

Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften

Titel	Metoder, detektionsgrænser og 10%-reglen
Undertitel	Præstationskontrolmålinger
Forfatter(e)	Claus Degn, Lars K. Gram
Kvalitetssikring	Lars Gram
Arbejdet udført, år	2024
Udgivelsesdato	December 2024
Revideret, dato	-

Referencelaboratoriets rapporter og notater er udarbejdet som baggrundsinformation for Miljøstyrelsen eller som fagligt input til en problemstilling inden for Referencelaboratoriets fagområde.

Kun hvis det specifikt fremgår af rapporten, er indholdet udtryk for Miljøstyrelsens holdning.

Miljøstyrelsen beslutter på baggrund af rapportens indhold, om det er påkrævet med ændringer i vejledninger og bekendtgørelser.

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	2
1.1	Baggrund.....	2
1.1.1	Manuelle metoder og monitorer (kontinuerte metoder)	3
1.1.2	Præstationskontrolmålinger og parallelmålinger ved kvalitetssikring af AMS ...	3
1.2	Formål.....	4
2	Definitioner af detektionsgrænse (LoD) og kvantifikationsgrænse (LoQ)	4
3	Undersøgelse af udfordringer forbundet med 10%-reglen	5
3.1	Udvælgelse af relevante parametre	5
3.2	Udvælgelse af relevante måletider.....	5
3.3	Laveste emissionsgrænseværdi	5
3.4	Indsamling af LoQ og LoD fra danske laboratorier	6
4	Resultater af undersøgelsen	7
4.1	Diskussion af resultater.....	9
5	Muligheder for at optimere LoD	11
5.1	Manuelle målinger	11
5.2	Monitorer (kontinuerte målinger).....	11
6	Resume og anbefalinger	12
6.1	Manuelle metoder	12
6.2	Monitorer.....	12

6.3	Anbefalinger til Miljøstyrelsen og godkendelsesmyndigheder	12
7	Referencer	12
Bilag A	Skema udsendt til emissionslaboratorierne	14

1 Indledning

Denne rapport er udarbejdet af Referencelaboratoriet som baggrundsrapport for Miljøstyrelsen eller som fagligt input til en problemstilling inden for Referencelaboratoriets fagområde. Kun hvis det specifikt fremgår af rapporten, er indholdet udtryk for Miljøstyrelsens holdning. Miljøstyrelsen beslutter på baggrund af rapportens indhold, om det er påkrævet med ændringer i vejledninger og bekendtgørelser.

1.1 Baggrund

I Luftvejledningen /1/ angives følgende i afsnittet om "præstationskontrol generelt":

"Detektionsgrænsen bør normalt være mindre end 10% af den emissionsgrænseværdi, der skal kontrolleres. I visse tilfælde kan metodebegrænsninger gøre det umuligt at opnå 10% af emissionsgrænsen ved målinger af 1 times varighed.

Ved manuelle metoder kan detektionsgrænsen mest effektivt minimeres ved at forlænge måletiden. Hvis den samlede måletid bliver uforholdsmæssig lang, vurderer myndigheden, om der bør stilles krav om fx færre prøver med længere varighed og/eller accepteres en højere detektionsgrænse, dog max 50% af emissionsgrænseværdien".

Figur 1 Klip fra Luftvejledningen

Formålet med reglen i Figur 1 er at sikre at emissionsmålinger planlægges så de med stor sikkerhed kan benyttes til at eftervise om en emissionsgrænseværdi er overskredet ved en præstationskontrolmåling.

Der sker en løbende stramning af emissionsgrænseværdier i forbindelse med udgivelse af nye BAT konklusioner. Stramningen af emissionsgrænseværdier har betydning for kvalitetssikring af AMS (QAL2/AST) og for ovennævnte 10%-regel.

De metoder, der anbefales i metodelisten, har begrænsninger, som fx:

- De er ikke valideret i tilstrækkeligt lavt niveau
- Deres relative usikkerhed i det lave niveau tæt på detektionsgrænsen er høj
- Det er ikke altid muligt at sænke detektionsgrænsen når metodestandarden følges:
 - For manuelle metoder som fx SO₂, HCl, VOC'er mm. kan måletiden forlænges så den udsugede luftmængde øges. Udvidelsen af måletiden kan dog ikke ske ubegrænset af både tekniske og tidsmæssige grunde.
 - For monitormetoder som fx NO_x, CO mm er detektionsgrænsen begrænset af apparatets laveste måleområde, som ikke umiddelbart kan ændres på eksisterende monitorer.

