciale OPAMP (operationele versterkers) ontwikkeld met FET voorversterkers, die een zeer kleine ingangsstroom hebben (femto ampères). Wij hebben gekozen voor de LMC6001 omdat deze op een enkele 5 volt voeding aangesloten kan worden. De foto-stroom wordt gemeten via een compensatie schakeling. De OPAMP maakt een spanning die via een terugkoppel ("shunt") weerstand omgezet wordt in een stroom. Als deze stroom hetzelfde is als de door de fotodiode gegenereerde stroom, dan blijft de spanning over de fotodiode precies 0.

Hoe groter de weerstand hoe kleinere stroom er gemeten kan worden. In de praktijk is gekozen voor een weerstand van 20 gigaohm (detector #6) of 40 gigaohm (detectoren #7 en #8). De grootte van de weerstand is zo gekozen dat de uitgang van de OPAMP een ruis heeft van ongeveer 1 millivolt. Dit komt overeen met een ruis van 50 (#6) of 25 (#7,#8) femto Ampere in de fotodiode, (omgerekend $2 \cdot 10^5$ elektronen). Deze grote weerstand is niet echt aanwezig maar gesimuleerd met een spanningsdeler 1:2000 en twee weerstanden van 10 megaohm.

De Johnson-Nyquist ruis in deze weerstanden is 30 femto Ampere^[3].

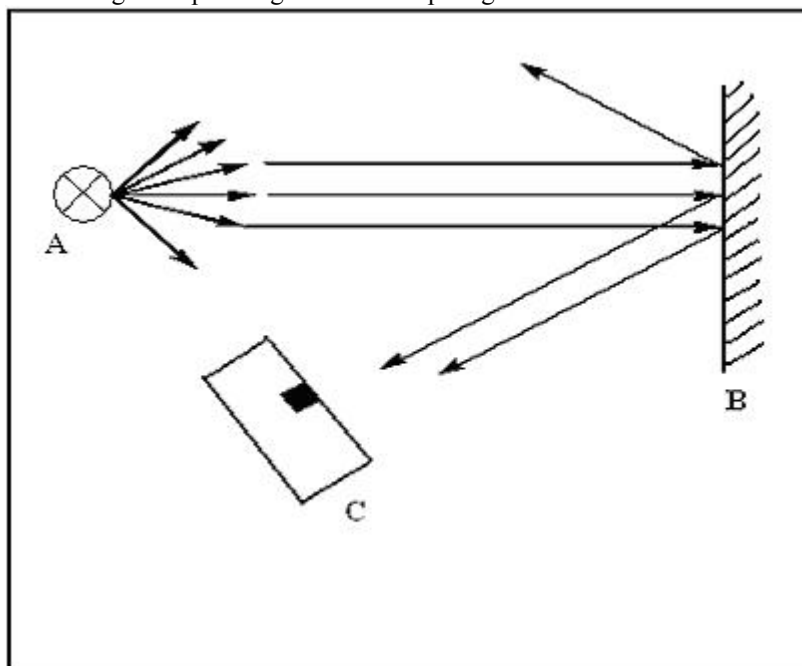
§7.2.2 Lineariteit fotodetector

De lineariteitstest is bedoeld om te controleren of het signaal van de detector lineair evenredig is ten opzichte van de intensiteit van het licht. Als lichtbron zijn Licht Emitterende Diodes (LED) gebruikt.

Er zijn vier LEDjes op een printplaatje bevestigd, waarvan twee rood en twee groen licht emitteren. Met een apart kastje kunnen door middel van het overhalen van schakelaartjes de LEDjes bediend worden, waardoor bijvoorbeeld rode LED 1, LED2, of beide aangezet kunnen worden. Hetzelfde geldt natuurlijk voor de groene LEDjes.

Het experiment werd uitgevoerd in een stralingslaboratorium, welke van binnen totaal zwart gekleurd is. Zwart absorbeert alle kleuren, dus er is geen sprake van strooilicht van buitenaf dat de metingen verstoort. De intensiteit van de LED is dusdanig hoog dat deze niet pal voor de detector gezet kan worden, omdat de detector dan wordt overstuurd. De opstelling die gebruikt is, staat schematisch weergegeven in afbeelding 10.

Afbeelding 10: Opstelling lineariteitsbepaling van de fotodetector



De lichtbron wordt weergegeven bij A. Het geëmitteerde licht wordt gereflecteerd door B. De reflector bestaat uit een multomap met een wit A4 papier er tegenaan geplakt. Wit absorbeert geen licht en reflecteert de invallende licht bundel. Een gedeelte van het gereflecteerde licht valt uiteindelijk op de detector C. De opening van de detector waarin zich een fotodiode bevindt is met zwart weergegeven.

Doordat het licht gereflecteerd wordt door de reflector B is het licht minder intens wanneer het de detector binnenvalt. Door de afstand van de reflector te vergroten ten opzichte van de detector kan de intensiteit van het licht nog verder gecontroleerd worden.

Waarnemingen:

Er zijn twee verschillende detectoren getest op hun lineariteit. Beide hebben een andere elektronische schakeling en er wordt gekeken welke goed functioneren.

In tabel 4 staan de meetwaarden van detector #4 met rood licht, en in tabel 5 staan de meetwaarden van detector #4 met groen licht.

Tabel 4: Gemeten spanning met detector #4, rood licht

Meting	Gemid. L_0 (mV)	L_1 (mV)	L_2 (mV)	L_3 (mV)	L_{totaal} (mV)	Lineariteit
I	-33	913	1008	1920	1921	0,999479
II	-32,5	461,5	563,5	1024,5	1025	0,999512
III	-29,5	243,5	282,5	527,5	526	1,002852
IV	-30,5	110,5	137,5	246,5	248	0,993952
V	-25,5	54,5	69,5	125,5	124	1,012097
VI	-31,5	31,5	36,5	68,5	68	1,007353
VII	-29,5	16,5	17,5	31,5	34	0,926471
VIII	-27	3	3	12	6	2

Tabel 5: Gemeten spanning met detector #4, groen licht

Meting	Gemid. L_0 (mV)	L_1 (mV)	L_2 (mV)	L_3 (mV)	L_{totaal} (mV)	Lineariteit
I	-28,5	1062,5	929,5	1988,5	1992	0,998243
II	-29	553	487	1041	1040	1,000962
III	-29	303	251	557	554	1,005415
IV	-29	138	117	256	255	1,003922
V	-29,5	69,5	60,5	128,5	130	0,988462
VI	-29,5	35,5	32,5	67,5	68	0,992647
VII	-29,5	17,5	16,5	31,5	34	0,926471
VIII	-30,5	8,5	8,5	13,5	17	0,794118

Bij meting I wordt de reflector van het licht dichtbij de detector gezet. Meting II wordt de reflector verder weg gezet van de detector enz. . L_0 houdt in dat de lampen uit zijn (de offset wordt gemeten), L_1 is LED lamp 1 aan, L_2 is LED lamp 2 aan en L_3 is beide LED lampen aan. Lineariteit wil zeggen $(L_1-L_0)+(L_2-L_0)=(L_3-L_0)$ dit binnen de meetnauwkeurigheid (neem 1%+1 in de laatste decimaal). De L_1 , L_2 en L_{1+2} zijn al gecorrigeerd op L_0 in tabel 4 en 5.

Tabel 6: Gemeten spanning met detector #5, rood licht

Meting	Gemid. L_0 (mV)	L_1 (mV)	L_2 (mV)	L_3 (mV)	L_{totaal} (mV)	Lineariteit
I	110,5	890,5	989,5	1878,5	1880	0,999202
II	112,5	473,5	544,5	1017,5	1018	0,999509
III	111,5	241,5	274,5	515,5	516	0,999031
IV	112	118	135	251	253	0,992095
V	112,5	59,5	64,5	125,5	124	1,012097
VI	111,5	31,5	32,5	65,5	64	1,023438
VII	112	14	17	31	31	1
VIII	112	7	8	17	15	1,133333

Tabel 7: Gemeten spanning met detector #5, groen licht

Meting	Gemid. L_0 (mV)	L_1 (mV)	L_2 (mV)	L_3 (mV)	L_{totaal} (mV)	Lineariteit
I	107	950	863	1811	1813	0,998897
II	106	550	492	1044	1042	1,001919
III	105,5	276,5	243,5	521,5	520	1,002885
IV	105	143	121	263	264	0,996212
V	106,5	67,5	57,5	124,5	125	0,996
VI	107,5	33,5	29,5	61,5	63	0,97619
VII	108,5	16,5	15,5	30,5	32	0,953125
VIII	109	7	7	14	14	1

Bij meting I wordt de reflector van het licht dichtbij de detector gezet. Meting II wordt de reflector verder weg gezet van de detector enz. . L_0 houdt in dat de lampen uit zijn, L_1 is LED lamp 1 aan, L_2 is LED lamp 2 aan en L_3 is beide LED lampen aan.

Lineariteit wil zeggen $(L_1-L_0)+(L_2-L_0)=(L_3-L_0)$ dit binnen de meetnauwkeurigheid (neem $1\%+1$ in de laatste decimaal). De L_1 , L_2 en L_{1+2} zijn al gecorrigeerd op L_0 in tabel 6 en 7.

Discussie/conclusie:

De fotodiode van detector #4 en #5 zijn lineair evenredig met de intensiteit van licht. Er zitten wel uitschieterende waarde bij die aangeven dat de fotodiode niet lineair evenredig is, zoals bij detector #4. Er is te zien in tabel 4 en 5 dat de lineariteit wat minder wordt naarmate de lichtbron verder verwijderd wordt van de detector.

§7.3 Optimalisatie luminol matrix

Voordat het experimentele werk wordt uitgewerkt wordt in paragraaf 7.3.1 toegelicht hoe luminol oplossingen gemaakt worden en er wordt besproken wat het standaard protocol is van de werkzaamheden voordat de meting gestart wordt. In paragraaf 7.3.2 wordt de zelfabsorptie van luminol geverifieerd en wordt gekeken naar de lineariteit van het geëmitteerde licht ten opzichte van de concentratie oxiderend medium (§7.3.2.1).

De pH optimalisatie wordt besproken in paragraaf 7.3.3. Er werd gewaarschuwd door G.J. Wendel et al.^[16] dat de gevoeligheid van luminol in de loop van de tijd hoger wordt. Dit tijdseffect wordt bestudeerd in §7.3.3.1. In paragraaf 7.3.4 wordt het effect van katalysatoren en chemiluminisentie versterkers getest. In paragraaf 7.3.5 wordt een succesvolle stikstofdioxide meting besproken. De overige experimenten die zijn uitgevoerd staan vermeld in paragraaf 7.3.6.

§7.3.1 Chemisch rekenen en standaardprotocol experimenten

Er worden bij de experimenten die beschreven staan in hoofdstuk 7, veel verdunningsreeksen gemaakt van de luminol oplossingen. Deze paragraaf beschrijft hoe de oplossingen zijn gemaakt. Mocht de werkwijzen afwijken wordt dit vermeld in de desbetreffende paragraaf.

Alle oplossingen die beschreven staan in hoofdstuk 7 zijn in het ijklaboratorium gemaakt in de zuurkast.

Een mol luminol weegt 177,16 gram, en is te achterhalen door de molmassa (MM, eenheid g/mol) van een stof, welke vermeld staat op het etiket van de verpakking van de stof. Er wordt een stockoplossing gemaakt en dient als de basis van de verdunningsreeks. Er staat een voorbeeld berekening van de stock oplossing in B2. Er wordt 0.4429 gram luminol ingewogen en via een trechter in een maatkolf van 250 ml gestopt. De luminol die achterblijft op de trechter wordt met gedemineraliseerd water de maatkolf in gespoeld.

Luminol lost niet op in het neutrale milieu van water, er moet nog een base kaliumhydroxide (KOH) toegevoegd worden. Er wordt net zolang kaliumhydroxide toegevoegd totdat de luminol is opgelost. Er wordt gedemineraliseerd water gebruikt om de maatkolf mee aan te vullen. De stockoplossing heeft een concentratie van 0.01M luminol ($M = \text{mol/l}$).

Vanuit de stock oplossing wordt een verdunningsreeks gemaakt. In B3 staat een voorbeeld berekening die gebruikt wordt voor het berekenen van de concentratie luminol van de verdunningsreeks.

Uit de stock oplossing wordt bijvoorbeeld 1 ml gepipetteerd in een maatkolf van 100 ml, men heeft nu een concentratie luminol van $1 \cdot 10^{-4}M$. De verdunningsreeksen worden aangevuld met demi water met een bepaalde pH waarde. Er wordt kaliumhydroxide als base gebruikt. Een mol kaliumhydroxide weegt 56.1 gram. Een pH van 14 krijg je door 1.00 mol KOH op te lossen in 1 liter water, een pH van 13 krijg je door 0.10 mol KOH op te lossen in 1 liter water en een pH van 12 krijg je door 0.01 mol KOH op te lossen in 1 liter water. De pH is een logaritmische schaal, en is makkelijk te berekenen voor sterke basen, zie B4. Het is aan te raden om de kaliumhydroxide oplossingen (met de gewenste pH) van te voren aan te maken en niet direct in de maatkolf in te wegen. De kaliumhydroxide worden vaak als korrels (pallets) geleverd. Als voorbeeld een maatkolf van 100 ml. De oplossing die in de maatkolf bereid wordt moet een pH van 12 (0.01M KOH) bezitten. Dat betekent dat er 0.0561 gram ingewogen moet worden, waarna het wordt overgebracht in de maatkolf van 100 ml. Eén pallet kaliumhydroxide weegt ongeveer 0.11 gram. Het is uitermate irriterend om een pallet kaliumhydroxide net zolang te breken totdat er 0.0561 gram ingewogen kan worden. Tevens is kaliumhydroxide hygroscopisch. Het inwegen mag dus niet te lang duren. Het is daarom aan te raden om van te voren kaliumhydroxide oplossingen van 5 liter (of jerrycans, 10 liter) en hiermee de maatkolven aan te vullen. Wanneer de maatkolven zijn aangevuld wordt de oplossing

gecontroleerd op zijn pH, met pH indicatorstrips. Er zijn twee soorten pH indicatorstrips aangeschaft, n.l.: een universele indicator met een pH bereik van 1 tot 14 en een indicator strook voor basen met een pH bereik van 9 tot 14.

De overige chemicaliën die gebruikt worden voor de experimenten zijn:

- Ethanol: Er is een fles van 96% ethanol aangeschaft. Wanneer bijvoorbeeld 1 ml van de 96% ethanol wordt gepipetteerd in een maatkolf van 100 ml, welke vervolgens aangevuld wordt met demiwater, zit er een percentage van 0.96% ethanol in de maatkolf.
- 4-jodofenol: Een mol 4-jodofenol weegt 220 gram. Via B3 kan elke willekeurige concentratie van 4-jodofenol gemaakt worden. Bijvoorbeeld er wordt $4,54 \cdot 10^{-4} \text{M}$ 4-jodofenol in een maatkolf van 200 ml gestopt, betekent dit dat er 0.02 gram 4-jodofenol ingewogen moet worden. 4-Jodofenol lost moeilijk op in water. De gemaakte oplossing in de maatkolf dient niet algeheel aangevuld te worden tot de streep. De maatkolf wordt in de koelkast gezet totdat 4-jodofenol is opgelost.
- Natriumchloride: Een mol natriumchloride weegt 58,44 gram. Via B3 kan elke willekeurige concentratie van natriumchloride gemaakt worden.
- Natriumsulfiet: Een mol natriumsulfiet weegt 124 gram. Via B3 kan elke willekeurige concentratie van natriumsulfiet gemaakt worden.

Wanneer de oplossingen gemaakt zijn worden deze meegenomen naar het stralingslaboratorium. Het stralingslaboratorium is een zwarte ruimte en dus ideaal voor dit soort experimenten. Zwart zorgt ervoor dat al het licht van buitenaf niet interfereert met de metingen die er uitgevoerd worden, zwart absorbeert immers alle kleuren. Het stralingslaboratorium is voorzien van een airco, welke altijd wordt gebruikt om de temperatuur constant te houden (21 °C). Er wordt bij iedere metingen 3 ml oplossing in een reageerbuis van de detector gestopt, welke aangesloten is op de luchtpomp die bevestigd is aan de bron van het oxiderend medium. Het signaal van de detector wordt geregistreerd op een PC welke is aangesloten op een multimeter met een PC interface. Er is een script geschreven om de data van de multimeter per seconde te registreren op de computer. Het programma dat gebruikt is, is gwbasic (een MS-DOS prompt applicatie).

Als oxiderend medium is ozon en stikstofdioxide gebruikt. Bij de experimenten met ozon als oxiderend medium, wordt gebruik gemaakt van een ozon generator welke beschreven staat in paragraaf 7.3.1.1. De opstelling van de ozon experimenten staat tevens toegelicht paragraaf 7.3.1.2. De opstelling van stikstofdioxide experimenten staat vermeld in paragraaf 7.3.1.3, met toelichting.

In de desbetreffende paragraaf wordt toegelicht welk oxiderend medium is gebruikt. Bij alle experimenten met chemiluminisentie is detector #6 gebruikt.

Berekeningen:

Er is een stock oplossing van luminol gemaakt, met een concentratie van 0.01 M luminol. Vanuit de stock oplossing worden de verdunningen gemaakt. Er wordt 0,4429 gram luminol opgelost in een maatkolf van 250 ml.

$$c_{stock} (M) = m(\text{gram} / 250\text{ml}) \times \frac{1}{MM_{\text{luminol}}} (\text{mol} / 250\text{ml}) \times \frac{1000}{250} (M)$$

$$0.4429 \times \frac{1}{177,16} \times \frac{1000}{250} = 0.01M \text{ luminol}$$

B2

Dit is een voorbeeld berekening voor het maken van oplossing 1 (0.001M luminol). Uit de stockoplossing wordt 1 ml gepipetteerd in een maatkolf van 100 ml.

$$c_{stock} (M) \times \frac{V_{\text{pipet}} (ml)}{V_{\text{maatkolf}} (ml)} = c_{\text{opt.1}} (M)$$

$$0.01 \times \frac{1}{100} = 1 * 10^{-4} M \text{ luminol}$$

B3

Dit is een voorbeeld berekening voor het maken van een 1 liter oplossing met kaliumhydroxide voor een pH van 12. B4 is gebaseerd op het zuur/base evenwicht R19.

Zuur/base evenwicht :



De $[\text{H}_3\text{O}^+]$ is in mol/l, en de $[\text{OH}^-]$ is tevens in mol/l. De K_w is de waterconstante. In B4 staat een voorbeeld berekening om een oplossing met een pH van 12 te maken.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 * 10^{-12} \text{ mol} / l$$

$$K_w (1 * 10^{-14}) = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{1 * 10^{-14}}{1 * 10^{-12}}$$

B4

$$[\text{OH}^-] = 0.01M \text{ KOH}$$

$$0.01 \times 56.1 = 0.561 \text{ gram} / l$$

§7.3.1.1 De ozon generator

Dit apparaat heet officieel de "ozoniser test unit", en is bedoeld om ozonsondes schoon te maken en te testen. Zie afbeelding 11, voor een foto van de gebruikte ozon generator.

Afbeelding 11: De ozon generator, "ozoniser test unit"



De ozon generator bevat:

- * een aquariumpomp
- * een ozondestructie/aërosol filter
- * een UV-lampje
- * een ingebouwde ozonsonde
- * een 12 volt voeding voor een externe ozonsonde

Er zit een NO/LOW ozon uitgang op. Deze geeft een regelbare hoeveelheid ozon. De hoeveelheid ozon (in microampère) kan afgelezen worden van de interne ozonsonde. Er zit een HIGH ozon uitgang op. Deze ozon is alleen bedoeld om de vaste onderdelen (slangen, reageerbuis) schoon te maken.

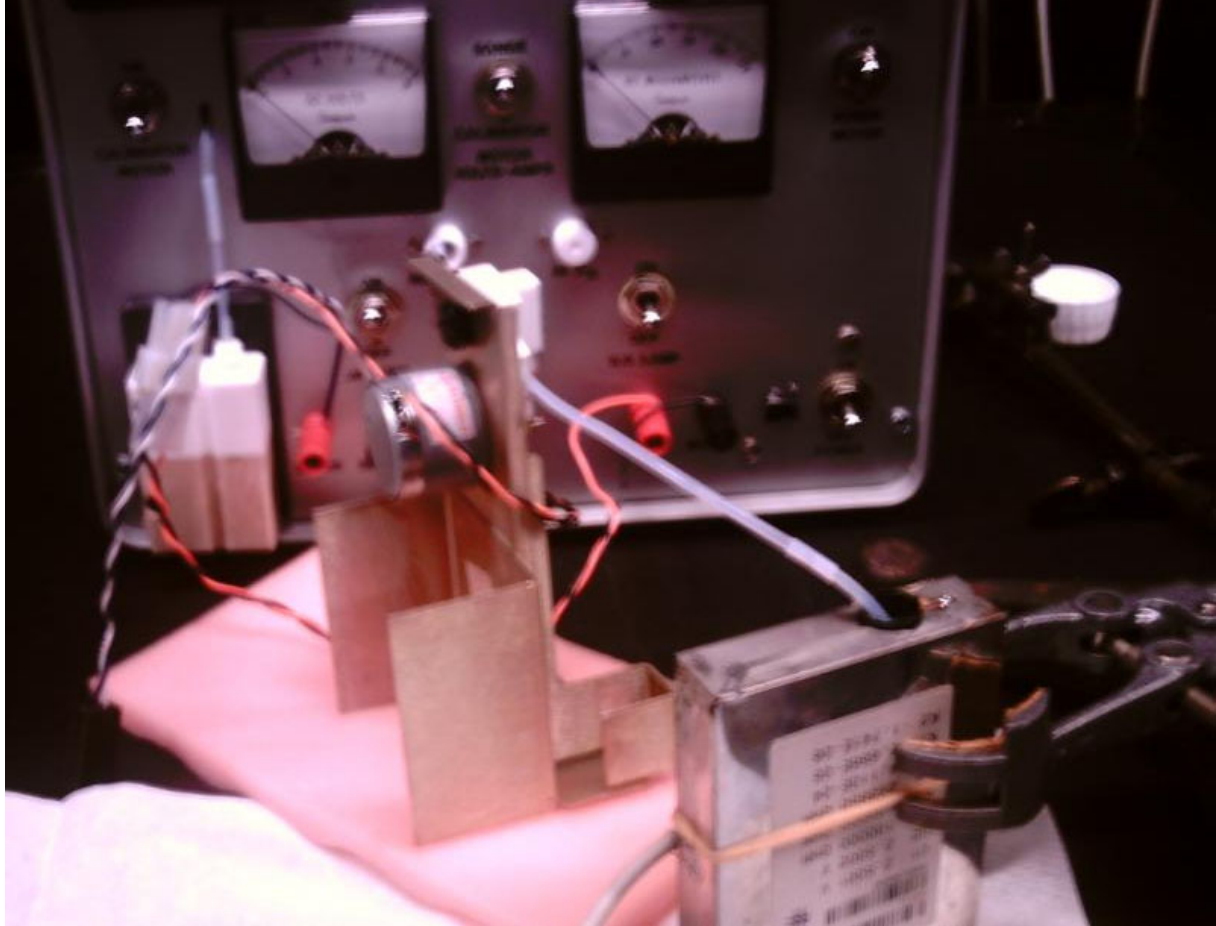
De quantum efficiency van deze ozonsensor is 2. Dat wil zeggen een ozonmolecuul levert twee elektronen op. Gewapend met deze kennis kan je de microampères omrekenen in echte ozon eenheden. 5 Microampère komt overeen met 16 mPa partiële ozon druk, of een mengverhouding van 160 ppbv (aan de grond). Maximaal "LOW" ozon, waar we veel mee gemeten hebben, is ongeveer 4 x zo veel. De formule van B1 kan hiervoor gebruikt worden

Hoeveel ozon zit er in de ozonlaag? Neem weer die partiële ozon druk van 16 mPa. De luchtdruk op 22 kilometer hoogte is 40 hPa. De mengverhouding is dus: 4 ppmv.

§7.3.1.2 Opstelling ozon generator

In afbeelding 12 staat de opstelling die gebruikt is voor de experimenten met ozon als oxiderend medium.

