

Bestemmelse af koncentrationer af ilt (O₂) i strømmende gas (paramagnetisk metode)

Parameter	Ilt, O ₂
Anvendelsesområde	Måling af O ₂ i luftemissioner fra virksomheder.
Metode	Kontinuert bestemmelse af O ₂
Referencer	DS/EN 14789 [1]
År	Revision 2 (revideret 2003 og 2007) - første udgave 1999.

Indholdsfortegnelse

1.	Brugervejledning til miljømyndigheder.....	2
2.	Anvendelsesområde	3
2.1	Måleområde	3
3.	Princip	3
3.1	Prøvetagning	3
3.2	Analyse	3
4.	Fremgangsmåde	4
4.1	Opvarmning	4
4.2	Justering	4
4.3	Måling	4
4.4	Kontrol af analysatordrift (kalibrering)	5
5.	Planlægning.....	5
6.	Udstyr.....	5
6.1	Prøvetagning	5
6.2	Analyse	5
7.	Kvalitetssikring.....	7
8.	Databehandling	7
8.1	Korrektion for nul- og spanpunktsdrift.....	7
8.2	Enhed	8
9.	Usikkerhed	8
10.	Rapportering	8
11.	Modifikationer	8
12.	Referencer	9

1. Brugervejledning til miljømyndigheder

Kapitel 8 i Luftvejledningen [2] indeholder en liste over Miljøstyrelsens anbefalede metoder til måling af luftforurening fra virksomheder (emission). Metodelisten revideres og opdateres af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften. Den reviderede metodeliste er (kun) tilgængelig www.ref-lab.dk. Ud over metodelisten udgiver Referencelaboratoriet endvidere en række metodeblade for udvalgte parametre. Disse metodeblade er i nyeste version tilgængelige på www.ref-lab.dk. Metodeliste og metodeblade sendes i høring inden udgivelse og væsentlige ændringer.

Metodelisten er beregnet til brug ved miljøgodkendelser og sagsbehandling. Et vilkår bør altid indeholde målemetode samt henvisning til metodeblad, såfremt der er udarbejdet et. Vilkår uden angiven målemetode står juridisk svagt i en eventuel klagesag.

Metodebladene er målrettet til målefirmaer og andre med specialinteresse for målinger, og giver information på dansk om, hvordan målingerne skal udføres og hvilke særlige forholdsregler og modifikationer, der kan forekomme efter danske forhold. Formålet er at sikre ensartede måleresultater samt at oplyse om særlige forhold, hvor modifikationer eller andre forholdsregler er påkrævet. For miljømyndighederne har metodebladene kun interesse i det omfang, der foreligger en mistanke om, at målingerne ikke er udført med tilfredsstillende kvalitet, eller hvis der er tvivl om tolkningen af resultater m.v. I situationer, hvor målefirmaer eller virksomheder henvender sig til myndigheden med spørgsmål, der vedrører måleteknik, kan miljømyndigheden med fordel referere til metodebladet.

Metodebladet for planlægning og rapportering, MEL-01, er aldrig blevet udgivet, men er i stedet indarbejdet som en del af kapitel 8 i Luftvejledningen [2], der indeholder generelle forskrifter vedr. indretning af målested samt adgangsforhold til målestedet. Indretningen af et målested kan være et væsentligt bidrag til et måleresultats troværdighed, og bør være en del af virksomhedens vilkår. Miljømyndighederne bør således ud over de almindelige vilkår, også stille vilkår om målestedets indretning samt adgangsforhold til målestedet.

Vilkår bør i øvrigt indeholde krav til relevant produktion under præstationskontrol samt rapportering af produktionens reelle størrelse/omfang under målingernes gennemførelse. Uden et sådan krav kan præstationskontrol i værste fald være misvisende og ikke nødvendigvis et mål for den reelle emission på andre dage. Et sådant vilkår bør udarbejdes i samarbejde med virksomheden.

Når vilkår indeholder et krav om målemetode samt krav om akkrediteret måling bør der være tillid til at målingen så også er gennemført efter forskrifterne i metodeblad, standard mv. Der kan dog være situationer, hvor miljømyndigheden ønsker at vurdere kvaliteten af målingen eller ønsker at vurdere om målemetoden rent faktisk er egnet til formålet. Til disse formål kan metodebladet læses af miljømyndigheden specielt med fokus på følgende emner:

- Målestedets indretning.
- Dokumentation for produktionsforhold under målingen.
- Anvendt prøvetagnings system (materiale og temperatur).
- Varme fugtige gasser (er der taget højde for risiko for kondensation).