Problemstillingen er kendt og diskuteret i TC-264¹, som arbejder på en strategi for at imødekomme problemstillingen. Det forventes, at der går lang tid (mange år), før der kommer løsninger, fx i form af nye manuelle

¹ TC-264 er europæisk standardiserings tekniske komite for måling af luftkvalitet, som dækker luft-emissionsområdet.

metoder med lavere detektionsgrænser og bedre præcision, validering af eksisterende metoder i det lave område eller evt. andre løsninger. I forbindelse med udgivelsen af det reviderede industriemissionsdirektiv (IED) i 2024 er der igangsat et arbejde om at etablere en metode til at vurdere overholdelse af emissionsgrænseværdier (artikel 15a).

Som angivet i Figur 1 benytter Luftvejledningen /1/ begrebet detektionsgrænse (limit of detection (LoD)). I andre EU medlemslande er der lokalt lignende regler som den der er angivet i Figur 1 men med andre procenter og i flere tilfælde med anvendelsen af begrebet kvantifikationsgrænse (limit of quantification LoQ) i stedet for LoD.

LoD (detektionsgrænser) erstattes af LoQ (kvantifikationsgrænser) i EU-standardisering, og mange EU-lande opererer allerede med LoQ i de nationale regler

I det følgende benyttes forkortelserne LoD² for detektionsgrænse og LoQ³ for kvantifikationsgrænse.

1.1.1 Manuelle metoder og monitører (kontinuerte metoder)

I dette projekt skelnes der mellem manuelle metoder og kontinuerte metoder:

- Ved en manuel metode suges gassen gennem et eller flere filtre (fx partikelfilter, vaskeflasker med væske, kulrør mm.), som efterfølgende analyseres for filterets indhold af det ønskede stof. For manuelle metoder har måletiden direkte indflydelse på hvilken en LoD der kan opnås med metoden.
- Ved en monitormåling måles der en koncentration direkte på gassen. Resultater kan leveres pr. sekund til minut og måletiden har ingen indflydelse på LoD.
 - AMS er også monitører, men behandles ikke i dette projekt.

1.1.2 Præstationskontrolmålinger og parallelmålinger ved kvalitetssikring af AMS

En præstationskontrolmåling er en periodevis tilbagevendende måling, fx en gang pr år. Den består af et antal enkeltprøver af en given varighed, fx 3 prøver af 60 minutters varighed.

Parallelmålinger ved kvalitetssikring af AMS, er målinger der benyttes til at kalibrere og kontrollere AMS. De udføres normalt en gang pr år og består som hovedregel af 15 enkeltmålinger af minimum 30 minutters varighed (QAL2) eller 5 enkeltmålinger af minimum 30 minutters varighed. Måleresultatet benyttes ikke til at sammenholde med en emissionsgrænseværdi. Detaljer om denne type målinger er beskrevet i MEL-16 /5/.

Begge typer målinger er relevante for denne rapport. 10%-reglen i Figur 1 er dog kun beskrevet i Luftvejledningens /1/ afsnit om "præstationskontrol generelt" og gælder derfor kun for præstationskontrol. I MEL-16 /5/ anføres følgende regel for QAL2/AST parallelmålinger:

*"Detektionsgrænsen for SRM-metoder bør ikke overstige 10% af den ELV, der ligger til grund for kvalitetskravet (se også Info-boks 6).
For manuelle metoder kan en detektionsgrænse på op til 20% af den ELV, der ligger til grund for kvalitetskravet accepteres, såfremt der måles mindst 1 time.
For kontinuerte metoder gælder at detektionsgrænsen bør være mindre end 10% af den ELV, der ligger til grund for kvalitetskravet."*

Figur 2 Klip fra MEL-16 /5/

² LoD: limit of detection = detektionsgrænse.

³ LoQ: limit of quantification = kvantifikationsgrænse.

1.2 Formål

Formålet med projektet er at belyse, for hvilke parametre, der kan være problemer med at overholde den danske 10%-regel som anført i Luftvejledningen /5/.

2 Definitioner af detektionsgrænse (LoD) og kvantifikationsgrænse (LoQ)

Detektionsgrænse (LoD) og kvantifikationsgrænse (LoQ) defineres i DS/EN 14793 /3/:

Detektionsgrænse, er den laveste koncentration som kan påvises (detekteres), men ikke kvantificeres, i de eksperimentelle konditioner beskrevet for metoden.

Kvantifikationsgrænse, er den laveste koncentration som kan kvantificeres, i de eksperimentelle konditioner beskrevet for metoden.