Afbeelding 12: Opstelling ozon experimenten



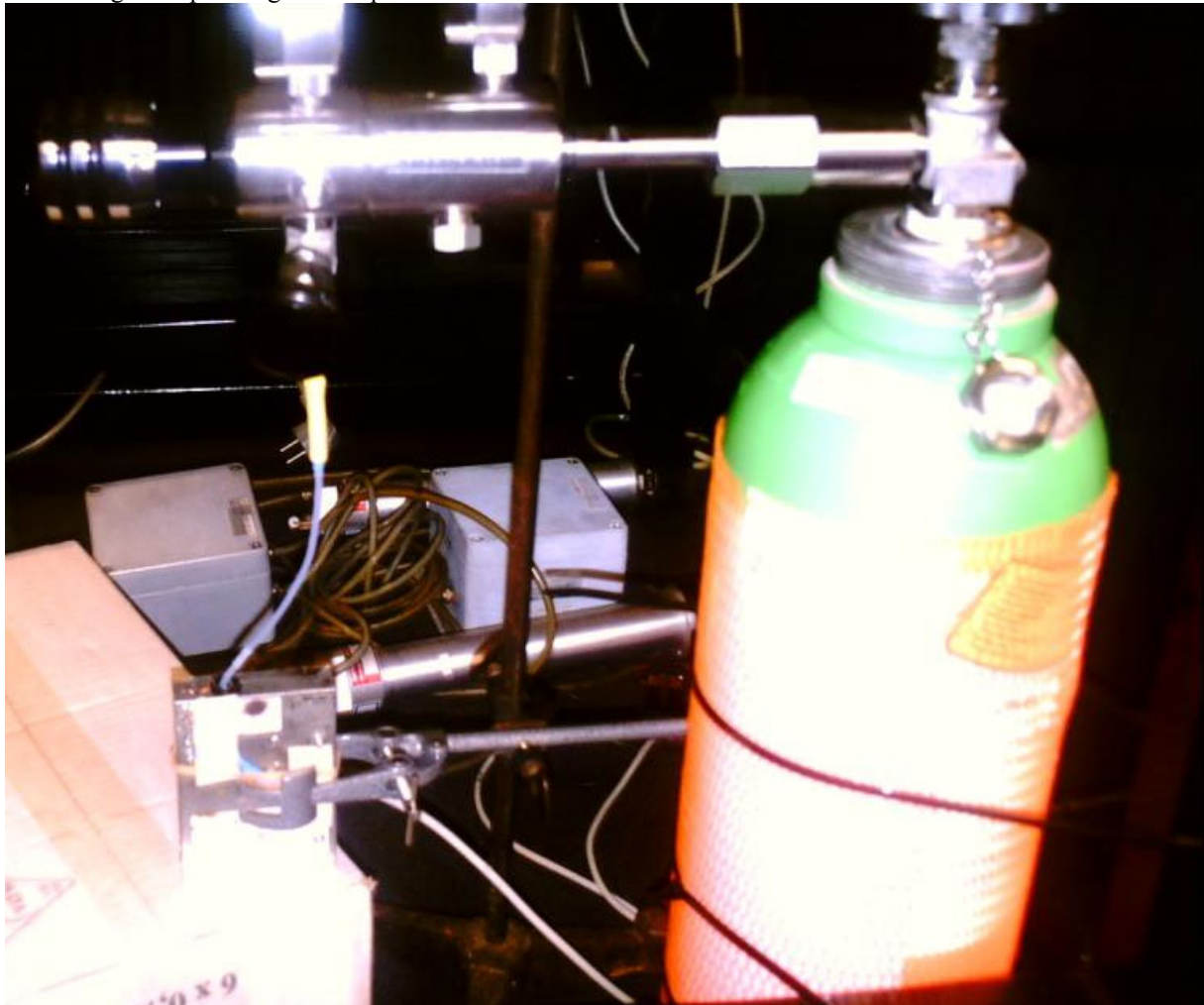
Er wordt gebruik gemaakt van een lucht pomp, die al reeds bestond voor de ozonsonde (hoofdstuk 3). De pompsnelheid van de pomp is 25,974 s/100ml.

De lucht ingang van de pomp wordt in de NO – LOW O₃ ingang gestopt. De andere slang wordt in de detector gestopt. De detector is verbonden met een multimeter, welke een computer interface heeft. Er is een programma geschreven met GWBasic (een applicatie van de MS-DOS prompt) om de data per seconde te registreren. De opgeslagen data wordt van de computer gehaald en verwerkt met Microsoft Excel.

§7.3.1.3 Opstelling stikstofdioxide metingen

In afbeelding 13 staat de opstelling die gebruikt is voor de experimenten met stikstofdioxide als oxiderend medium.

Afbeelding 13: Opstelling ozon experimenten



In de gasfles zit een gasmengsel van stikstof/stikstofdioxide. De concentratie stikstofdioxide in de gasfles is 5ppmv. Vanuit het reduceerventiel wordt een slangetje naar de pomp toe geleid (niet weergegeven, dit is een oudere foto). Er wordt een tragere lucht pomp gebruikt als bij de ozon experimenten. De pompsnelheid is 101,484 s/100ml en is beduidend trager als de pomp voor de ozon experimenten (25,974 s/100ml).

Bij de snelle pomp bleek al snel dat het stikstofdioxide geen tijd had om te diffunderen met de vloeistof. Ozon diffundeert in water veel sneller dan stikstofdioxide, aangezien ozon vaak gebruikt wordt om water te zuiveren, door de dodelijke werking op bacteriën.

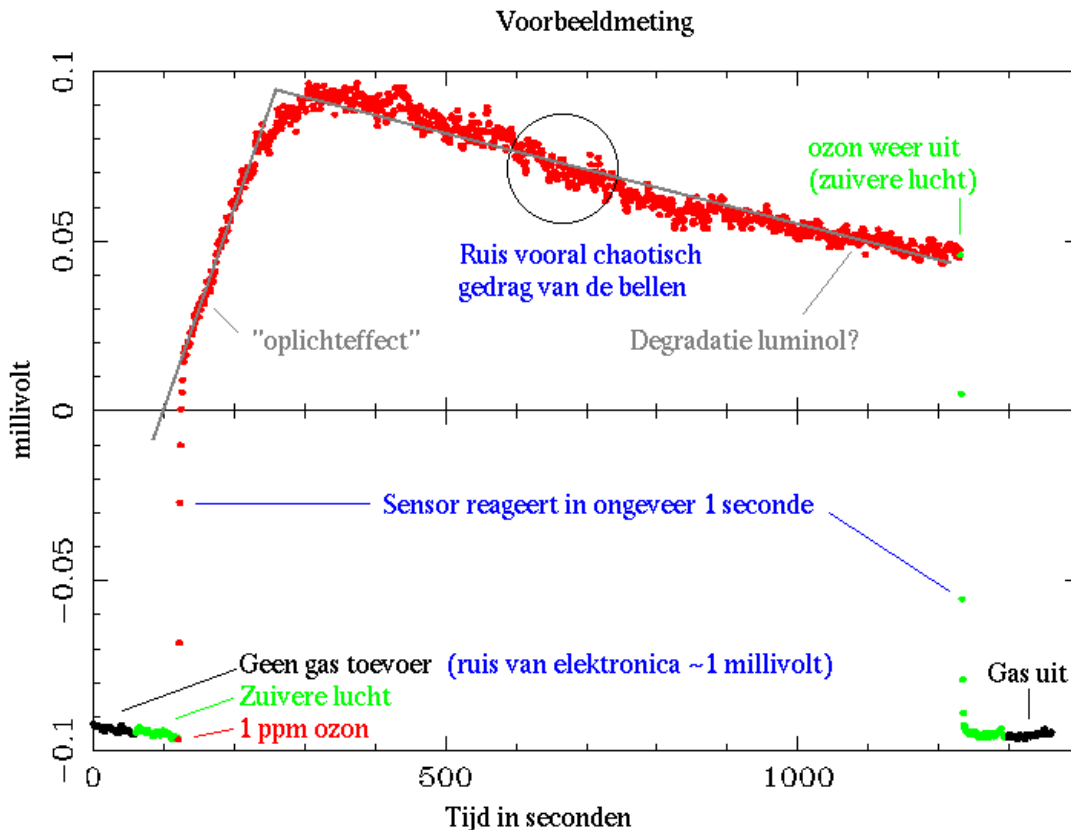
Via de pomp wordt het stikstofdioxide/stikstof mengsel naar de detector gepompt. De uitlaatdruk van het reduceerventiel is <0.1 bar.

De detector is verbonden met een multimeter, welke een computer interface heeft. Er is een programma geschreven met GWBasic (een applicatie van de MS-DOS prompt) om de data per seconde te registreren. De opgeslagen data wordt van de computer gehaald en verwerkt met Microsoft Excel.

§7.3.1.4 Toelichting curve luminol

In grafiek 3 staat een standaard curve van de luminol reactie met een oxiderend medium (ozon). De grafieken die gebruikt zullen worden in hoofdstuk 7 zijn bewerkt met Microsoft Excel. Zo wordt in de gepresenteerde grafieken in hoofdstuk 7 niet de offset/darkcurrent weergegeven. De grafieken zijn tijd gesynchroniseerd en begint vanaf het punt dat de luchtpomp het oxiderend medium de reageerbuis van de detector geleid.

Grafiek 3: Curve luminol onbewerkt



De zwarte lijn in grafiek 3 is de offset (± -95 mV), waarbij zowel de pomp als de bron van het oxiderend medium uit staan, er is geen gas toevoer. De ruis van de elektronica is ongeveer 1 mV. De groene lijn van grafiek 3 is het aanzuigen van zuivere lucht (lucht blanco). De bron van het oxiderend medium is uitgeschakeld. Zowel de offset meting als de lucht blanco meting duren 1 minuut. De lucht blanco meting dient ervoor als indicatie of de luminol oplossing met een andere stof in de lucht reageert.

Vervolgens wordt de bron van het oxiderend medium ingeschakeld (rode lijn), in dit voorbeeld is 1 ppmv ozon gebruikt. De sensor welke het licht detecteert, reageert in ongeveer 1 seconden, zie de signaal stijging van de rode lijn. De luminol curve kenmerkt een oplichteffect. Het duurt een tijd om het signaal optimum te bereiken. De ruis die in het signaal optimum te zien is, wordt veroorzaakt door het chaotische gedrag van de gas bellen in de reageerbuis van de detector. Het signaal optimum blijft een tijdje intact waarna deze geleidelijk minder wordt. Er wordt verwacht dat dit verschijnsel veroorzaakt wordt door de degradatie van luminol.

Na een meting van ongeveer 15 minuten wordt de bron van het oxiderend medium uitgezet en wordt er weer zuivere lucht gemeten. Er wordt dan gekeken of de oplossing nog enigszins na gloeit. Vervolgens wordt de luchtpomp uitgezet en wordt de offset nogmaals gemeten.

§7.3.2 Zelfabsorptie luminol matrix

Er wordt door D.H. Nguyen et al. ^[7] gewaarschuwd voor het zelfabsorptie effect van luminol, dat de concentratie luminol niet te hoog moet liggen, omdat anders het geëmitteerde licht van de chemiluminisentie door luminol wordt geabsorbeerd. Luminol in oplossing is geel gekleurd, welke blauw licht emitteren (rond de 425-450 nm). Het zelfabsorptie vermogen moet dus in kaart gebracht worden, aangezien de concentratie stikstofdioxide in de atmosfeer ongeveer 10 ppb is en het een zwak licht signaal zal genereren.

Als oxiderend medium wordt ozon gebruikt. Er wordt verwacht dat bij hoge concentraties oxiderend medium (20% ozon) in elke oplossing licht gezien wordt. Doordat ozon in een overmaat aanwezig is, zal het optisch filter verwaarloost kunnen worden. Bij lage concentraties oxiderend medium wordt bij een hoge luminol concentratie verwacht dat er geen licht waargenomen zal worden. Het kleine beetje geëmitteerde licht zal bij een hoge concentratie luminol vrijwel allemaal geabsorbeerd worden. Wanneer de luminol concentratie terug gebracht wordt, word de kans dat het licht aan de oplossing kan ontsnappen groter.

Werkwijze:

Er worden een reeks luminol oplossingen gemaakt met verschillende concentraties, maar met dezelfde pH 12 (0.01M KOH). Er wordt een stockoplossing gemaakt van 0.01M luminol. De concentraties luminol in de verdunningsreeks zijn respectievelijk 0.001M luminol (oplossing 1), $1 \cdot 10^{-4}$ M luminol (oplossing 2), $5 \cdot 10^{-5}$ M luminol (oplossing 3) en $4 \cdot 10^{-4}$ M luminol (oplossing 4).

Voor dit experiment is ozon als oxiderend medium gebruikt, met een ozon concentratie van 160 ppbv. De opstelling van het experiment staat in afbeelding 12 van §7.3.1.2.

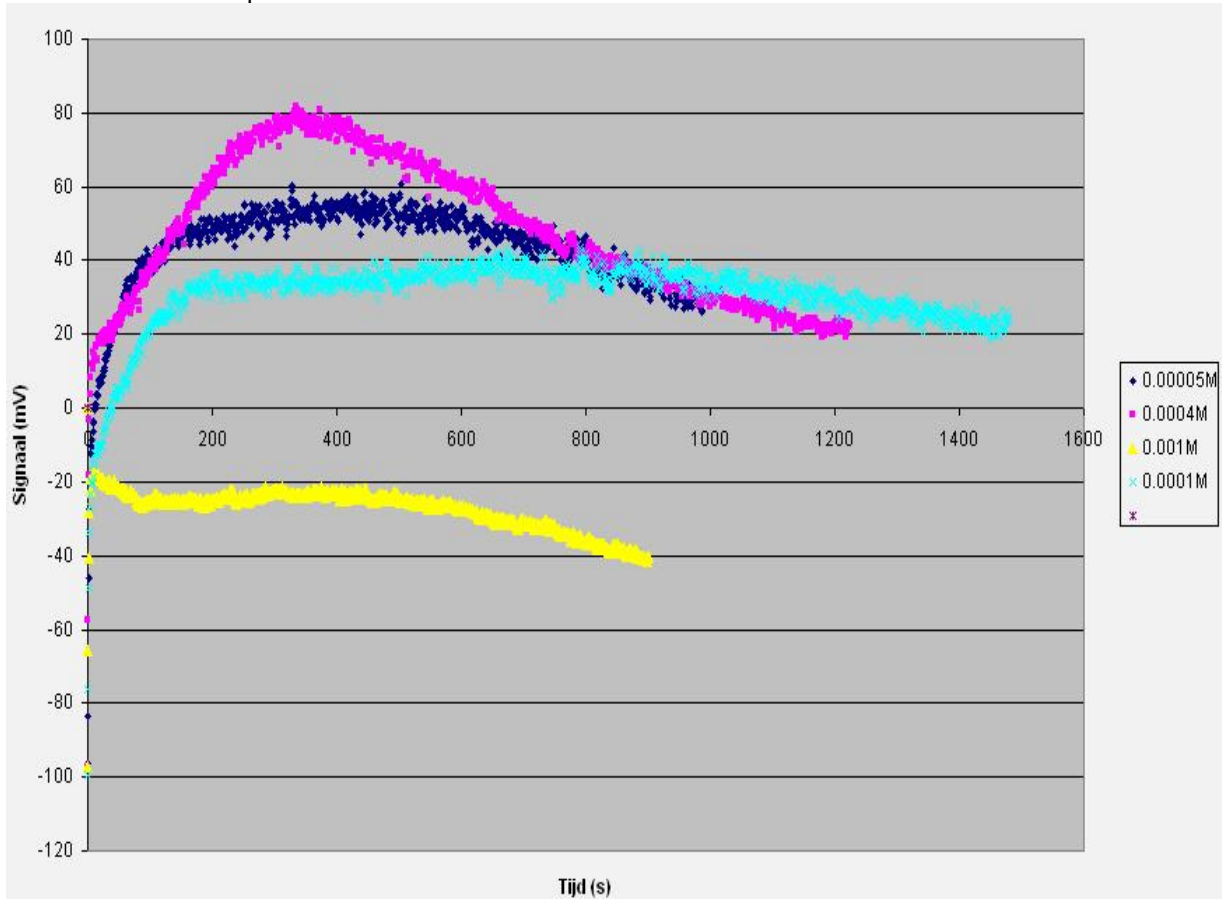
Er wordt een luchtpomp gebruikt met een snelheid van 25,974 s/100ml.

In paragraaf 7.3.1 word het maken van stockoplossingen, verdunningsreeksen, pH oplossingen en het standaardprotocol welke toegepast is op dit experiment toegelicht.

Meetwaarden:

In grafiek 4 is het meetresultaat gepresenteerd. Op de x-as staat de tijd in seconden en op de y-as het signaal van de detector in mV.

Grafiek 4: Resultaat Optische filter effect



Discussie/conclusie:

Er is bij een concentratie van 0.001 M luminol (oplossing 1) duidelijk sprake van signaal verlies. Oplossing 1 is helder geel gekleurd. Gele oplossingen absorberen blauw licht. Oplossing 4 deed het verrassend goed. De oplossing enigszins licht geel gekleurd. Waarom oplossing 4 het zo goed deed is misschien te verwijten aan het feit dat de oplossing pas na ruim twee dagen gemeten is, zie §7.3.3.1. De gevoeligheid van luminol neemt toe in de tijd^[16], zie toelichting §4.2. Deze gevoeligheidsverhoging in de loop van de tijd kan voorkomen worden door aan de oplossing natriumsulfiet toe te voegen. Natriumsulfiet is echter niet toegevoegd aan de oplossing aangezien deze ozon afvangt. Het kan dus heel goed zijn dat het signaal verdubbeld is in de loop van deze twee dagen.

Oplossing 2 en 3 deden het prima en zijn vers gemeten (op de dag van de aanmaak van de oplossingen). Een concentratie van $1 \cdot 10^{-4}$ M luminol heeft als voordeel dat het signaal optimum langer in stand blijft, terwijl een oplossing van $5 \cdot 10^{-5}$ M een hoger signaal optimum heeft maar iets sneller in zakt.

Er kan geconcludeerd worden dat een ideale concentratie voor luminol tussen de $1 \cdot 10^{-4}$ M en de $5 \cdot 10^{-5}$ M het beste signaal geeft. Misschien is $1 \cdot 10^{-4}$ M wel beter, aangezien het optimum langer in stand blijft. Het signaal kan immers opgeschroefd worden met katalysatoren.

§7.3.2.1 Lineariteit geëmitteerde licht

Er wordt in dit experiment gebruik gemaakt van de zelfde oplossingen als in §7.3.2. De concentraties $1 \cdot 10^{-4}$ M (oplossing 1) en $5 \cdot 10^{-5}$ M (oplossing 2) worden gebruikt om de lineariteit van het geëmitteerde licht t.o.v. de concentratie oxiderend medium te controleren.

Werkwijze:

Voor het maken van de oplossingen, zie werkwijze van paragraaf 7.3.1. De opstelling die gebruikt is bij dit experiment is te zien in §7.3.1.2, in afbeelding 12. De experimenten zijn tevens uitgevoerd in het stralingslaboratorium.

Beide oplossingen worden blootgesteld aan verschillende concentraties ozon, welke ingesteld kunnen worden met de ozongenerator (zie §7.3.1.1). Voor de berekening van de concentraties ozon zie B5. Er worden vijf verschillende ozon concentraties gebruikt. Er wordt 3 ml van de oplossing gepipetteerd in de reageerbuis van de detector.

Berekeningen:

In §7.3.1.1 staat vermeld dat 5 μ A ozon overeenkomt met 16 mPa partiële ozon druk.

De 16 mPa partiële ozon druk komt overeen met 160 ppbv ozon. Het is een lineair evenredig verband. Een voorbeeld berekening staat in B5, de formule van B1 wordt hierin ook gebruikt.

$$P_{part} = 10^{-3} * c * p_0 \Rightarrow c = \frac{P_{part}}{10^{-3} * 101325}$$

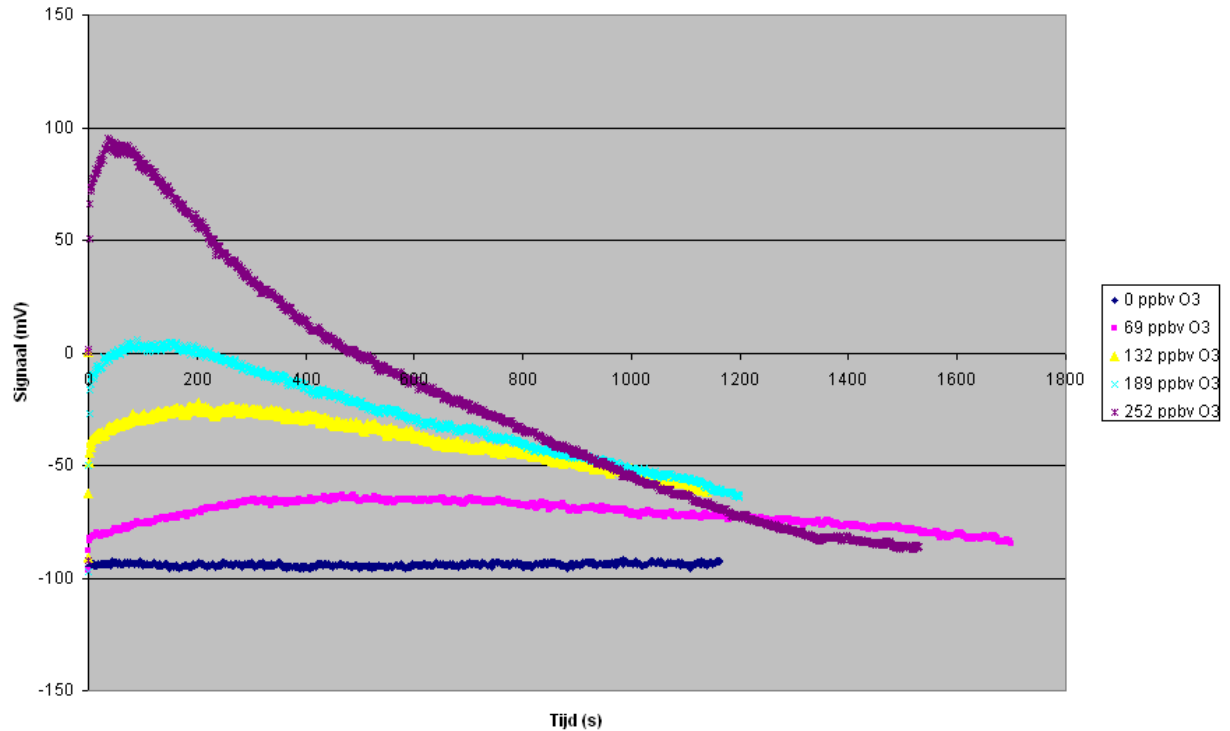
$$c = \frac{16}{10^{-3} * 101325} = 0,160 \text{ ppmv} \times 1000 = 160 \text{ ppbv}$$

B5

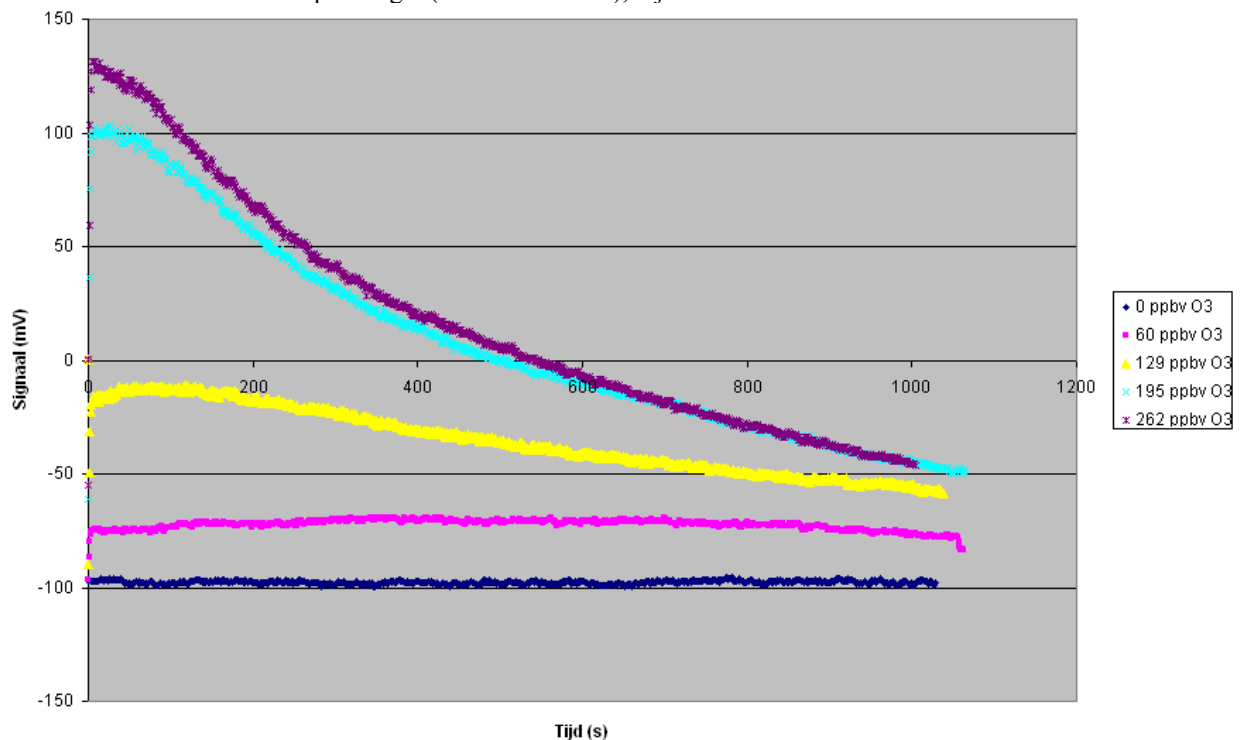
Meetwaarden:

In grafiek 5 staat een overzicht van alle metingen weergegeven voor oplossing 1 ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ luminol). In grafiek 6 staat een overzicht van alle metingen weergegeven voor oplossing 2 ($5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ luminol).