- Feltkalibrering og justering af monitor.
- Interferens.

Usikkerhed

Der er krævet i ISO 17025 [3], som laboratorierne akkrediteres efter, at laboratorierne beregner usikkerheden på målingerne¹. Usikkerheden på målingen angives i rapporten.

I Luftvejledningen [2] kapitel 5.4.1 er det angivet, at: *Emissionsvilkåret anses for overholdt, når det aritmetiske gennemsnit af alle enkelt-målinger udført ved præstationskontrollen er mindre end eller lig med kravværdien*. Usikkerheden indgår således ikke i vurderingen af en præstationskontrol, og det er op til den enkelte tilsynsmyndighed om den opnåede usikkerhed på målingen er tilfredsstillende. Ilt er en hjælpeparameter, der ikke stilles miljøkrav til, men for en række andre parametre indgår iltmålingen og dennes usikkerhed i miljøkrav ved referencetilstand (f.eks. 11% ilt).

2. Anvendelsesområde

Denne metode benyttes til måling af O₂-koncentrationen i emissioner til luften fra afkast med strømmende gasser. Med afkast menes her skorstene, ventilationsafkast eller kanaler gennem hvilke, der udsendes varm eller kold gas til atmosfæren.

2.1 Måleområde

Måleområdet bestemmes af den enkelte analysators opbygning.

Måleområdet vil normalt være 0 –25% (vol.).

3. Princip

3.1 Prøvetagning

En delgasstrøm udsuges gennem et forfilter og sonderør og ledes gennem en konditioneringsenhed, hvor gassen tørres (køling, permeationstørring eller adsorption på silicagel). Det kan i praksis være en fordel at opvarme sonderør og filter til en temperatur over gassens vand- eller syredugpunkt. Herefter ledes gassen til O₂-analysatoren. Hvis analysatoren ikke er forsynet med et filter til at fjerne fint støv med en pore størrelse på 1-2 µm skal et sådan filter indsættes efter forfilteret.

3.2 Analyse

Analysen foretages on-site med en paramagnetisk analysator, der kontinuert bestemmer O₂-koncentrationen. Der er adskillige udformninger af det paramagnetiske princip tilgængelige på markedet, og alle kan benyttes. Analysatoren skal opfylde de krav, der stilles i

¹ Skal gennemføres i overensstemmelse med GUM [4], det vil sige enten ISO 14956 [5], eller de rapporter på Referencelaboratoriets hjemmeside (www.ref-lab.dk), der findes om emnet. EN 14789 [1] indeholder et eksempel på usikkerhedsberegning for O₂.

standarden [1] (se afsnit 6.2). Den målte koncentration registreres kontinuert ved hjælp af linieskriver eller datalogger.

4. Fremgangsmåde

4.1 Opvarmning

Hele målesystemet (inklusive konditioneringsenhed) samles som beskrevet i producentens instruktioner.

Konditioneringsenhed, sonde, filter og analysator opvarmes, indtil de ønskede temperaturer er nået. Samtidigt afventes at tryk og flow stabiliseres.

4.2 Justering

Efter endt opvarmning justeres flowet gennem konditioneringsenhed og måler til det flow, der skal anvendes under målingen.

Tilledning af kalibreringsgas direkte til analysatoren. Nul- og kalibreringsgas tilføres analysatoren direkte, uden om prøvetagningssystemet. Det sikres, at der er sammenhæng med gassernes aktuelle koncentration og den værdi, der opsamles ved hjælp af dataregistreringen. Eventuelt justeres. Hvis justering foretages, gøres dette ved først at justere nulpunktet, herefter spanpunktet. Til sidst kontrolleres det, at nulpunktsændringen er \leq analysatorens nulpunktsstabilitet (typisk $\pm 2\%$ af højest målelige koncentration). Hvis dette ikke er tilfældet gentages proceduren.

Kontrol af prøvetagningssystemet inklusiv læk test.

Der tilføres herefter nul- og kalibreringsgas (i vilkårlig rækkefølge) så vidt muligt gennem hele prøvetagningssystemet. Afvigelsen mellem analysatorens visning ved justering og ved kontrol må ikke overstige 2% relativ. Ved større afvigelser kontrolleres prøvetagningssystemet for utætheder ved en læktest, fx. ved at blokere sonde-enden og tænde pumpen. Når minimum tryk er opnået kontrolleres flowet med et passende flowmeter. Lækflowet må ikke overstige 2% af det forventede flow under måling. Lækflowet må ikke overstige 2% af det forventede flow under måling.