Et emissionslaboratorium, der opgiver en LoD for en metode, vil benytte følgende muligheder:

- Manuelle metoder:
 - analyselaboratoriets oplyste LoD⁴ i fx mg totalt i prøven og den normale udsugede luftmængde ved den angivne måletid benyttes til beregne at LoD i mg/m³ for metoden. Beregningen er identisk med beregning af et måleresultat, hvor der indgår et analyseresultat (i mg total i prøven) og den konkrete udsugede luftmængde (i m³).
 - I fx formaldehyd-standard /4/ anføres i en note, at LoQ normalt beregnes som 10 gange spredningen på blindværdier, forudsat at blindværdien er neglignibel.
- Monitorer
 - LoD beregnes ud fra spredningen på nul-målinger⁵ som anført i Referencelaboratoriets rapport nr. 25 /6/.

Når det kommer til at definere forholdet mellem LoD og LoQ så er det ikke muligt at finde en entydig definition. MEL-22 /5/ anfører, at der kan være en faktor 2-3,5 mellem detektionsgrænse og kvantifikationsgrænse. I ROM /2/ (Reference Document on the General Principles of Monitoring) anføres det, at hvis LoQ ikke er kendt eller rapporteret, så kan den estimeres ved at gange LoD med en faktor 3.

Som nævnt i afsnit 3.4 er det valgt kun at rapportere LoD i denne undersøgelse.

⁴ Det bemærkes i denne sammenhæng, at et akkrediteret analyselaboratorium kan være bundet af deres akkreditering til ikke at kunne rapportere akkrediteret ned til LoD. I praksis kan dette betyde at emissionslaboratoriet har en højere LoD end nødvendigt.

⁵ I fx metodestandarden for CO anføres at definitionerne på LoD er fjernet fra definitionslisten og anføres i parentes, at repeterbarhed ved nul er mere egnet. Dette er i overensstemmelse med anvisningerne i rapport 25.

3 Undersøgelse af udfordringer forbundet med 10%-reglen

3.1 Udvalgelse af relevante parametre

Relevante parametre udvælges efter følgende kriterier:

- parametre der måles ofte
- parametre med lav emissionsgrænseværdi
- parametre, hvor det vides, at der kan være udfordringer.
- Udvalgte VOC'ere fra bla vedtagne BAT-konklusioner.

3.2 Udvalgelse af relevante måletider

Normalt anvendte minimum måletider i dansk regulering.

- Præstationskontrol i henhold til Luftvejldningen /1/
 - 60 minutter for de fleste parametre
 - 45 minutter for gas- og oliefyrede kedler
 - 30 minutter for QAL2 parallelmålinger og fra BAT konklusioner
 - 6 timer for dioxiner og furaner

Da LoD for monitormålinger er uafhængig af måletiden, er der for monitorer ikke angivet en måletid. Måletiden på 45 minutter for gas- og oliefyrede kedler er dermed ikke relevant for dette projekt, da der kun måles med monitor på gas- og oliefyrede kedler.

Minimum måletider på under 60 minutter (QAL2/AST og visse BAT konklusioner) vil normalt uden problemer kunne gennemføres over 60 minutter. Dette vil som udgangspunkt vælges af laboratorierne enten for at sikre at 10%-reglen overholdes eller fordi andre parametre som måles samtidig skal måles over 60 minutter. Da LoD fordobles ved halvering af måletiden for manuelle metoder kan LoD ved 30 minutter nemt beregnes. Af ovennævnte årsager er laboratorierne blevet bedt om at opgive én værdi for én måletid. Samtidig er det valgt ikke at medtage 30 minutters værdier i rapportens tabeller.

3.3 Laveste emissionsgrænseværdi

Som emissionsgrænseværdier udvælges som udgangspunkt den laveste kendte emissionsgrænseværdi fra fx:

- Luftvejldningen /1/
- Diverse bekendtgørelser
- Laveste BAT-AEL fra de BREF'er, der fremgår af Tabel 1
- Kendte miljøgodkendelser

I Tabel 3 og Tabel 4 i afsnit 4 angives hvor laveste grænseværdi er hentet fra. Kilder til emissionsgrænseværdierne er anført i Tabel 1.