Grafiek 5: Totaaloverzicht oplossing 1 ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ luminol), bij verschillende concentraties ozon



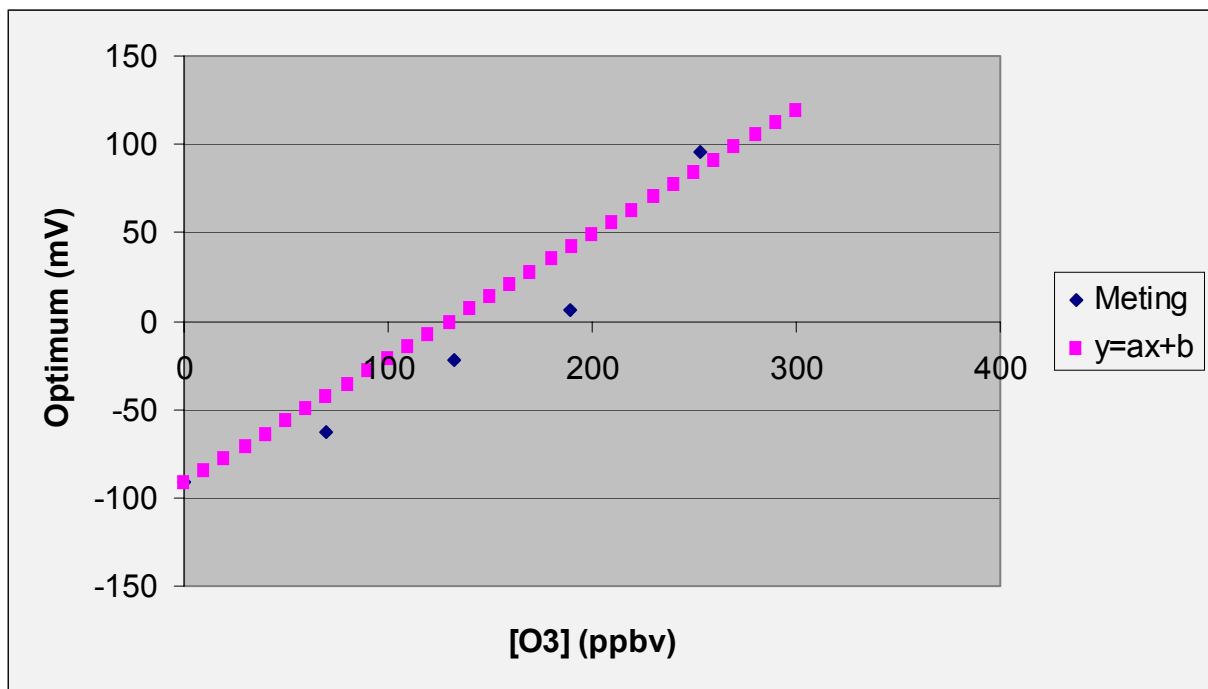
Grafiek 6: Totaaloverzicht oplossing 2 ($5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ luminol), bij verschillende concentraties ozon



Uit het totaal overzicht van grafieken 5 en 6 wordt de maximale waarde bepaald in het optimum, voor elke toegepaste ozon concentratie. Het optimum (y-as) wordt uitgezet tegen de ozon concentratie (x-as). In grafiek 7 staat het optimum signaal van oplossing 1 ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ luminol) uitgezet tegen de toegepaste ozon concentratie. In tabel 7 staat de data van oplossing 1 gepresenteerd.

In grafiek 8 staat het optimum signaal van oplossing 2 ($5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ luminol) uitgezet tegen de toegepaste ozon concentratie. In tabel 8 staat de data van oplossing 2 gepresenteerd.

Grafiek 7: Lineariteit geëmitteerde licht t.o.v. de concentratie ozon, oplossing 1



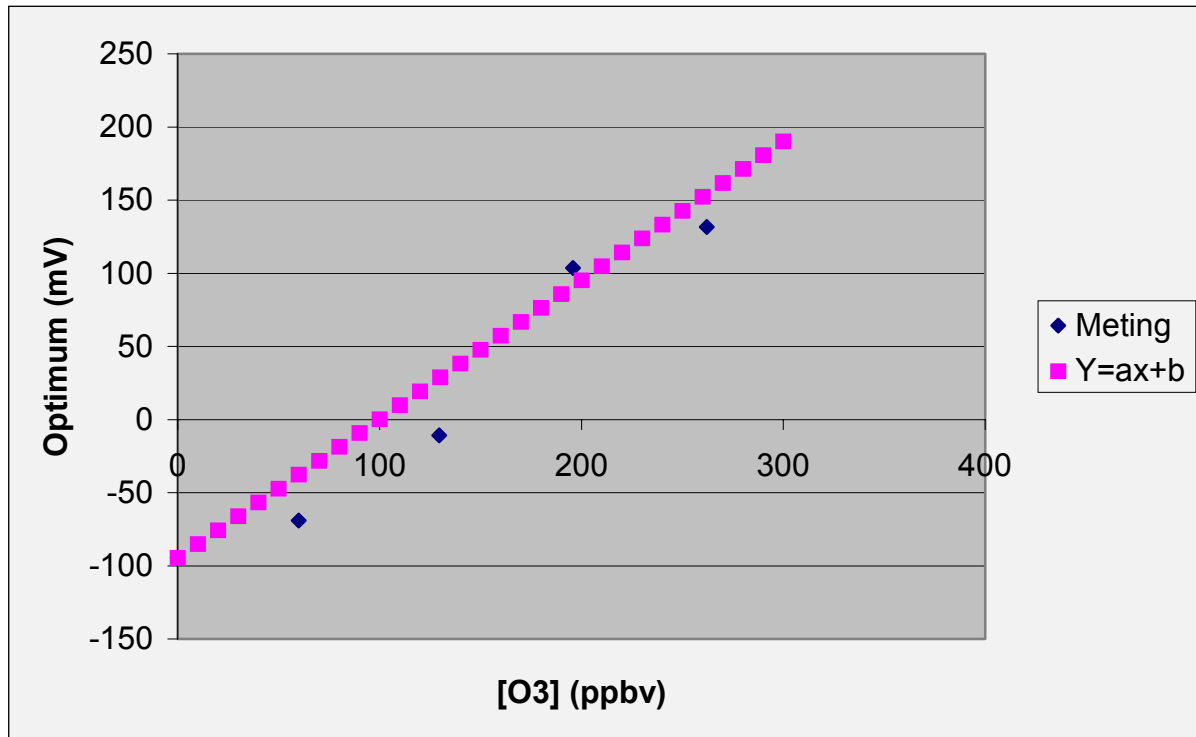
Correlatiecoëfficiënt = 0,9670 ,
 $y = 0,7047 \cdot x + -91,6742$

Tabel 7: Data grafiek 7

Signaal O_3 (μA)	$\text{P}_{\text{part}} \text{O}_3$ (mPa)	$[\text{O}_3]$ (ppmv)	$[\text{O}_3]$ (ppbv)	Optimum (mV)
0	0	0	0	-91,6742
2,2	7,04	0,0695	69,479398	-62,8062
4,2	13,44	0,1326	132,64249	-22,1948
6	19,2	0,1895	189,48927	5,6778
8	25,6	0,2526	252,65236	95,1999

Signaal O_3 uit tabel 7 is omgerekend naar de concentratie ozon in ppbv, aan de hand van B5.

Grafiek 8: Lineariteit geëmitteerde licht t.o.v. de concentratie ozon, oplossing 2



Correlatiecoëfficiënt = 0,9770 ,
 $y = 0,9494 \cdot x + -94,7410$

Tabel 8: Data grafiek 8

Signaal O ₃ (μA)	P _{part} O ₃ (mPa)	[O ₃] (ppmv)	[O ₃] (ppbv)	Optimum (mV)
0	0	0	0	-94,741
1,9	6,08	0,0600	60,00493	-68,9754
4,1	13,12	0,1295	129,4843	-10,7972
6,2	19,84	0,1958	195,8056	103,5642
8,3	26,56	0,2621	262,1268	131,6066

Signaal O₃ uit tabel 8 is omgerekend naar de concentratie ozon in ppbv, aan de hand van B5.

Discussie/conclusie:

Het geëmitteerd licht is lineair evenredig met de concentratie van ozon. De correlatiecoëfficiënt van oplossing 1 ($1 \cdot 10^{-4}$ M luminol) is 0,9670. De correlatiecoëfficiënt van oplossing 2 ($5 \cdot 10^{-5}$ M luminol) is 0,9770. Het zijn dan niet de mooiste correlatiecoëfficiënten, maar er is duidelijk te zien dat de concentratie van het oxiderend medium (in dit geval ozon) lineair evenredig is met de hoeveelheid geëmitteerd licht. Overigens is de maximale waarde uit de data sheet gebruikt, welke dus enigszins kan afwijken van de theoretische waarde.

De correlatiecoëfficiënt van oplossing 2 ($5 \cdot 10^{-5}$ M luminol) is iets beter dan die van oplossing 1 ($1 \cdot 10^{-4}$ M luminol).

§7.3.3 pH optimalisatie

De pH van de oplossing is een belangrijke factor in de chemische matrix van luminol. Er is een basische milieu nodig om luminol te activeren in zijn dianion vorm, zie §4.1 afbeelding 5.

De gevoeligheid van luminol is afhankelijk van de pH, er moet dus een optimum gevonden worden waarbij luminol alleen gevoelig is voor stikstofdioxide. Bij hogere pH waarden wordt de gevoeligheid van luminol dusdanig hoog dat zuurstof ermee begint te reageren^[15].

Het doel van het experiment is om een pH waarde aan de luminol oplossing te geven die alleen gevoelig is voor de te analyseren oxidator.

Voor dit experiment is ozon als oxiderend medium gebruikt, aangezien de stikstofdioxide cilinder nog geleverd moest worden, zie §7.1. De opstelling van het experiment is te zien in afbeelding 12 van §7.3.1.2. Er is in dit geval gekozen voor ozon, aangezien het toegepaste oxiderend medium onafhankelijk is van het experiment. Het maakt voor dit experiment niet uit of er ozon en stikstofdioxide gebruikt wordt.

Werkwijze:

Er worden vijf oplossingen gemaakt met elk dezelfde luminol concentratie, maar een variërende pH waarde. De vaste luminol concentratie van de vijf oplossingen is $1 \cdot 10^{-4}$ M, zie §7.3.2 voor de optimale luminol concentratie. Voor de berekeningen van de concentratie van de oplossing, staan voorbeeld berekeningen in §7.3.1.

Er worden vijf kaliumhydroxide oplossingen gemaakt van respectievelijk 1M KOH (pH=14) – 0,1M KOH (pH=13) – 0.031M KOH (pH=12,5)- 0.01M KOH (pH = 12) – 0.0031 KOH (pH=11,5). Voor de pH berekeningen zie B4, §7.3.1.

Met deze vijf kaliumhydroxide oplossingen worden de vijf maatkolven mee aangevuld, maatkolf 1 (pH = 11,5), maatkolf 2 (pH=12), maatkolf 3 (pH=12,5), maatkolf 4 (pH=12,5) en maatkolf 5 (pH=14), zie tabel 9 voor de samenstelling van de oplossingen.

Er is een ozon concentratie van 640 ppbv gebruikt. De pomp die in dit experiment is gebruikt heeft een pompsnelheid van 25,974 s/100ml.

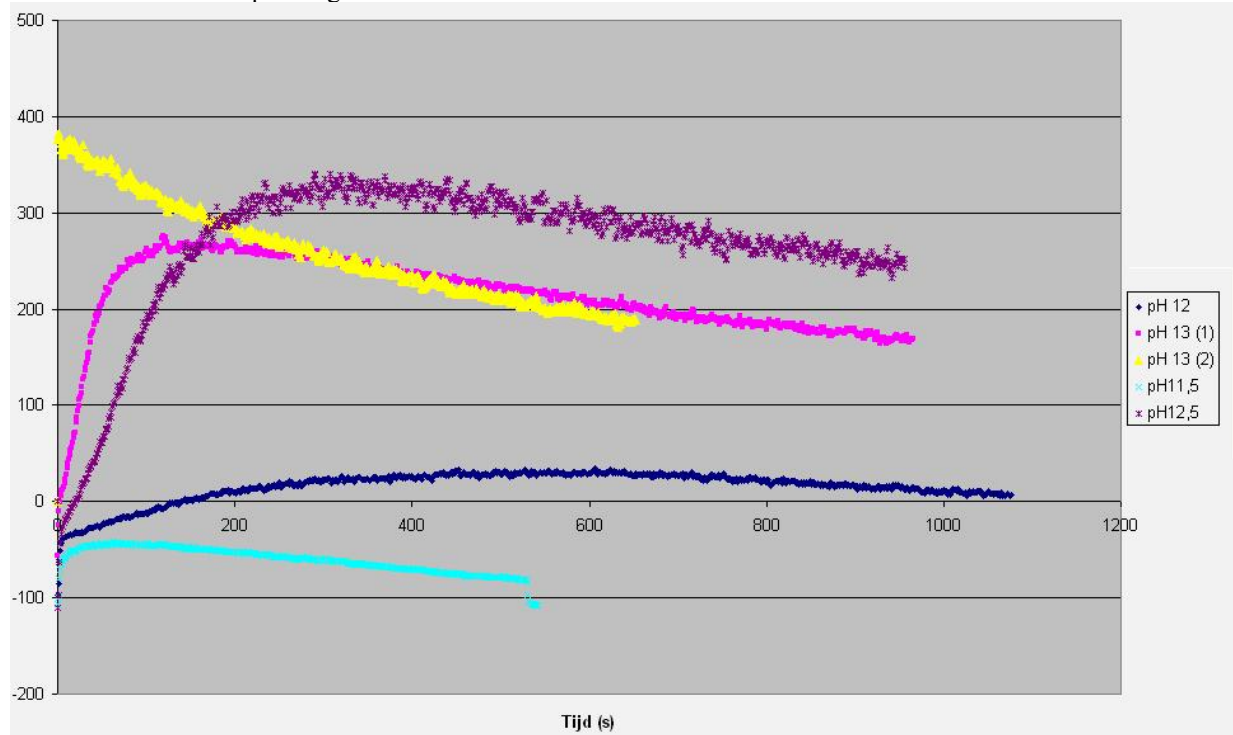
Tabel 9: Samenstelling oplossingen

Oplossing	[luminol] (M)	pH	Soort water
1	$1 \cdot 10^{-4}$	11,5	Demi water
2	$1 \cdot 10^{-4}$	12	Demi water
3	$1 \cdot 10^{-4}$	12,5	Demi water
4	$1 \cdot 10^{-4}$	13	Demi water
5	$1 \cdot 10^{-4}$	14	Demi water

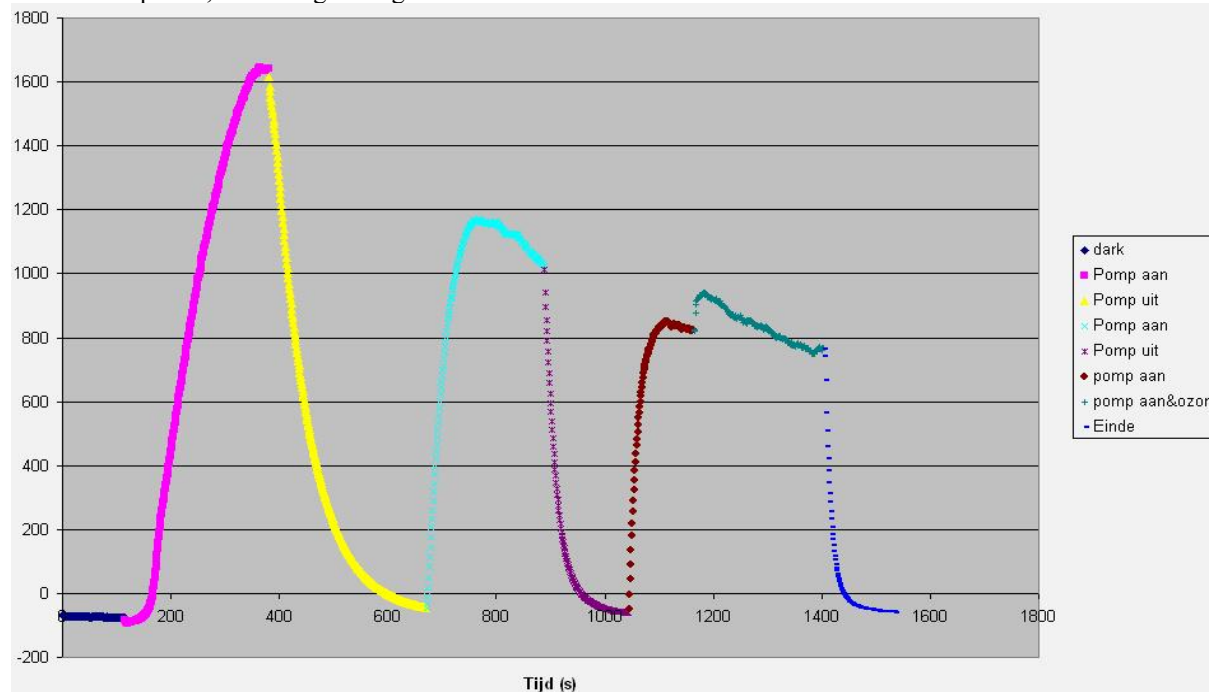
Meetwaarden:

In grafiek 9 staat een totaal overzicht van alle oplossingen (behalve pH 14). Oplossing 5 (pH 14) staat in grafiek 10 als voorbeeld voor de zuurstof gevoeligheid.

Grafiek 9: Overzicht oplossingen 1 t/m 4



Grafiek 10: pH 14, zuurstof gevoeligheid



Bij dit experiment is geen ozon gebruikt, alleen in de één na laatste (+). Eerst werd er lucht aangezogen, waarna de pomp aan de ozongenerator is aangesloten. Er vindt nog een kleine signaal stijging plaats.

Discussie/conclusie:

De pH waarde is een cruciale factor in de optimalisatie van de luminol oplossing. Bij een pH boven de 12 worden grote hoeveelheden licht waargenomen door detector #6.

De signalen die bij een pH van 13 en 14 gemeten zijn, duid erop dat er meer dan ozon gemeten wordt in de detector. Om dit fenomeen verder te kunnen verklaren zijn de oplossingen met een pH van 13 en 14 opnieuw apart gemeten, maar dit keer zonder ozon. Er vond zonder ozon tevens een stijging in het signaal plaats. De oplossing met een pH van 14 is hiervoor als voorbeeld genomen (grafiek 10). De beginwaarde/darkcurrent was -70mV (blauwe lijn).

Vervolgens werd de luchtpomp aangezet en er is een behoorlijke signaal stijging waarneembaar (roze lijn). De luchtpomp werd uitgezet (gele lijn) en het signaal valt terug naar ongeveer -46mV en de oplossing bleef enigszins nagloeien. Deze handeling van het aanzetten en uitzetten van de pomp is nog twee keer uitgevoerd, en iedere keer werden er hoge signaal stijgingen gemeten die nooit afkomstig kunnen zijn van een ander oxiderend medium in de atmosfeer. Er was ook al voor gewaarschuwd dat te hoge pH waarden, de luminol oplossing gevoelig maakt voor zuurstof in de atmosfeer^[16].

Een pH van 11.5 heeft ongeveer een signaal optimum van -50mV en is duidelijk uit op te maken dat deze pH niet werkt voor lagere concentraties ozon ($<640\text{ppbv}$). Aangezien er in de toekomst concentraties van 10ppbv stikstofdioxide (een schone dag) gemeten moeten worden, is het gebruik van een pH van 11.5 uitgesloten.

Het signaal maximum van een oplossing met pH 12 ligt rond de 30mV en is ongeveer 1,5 keer zo hoog als die van een pH van 11.5. De oplossingen met een pH van 12.5 en 13 hebben een signaal optimum rond de 300mV , wat een explosieve stijging genoemd kan worden, welke veroorzaakt wordt door de gevoeligheid van luminol voor zuurstof. Kooldioxide kan het niet zijn, omdat deze gelijk geneutraliseerd wordt door de hoge pH waarde. Zuurstof is het enigste component dat in zeer grote getallen voorkomt in de atmosfeer. Stoffen als zwaveldioxide en stikstofdioxide in de atmosfeer komen vrijwel niet voor in een donkere ruimte, aangezien deze componenten fotochemische geproduceerd worden.

§7.3.3.1 Gevoeligheid luminol in de loop van de tijd

Nu de pH en de concentratie van luminol geoptimaliseerd kan er gekeken worden naar de gevoeligheid van luminol in de loop van de tijd, zie §4.2. G.J. Wendel et al.^[16] beweert dat de gevoeligheid van luminol toeneemt in de loop van de tijd. Door natriumsulfiet toe te voegen blijft de gevoeligheid constant, in de loop van de tijd. Dit verschijnsel wordt in dit experiment gecontroleerd.

Voor dit experiment is ozon als oxiderend medium gebruikt, aangezien de stikstofdioxide cilinder nog geleverd moest worden, zie §7.1. De opstelling van het experiment is te zien in afbeelding 12 van §7.3.1.2.

Werkwijze:

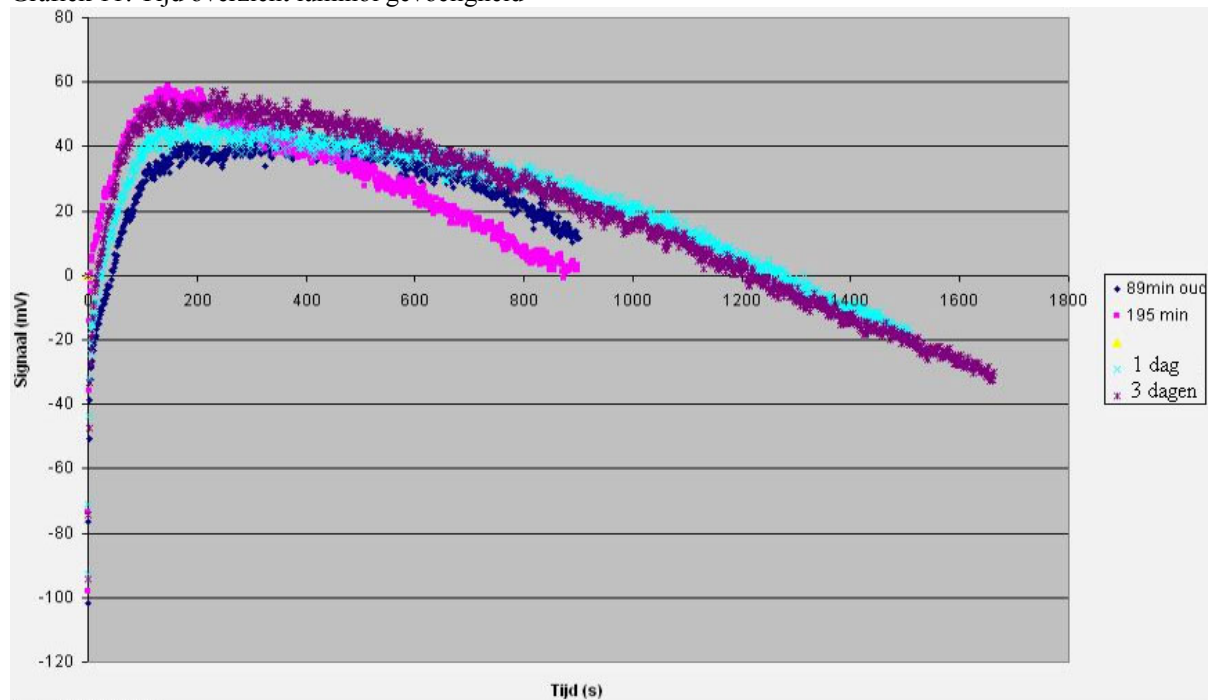
Er wordt één oplossing gemaakt, met een concentratie luminol van $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en een pH van 12. De oplossing wordt aangevuld met demiwater met een pH van 12 (0.01M, KOH). In paragraaf 7.3.1 worden de berekeningen van het maken van oplossingen toegelicht. Tevens wordt in deze paragraaf het standaard protocol toegelicht welke bij de experimenten gehanteerd is. Wanneer de oplossing aangevuld is werd de tijd geregistreerd, om de gevoeligheid van luminol in de loop van de tijd te kunnen verifiëren.