4.3 Måling

Sonden placeres i et repræsentativt punkt i kanalen/skorsten, så vidt muligt i kanalens midte. For større kanaler kan sonde-enden placeres tættere på måleporten, men ikke så tæt at forstyrrelser i flow eller koncentration fra måleporten kan forekomme. Ved mistanke om lagdeling skal det dokumenteres om gassen er homogen eller ej. Prøvetagning i lagdelte gasser skal følge relevante standarder eller tekniske specifikationer fra CEN/TC 264^{II}.

^{II} DS/EN 15529 Air quality – Measurement of stationary source emissions – Requirements for measurement sections and sites for and for the measurement objective, plan and report.

Under målingen skal der opretholdes et konstant flow, og responstiden bør være så kort som mulig og maksimalt 200 s. Derfor bør afstanden mellem målested og måler være så kort som mulig – brug evt. en bypass pumpe ved store afstande.

4.4 Kontrol af analysatordrift (kalibrering)

Umiddelbart efter hver måling og mindst en gang om dagen - inden nogen form for justering af analysatoren - tilføres nulgas og kalibreringsgas til analysatoren gennem hele prøvetagningssystemet. De registrerede værdier noteres. Hvis forskellen mellem analysatorens visning og nul- henholdsvis spangassens certificativærdi er større end 2% af spanværdien skal der korrigeres for både nul- og span drift (se afsnit 8.1). Hvis forskellen for enten nul- eller spangas er mere end 5 % af spanværdien skal målingen kasseres. Både nul- og span drift skal angives i rapporten.

5. Planlægning

Se kap. 8 i Luftvejledningen [2].

6. Udstyr

6.1 Prøvetagning

Følgende udstyr anvendes:

1. Sonderør i passende længde i forhold til kanalen/skorstenen. Opvarmning kan med fordel anvendes for at forhindre kondensation.
2. In-stack eller out-stack partikelfilter. Kvartsuldsfilter vil normalt være tilstrækkeligt. Hvis analysatoren ikke er forsynet med et filter til at fjerne fint støv med en pore størrelse på 1-2 µm skal et sådan filter indsættes efter forfilteret.
3. Prøveslanger af gastæt materiale. Prøveslanger før konditioneringsenheden kan med fordel opvarmes for at forhindre kondensation.
4. Konditioneringsenhed der ved hjælp af køling eller permeations tørring kontinuert fjerner vanddamp (kondensat) fra prøvegassen.
5. Gastæt pumpe med en tilstrækkelig kapacitet til at transportere prøvegassen gennem målesystemet med en sådan hastighed at responstiden minimeres.
6. Prøvegassens flowkontrol (for eksempel flowmeter) med tilhørende ventil, således flowet gennem analysatoren kan holdes konstant indenfor 10%.
 - a. *Note. Der kan med fordel anvendes en overtryksventil til at sikre et konstant tryk på tilgangen af måleren, dels beskyttes måleren mod overtryk, og dels minimeres behovet for justering af flowet.*

6.2 Analyse

Følgende udstyr anvendes:

1. O₂-analysatoren skal være baseret på det paramagnetiske princip for kontinuert bestemmelse af O₂-koncentrationen i prøvegassen. Analysatoren skal være forsy-

net med en flowmåler eller lignende, således det kan kontrolleres, at et konstant flow opretholdes. Måleren skal opfylde følgende specifikationer:

Specifikation	Kvalitets kriterium
Respons tid	≤ 200 s
Detektionsgrænse	$\leq \pm 0,20$ % af måleområdet (relativ)
Linearitet	$\leq \pm 0,30$ vol %
Nulpunkts drift	$\leq \pm 0,20$ vol %/24 timer
Span drift	$\leq \pm 0,20$ vol %/24 timer
Følsomhed for atmosfærisk tryk	$\leq \pm 3,0$ % af måleområdet (relativ)/ 2 kPa
Følsomhed for prøveluftflow fra tryk i kanal	^a
Følsomhed for omgivende temperatur	$\leq \pm 0,30$ vol %/10 K
Følsomhed for elektrisk spænding	$\leq \pm 0,10$ vol %/10 V
Interferenser ^b	Total $\leq \pm 0,2$ vol %
Tab og læk i prøvetagnings- og konditionerings-systemet	$\leq \pm 2,0$ % af den målte værdi (relativ)
Standard afvigelse af reproducerbarhed i laboratorium ved nul	$\leq \pm 0,20$ % af måleområdet (relativ)
Standard afvigelse af reproducerbarhed i laboratorium ved span niveau	$\leq \pm 0,40$ % af måleområdet (relativ)
^a Prøveluftflowet eller trykket er defineret i leverandørens anbefalinger.	
^b Der skal som minimum testes for interferens fra NO, NO ₂ og CO ₂ .	