Tabel 1 Kilder til emissionsgrænseværdier

Forkortelse	Kilde
Luftvejledningen	Vejledning nr. 71, 2024 om begrænsning af luftforurening fra virksomheder /1/. Forrige udgave af Luftvejledningen: Vejledning nr. 2, 2001. Begrænsning af luftforurening fra virksomheder
WI Waste incineration; Affaldsforbrænding	BREF for affaldsforbrændingsanlæg.
LCP Large combustion plants; Store fyringsanlæg	BREF for store fyringsanlæg.
STS Surface Treatment Using Organic Solvents including Wood and Wood Products Preservation with Chemicals; Overfladebehandling under anvendelse af organiske opløsningsmidler, herunder beskyttelse af træ og træprodukter med kemikalier	STS og WPC. BREF for Overfladebehandling under anvendelse af organiske opløsningsmidler, herunder beskyttelse af træ og træprodukter med kemikalier
WGC Common Waste Gas Management and Treatment Systems in the Chemical Sector; Fælles systemer til håndtering og behandling af spildgasser i den kemiske sektor	BREF for Fælles systemer til håndtering og behandling af spildgasser i den kemiske sektor.

3.4 Indsamling af LoQ og LoD fra danske laboratorier

Spørgeskema, der fremgår af bilag A, blev sendt til følgende fire danske akkrediterede emissionslaboratorier:

- Eurofins Miljø Luft
- DGC, Dansk Gasteknisk Center
- DGtek, Dansk Gasanalyse Teknik
- FORCE Technology

Emissionslaboratorierne blev bedt om at oplyse deres normalt opnåelige akkrediterede LoD ved de forud definerede måletider i skemaet, som er relevante for laboratoriets anvendte metoder.

Målinger af partikler eller partikelbundne parametre kræver isokinetisk udsugning, som definerer hvor meget luft der kan suges gennem prøven. Laboratorierne har derfor oplyst en normalt opnåelig LoD, som dog vil variere afhængig af hastighed, vandindhold og temperatur i skorstenen.

De akkrediterede emissionslaboratorier anvender primært de to danske analyselaboratorier Eurofins product Testning og Teknologisk Institut som underleverandører ved analysering for VOCer. De to analyselaboratorier har bidraget med oplysninger om LoD for analysedelen, fx LoD fra analyse af et eksponeret kulrør. Den samlede LoD er bestemt ud fra LoD for analysedelen og udsugede mængder ved normal sampling af parameteren ved den angivne måletid.

Emissionslaboratorierne blev bedt om at oplyse både LoD og LoQ, men da der normalt kun arbejdes med LoD i Danmark havde flere emissionslaboratorier udfordringer med at oplyse LoQ. Dette skyldes at emissionslaboratorierne i deres akkreditering ikke har arbejdet med LoQ, da behovet ikke har været til stede. Emissionslaboratorierne vil også have en aftale med deres underleverandør på analysesiden om at levere analyseresultater ned til LoD, hvorved de ikke kender til analyselaboratoriets LoQ. Da indsamlingen af data sker som frivillige bidrag fra emissionslaboratorierne har de ikke ønsket at bruge ekstra tid på at undersøge eller definere LoQ. I praksis ville oplysningen om LoQ dermed blive baseret på at beregne LoQ ud fra LoD ganget med en udvalgt faktor. På denne baggrund blev det besluttet kun at liste LoD og henvise til afsnittet om forhold mellem LoD og LoQ i afsnit 2.

4 Resultater af undersøgelsen

I Tabel 3 og Tabel 4 er angivet måleparametres LoD på baggrund af de danske laboratoriers oplysninger sammen med angivelse af 10% af den laveste fundne grænseværdi for den pågældende parameter. I kolonnen min. LoD er anført den lavest opgivne LoD blandt laboratorierne. I kolonnen maks. LoD er anført den højeste opgivne LoD blandt laboratorierne⁶. Der er benyttet en farvemarkering, som illustrerer om der er en udfordring med at nå henholdsvis 10% af laveste emissionsgrænseværdi (grundreglen) og 50% af laveste emissionsgrænseværdi (muligheden for at lempe på 10%-reglen i Luftvejledningen /1/). Herudover er det for manuelle metoder en angivelse af hvor meget ekstra måletid (ud over den angivne måletid) der kræves for at opnå 10% af den angivne laveste emissionsgrænseværdi.

Tabel 2 Farvekoder anvendt i Tabel 3 og Tabel 4

Farvekode	Kriterium, hvor X er middel af laboratoriernes angivne LoD'er	Bemærkning
Grøn	$X \leq 10\%$	Reglen om at opnå 10% af laveste emissionsgrænseværdi kan opnås med den angivne måletid.
Gul	$10\% < X \leq 50\%$	Muligheden for at lempe reglen om at opnå 10% til 50% af laveste emissionsgrænseværdi kan opnås med den angivne måletid.
Rød	$50\% < X$	Muligheden for at opnå 50% af laveste emissionsgrænseværdi kan ikke opnås med den angivne måletid.