De oplossing wordt meegenomen naar het stralingslaboratorium. Er wordt 3 ml van de oplossing over gepipetteerd in de reageerbuis van de detector. De lucht pomp wordt aangesloten op de ozon generator en de detector. Het licht wordt uitgezet en de metingen kunnen beginnen. De ozon concentratie is 640 ppbv. De meting wordt gestart en de tijd wordt geregistreerd.

Resultaten:

In grafiek 11 is een overzicht van oplossing 1 gepresenteerd in de loop van de tijd, met ozon als oxiderend medium. Op de x-as staat een tijd schaal en deze geeft aan hoelang de meting duurt, en heeft niks te maken met hoe oud de oplossingen zijn. Zie legende hoe oud de oplossingen zijn.

Grafiek 11: Tijd overzicht luminol gevoeligheid



Discussie/conclusie:

Er is in grafiek 11 te zien dat de luminol intensiteit veranderd in de loop van de tijd. Een echt logisch verband is er niet echt uit te halen. De oplossing is om 11:35 AM aangemaakt. De eerste meting is 89 minuten na de aanmaak van de oplossing voor ongeveer een kwartier gemeten. Het signaal stijgt langzaam naar zijn optimum van 40 mV, wat normaal is voor een verse oplossing, zonder katalysatoren. De tweede meting is gestart na 195 minuten nadat de oplossing was aangemaakt. Het signaal optimum van de tweede meting is gegroeid naar ongeveer 55 a 60 mV, wat een aardige stijging is, de oplossing is immers pas 3 uur en 15 minuten oud.

De volgende dag is er om 15:40 PM, nog een meting gestart met dezelfde oplossing. Het signaal optimum ligt nu tussen de 50 – 55 mV in, wat een stukje lager is dan bij de tweede meting. Er is te zien dat het signaal optimum langer in stand blijft dan de tweede meting, en min of meer net zolang duurt als de eerste meting.

Vervolgens is nog ongeveer 3 dagen gewacht. Dezelfde oplossing is nog gemeten 3 dagen later om 12:10 PM. Het signaal optimum ligt weer iets hoger, net zoals bij de tweede meting tussen de 55 a 60 mV.

De tijd is wel degelijk van invloed op de gevoeligheid van luminol. Waarom de tweede meting zo'n hoog optimum heeft is niet geheel duidelijk. Wat wel heel duidelijk te zien is in de eerste, derde en vierde meting is dat er een gradiënt zit in de gevoeligheid van luminol. In de loop van dagen is duidelijk een signaal stijging te zien.

Een signaal stijging is uiteraard niet slecht, maar voor de reproduceerbaarheid van meetgegevens is dit effect echter niet gewenst. Dit experiment moet nog een keer verder uitgebreid worden maar dan met stikstofdioxide als oxiderend medium. Als stikstofdioxide gebruikt wordt kan er natriumsulfiet aan de oplossing toegevoegd worden. Stikstofdioxide is in dit experiment niet gebruikt, omdat we op het moment dat dit experiment is uitgevoerd nog geen goed signaal verkregen hebben met stikstofdioxide. In paragraaf 7.3.5 wordt dit probleem opgelost. Er was echter geen tijd meer om dit experiment opnieuw uit te voeren om in dit verslag te verwerken.

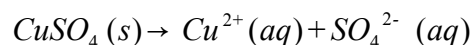
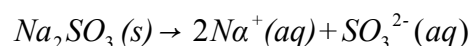
§7.3.4 Katalysatoren en chemiluminisentie versterker

In paragraaf 4.2 werden verscheidende katalysatoren en versterkers toegelicht die het lichtsignaal van de luminol reactie versterken. Koper(II) katalysator is er daar één van^[12], en in grafiek 2^[11] van §4.2 is het effect van koper(II) katalysator te zien. In paragraaf 7.3.4.1 wordt de koper(II) katalysator besproken.

Er is een chemiluminisentie versterker 4-jodofenol aangeschaft, welke het licht signaal van de luminol reactie zal opschroeven^[7]. Ethanol aan de oplossing toevoegen zal de gevoeligheid van stikstofdioxide verhogen^[7]. Of dit het geval is, wordt geverifieerd in §7.3.4.2.

§7.3.4.1 Koper(II) katalysator

Het doel van het experiment is om het effect van de koper(II) katalysator op de licht intensiteit te verifiëren. Maar al gauw bleek dit tevergeefs. Er is koper(II)sulfaat gebruikt. Aan de luminol oplossing wordt kaliumhydroxide toegevoegd om de gewenste pH te verkrijgen. Voor stikstofdioxide metingen wordt natriumsulfiet aan de chemische matrix van de luminol oplossing toegevoegd. Bij het toevoegen van koper(II) sulfaat ontstond er een blauwe of een groene neerslag. Dat is ook niet onlogisch aangezien het koper(II) ion een reactie aan kan gaan met het hydroxide ion en het sulfiet ion en vormt een neerslag welke niet oplosbaar is in water, zie R20 voor de oplosreactie en R21 voor de ion uitwisseling van koper(II).



De koper(II) katalysator kan dus niet uitgevoerd worden, aangezien het een neerslag vormt in de oplossing en reageert met het hydroxide ion en het sulfiet ion.

Om toch het effect van een d-blok metaal te meten is gekozen om een kraanwater experiment uit te voeren. Kraanwater bevat de d-blok metalen ijzer en mangaan, welke een complex aan kunnen gaan met luminol waardoor het lichtsignaal versterkt wordt. De kraanwater oplossing zal vergeleken worden met een demiwater oplossing. Er zijn echter twee soorten demi water op het KNMI aanwezig. Er wordt injectie water gebruikt en Aqua purification water, welke in 1 liter flessen geleverd zijn aangezien er geen demiwater kraan op het KNMI aanwezig is.

Werkwijze:

Er worden drie oplossingen gemaakt met dezelfde luminol concentratie en dezelfde pH. Er worden alleen verschillende soorten water gebruikt. In tabel 10 staat een overzicht van de gemaakte oplossingen. Bij de toevoeging van kaliumhydroxide aan kraanwater ontstaat een neerslag, welke vermoedelijk calciumhydroxide is. De neerslag wordt eruit gefiltreerd voordat oplossing 3 wordt aangevuld. In paragraaf 7.3.1 worden de berekeningen van het maken van oplossingen toegelicht. Tevens wordt in deze paragraaf het standaard protocol toegelicht welke bij de experimenten gehanteerd is. Er is een ozon concentratie van 640 ppbv gebruikt.

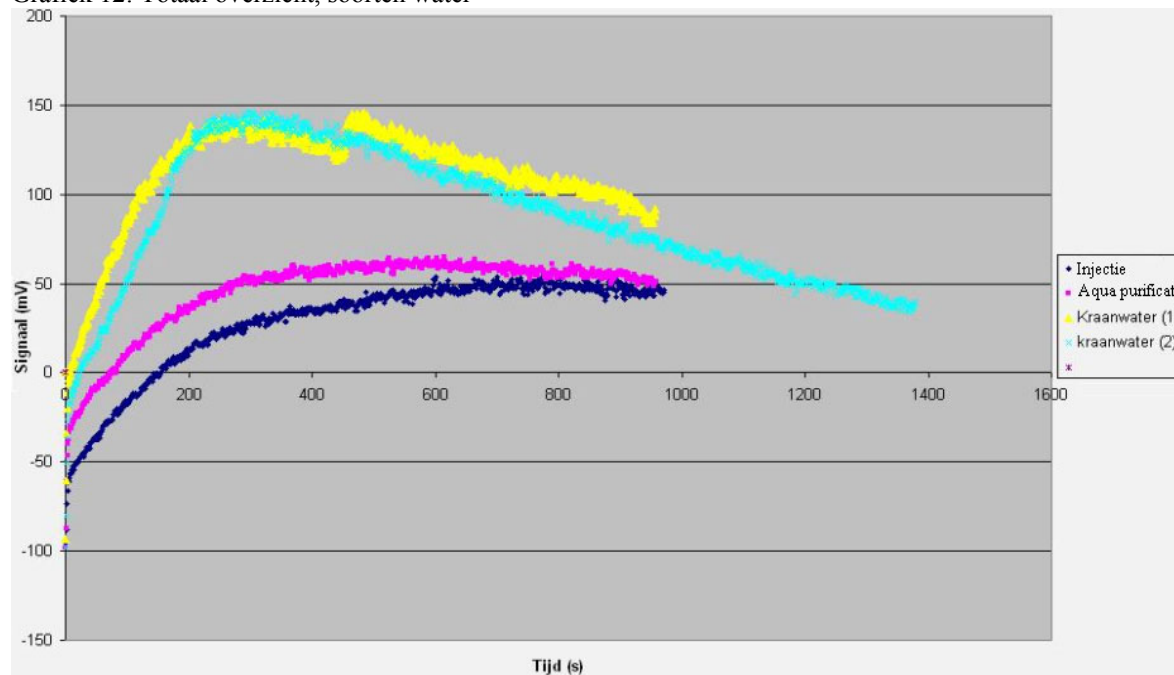
Tabel 10: Overzicht gemaakte oplossingen

Oplossing	[Luminol] (M)	PH	Soort water
1	$1 \cdot 10^{-4}$	12	Injectie water
2	$1 \cdot 10^{-4}$	12	Aqua purification water
3	$1 \cdot 10^{-4}$	12	Kraanwater

Meetwaarden:

Het totaal overzicht van de metingen, met kraanwater en demiwater staan in grafiek 12.

Grafiek 12: Totaal overzicht, soorten water



Discussie/conclusie:

Bij de bereiding van het kraanwater met een pH van 12 vormde zich een kleine hoeveelheid witte neerslag. Kraanwater bevat redelijk veel calcium, afhankelijk van de plaats en tijd in Nederland. De gevormde neerslag is vermoedelijk calciumhydroxide en kan eruit gefiltreerd worden. De pH is gecontroleerd met een pH indicator strookje en was nog steeds 12.

De resultaten van de oplossingen staan vermeld in grafiek 12. Beide oplossingen zijn twee keer gemeten. De spreiding in beide metingen is te verwijten aan het feit dat de oplossing geen natriumsulfiet bevat. Zonder natriumsulfiet wordt de gevoeligheid van luminol verhoogt in de loop van de tijd^[16].

De twee metingen met demi water liggen ongeveer in dezelfde orde. De spreiding tussen beide lijnen is te verwijten aan het feit dat luminol in de loop van de tijd gevoeliger wordt en licht er niet aan dat er verschillende soorten demiwater gebruikt zijn. Dit kan gecompenseerd worden door het toevoegen van natriumsulfiet. Natriumsulfiet is aan deze oplossing niet toegevoegd, omdat dit de ozon af zal vangen.

De blauwe lijn van grafiek 12 is de eerste meting. Vervolgens is de oplossing met kraanwater twee keer gemeten die beiden een beduidend hoger signaal geeft. Na de twee kraanwater metingen is er nog een demi water meting verricht. De beide kraanwater experimenten kennen hetzelfde optimum van ongeveer 145 mV. De helling van beide kraanwater metingen is min of meer hetzelfde, alleen zit er in de tweede kraanwater meting een knik in de stijgende lijn waardoor deze van elkaar afwijken. Verder volgen beide kraanwaterlijnen elkaar. In de eerste kraanwater meting zit rond de 462 seconde een vreemde knik waarin het signaal stijgt. Waar dit aan heeft gelegen is niet geheel duidelijk. De tweede kraanwater meting heeft deze knik niet. Het kraanwater kan als een katalysator werken, omdat de helling van het signaal naar het optimum steiler is dan die van beide demiwater metingen. Tevens duurt het optimum korter van de kraanwater metingen. Er zou dus geconcludeerd kunnen worden dat kraanwater een katalytische werking heeft, omdat de reactiesnelheid is verhoogd. De activeringsenergie van de reactie is kleiner geworden, aangezien het hoger liggende optimum van kraanwater sneller wordt bereikt dan die van demiwater.

Kraanwater bevat ijzer en mangaan en dit zijn twee d-blok metaal kationen die de reactie met luminol kunnen katalyseren. Luminol wordt ook voor forensisch werk gebruikt om uitgewiste bloedsporen te kunnen achterhalen. Er wordt luminol op het bloed gespoten, waarna het ijzer van hemoglobine een complex vormt met luminol. In aanraking met zuurstof of welk ander oxiderend medium lichten de bloedvlekken op.

Er werd ook een vermoeden aangewakkerd dat de oppervlakte spanning van kraanwater hoger is dan die van demi water, waardoor de gasbellen in kraanwater moeilijker ontsnappen van de vloeistof, waardoor het gas beter kan diffunderen met de vloeistof. Dit experiment wordt uitgevoerd in paragraaf 7.3.4.2.

§7.3.4.2 Oppervlakte spanning water

In dit experiment wordt gekeken of de oppervlakte spanning van de luminol vloeistof van invloed is op het signaal. In dit experiment wordt kraanwater nageemaakt door er 35 g/l zout aan demi water toe te voegen. Door deze toevoeging gaat de oppervlakte spanning enigszins omhoog, waarmee we kraanwater als het ware nabootsen. Ozon is als oxiderend medium gebruikt. De opstelling die gebruikt is bij dit experiment staat weergegeven in afbeelding 12 van §7.3.1.2.

Werkwijze:

Er worden twee oplossingen gemaakt met beide dezelfde concentratie luminol ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$) en pH (12). In paragraaf 7.3.1 worden de berekeningen van het maken van oplossingen toegelicht. Tevens wordt in deze paragraaf het standaard protocol toegelicht welke bij de experimenten gehanteerd is.

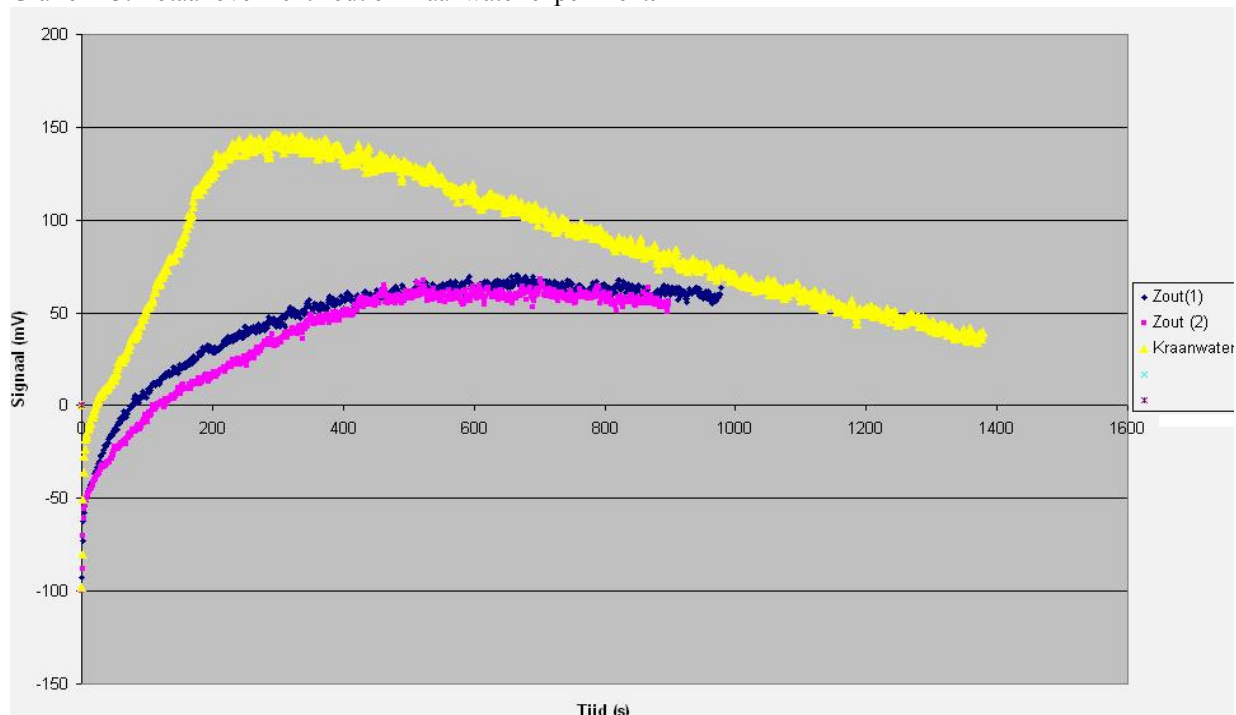
Oplossing 1 wordt aangevuld met kraanwater met een pH van 12. Bij de toevoeging van kaliumhydroxide aan kraanwater ontstaat een neerslag, welke vermoedelijk calciumhydroxide is. De neerslag wordt eruit gefiltreerd voordat oplossing 1 wordt aangevuld.

Aan oplossing 2 wordt 3,5 gram natriumchloride toegevoegd (0,6M, NaCl). Een mol natriumchloride weegt 58,44 gram. Vervolgens wordt oplossing 2 aangevuld met demi water met een pH van 12.

Resultaat:

In grafiek 13 staat een overzicht van beide oplossingen, met zout en kraanwater.

Grafiek 13: Totaal overzicht zout en kraanwater experiment.



Discussie/conclusie:

Het is na alle waarschijnlijkheid niet waar dat de oppervlakte spanning van de luminol oplossing een rol speelt op het signaal van water. Er vind een lichte signaal stijging plaats bij het toevoegen van keukenzout t.o.v. van een oplossing met demiwater. Luminol zit graag in een alkalisch milieu, vandaar dat kaliumhydroxide gebruikt wordt als base.

Natrium is echter ook een alkalimetaal, wat in combinatie met kaliumhydroxide voor betere omstandigheden zorgt voor de luminol oplossing.

Er werd in §4.2 verrassend geconcludeerd door D.H. Nguyen et al.^[7] dat de gevoeligheid van luminol toeneemt bij de toevoeging van kaliumhydroxide in plaats van natriumhydroxide.

Buiten dit gegeven kan een mix van natrium en kalium zouten in de oplossing voor een licht signaal stijging zorgen. Een verse oplossing met demiwater (pH 12, $1 \cdot 10^{-4}$ M luminol) heeft een signaal optimum van ongeveer 40 mV. Een verse oplossing met keukenzout toegevoegd heeft een signaal optimum van rond de 50 a 55 mV.

Er werd echter bij het nabootsen van kraanwater niet het zelfde signaal optimum gevonden van rond de 140 mV. Dit houdt dus in dat kraanwater katalytische werkt en dat de hogere vloeistofspanning t.o.v. demi water niet van invloed is. Kraanwater bevat de d-blok metalen ijzer en mangaan, waarmee luminol een complex aan kan gaan en ijzer en mangaan in dit proces een katalytische werking hebben op de luminol reactie.

§7.3.4.3 Ethanol en 4-jodofenol

In dit experiment wordt gekeken wat de invloed is van de toevoeging van ethanol en 4-jodofenol aan de luminol oplossing en welk effect dit heeft op de lichtintensiteit.

Het experiment is met ozon als oxiderend medium uitgevoerd. De opstelling die gebruikt is bij dit experiment staat vermeld in §7.3.1.3 in afbeelding 12.

Werkwijze:

Voor dit experiment worden vier oplossingen gemaakt, met dezelfde luminol concentratie ($1 \cdot 10^{-4}$ M) en pH (12).

Oplossing 1 is hierbij klaar, pH = 12 en een luminol concentratie van $1 \cdot 10^{-4}$ M. Aan oplossing 2 wordt 1 ml 96% ethanol aan de maatkolf toegevoegd, waardoor de ethanol concentratie 0,96% is. Aan oplossing 3 wordt 0,01 gram 4-jodofenol ($4,54 \cdot 10^{-4}$ M) toegevoegd. Aan oplossing 4 wordt zowel 1 ml ethanol als 0,01 gram 4-jodofenol toegevoegd.

De oplossingen die 4-jodofenol bevatten behoren voor een tijdje in de koelkast gezet te worden. Wordt dit niet gedaan zal 4-jodofenol niet oplossen. In tabel 11 staat een overzicht van toevoegingen aan de vier oplossingen. In paragraaf 7.3.1 worden de berekeningen van het maken van oplossingen toegelicht. Tevens wordt in deze paragraaf het standaard protocol toegelicht welke bij de experimenten gehanteerd is.

De concentratie ozon welke aangezogen wordt door de lucht pomp is 640 ppbv.

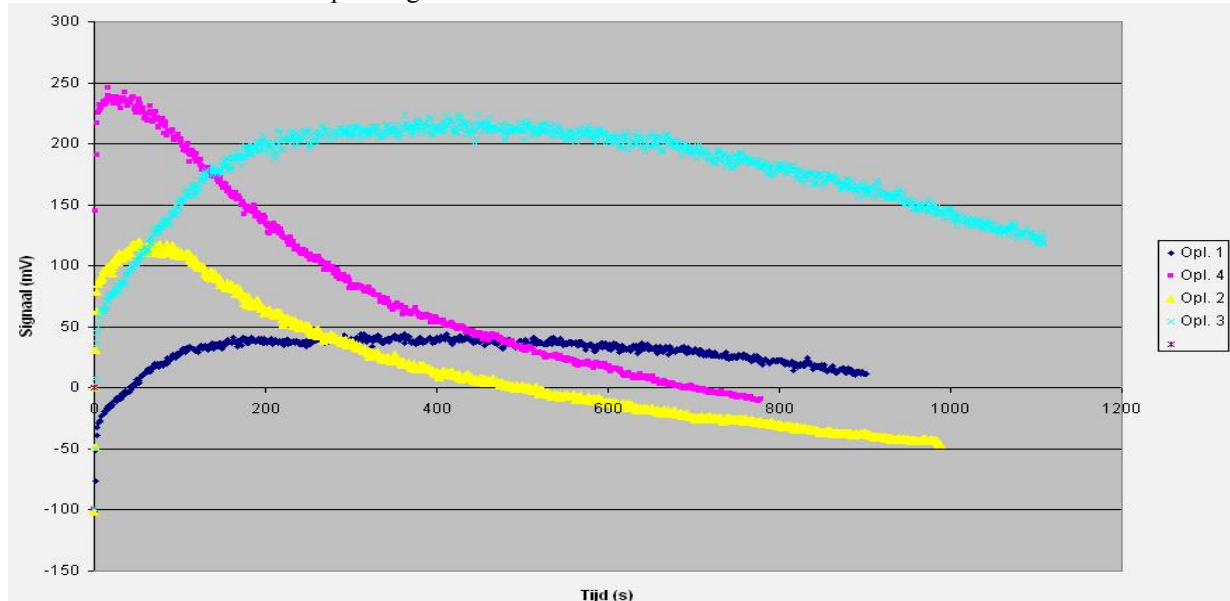
Tabel 11: Overzicht oplossingen

Oplossing	[Luminol] (M)	pH	Soort water	Katalysator
1	$1 \cdot 10^{-4}$	12	Demi water	-
2	$1 \cdot 10^{-4}$	12	Demi water	0,96% ethanol
3	$1 \cdot 10^{-4}$	12	Demi water	$4,54 \cdot 10^{-4}$ M 4-jodofenol
4	$1 \cdot 10^{-4}$	12	Demi water	0,96% ethanol + $4,54 \cdot 10^{-4}$ M 4-jodofenol

Resultaat:

In grafiek 14 staat een totaal overzicht van alle oplossingen.

Grafiek 14: Totaal overzicht oplossing 1 t/m 4



Discussie/conclusie:

Aan oplossing 1 is geen katalysator toegevoegd. De oplossing heeft weer een optimum rond de -40 a -50 mV, wat normaal is voor een verse oplossing zonder katalysatoren, zie grafiek 12 (§7.3.3.1) van de water experimenten en grafiek 4 (§7.3.2) van het optisch filter experiment. Bij de toevoeging van ethanol in oplossing 2 (0,96%) was er duidelijk waarneembaar dat het signaal optimum veel hoger ligt, rond de 115 mV en is beduidend meer als een oplossing zonder ethanol toevoeging. Tevens werd het signaal optimum in een kortere tijd bereikt. Een nadeel is dat het signaal ook sneller instort, dan een oplossing met geen ethanol toegevoegd. Er werd beweert dat ethanol de specificiteit voor een stikstofdioxide reactie verhoogt, maar lijkt dit ook uitstekend te doen voor ozon. Het is dan ook de vraag of ethanol geen katalytische werking heeft op de luminol reactie.

Aan oplossing 3 is $4,54 \cdot 10^{-4}$ M 4-jodofenol toegevoegd, welke werd aanbevolen als chemiluminisentie versterker^[7]. De stof 4-jodofenol doet zijn naam eer aan, en versterkt het licht signaal aanzienlijk. Het optimum ligt rond de 240 mV. Net als bij ethanol is het nadeel dat het signaal optimum ook weer in een rap tempo instort. Het optimum duurt zelfs iets korter dan bij een ethanol toevoeging.