2. Tidsopløsningen i dataopsamlingen skal tilpasses opgaven og målesystemets responstid. Generelt bør der lagres mindst en (middel)værdi pr. 60 sekunder.
3. Kalibreringsgasser. Der skal anvendes i alt 2 kalibreringsgasser:
 - a. en nulgas ($< 0,05$ vol % O₂)
 - b. en spangas. Den udvidede usikkerhed på spangassens certifikat skal være $\leq \pm 2$ %. Alternativt kan tør atmosfærisk luft anvendes som spangas (værdi: 20,9 vol %, usikkerhed: $\pm 0,5$ % rel).

7. Kvalitetssikring

En væsentlig del af kvalitetssikringen foregår i felten som beskrevet under afsnit 4. Ud over kalibrering og justering på målestedet vedligeholdes måleren løbende i henhold til leverandørens anvisninger. Linearitetskontrol gennemføres periodevis i laboratoriet i henhold til det udførende laboratoriums akkreditering. Analysatorens linearitet kontrolleres herunder i mindst 5 punkter fordelt over hele måleområdet.

8. Databehandling

8.1 Korrektion for nul- og spanpunktsdrift

Korrektion af den målte værdi for drift under målingen (se afsnit 4.4) foretages efter følgende formel, idet det forudsættes, at driften er lineært aftagende (eller stigende) under hele måleperioden:

$$\bar{c}_{\text{kor}} = \frac{c_{\text{ma}}}{c_{\text{m}} - c_0} \cdot (\bar{c}_{\text{avg}} - c_0)$$

hvor

\bar{c}_{kor}	=	den målte middelværdi korrigeret for drift af analysatoren under målingen.
c_{ma}	=	koncentrationen af den aktuelt anvendte kalibreringsgas.
c_{m}	=	gennemsnittet af analysatorens visning med kalibreringsgas før og efter måling.
\bar{c}_{avg}	=	gennemsnittet af alle måleraflæsninger under målingen.
c_0	=	gennemsnittet af analysatorens visning med nulgas før og efter måling.

8.2 Enhed

Den målte iltkoncentration angives normalt i vol% tør.

9. Usikkerhed

Rapporten skal altid indeholde en prøvetagningsusikkerhed og en analyseusikkerhed eller en samlet usikkerhed for både prøvetagning og analyse.

Usikkerheden er normalt estimeret i et usikkerhedsbudget. Der henvises til DS/EN ISO 14956 [5] for beregninger af usikkerheden ved prøvetagning og analyse. Standarden [1] indeholder et eksempel på en beregning af usikkerheden for O₂.

Der henvises endvidere til Referencelaboratoriets rapport om ”Opstilling af usikkerhedsbudgetter for direkte visende instrumenter. Praktisk indgangsvinkel” (www.ref-lab-dk).

10. Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i kap. 8 i Luftvejledningen [2] og EN/ISO 17025 [3].

I rapporten skal der refereres til dette metodeblad. Enhver afvigelse herfra, eller valgfri operationer, skal angives i rapporten.

11. Modifikationer

Der er foretaget modifikationer på følgende punkter:

- Kravet i standarden om at lineariseringskontrol skal gennemføres mindst en gang om året og efter reparation er erstattet af følgende ordlyd: ”linearitetskontrol gennemføres periodevis i laboratoriet i henhold til det udførende laboratoriums akkreditering”.

12. Referencer

- [1] DS/EN 14789: November 2005. Stationary source emissions - Determination of volume concentration of oxygen (O₂) – Reference method - Paramagnetism.
- [2] Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- [3] DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriers kompetence.
- [4] DS/ISO/CEN Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). 2000.
- [5] DS/EN ISO 14956. Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty. 1998.
- [6] Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-02: Bestemmelse af koncentrationen af totalt partikulært materiale i strømmende gas (www.ref-lab.dk).