Aan oplossing 4 is $4,54 \cdot 10^{-4}$ M 4-jodofenol en 0,96% ethanol toegevoegd. Het toevoegen van zowel 4-jodofenol en ethanol lijkt het grote nadeel van oplossing 2 en 3 op te lossen. Het signaal optimum blijft lang in stand en is vergelijkbaar met een oplossing waaraan geen ethanol en 4-jodofenol is toegevoegd. Maar het verschil tussen oplossing 1 en 4 is dat het signaal optimum van oplossing 4 rond de 200 mV ligt.

Zodra de meting gestart wordt vind er een rappe signaal stijging plaats tot ongeveer 50 mV, waarna de helling minder stijl wordt.

Aan te raden is om de katalysator toevoegingen te optimaliseren, waarbij de helling naar het signaal optimum snel behaald wordt, en dat het signaal optimum niet in een rap tempo instort. Waarschijnlijk moet er meer 4-jodofenol toegevoegd worden. Zoals in grafiek 14 te zien is heeft oplossing 3 de steilste helling naar het signaal optimum. Oplossing 3 bevat $4,54 \cdot 10^{-4}$ M 4-jodofenol.

§7.3.5 Stikstofdioxide meting

Zoals in paragraaf 7.1 al vermeld is, werd het stikstofdioxide mengsel pas eind april geleverd. Begin mei werd pas het reduceerventiel voor de gasfles geleverd. Er is in de periode daarna al enkele keren met stikstofdioxide gemeten. Zonder deze katalysatoren werd er wat licht geregistreerd door de detector, maar was veel te laag. De experimenten voor de gebruikte katalysatoren staan in §7.3.4.

Er werd aan de oplossingen voor stikstofdioxide dan ook al gouv ethanol en 4-jodofenol toegevoegd. Het licht is met het oog waargenomen en wat al direct opviel was dat het geëmitteerd licht binnen een minuut ook al verdwenen was.

Lange tijd werd er in het duister getast wat nou de oorzaak kon zijn voor dit fenomeen. Er was zelfs bijna besloten om over te gaan op een ander systeem om chemiluminisentie te meten. De wetenschappelijke literatuur welke geraadpleegd zijn, maakte gebruik van een oppervlakte meting. Ze maakte gebruik van een reactievat met luminol, waarbij over de vloeistof laag het gas geleid werd. Door een fotomultiplier buis op het vloeistof oppervlak te richten werd het licht geregistreerd.

De oorzaak bleek te liggen bij de gebruikte luchtpomp. De luchtpomp die bij ozon experimenten is gebruikt had een pompsnelheid van 25,9 s/100ml. Dit is voor ozon geen probleem, omdat ozon sneller diffundeert met water dan stikstofdioxide. Er werd voor dit stikstofdioxide experiment een tragere luchtpomp gebruikt met een snelheid van 101,4 s/100ml. Maar het is ene kant zeer onwaarschijnlijk dat de pompsnelheid hiervan de oorzaak is. Voor dit experiment is de opstelling gebruikt in afbeelding 13 van paragraaf 7.3.1.3.

Werkwijze:

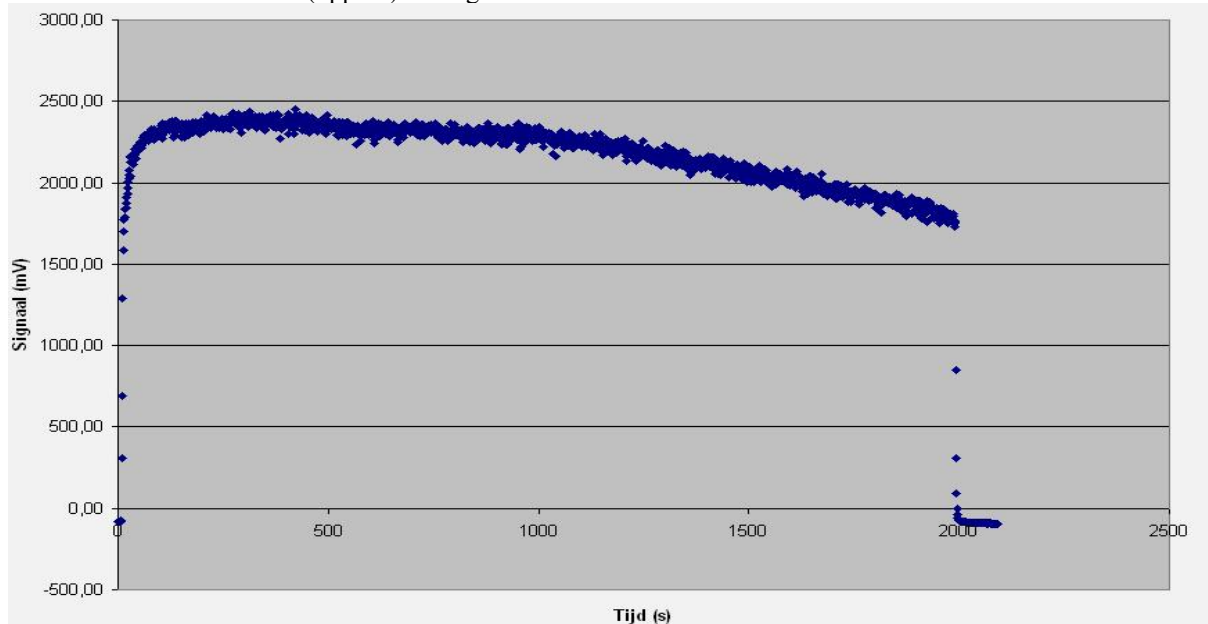
Er wordt één oplossing gemaakt van $1 \cdot 10^{-4}$ M luminol, pH = 12 (0.01M, KOH), $4,54 \cdot 10^{-4}$ M 4-jodofenol en 0.096% ethanol. Voor de werkwijze voor het maken van luminol oplossingen staan beschreven in het standaard protocol in §7.3.1.

De oplossing wordt meegenomen naar het stralingslaboratorium. Er wordt 3 ml van de oplossing over gepipetteerd in de reageerbuis van de detector. De lucht pomp wordt aangesloten op de stikstofdioxide fles. De uitlaatdruk van het reduceerventiel is op <0.1 bar ingesteld. Het licht wordt uitgezet en de metingen kunnen beginnen

Resultaat:

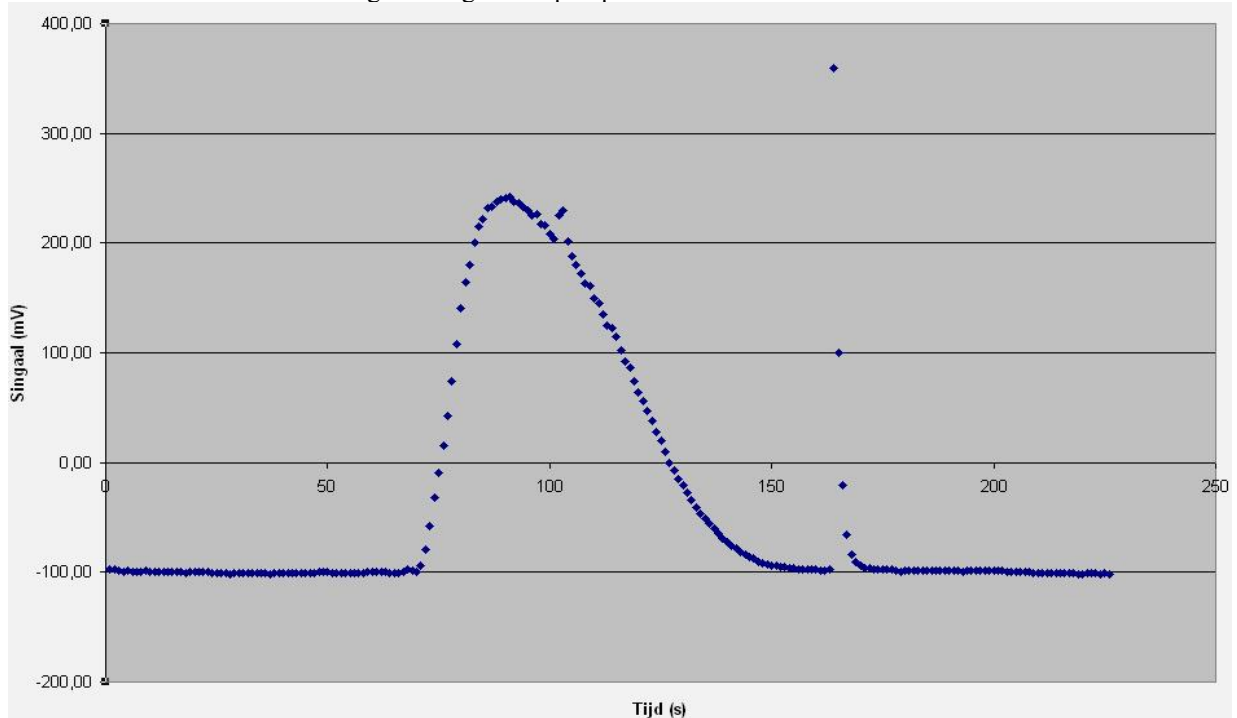
In grafiek 15 staat de meting met stikstofdioxide als oxiderend medium, met een trage luchtpomp.

Grafiek 15: Stikstofdioxide (5ppmv) meting



In grafiek 16 staat het resultaat van stikstofdioxide welke behaald is met de snelle pomp

Grafiek 16: Stikstofdioxide meting met trage lucht pomp



Discussie/conclusie:

De stikstofdioxide meting is een groot succes te noemen. Er is een concentratie stikstofdioxide van 5 ppmv gebruikt. Met de trage pomp is te zien dat het signaal stijgt naar een optimum van rond de 220 mV, zie grafiek 16. Dit signaal optimum houdt totaal niet lang in stand en valt na korte tijd in elkaar.

De meting met de trage pomp is haast te mooi om waar te zijn. Het signaal optimum ligt rond de 2400 mV (2,4 V). Zo'n signaal optimum is met ozon niet gemeten, maar dit komt ook omdat de hoogst gebruikte ozon concentratie 640 ppbv bedroeg.

Doordat een snelle pomp is gebruikt werd het stikstofdioxide gas hoogstwaarschijnlijk te snel door de vloeistof heen gepompt, waardoor deze simpelweg geen tijd had om te reageren met de luminol. Dat kan ook de reden zijn waarom het signaal optimum na zeer korte tijd in elkaar valt. Door de trage pomp te gebruiken krijgt het stikstofdioxide gas meer tijd om met luminol te reageren. Dit is echter een suggestie de werkelijke oorzaak moet nog onderzocht worden waarom de trage pomp beter werkt dan de snelle pomp.

Buiten dat de stikstofdioxide meting met de trage pomp een hoog signaal optimum heeft wordt deze ook binnen 10 seconden bereikt, wat uitermate snel is.

Als dit soort signalen al bereikt worden met 5 ppmv stikstofdioxide, dan is het hoogst waarschijnlijk ook geen probleem om stikstofdioxide concentraties van 10 ppbv te meten. Uit het experiment van §7.3.2.1 bleek dat het geëmitteerde licht lineair evenredig is met de concentratie ozon. Dit zou voor stikstofdioxide ook moeten gelden. Om een ruwe schatting te maken, als een concentratie van 5 ppmv een signaal optimum van 2400 mV heeft dan zou een concentratie van 5 ppbv een signaal optimum van 2.4 mV moeten hebben welke detecteerbaar is. Dit moet echter nog geverifieerd worden. Er moet ook nog een methode gevonden worden om gassen te verdunnen om de luminol oplossing aan lagere concentraties stikstofdioxide bloot te stellen.

§7.3.6 Overige experimenten

Er zijn nog een paar kleine experimenten uitgevoerd die tevens belangrijk zijn voor de luminol matrix optimalisatie. Zo worden er in deze paragraaf nog drie kleine experimenten toegelicht en uitgewerkt.

Zoals in afbeelding 12 van §7.3.1.2 te zien is, wordt er een slang via een luchtpomp verbonden met de ozongenerator en de reageerbuis van de detector. Het materiaal van de slang is van cruciaal belang, aangezien ozon en stikstofdioxide onstabiele moleculen zijn. Dit experiment is uitgewerkt in paragraaf 7.3.6.1. In paragraaf 7.3.6.2 wordt er een experiment besproken dat duidelijk maakt dat vervuilingen in de luminol oplossingen voorkomen moeten worden.

§7.3.6.1 Teflon vs. Rubber

In dit experiment wordt gekeken naar de geschiktheid van het materiaal van de slangen die verbonden zijn aan de luchtpomp. Er wordt in dit experiment een luminol oplossing gemaakt met $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ luminol en een $\text{pH} = 12$ (0.01M, KOH). De oplossing wordt meegenomen naar het stralingslaboratorium.

Er is voor dit experiment ozon als oxiderend medium gekozen. Er is een ozon concentratie van 640 ppbv gebruikt. De opstelling die gebruikt is bij dit experiment staat in afbeelding 12 van paragraaf 7.3.1.2.

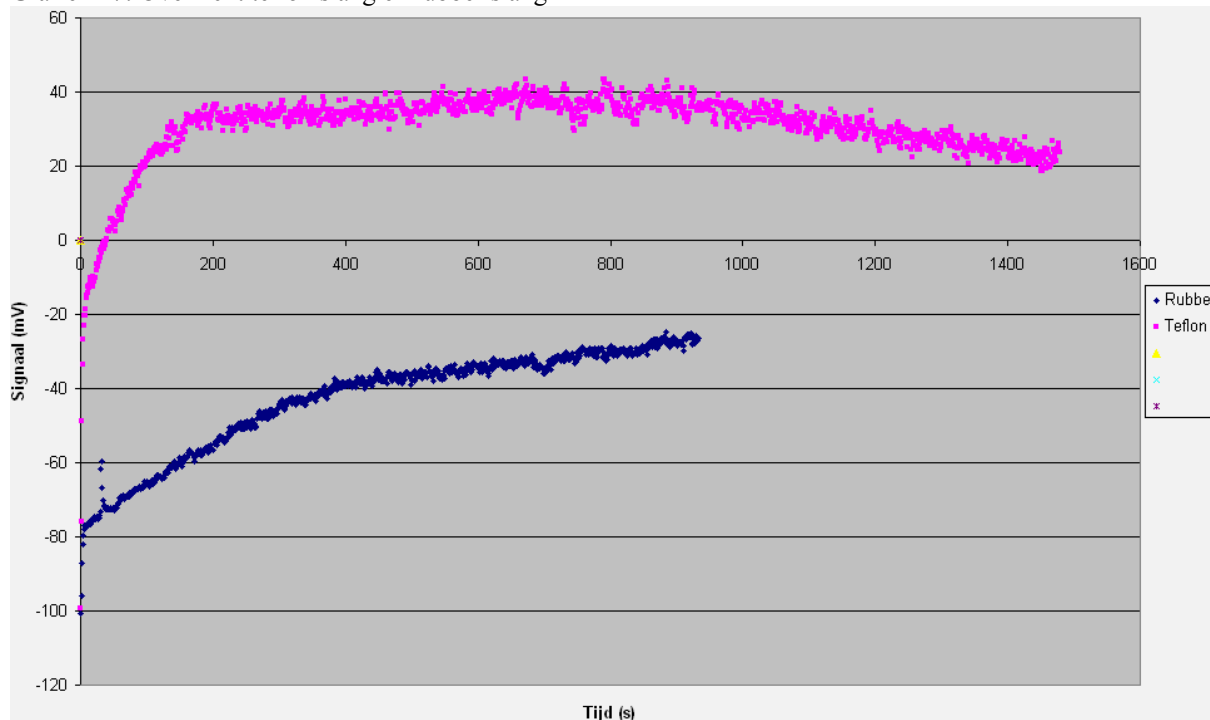
Allereerst wordt rubber als slang gebruikt, bij de tweede meting wordt teflon gebruikt. In grafiek 17 is het resultaat gepresenteerd van beide slangen.

En om kort maar krachtig door de bocht te komen, rubber is uitermate ongeschikt en breekt ozon af. Stikstofdioxide is ook een hoog reactieve stof, en gedraagt zich in dit opzicht mogelijk hetzelfde als ozon

Resultaat:

In grafiek 17 staat de meting met rubberen slang en die van een teflon slang. Voor beide metingen is dezelfde oplossing gebruikt.

Grafiek 17: Overzicht teflon slang en rubber slang



§7.3.6.2 Zuiver werken

Het is bij de experimenten van cruciaal belang dat er zuiver gewerkt wordt. Het schoon maken van de detector werd vaak gedaan door de vloeistof die er gemeten zou worden in de reageerbuis van de detector te stoppen. Vervolgens werd de duim op de reageerbuis gezet, waarna er geschud werd.

Aan de oplossingen is kaliumhydroxide toegevoegd. Een sterke base als kaliumhydroxide is een prima oplosmiddel voor vetten, dus ook de natuurlijke beschermingslaag/vetlaag op de huid.

Door de handeling met het schudden van de detector werd deze niet schoon gemaakt, maar juist erger vervuild. Er werden vaak resultaten geboekt waarbij het signaal optimum voor $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ luminol en een $\text{pH} = 12$ (0.01M, KOH) ver onder de 40 mV bevond.

Sinds het schoonmaken van de detector niet meer op deze manier gebeurt, worden er reproduceerbare resultaten geboekt (wel met verse oplossingen !! Natriumsulfiet voorkomt dit probleem).

§7.3.6.3 Teflon slang

Voor het aanzuigen van het lucht monster wordt er gebruik gemaakt van een luchtpomp. Het slangetje die buiten de sonde steekt (F_{in} , afbeelding 1) en het slangetje dat van de pomp het gas de reageerbuis van de detector ingeleid is van teflon gemaakt. Uit het experiment van paragraaf 7.3.6.1 werd duidelijk dat teflon de voorkeur geniet t.o.v. rubber, welke ozon en hoogstwaarschijnlijk stikstofdioxide afbreekt.

De inwendige diameter van de teflon slang is 2mm. Doordat de diameter van de slang zo groot is komen er grote gas bellen de vloeistof in de reageerbuis van de detector in. Door de grootte van de bellen kan niet al het ingepompte gas met de luminol oplossing reageren. Tevens worden de gasbellen door elkaar uit de oplossing geduwd. Dit heeft als consequentie dat er zwarte plekken in de reageerbuis tijdens de metingen ontstaan. Deze zwarte plekken worden veroorzaakt doordat niet al het gas de tijd heeft om te reageren met de luminol oplossing. Door deze zwarte plekken schommelt het signaal de detector behoorlijk aangezien deze minder licht registreert.

Er moet dus een manier gevonden worden om deze bellen kleiner te krijgen. Er is geprobeerd om met een trage pomp dit probleem op te lossen. Dit experiment is met ozon als oxiderend medium uitgevoerd en had geen enkel effect. Er is ook nog gekeken of de positie van de teflon slang in de reageerbuis uitmaakt. Dit bleek echter niet veel uit te maken, het signaal werd er niet drastisch beter door, tevens werden de zwarte vlekken nog steeds geregistreerd.

Er is besloten om de teflon slang aan de onderkant dicht te maken. Aan de zijkant van de teflon slang worden twee gaten geboord met een diameter van 1 mm.

Het resultaat was dat de chaos in de reageerbuis minder werd, waardoor er minder donkere plekken in de reageerbuis aanwezig waren tijdens de meting. Het signaal is hierdoor een stuk stabiel geworden.

Hoofdstuk 8: Experimenten polystyreen sensor

In hoofdstuk 5 is de polystyreen sensor voor stikstofdioxide toegelicht. In tabel 9 van paragraaf 8.1 staan de benodigdheden van de sensor opgesomd. Omdat de polystyreen sensor voor stikstofdioxide een onbekende methodiek is, wordt er eerst een observatie experiment uitgevoerd of er een signaal gemeten kan worden in vervuilde lucht.

In paragraaf 8.2 wordt het observatie experiment beschreven. In paragraaf 8.3 wordt besproken hoe de interdigitated elektrode in elkaar gezet wordt, die door Dipen N. Sinha et al.^[9] aanbevolen wordt. Het is geen kopie uit de Dipen N. Sinha et al.^[9] en er zijn de nodige dingen veranderd.

§8.1 Benodigdheden polystyreen sensor

In tabel 12 staan de essentiële materialen en chemicaliën vermeld voor de ontwikkeling van de polystyreen sensor.

Tabel 12: Essentiële materialen en chemicaliën

Materiaal	Chemicaliën
Interdigitated elektrode	Polystyreen (piepschuim)
Elektronica: weerstanden, condensatoren, etc.	Koperdraad
Multimeter	Stikstofdioxide/stikstof gasmengsel (5 ppm stikstofdioxide)
Reduceerventiel voor gasfles	Aceton of benzeen

Er zijn betrekkelijk weinig materialen en chemicaliën nodig voor de ontwikkeling van de sensor. Aceton of benzeen is nodig om het polystyreen week te maken, zodat polystyreen in een vorm gegoten kan worden over de interdigitated elektrode. Het gasmengsel stikstofdioxide / stikstof is nodig om de sensor te kalibreren met bekende concentraties stikstofdioxide.

§8.2 Observatie experiment

De polystyreen sensor voor stikstofdioxide is een betrekkelijk onbekende methode^[9]. Voordat deze methode toegepast wordt op de stikstofdioxide sonde, wordt eerst gekeken of er een signaal verkregen wordt. Er is gekozen om een simpel observatie experiment uit te voeren met sigarettenrook en kruitdampen (d.m.v. ontsteking kruit van vuurwerk), welke beide nitreuse dampen bezitten. De rook die bij verbranding ontstaat bevat stikstofdioxide, maar uit dit experiment zal niet geconcludeerd kunnen worden dat er ook daadwerkelijk stikstofdioxide gemeten wordt, maar wel of er een signaal gemeten wordt in nitreuse dampen.

In paragraaf 8.2.1 staat de werkwijze van het experiment vermeld. In paragraaf 8.2.2 worden de resultaten van het observatie experiment besproken.

§8.2.1 Werkwijze observatie experiment

Er zijn piepschuim (polystyreen) isolatie platen en koperdraad gekocht bij de GAMMA. Er is tevens een flesje aceton gekocht.

Er wordt in een bekersglas ongeveer 10 ml aceton gestopt. De polystyreen isolatieplaat wordt in stukjes gebroken, waarna het aan de aceton toegevoegd wordt. Door piepschuim in contact te brengen met aceton wordt het week (vervormbaar). De gasballetjes kooldioxide in piepschuim zullen ontsnappen tijdens het week maken.

Er wordt net zolang polystyreen toegevoegd totdat het vloeistof laagje van aceton niet meer waarneembaar is en er blijft een kleverig papje polystyreen over. Met een föhn de aceton in het papje voor een groot gedeelte verdampt. Doordat de aceton verdampt word is polystyreen beter kneedbaar, zonder dat het overal aan vast blijft plakken.

Het polystyreen wordt om de koperelektroden gewikkeld, waarbij er op gelet moet worden dat de elektroden niet tegen elkaar aankomen en het polystyreen laagje niet te dik is. De koper-elektroden worden aangesloten op een multimeter. De polystyreen sensor wordt in een omgekeerd bekeerglas gezet, zie afbeelding 14 en 15 voor de opstelling.

In het geval van kruit, word vuurwerk opengebrosen en het kruit in een metalen bakje gestopt. Door een lontje van het vuurwerk in het verzamelde kruit te steken kan het op een veilige manier verbrand worden, zie afbeelding 16.

Afbeelding 14: Opstelling observatie experiment



De polystyreensensor zit in het omgekeerde bekeerglas. De koper elektroden zijn verbonden aan een multimeter. Aan de onderkant van de tafel werd via een rietje rook in het bekeerglas geblazen.

Afbeelding 15: (Rechts) de multimeter met beginwaarde in Ampère, (links) de sensor in het bekeerglas.



De rechter foto laat de beginwaarde op de multimeter zien, van de polystyreen sensor zonder sigarettenrook.

Afbeelding 16: Opstelling met kruit



De linker foto laat zien dat het ijzeren bakje gevuld is met kruit. Er wordt een lontje geplaatst aan de zijkant van het ijzeren bakje (zie rode cirkel links). In de rechter foto steekt het lontje aan de zijkant eruit voor de ontsteking, zie rode cirkel rechts.

§8.2.2 Resultaten observatie experiment

Allereerst is een experiment uitgevoerd met sigarettenrook. In afbeelding 14 staat de opstelling afgebeeld. Afbeelding 15 laat de beginwaarde zien van de polystyreen sensor, zonder dat er sigarettenrook in het bekglas is. De polystyreen sensor gaf een waarde van -3.3 mV. De waarde is negatief omdat de elektroden verkeerd om geschakeld waren aan de multimeter. Nadat ongeveer een halve sigaret via een rietje in het bekglas is geblazen, werd direct een signaal stijging waargenomen. Het signaal schommelde rond de 7 mV, zie afbeelding 17. Er is dus een stijging van ongeveer 4 mV waargenomen. Wanneer de sigarettenrook verwijderd werd door het bekglas omhoog te tillen, daalde het signaal langzaam naar zijn beginwaarde. Het experiment is meerdere keren uitgevoerd, en er werd iedere keer een stijging waargenomen, maar was niet reproduceerbaar.

Na het experiment met sigarettenrook, werd kruitdamp gebruikt. De opstelling voor het gebruik van kruit is te zien in afbeelding 16.

Er werd verwacht dat er met kruitdamp een beter signaal verkregen zou worden, aangezien sigarettenrook weinig stikstofdioxide bevat. Het resultaat viel echter tegen. Er werd een zwak signaal waargenomen wanneer de polystyreen sensor in contact kwam met de kruitdampen.

Afbeelding 17: Polystyreen sensor in rook (links), signaal multimeter (rechts)



Aan de linkerkant is te zien hoe de polystyreen sensor zich in sigarettenrook bevindt. Door de gleuf van de tafel wordt een rietje gestoken. Onder de tafel bevindt zich de roker die de rook via het rietje het bekersglas in blaast. Rechts is te zien dat er een stijging van 4mV plaats vindt (zie afbeelding 15). Er staat een minteken voor het signaal omdat de draden verkeerd om aangesloten waren op de multimeter. Er wordt dus wel degelijk een signaal gemeten, maar wat er precies gemeten wordt kan in dit experiment niet vastgesteld worden..

§8.2.3 Discussie observatie experiment

Het observatie experiment met de polystyreen sensor werd uitgevoerd, omdat de methode niet bekend was en er getwijfeld werd of het een geschikte methodiek is voor de stikstofdioxide sonde. Er werd na het toevoegen van sigaretten rook een stijging van het signaal waargenomen van ongeveer 4mV. Er werd dus wel degelijk iets gemeten, maar de vraag is nog of er daadwerkelijk stikstofdioxide gemeten werd.

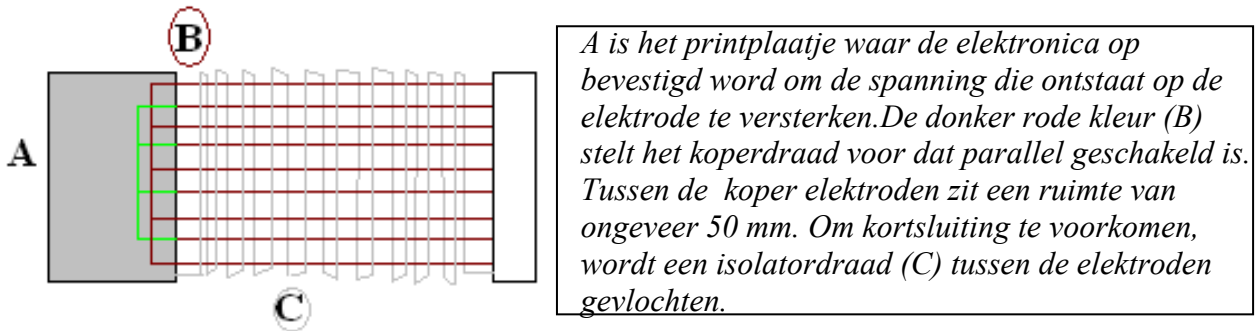
Door de stijging van het signaal werd de methodiek van Dipen N. Sinha et al. ^[9] interessant. Aangezien de concentratie stikstofdioxide in de atmosfeer (ongeveer 10 ppb) lager ligt dan in een overmaat sigarettenrook, wordt een elektronische schakeling gebouwd om het signaal te versterken.

Waarom het signaal van kruiddampen tegen viel is niet geheel duidelijk. Het zou kunnen zijn dat de sensor maar voor een aantal metingen achter elkaar geschikt is. Na een reeks experimenten met sigarettenrook is dezelfde sensor gebruikt voor de experimenten met kruiddamp. Wat ook een mogelijkheid is dat de sigarettenrook de sensor vervuild heeft, doordat het teer van sigarettenrook op de sensor neerslaat. Hierdoor wordt het polystyreen afgedekt waardoor stikstofdioxide in kruiddamp niet in contact komt met het oppervlak van polystyreen.

§8.3 Werkwijze bouw interdigitated elektrode

In afbeelding 8 (§5.1) staat een schematische weergave hoe de interdigitated elektrode eruit ziet welke is gebruikt door Dipen N. Sinha et al.^[9]. Over de interdigitated elektrode komt een dun laagje (minimaal 1mm) polystyreen. In afbeelding 18 staat een schematische weergave van de interdigitated elektrode die gebouwd is voor de NO₂ sonde.

Afbeelding 18: Schematische weergave interdigitated elektrode voor de NO₂ sonde.



Voordat de polystyreen over de interdigitated elektrode komt wordt het printplaatje (A, afbeelding 18) afgeplakt, zodat deze niet vervuild wordt. De koper elektroden worden vooraf ontvet en schoongemaakt met ethanol. Nadat de polystyreen op de elektrode zit, wordt de elektronica op het printplaatje bevestigd.

Er worden net als in de werkwijze van paragraaf 8.2.1 stukken piepschuim (polystyreen) afgebroken en in een bekersglas met 10 ml aceton gestopt. Er wordt polystyreen toegevoegd totdat de vloeistoflaag van aceton niet meer waarneembaar is.

Met een föhn wordt het kleverige papje gedeeltelijk gedroogd, waardoor het niet overal aan blijft kleven. Er moet een dun laagje polystyreen van ongeveer 1mm dik over de interdigitated elektrode gedrukt worden. Door het polystyreen net als een pizza bodem te kneden en uit te drukken, wordt de 1 mm dikte verkregen. De polystyreen behoort niet om de elektrode gewikkeld te worden, er wordt slechts één kant van de elektrode bedekt. Hierdoor is het contact tussen de lucht en de polystyreen interdigitated elektrode het best, waardoor de zoutbruggen van het nitrosonium ion (zie hoofdstuk 5) goed gevormd kunnen worden.

§8.3.1 Resultaat interdigitated elektrode

Nadat de elektronica voor de versterking van het signaal bevestigd was op de sensor, werd al gauw duidelijk dat de elektrode verschrikkelijk gevoelig is voor beweging. Als een persoon naast de sensor met zijn handen zwaait raakt de sensor overstuurd. Dit wordt veroorzaakt door statische elektriciteit welke opgewekt wordt zodra er bewogen wordt.

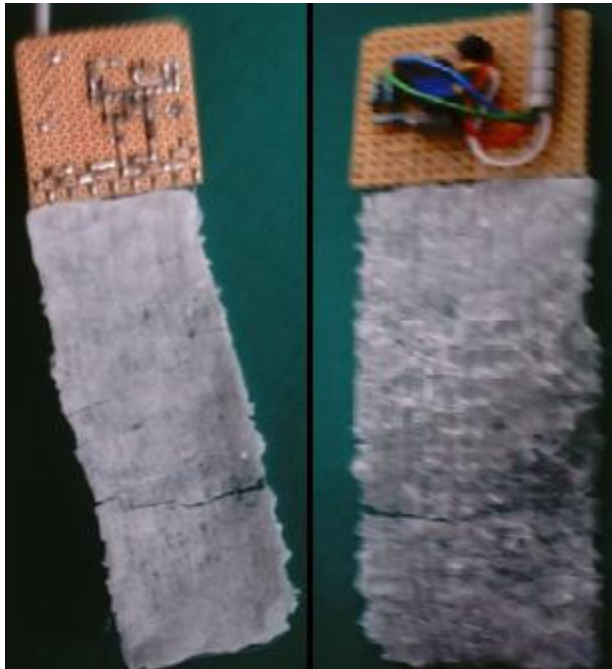
Een mogelijke oplossing is om de sensor een minder grote versterkingsfactor te geven, waardoor het signaal minder tot niet gevoelig is voor bewegingen.

Tevens kan de polystyreen sensor stationair bevestigd worden aan een omhulsel (karton, teflon, etc.). Om dit omhulsel wordt aluminiumfolie gewikkeld, waarna een kooi van Faraday gecreëerd wordt. Door de boven en onderkant van het omhulsel open te houden, kan de lucht zich langs de sensor bewegen.

In afbeelding 19 staat een foto van de ontwikkelde polystyreen sensor, volgens de werkwijze die hierboven vermeld staat.

Een foto van het omhulsel (gemaakt van karton) met daarin de polystyreen sensor staat in afbeelding 20.

Afbeelding 19: De polystyreen sensor, links: onderkant, rechts: bovenkant



Afbeelding 20: Polystyreen sensor in karton omhulsel, met kooi van Faraday



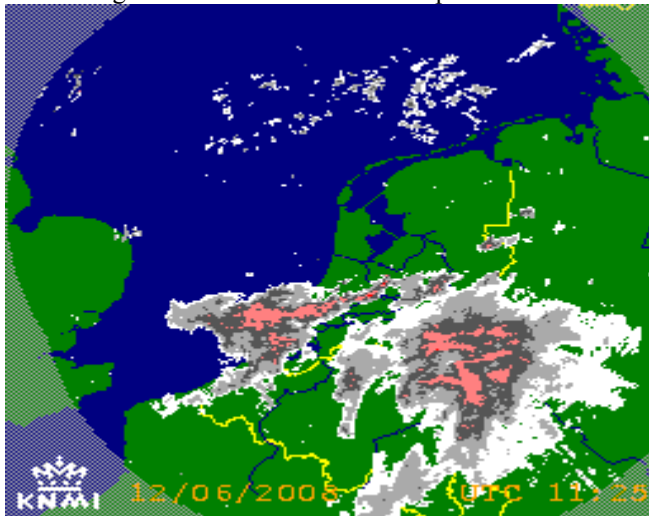
De polystyreen sensor zit in het karton/aluminium omhulsel. Vanaf het printplaatje (A) welke te zien is in afbeelding 18, wordt een draadje verbonden aan het aluminium folie om het schakeling te aarden en ongevoelig te maken voor statische elektriciteit.

§8.4 Lancering polystyreen sensor

In deze paragraaf wordt de eerste lancering beschreven van de polystyreen sensor. In paragraaf 8.3.1 staat de werkwijze van hoe de polystyreen sensor is gemaakt. Ondanks de extreme schommelingen in het signaal, veroorzaakt door statische elektriciteit is toch besloten om deze sensor als test te gebruiken voor de eerste lancering. De statische elektriciteit behoort opgeheven te worden door de sensor te aarden met het aluminium folie dat als kooi van Faraday dient te koppelen, zie afbeelding 21.

De polystyreen sensor in het kartonnen omhulsel is aan de zijkant van de sonde (afbeelding 1, hoofdstuk 1) bevestigd, waarna deze is opgelaten. In afbeelding 22 is het weerbeeld te zien op het moment van de oplating van de sonde.

Afbeelding 21: Het weer in Nederland op het moment van de oplating



Zoals in afbeelding 22 te zien is, regende het op het moment van de oplating. Dat was natuurlijk funest. Hij heeft tijdens de vlucht alleen maar "oneindig veel" NO₂ gemeten. Het is een bekend probleem: hoe meet je iets in de buitenlucht terwijl de sensor niet nat mag worden?

Er is wel een registratie van voor de oplating, daarover straks meer.

Er zijn twee signalen geregistreerd, V_0 , en V_{ref} waarbij het gemeten signaal $V_0 - V_{ref}$ is. Ik heb tot nu toe aangenomen dat V_{ref} zo stabiel is dat het niet nodig is om mee op te sturen. Dit gegeven moet ook nog aangepast worden voor detector #7 om dit probleem voor de chemiluminisentie te voorkomen.

In grafiek 18 staat het resultaat gepresenteerd van de vlucht van de sonde.

Van links naar rechts:

Zwart: de ozonsonde staat op tafel, de radiosonde wordt gekalibreerd.

Donkergroen: de sonde wordt geassembleerd, en naar de buitendeur gebracht.

Rood: de sonde wandelt naar de garage

Lichtgroen: de sonde staat nu in de garage

Roze: de sonde is nu buiten (in de regen?)

0: oplating

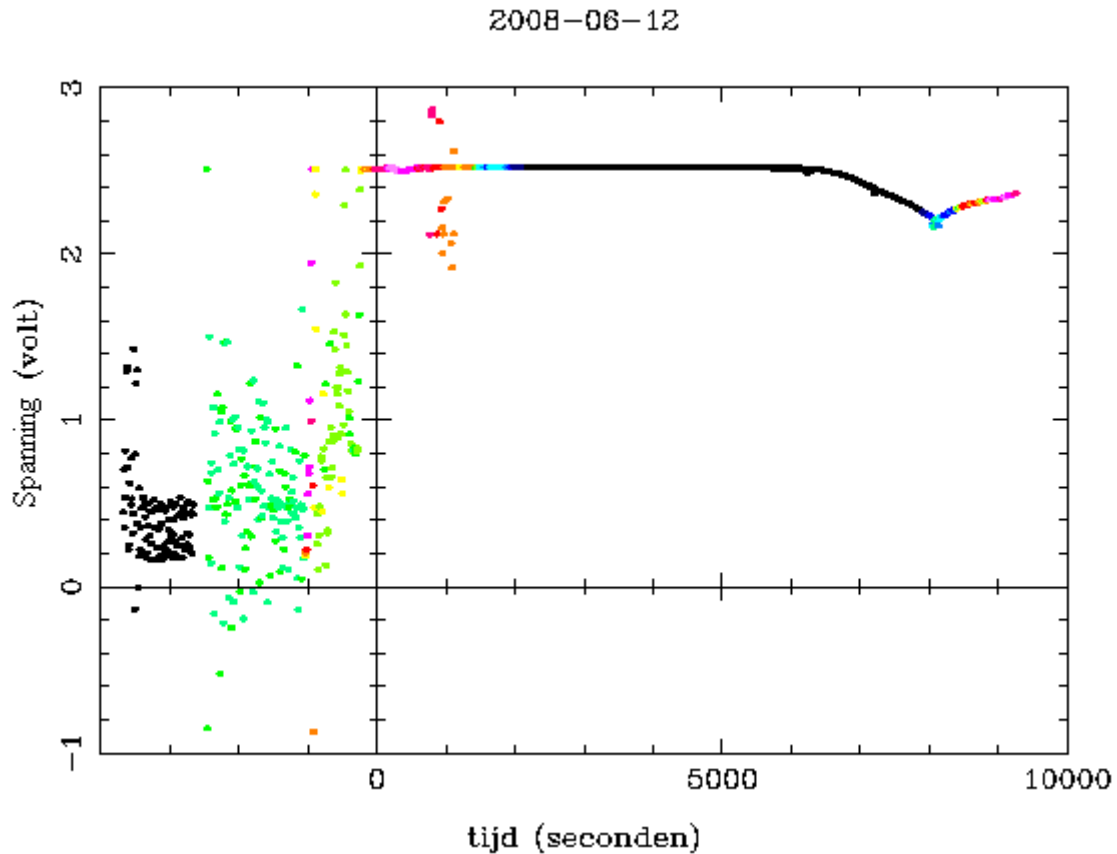
Zwart: tropopauze (9630 meter hoogte)

Knik: ballon klapt (33400 meter), sonde valt naar beneden.

Lichtblauw: opnieuw de tropopauze, de batterij heeft het nu erg moeilijk.

Rechts: we verliezen radiocontact op 360 meter hoogte.

Grafiek 18: Vlucht sonde met polystyreen sensor



Toelichting grafiek 18:

Bij de grafiek:

X: tijd in seconden na de lancering. Begint dus een uur voor de lancering.

Y: $V_o - V_{ref}$ in volts

Kleur: relatieve vochtigheid, zwart is nul procent.

Er zitten nogal wat vreemde storingen in de data. Er wordt gehoopt dat dit met het slechte weer te maken heeft, en niet met de sensor zelf. Net voor het klappen van de ballon gaat V_{ref} zakken. Dat betekent dat de batterij van de radiosonde te leeg raakt. De minimum eis van de elektronica is 6.7 volt. Een nieuwe batterij geeft 8 of 9 volt, afhankelijk van het type (nat of droog). Er wordt enigszins gevreesd dat er een extra 9 volt batterij mee omhoog moet voor de NO_2 sensor.

Om verstoring van de detector door regen en vocht te voorkomen, kan ervoor gekozen worden om de aangezogen lucht eerst door een droogbuisje gevuld met calciumchloride te geleiden. Calciumchloride is hygroscopisch en dus ideaal om vocht te absorberen.

Hoofdstuk 9: Ontwerp stikstofdioxide sonde

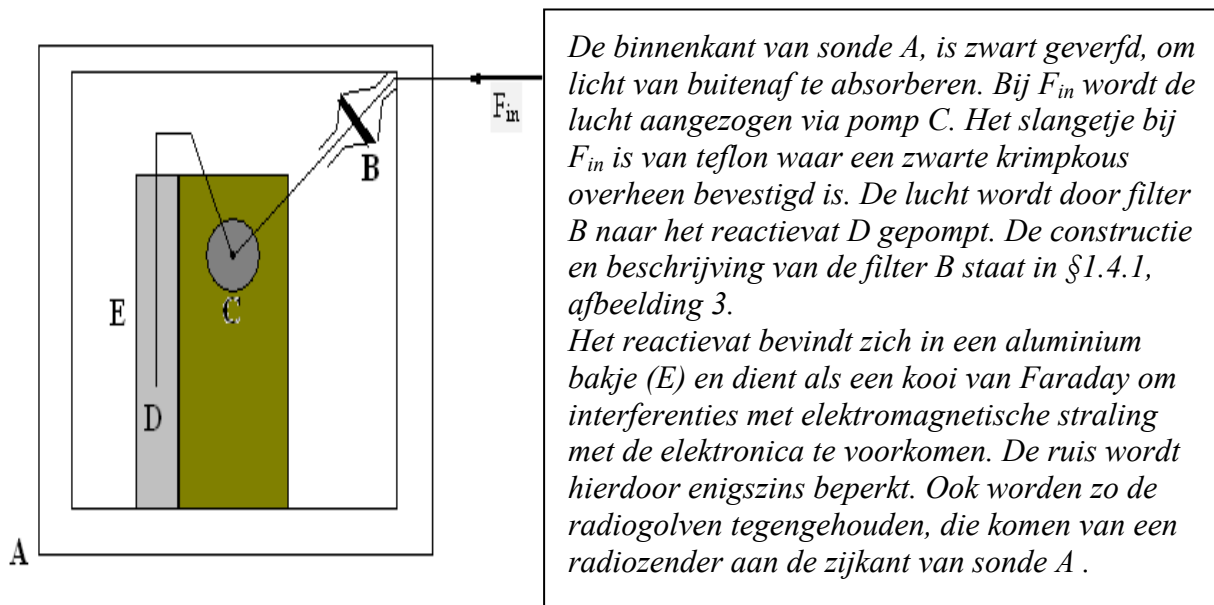
In afbeelding 1 van hoofdstuk 1 staat de sonde schematische weergegeven. De polystyreen sensor wordt aan de zijkant van de sonde (A) bevestigd. De chemiluminisentie methode wordt in de sonde (A) gezet. Hoe de polystyreen sensor in elkaar wordt gezet staat vermeld in hoofdstuk 8. Hoe de sonde wordt aangepast voor de chemiluminisentie methode staat toegelicht in §9.1. In paragraaf 9.2 staat besproken hoe de sonde lichtdicht is gemaakt en of dit dan ook daad werkelijk gelukt is.

§9.1 Constructie chemiluminisentie methode in de sonde

Binnen in de sonde bevindt zich het chemiluminisentie reactievat. Bij chemiluminisentie komt energie vrij in de vorm van licht. Het geëmitteerde licht wordt gemeten door de detector. Aangezien er licht gemeten wordt, is het van cruciaal belang om de sonde licht dicht te krijgen. Over het teflon slangetje bij F_{in} van afbeelding 1 wordt een zwarte krimpous getrokken. De binnenkant van de sonde is zwart geverfd, zodat al het invallende licht van buitenaf wordt geabsorbeerd door de zwarte inwendige wanden van de sonde.

In de sonde A, van afbeelding 1 is de in-situ chemiluminisentie methode geplaatst. De binnenkant van de sonde staat geïllustreerd in afbeelding 22.

Afbeelding 22: Constructie chemiluminisentie methode, binnenkant van de sonde



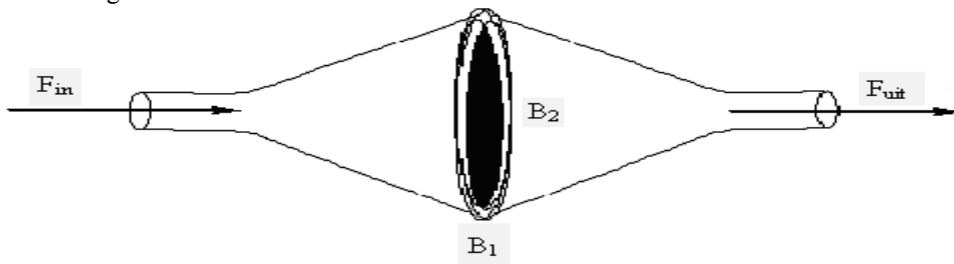
Pomp C wordt gevoed door een 12V voeding/batterij (niet weergegeven). Er wordt voor extra bescherming tegen het licht van buitenaf zwart karton om de pomp C en reactievat D gevouwen. Luchtfiler B wordt besproken in paragraaf 9.1.2. In het aluminium bakje (E) zit tevens de detector, welke besproken wordt in paragraaf 9.1.3.

§9.1.2 Luchtfilter

Er wordt in de sonde een luchtfilter (B, afbeelding 22) geplaatst. De atmosfeer is een oxiderend medium, met vele componenten die ook met luminol kunnen reageren. Het is van belang om storende componenten als ozon en peroxyacetylnittraat (PAN) uit de lucht te filteren voordat de aangezogen lucht het reactievat passeert.

In de luchtfilter worden Senseo koffiepads (B_2) gebruikt, welke worden opengesneden waarna de koffie eruit gehaald wordt. Aan de eerste filter wordt norit en mangaan(IV)oxide toegevoegd om ozon in het lucht monster af te breken. De tweede filter bevat een antioxidant vitamine C, welke in staat is om radicalen onschadelijk te maken. De constructie van de filter staat geïllustreerd in afbeelding 27.

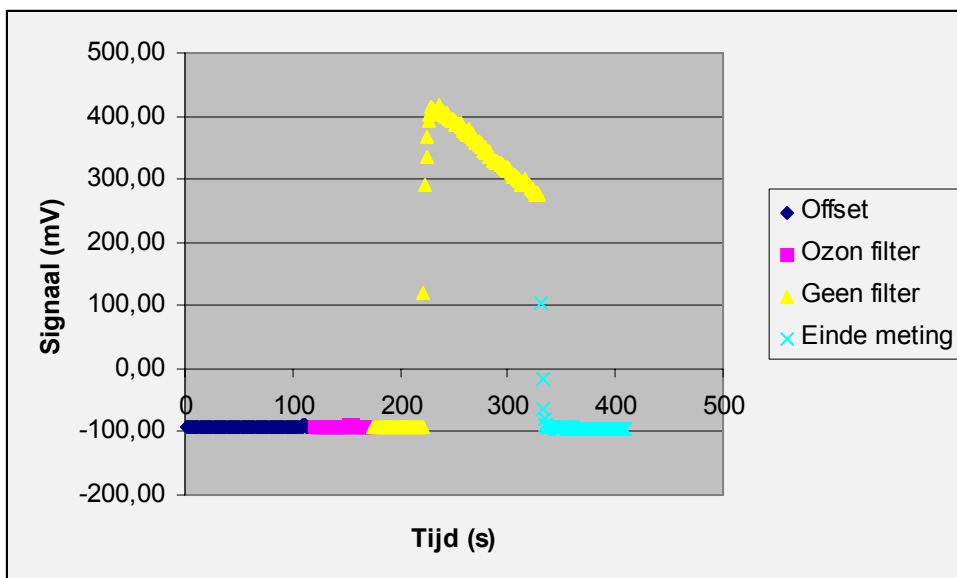
Afbeelding 27: Constructie luchtfilter



Dit is de constructie van de luchtfilter. Bij F_{in} wordt de lucht aangezogen via de luchtpomp en verlaat het filter bij F_{uit} . De filter (B_2) wordt in twee trechters (B_1) bevestigd welke tegen elkaar aangedrukt worden. De twee Senseo koffiepads worden bij B_2 weergegeven.

De geschiktheid van de ozon destructie filter is getest en bleek uitstekend te werken. Er is een luminol oplossing gemaakt van $1 \cdot 10^{-4}$ M luminol met een pH 12. Aan de oplossing is 0,96% ethanol en $4,54 \cdot 10^{-4}$ M 4-jodofenol toegevoegd. In paragraaf 7.3.1 wordt toegelicht hoe oplossingen gemaakt worden. Er is voor dit experiment ozon als oxiderend medium gebruikt met een concentratie van 640 ppbv. De luchtfilter is tussen de ozongenerator en de luchtpomp bevestigd. In grafiek 19 staat het resultaat van deze meting.

Grafiek 19: Effectiviteit ozondestructie filter



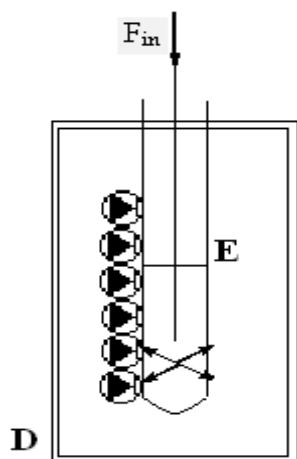
§9.2 Constructie chemiluminisentie detector

In afbeelding 28 staat een schematische weergave van de detector. De SPC-ECC ozonsonde bevat een vierkante teflon reageerbuis (zie hoofdstuk 3). Het zou mooi zijn als we deze kunnen gebruiken voor de NO₂ sonde. Helaas blijkt deze te weinig licht door te laten.

We hebben gekozen om de detector te bouwen rond een glazen reageerbuis met een diameter van +/- 10mm en een lengte van 100mm met daarin 3 ml vloeistof (E, afbeelding 28). Door de vrij grote luchtstroom door de reageerbuis (5 ml/s) is er vloeistof aanwezig in de onderste 5 a 6 cm van de reageerbuis. Dat maakt het mogelijk om 6 fotodiodes boven elkaar te plaatsen. Natuurlijk is het mogelijk om aan verschillende kanten een rij fotodiodes te plaatsen, maar een test gaf aan dat een strook aluminium folie als spiegel tegenover de rij fotodiodes het signaal 3 maal versterkte (spiegel niet weergegeven in afbeelding 28).

De fotodiodes en de spiegel worden tegen de buis gedrukt met een zwarte krimpkous. Het bubbelen van lucht door water genereert statische elektriciteit, wat de meting van het licht sterk stoort. Om dit te voorkomen hebben we een geaarde koperen elektrode in de vloeistof gehangen. Bij detectoren #7 en #8 is ook de spiegel geaard. De detector zit samen met de elektronica in een stuk blik. Dit om de zaak verder af te schermen tegen statische elektriciteit en radiostraling van de zender.

Afbeelding 28: Schematische weergave chemiluminisentie detector



*De luminol oplossing bevindt zich in reageerbuis E.
Aan de zijkant van reageerbuis E zijn zes fotodiodes geplakt,
om de geëmitteerde fotonen te detecteren.*

*Reageerbuis E en de daaraan bevestigde fotodiodes bevinden
zich in een zwarte krimpkous, voor extra bescherming voor
licht van buitenaf. De kant van reageerbuis E waar zich
geen fotodiodes bevinden wordt gespiegeld met bijvoorbeeld
aluminium folie.*

*De elektronica om het signaal van de fotodiodes te versterken
(niet weergegeven) bevindt zich ook in het blik D.*

*In de luminol oplossing wordt een koperdraadje gehangen om
de statische elektriciteit veroorzaakt door de hoge pomp snel-
heid op te heven.*

In afbeelding 29 is het resultaat van detector #6 te zien.

Afbeelding 29: Foto detector #7



§9.2.1 Elektronische schakeling detector #7^[17]

In afbeelding 30 staat de elektronische schakeling die toegepast wordt voor de detector. In tabel 13 staan de onderdelen van de elektronische schakeling van afbeelding 30.

Tabel 13: Toegepaste onderdelen elektronische schakeling afbeelding 30

Onderdeel	Beschrijving	Eenheid
LMC6001	Ultra ultra-low input current amplifier	-
LM358	Operational Amplifier	-
78L05	Voltage regulator 5 volt	-
D1-D6	VTB Process Photodiode (6 stuks)	-
C1	Tantaal condensator	1.0 μ F
C2	Tantaal condensator	10 μ F
C3	Ceramische condensator	1.0 nF
C4	Ceramische condensator	1.0 nF
C5	Polyester condensator	10 nF
C9	Tantaal condensator	10 μ F
R3	Weerstand	1.0 k Ω
R4	Weerstand	10 k Ω
R5	Weerstand	10 M Ω
R6	Weerstand	4.7 k Ω
R7	Weerstand	10 M Ω
R8	Weerstand	10 M Ω
R9	Weerstand	100 k Ω
R10	Weerstand	100 k Ω

Werking:

De 6 fotodiodes D1-D6 wekken een stroom op. Deze stroom wordt door de LMC6001 gecompenseerd zodanig dat er door de fotodiodes geen stroom meer loopt. De output van de LMC6001 (V_o , typisch: milivolts) wordt door de spanningsdeler R5/R6 door 2000 gedeeld (V_u , typisch microvolts). Deze spanning wordt door R7+R8 omgezet in een stroom (I_c , femto/pico-amperes). De ingangen van de LMC6001 hebben ruwweg de zelfde impedantie, dit vermindert de temperatuurs afhankelijkheid.

Uitgang:

De output van de LMC6001 wordt gefilterd via RC filter R9/C9, zodanig dat alleen variaties met een frequentie kleiner dan 1 Hz doorgelaten worden. De LM358 verandert de spanning niet, maar geeft de uitgang een lage impedantie.

Voeding:

De 78L05 stabiliseert de voedingsspanning. Deze is niet nodig als een 9 volt battery als voeding gebruikt wordt. R3/R4 maakt de referentiespanning V_r aan (ruwweg 0.45 volt) zodat de LMC6001 geen spanning rond de 0 volt te verwerken krijgt. C2,C3,C4 stabiliseren V_r .

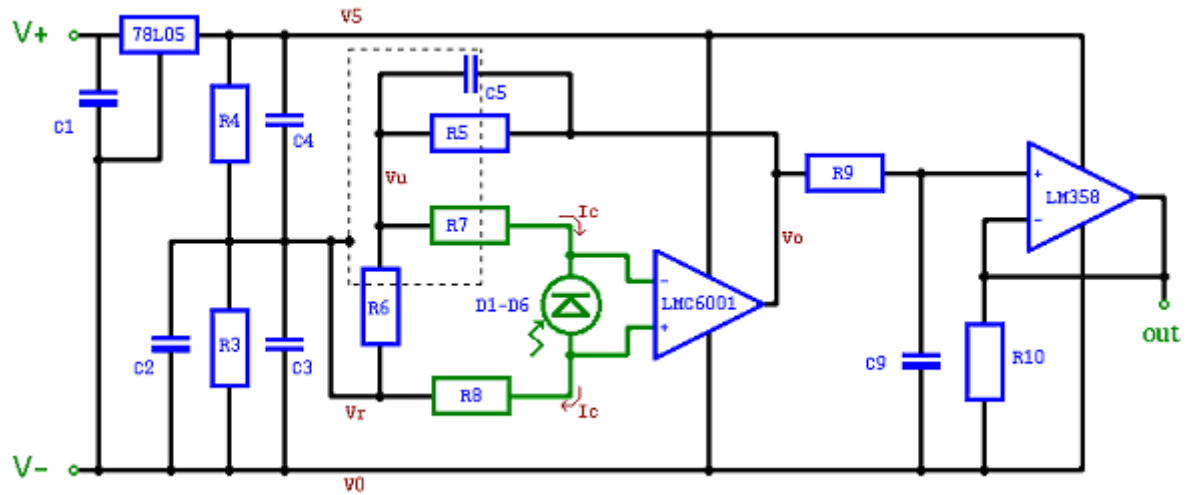
Ontstoring:

Om lekstromen te voorkomen zijn de groene delen (D1-D6, R7,R8) zwevend gemonteerd. De spanningsdeler (R5,R6,C5) is een beetje afgeschermd. Om oscillaties te onderdrukken is C5 aangebracht.

Offset:

Elke detector heeft een eigen offset spanning of “donker stroom”. De grootte hiervan moet experimenteel bepaalt worden. Detector #6 heeft een offset van -95mV.

Afbeelding 30^[17]: Elektronische schakeling detector #7



In bijlage III staan de overige detectoren welke voorlopers van detector #7 zijn.

§9.3 De sonde lichtdicht maken

Aangezien het geëmitteerde licht van chemiluminisentie alleen in het donker waar te nemen is, moet de sonde zo licht dicht mogelijk gemaakt worden. De sonde waarin zich het reactievat met luminol bevindt is van piepschuim gemaakt. Piepschuim heeft als voordeel dat het een isolator is en de temperatuur in de sonde min of meer constant houdt. Het nadeel van piepschuim is, dat zonlicht er letterlijk doorheen schijnt. Het is dus van cruciaal belang om enkele licht barrières toe te passen in en op de sonde.

Werkwijze:

De sonde wordt aan de binnenkant zwart geverfd met schoolbordenverf. Er is voor schoolbordenverf gekozen, omdat deze geen reactie met piepschuim aangaat. Verf uit een spuitbus is tevens toegepast, maar er bleef niks over van het piepschuim. Nadat de verf binnen de sonde opgedroogd is, kan ervoor gekozen worden om de binnenkant nog één keer te verfen.

De buitenkant van de sonde wordt wit gelaten, zodat extern licht gereflecteerd wordt door het witte oppervlak. Het slangetje dat via de pomp lucht aanzuigt van buiten de sonde, wordt een zwarte krimpkous overheen getrokken. In afbeelding 31 staat een foto van de sonde, die aan de binnenkant zwart geverfd is.

De pomp die gebruikt wordt om de lucht aan te zuigen staat in afbeelding 32 en 3 afgebeeld. Achter de pomp bevindt zich een blikken bakje, waarin zich de detector met reactievat en de daarbij behorende elektronica. Het blikken bakje dient als kooi van Faraday, om elektromagnetische straling tegen te houden, zie paragraaf 9.2. Het reageerbuisje in het aluminiumbakje dat als reactievat van luminol dient, is een zwarte krimpkous overheen getrokken die dient voor een extra licht barrière.

Om de pomp en het blikkenbakje wordt dik zwart karton gevouwen, zie afbeelding 31. De randen aan de buitenkant van de sonde worden afgeplakt met zwart plakband.

Als de sonde af is wordt deze mee genomen naar buiten en in het volle zonlicht gezet.

Er wordt geen lucht aangezogen, en de detector wordt aangezet om te kijken of er een licht signaal gemeten wordt.

Waarnemingen:

De sonde is neergezet in de volle zon. De detector werd aangezet en er werd een klein beetje licht gedetecteerd. De sonde is vervolgens opnieuw geverfd, op bepaalde slijtage plekken binnen de sonde. Vervolgens werd de sonde weer in de volle zon gezet en er werd geen licht gedetecteerd.

Resultaat:

In afbeelding 31 staat de buitenkant van de sonde en de binnenkant van de sonde afgebeeld. In afbeelding 32 staat de pomp in het karton afgebeeld en de detector.

Afbeelding 31: (links) buitenkant sonde, (rechts) binnenkant sonde



Aan de linkerkant is de sonde (piepschuimen bak) te zien. De buitenkant is wit om het invallende licht van de zon te reflecteren. Aan de rechter kant is de binnenkant van de sonde weergegeven. De binnenkant is zwart geverfd om het invallende licht te absorberen. In het midden zit nog een dik stuk zwart karton gevouwen als extra bescherming voor het invallende licht. In het gevouwen stuk karton bevindt zich de luchtpomp en de detector.

Afbeelding 32: (links) De pomp in het zwarte karton, (rechts) de detector



De rechter foto laat de detector zien. In het zwarte buisje (reageerbuis met zwarte krimpkous eromheen) wordt de luminol oplossing gestopt. Aan de zijkant zitten de fotodiodes bevestigd voor het detecteren van het geëmitteerde licht.

Hoofdstuk 10: Discussie/conclusies

Het doel van dit afstudeerproject is om een in-situ meetmethode te ontwikkelen om de concentratie stikstofdioxide in de lucht te bepalen voor gebruik in een sonde die aan een weerballon opgelaten wordt. De in-situ meetmethode wordt ontwikkeld om het verticale profiel van stikstofdioxide tot een hoogte van maximaal 20 kilometer in de atmosfeer te bepalen. Hiermee kan de nauwkeurigheid van de satellietmetingen van troposferisch stikstofdioxide bepaald worden. Ook kunnen aannames over de vorm van het troposferisch stikstofdioxide profiel gecontroleerd worden.

In de eerste maand van het afstudeerproject is een literatuur onderzoek gedaan naar meetmethoden om de concentratie stikstofdioxide in de lucht te bepalen. Er zijn twee potentieel geschikte in-situ meetmethoden gevonden die in een sonde geplaatst kunnen worden:

- Chemiluminisentie m.b.v. luminol: De achtergrond informatie is te vinden in hoofdstuk 4 en de verrichte experimenten staan vermeld in hoofdstuk 7.
- Stikstofdioxide polystyreen sensor: De achtergrond informatie is te vinden in hoofdstuk 5 en de verrichte experimenten staan vermeld in hoofdstuk 8.

De discussie/conclusie van de chemiluminisentie methode staat in paragraaf 10.1. In paragraaf 10.2 staat de discussie/conclusie van de stikstofdioxide polystyreen sensor.

§10.1 Chemiluminisentie methode discussie/conclusies

De beschikbare in-situ chemiluminisentie methoden zijn te zwaar om toegepast te worden in een sonde die aan een weerballon opgelaten wordt. De beschikbare in-situ chemiluminisentie methode maken gebruik van een fotomultiplicator buis. De fotomultiplicator buis met de benodigde voedingsbron weegt te zwaar voor een sonde die opgelaten wordt via een weerballon. In de vooraf bestudeerde literatuur werd gebruik gemaakt van een zeppelin, welke aan een touw bevestigd is en niet hoger komt dan 800 meter. Aangezien het hoofddoel van het afstudeerproject was om een verticaal profiel van stikstofdioxide tot maximaal 20 kilometer te behalen. Er moest een lichtdetector gebouwd worden welke het geëmitteerde licht van de luminol reactie kan waarnemen.

Er is gekozen voor het gebruik van fotodiode(s). Er is in B1 van paragraaf 4.3 berekend dat bij een homogeen mengsel van 10 ppbv stikstofdioxide (een realistisch getal) dat er per seconde $1 \cdot 10^{12}$ fotonen vrijkomen. Maar niet al deze fotonen bereiken de fotodiode. Het is dus zaak om te zoeken naar fotodiodes met een groot oppervlak. Er is gekozen voor de VTB8440BH fotodiode ($5,16 \text{ mm}^2$), zie §7.2.1.1. Ook zal het elektrisch signaal flink versterkt moeten worden, aangezien de gegenereerde spanning van de fotodiodes in de orde zal liggen van femtoampère. De elektronische schakeling (zie afbeelding 30, paragraaf 9.2.1) kan dergelijke signalen versterken.

De gebouwde lichtdetectoren zijn lineair evenredig met de hoeveelheid licht, zie §7.2.2.

Er is gewaarschuwd door D.H. Nguyen et al.^[7] voor het zelfabsorptie effect van luminol. Dit betekent dat de concentratie van luminol niet te hoog mag liggen. Geconcentreerde luminol oplossingen zijn geel. Er wordt tijdens de reactie blauw licht geëmitteerd (425-450 nm), welke geabsorbeerd worden door gele oplossingen. Uit het experiment dat beschreven staat in paragraaf 7.3.2 is duidelijk op te maken dat er voor een luminol concentratie gekozen moet worden in de orde van $1 \cdot 10^{-4} \text{ M} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ om een optimaal licht signaal te verkrijgen. Het is daarbij aan te raden om de pH van de luminol oplossing (zie §4.1 en §7.3.3) op 12 of iets lager te brengen. Worden er hogere pH's dan 12 gebruikt, dan wordt de luminol oplossing gevoelig voor zuurstof. Het nadeel van een lagere pH is dat er minder licht wordt

geëmitteerd. Dit kan voor problemen zorgen bij lagere concentraties oxiderend medium, in de orde van 10 ppbv.

Uit het experiment, welke beschreven staat in paragraaf 7.3.2.1 bleek dat het geëmitteerde licht lineair evenredig is met de concentratie ozon. Er wordt verwacht dat dit ook het geval is bij stikstofdioxide, maar dit moet nog hard gemaakt worden.

In de literatuur wordt gesuggereerd dat de gevoeligheid van luminol in de loop van de tijd toeneemt. Dit is een vervelend gegeven, aangezien de luminol oplossingen iedere keer vers gemaakt moeten worden om reproduceerbare resultaten te boeken. Dit kan opgelost worden door natriumsulfiet aan de oplossing toe te voegen^[16]. Dat de gevoeligheid van luminol in de loop van de tijd toeneemt is een feit. Of natriumsulfiet dit probleem oplost is nog niet geverifieerd. Natriumsulfiet dient tevens als een ozon en zwaveldioxide vanger, welke storende componenten zijn in de atmosfeer die tevens een reactie aangaan met luminol. Aangezien door het gebrek aan tijd voor dit afstudeerproject kon er tot begin mei 2008 alleen ozon als oxiderend medium gebruikt worden voor de meeste experimenten die beschreven staan in hoofdstuk 7. In de laatste paar dagen van het onderzoek werd het probleem opgelost om het geëmitteerde licht met stikstofdioxide als oxiderend medium te registreren (daarover straks meer). Of natriumsulfiet het gevoeligheidsprobleem oplost van de luminol oplossing moet nog een keer uitgevoerd worden met stikstofdioxide.

Op een schone dag bevat de atmosfeer ongeveer 5 á 10 ppbv stikstofdioxide in de atmosfeer. Er werd al gauw duidelijk dat deze mengverhouding stikstofdioxide in de atmosfeer te laag is om het geëmitteerde licht van de luminol oplossing te kunnen detecteren. Er is gebruik gemaakt van verscheidende katalysatoren welke het lichtsignaal verhogen, zie §7.3.4. Het gebruik van een koper(II) katalysator is af te raden, aangezien koper(II) met het sulfiet ion en het hydroxide ion reageert tot een vaste stof welke niet oplosbaar is in water, zie R20 en R21. Om toch het effect van een d-blok metaal te testen is er kraanwater gebruikt. Kraanwater bevat de d-blok metalen ijzer en mangaan, welke een complex met luminol aan kunnen gaan waardoor er meer licht in kortere tijd geëmitteerd wordt. Een luminol oplossing met kraanwater heeft een hoger signaal optimum als een luminol oplossing met demiwater. Het signaal wordt door het gebruik van kraanwater bijna verdrievoudigd. Het is enigszins niet aan te raden om kraanwater te gebruiken, aangezien de samenstelling van het kraanwater per plaats en tijd kan verschillen. Het maakt de resultaten mogelijk slecht reproduceerbaar. Als er met een d-blok metaal katalysator gewerkt wordt is het aan te raden om een ijzer of mangaan zout aan te schaffen welke oplosbaar is in water en geen reactie aangaat met het hydroxide ion of het sulfiet ion.

Er zijn ook experimenten uitgevoerd waarbij natriumchloride toegevoegd is aan de luminol oplossing (35 g/l, concentratie natriumchloride in de zee). Er werd vermoed dat de oppervlakte spanning van het kraanwater voor het betere resultaat zorgde. Het ingepompte gas zou hierdoor meer tijd hebben om met de luminol oplossing te reageren ten opzichte van demiwater. Dit is dus echter niet waar. Het toevoegen van natriumchloride kent wel een lichte signaal stijging. De chemiluminisentie van een luminol reactie wordt beter in een alkalisch milieu. Door de toevoeging van kaliumhydroxide is de oplossing al behoorlijk alkalisch. Natrium is ook een alkalimetaal en door een mix van deze twee metaal kationen te maken vindt er een signaal stijging plaats. Deze signaal stijging is echter niet genoeg om lagere concentraties oxiderend medium te detecteren.

Er zijn nog twee zeer geschikte katalysatoren gevonden, n.l.: 4-jodofenol en ethanol. Van ethanol wordt beweert dat het de specificiteit van de luminol oplossing voor stikstofdioxide

verhoogt. Uit het experiment dat beschreven staat in §7.3.4.3 doet ethanol dit ook prima voor ozon. Het kan dus best zijn dat ethanol als katalysator dient. Door het toevoegen van 0.96% ethanol wordt er een signaal optimum behaald, welke 2,5 keer zo hoog ligt dan dat van een verse oplossing luminol zonder katalysator. Buiten het hogere signaal optimum kent ethanol nog een ander voordeel namelijk, het signaal optimum wordt binnen 50 seconden behaald (met een rappe stijging tot ongeveer 80 mV binnen enkele seconden). Een verse luminol oplossing zonder katalysator doet daar gemiddeld 80 seconden over, zie grafiek 14 (§7.3.4.3). Het nadeel is echter dat het signaal optimum zeer kort in stand wordt gehouden. Het zou kunnen dat het luminol in een zeer korte tijd door het katalytische effect op wordt gereageerd. De stof 4-jodofenol is een chemiluminisentie versterker. Er wordt dan ook vier maal zoveel licht in het signaal optimum gedetecteerd. 4-Jodofenol is geen katalysator, maar gaat hoogst waarschijnlijk een complex met luminol aan, waarbij meer licht vrijkomt. Het signaal optimum blijft dan ook net zoals een verse luminol oplossing zonder katalysator ongeveer 700 seconden in stand, zie grafiek 14 (oplossing 3). Het nadeel van alleen 4-jodofenol aan de oplossing toevoegen is dat het signaal optimum pas na ongeveer 200 seconden behaald wordt, zie grafiek 14. De concentratie 4-jodofenol bedraagt $4,54 \cdot 10^{-4} \text{M}$. Een oplossing met zowel 4-jodofenol als ethanol biedt een mooi perspectief. De ethanol en de 4-jodofenol zorgt ervoor dat er een hoog signaal optimum bereikt wordt van ongeveer 240 mV. De ethanol zorgt ervoor dat dit signaal optimum binnen 5 seconden behaald is, maar helaas blijft het signaal optimum zeer kort in tact. Er zijn dus mooie resultaten geboekt bij het experiment in paragraaf 7.3.4.3, maar de nodige optimalisatie in de katalysatoren is vereist. Er wordt verwacht dat wanneer de ethanol concentratie wordt gereduceerd, dat het signaal optimum langer in tact zal blijven, onderzoek zal dit echter uit moeten wijzen.

In paragraaf 7.3.6.1 werd duidelijk dat het materiaal van de slangen die verbonden worden aan de pomp en het reactievat van de detector van teflon moeten zijn, zie grafiek 17. Rubber is dus geen optie en breekt ozon af. Stikstofdioxide is ook een hoog reactieve stof (minder als ozon), en gedraagt zich mogelijk in dit opzicht het zelfde. Dit experiment zou nog uitgevoerd moeten worden met stikstofdioxide als oxiderend medium.

De inwendige diameter van de teflon slang is 2mm. Doordat de diameter van de slang zo groot is komen er grote gas bellen de vloeistof in de reageerbuis van de detector in. Door de grootte van de bellen kan niet al het ingepompte gas met de luminol oplossing reageren. Tevens worden de gasbellen door elkaar uit de oplossing geduwd. Dit heeft als consequentie dat er zwarte plekken in de reageerbuis tijdens de metingen ontstaan. Deze zwarte plekken worden veroorzaakt doordat niet al het gas de tijd heeft om te reageren met de luminol oplossing. Door deze zwarte plekken schommelt het signaal de detector behoorlijk aangezien deze minder licht registreert. Er is besloten om de teflon slang aan de onderkant dicht te maken. Aan de zijkant van de teflon slang worden twee gaten geboord met een diameter van 1 mm. Doordat de onderkant van de teflon slang is dichtgemaakt maakt de positie van de teflon slang in de reageerbuis van de detector niks meer uit. Doordat de onderkant van de reageerbuis rond is, werd vermoed dat de positie van de teflon slang wel degelijk uitmaakt, zie §7.3.6.3. Dit probleem is tevens opgelost. De chaos in de reageerbuis werd beduidend gereduceerd en het signaal bleef goed stabiel.

Zoals al eerder vermeld stond in dit verslag werd het stikstofdioxide mengsel pas eind april 2008 geleverd. Het reduceerventiel kwam twee weken later, zie §7.1. Er is dus te weinig tijd geweest om voldoende stikstofdioxide metingen te verrichten.

Er werd een lange tijd dezelfde luchtpomp gebruikt als bij de ozon experimenten met een pompsnelheid van 25,9 s/100ml. Er is een signaal gedetecteerd van stikstofdioxide, alleen stortte dit signaal plotsklaps in. Nu is het met ozon zo dat dit gas snel diffundeert in water.

Stikstofdioxide doet dit niet zo snel, waardoor een tragere luchtpomp uitkomst biedt. Er werd op de laatste paar dagen van het afstudeerproject een tragere luchtpomp gebruikt met een pompsnelheid van 101,4 s/100ml (4 keer zo traag). Dit experiment staat beschreven in paragraaf 7.3.5 (grafiek 15 en 16). Aan de luminol ($5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) oplossing werd ethanol (0.096%) en 4-jodofenol ($4,54 \cdot 10^{-4} \text{M}$) toegevoegd. De concentratie stikstofdioxide in de gas cilinder is 5 ppmv. Het signaal is fantastisch, met een signaal optimum van rond de 2400 mV. Als dit soort signalen al bereikt worden met 5 ppmv stikstofdioxide dan kan het haast niet anders dat 10ppbv ook gemeten kan worden. Dit moet echter nog uitgevoerd worden. Het lijkt erop dat wanneer de ethanol wordt gehalveerd van 0.96% naar 0.096% dat het signaal optimum langer in stand blijft (ongeveer 1000 seconden). Zowel de 4-jodofenol als de ethanol zorgen voor een zeer hoog signaal optimum. De ethanol zorgt er tevens voor dat het signaal optimum zeer snel bereikt wordt, binnen 30 seconden. Zo op de laatste paar dagen van het afstudeerproject is er toch een mooi resultaat met stikstofdioxide geboekt. Het wordt dan ook aanbevolen om met dit gegeven door te gaan. Er moet echter nog voor dit onderzoek een gas verdunningssysteem bedacht worden, waarmee de 5 ppmv stikstofdioxide verdund kan worden naar bijvoorbeeld 10 ppbv. Het is tevens aan te raden om een groot deel van de experimenten die met ozon zijn uitgevoerd ook met stikstofdioxide uit te voeren, zoals: de lineariteit test van paragraaf 7.3.2.1, de gevoeligheid van luminol in de loop van de tijd (wordt dit opgeheven door natriumsulfiet toe te voegen) §7.3.3.1, optimalisatie van de katalysatoren in de luminol matrix §7.3.4.

De chemiluminisentie methode moet nog gevalideerd worden met een ander reeds bestaande methode om de stikstofdioxide te bepalen. De polystyreen sensor zou eventueel gebruikt kunnen worden. De Gas Chromatograaf (GC) kan gebruikt worden met een gepakte kolom om stikstofdioxide uit luchtmonsters te scheiden. De Gas Chromatograaf kan gebruikt worden voor de validatie van de stikstofdioxide sonde.

Uit alle experimenten die zijn uitgevoerd in hoofdstuk 7, kan niks anders geconcludeerd worden dat de chemiluminisentie methode uitermate geschikt om in sondes toe te passen. Het weegt niks, de gebouwde lichtdetector is gevoelig genoeg om het geëmitteerde licht te detecteren, verbruikt bijna geen stroom en de stoffen die in de luminol matrix gebruikt worden zijn niet bijzonder gevaarlijk en milieu belastend. Zie hoofdstuk 6 voor de sub doelen.

Het doel van dit afstudeerproject is om een in-situ meetmethode te ontwikkelen om de concentratie stikstofdioxide in de lucht te bepalen voor gebruik in een sonde die aan een weerballon opgelaten wordt. De chemiluminisentie methode is hiervoor geschikt, ondanks er nog heel wat experimenteel werk te doen is.

§10.2 Discussie/conclusie stikstofdioxide polystyreen sensor

De stikstofdioxide polystyreen sensor is een techniek die gebaseerd is op een elektrochemische cel, waarbij twee elektroden verbonden worden aan een stuk polystyreen. Er wordt gebruik gemaakt van een interdigitated elektrode, met een polystyreen coating. Stikstofdioxide vormt een evenwicht met distikstoftetraoxide (N_2O_4), welke in staat is om zichzelf te ioniseren tot het nitrosonium nitraat ion ($ON^+-NO_3^-$). Het transport van de lading vindt plaats door de zelfionisatie van distikstoftetraoxide, welke dient als zoutbrug op de sensor.

Aangezien de methode geheel onbekend is, en er alleen een patent^[9] over deze methode bestaat is allereerst een observatie experiment uitgevoerd, zie §8.2.

Er is een simpele polystyreen sensor in elkaar gezet, welke is blootgesteld aan sigarettenrook en kruidamp (beiden bevatten spoorjes NO_2). Er is een signaal stijging gedetecteerd wanneer de polystyreen sensor in contact kwam met sigarettenrook. De beginwaarde van de multimeter stond op $-3,3$ mV, welke steeg naar de $-7,3$ mV.

Er werd met het observatie experiment iets gemeten, maar of het stikstofdioxide betrof is dan nog maar de vraag.

Er is besloten om een interdigitated elektrode na te bouwen met een polystyreen coating, zie §8.3. De interdigitated elektrode is erg gevoelig voor statische elektriciteit, welke opgelost wordt door de elektrode te aarde aan aluminiumfolie, zie afbeelding 20, §8.3. Het is signaal is echter niet al geheel stabiel. De sensor is ook blootgesteld aan stikstofdioxide, maar door de signaal schommelingen kon daar niks zinnigs uit geconcludeerd worden. De schommelingen van het signaal waren wel beduidend minder geworden. Het opmerkelijke was dat wanneer de polystyreen sensor in contact werd gebracht met perslucht, het signaal daalde en stabiel bleef. Wanneer er in het huisje waarin de polystyreen sensor (afbeelding 20) werd geblazen, werd de detector overstuurd, waarna na enige tijd de sensor terug viel naar zijn gebruikelijk schommelwaarde, tussen de 65 en 80 mV. Dit zou een indicatie kunnen zijn dat de polystyreen sensor extreem gevoelig is voor vocht.

Dit gegeven bleek ook wel tijdens de eerste oplating van de polystyreen sensor, zie §8.4. De sonde werd op een regenachtige dag opgelaten, zie afbeelding 21. De detector werd deze vlucht overstuurd.

De polystyreen sensor zou een geschikte methode kunnen zijn, maar er moeten nog de nodige aanpassingen voor worden gemaakt. Een voorstel kan zijn om het signaal minder te versterken, waardoor de detector minder gevoelig wordt voor statische elektriciteit. Tevens kan en misschien wel moet de sensor een kleiner oppervlak krijgen, waarmee de geleiding van de sensor wordt bevorderd^[9]. Tevens is het aan te raden om de sensor niet tijdens een regenbui op te laten. Dit probleem kan opgelost worden door de aangezogen lucht door een droogbuisje gevuld met calciumchloride te geleiden. Calciumchloride is hygroscopisch en dus ideaal voor het absorberen van vocht.

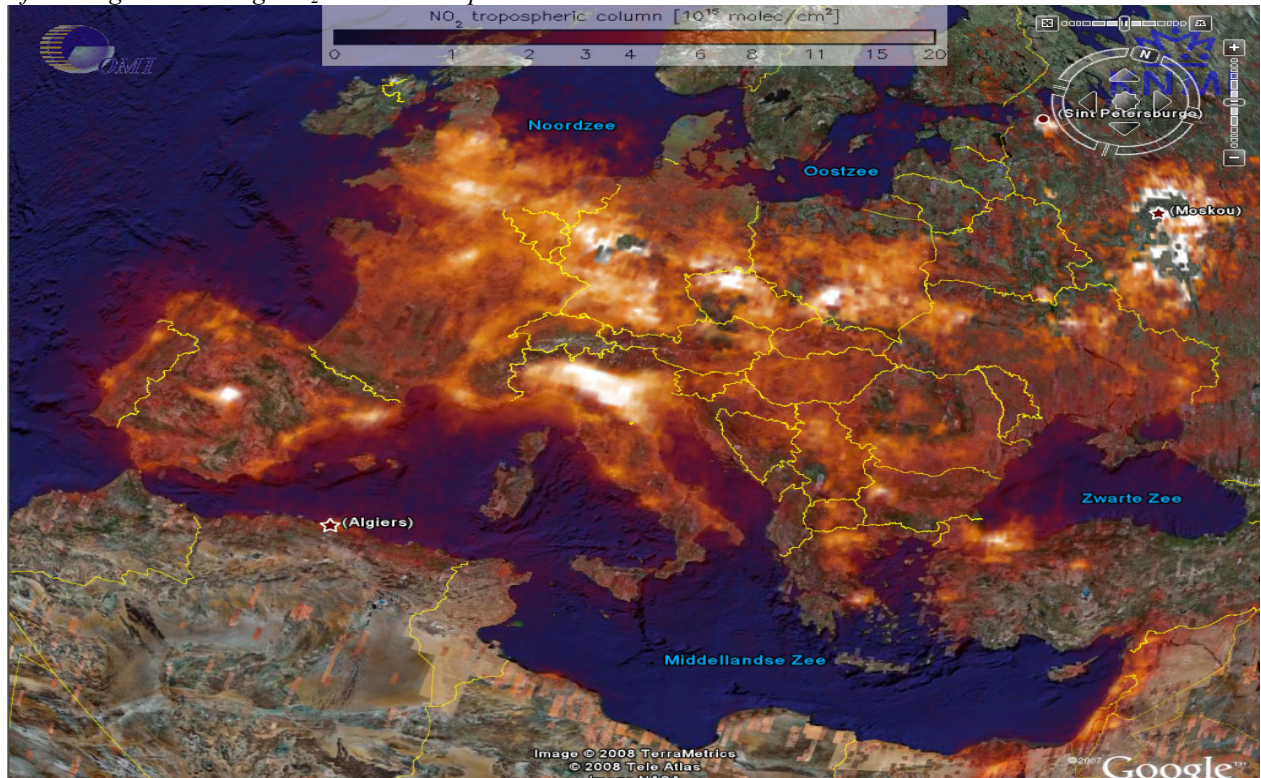
Mocht de polystyreen sensor operationeel worden is dit tevens een zeer goedkope, simpele manier om stikstofdioxide in de atmosfeer te meten. De onderdelen van de sensor zijn in een bouwmarkt te koop.

Stop de polystyreen stikstofdioxide sensor in een kartonnen omhulsel en aard de sensor met aluminium folie. De polystyreen sensor is een methode die simpel, goedkoop en vrijwel niks weegt.

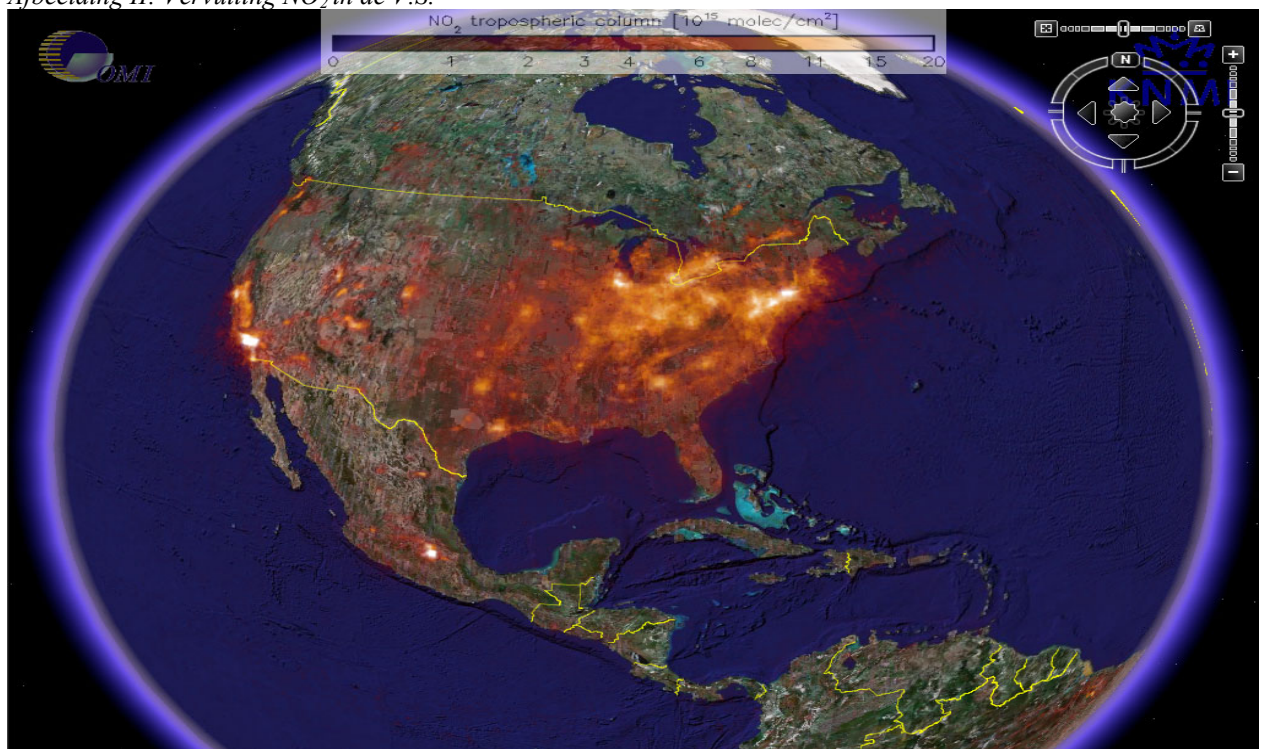
Bijlage 1: Globale stikstofdioxide vervuiling

De stikstofdioxide metingen zijn verricht met het OMI instrument dat zich aanboord bevindt van de AURA satelliet. De meetresultaten (van één maand) worden vervolgens verwerkt in Google Earth. De “map” meetresultaten voor Google Earth zijn te downloaden van de Tropospheric Emission Monitoring Internet Service (TEMIS) website^[4].

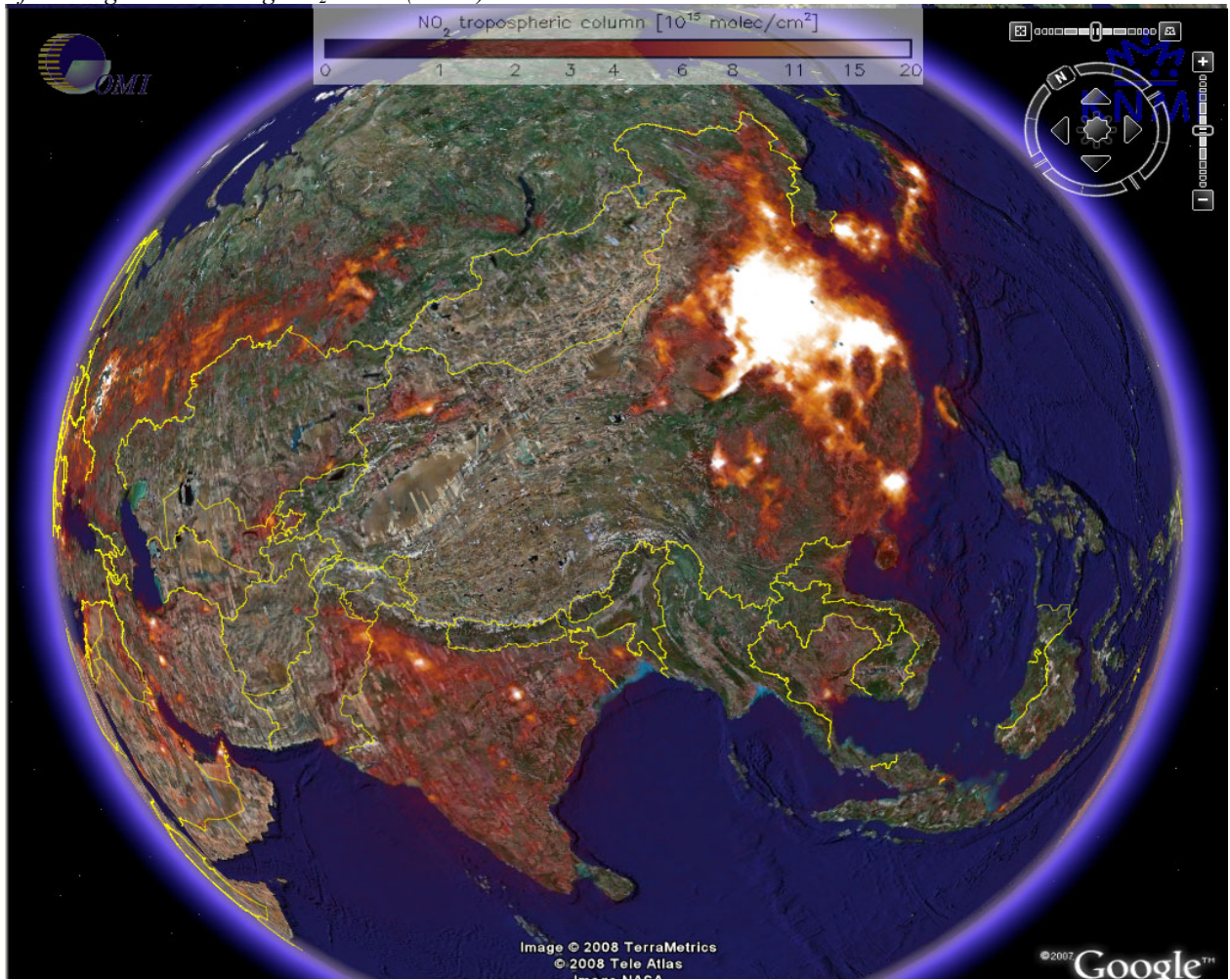
Afbeelding I: Vervuiling NO_2 in West Europa^[4]




Afbeelding II: Vervuiling NO_2 in de V.S.^[4]



Afbeelding III: Vervuiling NO_2 in Azië (China)^[4]



Bijlage 2: MSDS stikstofdioxide ^[10]

NITROGEN DIOXIDE		0930 May 2003	
CAS No: 10102-44-0 RTECS No: QW9800000 UN No: 1067 EC No: 007-002-00-0		Nitrogen peroxide (cylinder) NO ₂ Molecular mass: 46.01	
TYPES OF HAZARD/ EXPOSURE	ACUTE HAZARDS/SYMPTOMS	PREVENTION	FIRST AID/FIRE FIGHTING
FIRE	Not combustible but enhances combustion of other substances.	NO contact with combustibles.	In case of fire in the surroundings: use appropriate extinguishing media.
EXPLOSION			In case of fire: keep cylinder cool by spraying with water.
EXPOSURE		STRICT HYGIENE!	IN ALL CASES CONSULT A DOCTOR!
Inhalation	Burning sensation. Sore throat. Cough. Dizziness. Headache. Sweating. Laboured breathing. Nausea. Vomiting. Shortness of breath. Weakness. Symptoms may be delayed (see Notes).	Ventilation, local exhaust, or breathing protection.	Fresh air, rest. Half-upright position. Artificial respiration may be needed. Refer for medical attention.
Skin	Redness. Pain. Skin burns.	Protective gloves. Protective clothing.	First rinse with plenty of water, then remove contaminated clothes and rinse again. Refer for medical attention.
Eyes	Redness. Pain. Severe deep burns.	Safety goggles, or eye protection in combination with breathing protection.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
Ingestion		Do not eat, drink, or smoke during work. Wash hands before eating.	Rinse mouth. Refer for medical attention.
SPILLAGE DISPOSAL		PACKAGING & LABELLING	
Evacuate danger area! Consult an expert! Ventilation. Do NOT absorb in saw-dust or other combustible absorbents. Remove vapour with fine water spray. Neutralize used water with chalk or soda. Gas-tight chemical protection suit including self-contained breathing apparatus.		T+ Symbol R: 26-34 S: (1/2)-9-26-28-36/37/39-45 Note: 5 UN Hazard Class: 2.3 UN Subsidiary Risks: 5.1 and 8	
EMERGENCY RESPONSE		STORAGE	
Transport Emergency Card: TEC (R)-20S1067 NFPA Code: H3; F0; R0; OX		Ventilation along the floor.	
			
IPCS International Programme on Chemical Safety		Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety and the European Commission © IPCS 2002 SEE IMPORTANT INFORMATION ON THE BACK.	

Bijlage 3: Soorten detectoren

Er zijn verschillende detectoren gebruikt en ontworpen, welke bestonden voor detector #7. De oudere detectoren zijn, kort samengevat:

Detector #1:

Meet stroom, en maakt gebruik van 1 fotodiode. Tweede OPAMP om signaal te versterken. Asymmetrische impedantie eerste OPAMP. Signaal sterk afhankelijk van waarde dempings condensator. Niet stabiel vermoedelijk door lekstromen. Gedemonteerd.

Detector #2:

Meet stroom en maakt gebruik van 1 fotodiode. Tweede OPAMP om signaal te versterken Symmetrische impedantie eerste OPAMP. Signaal sterk afhankelijk van waarde dempings condensatoren. Niet stabiel vermoedelijk door lekstromen.

Detector #3:

Meet spanning en maakt gebruik van 1 fotodiode. Eén OPAMP om het signaal te versterken. Detector #3 is stabiel. Mogelijk niet lineair. Mogelijk fouten door lekstromen. Gebruikt voor lineariteits metingen.

Detector #4:

Meet stroom en maakt gebruik van 1 fotodiode. Eén OPAMP. Spenningsdeler om 20 gigaohm te simuleren. Zwevende weerstanden om lekstromen te voorkomen. Geen afscherming microvolt gebied.

Stabiel. Een aparte RC filter aan de uitgang van de OPAMP is nodig om de variaties met een frequentie groter dan 1Hz te onderdrukken. Nog bruikbaar.

Detector #5:

Dit was de eerste detector met ingebouwde reageerbuis, en vijf fotodiodes (parallel). Hij meet de spanning over de fotodiodes. Bij de constructie is onvoldoende rekening gehouden met lekstromen. Deze is gedeeltelijk gedemonteerd, en geschikt gemaakt voor het vergelijken van de fotodiodes en hiervoor gebruikt

Detectoren #6,#7 en #8

Deze detectoren hebben zes fotodiodes tegen de reageerbuis aangeplakt. De fotodiodes staan parallel. De totale stroom over de fotodiodes wordt gemeten. Grote aandacht is besteed aan het voorkomen van lekstromen. Deze detectoren hebben een tijdsconstante van 1 seconde. Dit sluit goed aan bij de sample snelheid van de radiosonde en de voltmeter in het stralingslab. Detector #6 is gebruikt voor de experimenten die beschreven staan in hoofdstuk 7.

Referentie lijst:

- 1.) VAISALA, ozonesonde OES, Ozonesonde User's guide, april 1991
- 2.) Silicon photodiode theory:
<http://www.centronic.co.uk/downloads/3-1-6%20photodiode%20theory.pdf>
- 3.) Photodiode monitoring with op amps:
<http://focus.ti.com/lit/an/sboa035/sboa035.pdf>
- 4.) Google Earth, OMI gegevens van "Tropospheric Emission Monitoring Internet Service" (TEMIS).
<http://www.temis.nl/general/GE.html>
- 5.) L.C.Hasinoff, York University Ontario, Vertical profiles of NO₂ and O₃ at Kejimikujik National Park, Nova Scotia. Thesis July 1997.
- 6.)K. Glaser et al., Universität Stuttgart, Vertical Profiles of O₃, NO₂, NO_x, VOC, and meteorological parameters during the Berlin Ozone Experiment (BERLIOZ) campaign, Journal of geophysical research, vol. 108, NO D4
- 7.) D.H. Nguyen et al., Ottawa (CA), Chemiluminescent detection of explosives, narcotics, and other chemical substances, Patent No.: US 6,984,524 B2
- 8.) J.S. Gaffney, R.M. Bornick, Y.-H. Chen, and N.A. Marley, "Capillary Gas Chromatographic Analysis of Nitrogen Dioxide and PANs with Luminol Chemiluminescent Detection." Atmospheric Environment, 32, 1145-1154 (1998).
- 9.) Dipen N. Sinha et al., nitrogen dioxide detection, patent number: US 5.222.388
- 10.)http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc09/icsc0930.htm
- 11.) http://www.shsu.edu/~chm_tgc/JPPdir/JPP1999/
- 12.) <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/fleming/mechanism.htm>
- 13.) E. White et al, Chemiluminescence of luminol: The chemical reaction J. Am. Chem. Soc. 86, 1964, 940-941
- 14.) SRON, Dr. R. Hoogeveen: Info over optica voor de NO₂ sonde
- 15.) Y. Maeda et al., Chemiluminescence Method for the Determination of Nitrogen Dioxide, Analytical chemistry, vol. 52, no. 2, februari 1980
- 16.) G.J. Wendel et al., Luminol – Based Nitrogen Dioxide Detector, Analytical chemistry, vol. 55, no. 6, mei 1983
- 17.) KNMI, M. Allaart, bouw elektronische schakeling chemiluminisentie detector
- 18.) Natuurkunde voor het HLO, deel 2. De Geus e.a. ISBN = 9031325147, Syntax Media

Bestandsnaam: Stikstofdioxidesonde_Technischrapport_V5.0_final.doc
Map: D:\sluis\Stikstofdioxide sonde\Technisch
Rapport_afstudeerverslag_HBO
Sjabloon: C:\Documents and Settings\sluis\Application
Data\Microsoft\Sjablonen\Normal.dot
Titel:
Onderwerp:
Auteur: sluis
Trefwoorden:
Opmerkingen:
Aanmaakdatum: 14-10-2008 10:10:00
Wijzigingsnummer: 2
Laatst opgeslagen op: 14-10-2008 10:10:00
Laatst opgeslagen door: sluis
Totale bewerkingstijd: 2 minuten
Laatst afgedrukt op: 14-10-2008 10:13:00
Vanaf laatste volledige afdruk
Aantal pagina's: 83
Aantal woorden: 24.548 (ong.)
Aantal tekens: 135.015 (ong.)