⁶ Hvis laboratorierne har opgivet flere LoD'er pr. parameter (fx ved anvendelse af forskellige ranges på en monitor) er der taget udgangspunkt i den laveste anførte værdi.

Tabel 3 LoD for manuelle metoder

Parameter	Enhed	Laveste grænseværdi (GV)	Kilde til grænseværdi (GV)	Måletid / Prøvetagningsperiode [minutter]	LoD			10 % af laveste grænseværdi (GV)	Måletidsforlængelse ved 10% reglen. Timer ekstra
					Min.	Maks.	Middel		
Mineralske olier	mg/m ³ (n,t)	1	Luftvejledningen	60	0,02	0,1	0,07	0,1	-
Vegetabiliske olier	mg/m ³ (n,t)	5	Luftvejledningen	60	0,1	0,2	0,1	0,5	-
Partikler (total støv)	mg/m ³ (n,t)	2	WI	60	0,1	0,5	0,3	0,2	0,6
Hg	µg/m ³ (n,t)	1	LCP	60	0,1	1	0,5	0,1	4,3
Cd + Tl	mg/m ³ (n,t)	0,005	WI	60	0,0003	0,001	0,0007	0,0005	0,3
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	mg/m ³ (n,t)	0,005	LCP	60	0,0003	0,001	0,0006	0,0005	0,2
PCDD/F	ng I-TEQ/m ³ (n,t)	0,01	WI	360	0,0002	0,0005	0,0004	0,001	-
PCDD/F + dioxin lignende PCB'er	ng WHO-TEQ/m ³ (n,t)	0,01	WI	360	0,0002	0,0005	0,0004	0,001	-
PCB ₆	µg/m ³ (n,t)	0,1	Luftvejledningen	60	0,001	0,002	0,002	0,01	-
PAH ₁₆ (BAT-AEL)	mg/m ³ (n,t) (OBS uden akv. faktorer)	1	STS	60	0,002	0,003	0,003	0,1	-
PAH ₁₅	mg/m ³ (n,t) benz[a]pyren-ækv.	0,005	Luftvejledningen	60	0,0001	0,005	0,002	0,0005	2,6
NH ₃	mg/m ³ (n,t)	2	WI	60	0,05	2	0,6	0,2	1,8
HF	mg/m ³ (n,t)	1	WGC	60	0,05	0,2	0,1	0,1	0,1
HCl	mg/m ³ (n,t)	1	LCP	60	0,05	0,2	0,1	0,1	0,1
Formaldehyd	mg/m ³ (n,t)	1	WGC	60	0,005	0,2	0,06	0,1	-
H ₂ S	mg/m ³ (n,t)	5	Luftvejledningen	60	0,05	0,1	0,07	0,5	-
Fenol	mg/m ³ (n,t)	3	Miljøgodkendelse	60	0,1	0,2	0,1	0,3	-
SO ₂	mg/m ³ (n,t)	3	WGC	60	0,1	0,5	0,3	0,3	0,1
Benzen	mg/m ³ (n,t)	0,5	WGC	60	-	-	0,02	0,05	-
1,3 Butadien	mg/m ³ (n,t)	0,5	WGC	60	-	-	0,3	0,05	5,7
Ethylendichlorid	mg/m ³ (n,t)	0,5	WGC	60	-	-	0,08	0,05	0,7
Ethylenoxid	mg/m ³ (n,t)	0,5	WGC	60	-	-	0,08	0,05	0,7
Propylenoxid	mg/m ³ (n,t)	0,5	WGC	60	-	-	0,08	0,05	0,7
Chlormethan	mg/m ³ (n,t)	0,5	WGC	60	-	-	0,08	0,05	0,7
Dichlormethan	mg/m ³ (n,t)	0,5	WGC	60	-	-	0,6	0,05	10,1
Tetrachlormethan	mg/m ³ (n,t)	0,5	WGC	60	-	-	0,005	0,05	-
Toluen	mg/m ³ (n,t)	0,5	WGC	60	-	-	0,02	0,05	-
Trichlormethan	mg/m ³ (n,t)	0,5	WGC	60	-	-	0,08	0,05	0,7
Acetone	mg/m ³ (n,t)	300	Luftvejledningen	60	-	-	0,02	30	-
Xylener	mg/m ³ (n,t)	100	Luftvejledningen	60	-	-	0,05	10	-
Isopropanol	mg/m ³ (n,t)	300	Luftvejledningen	60	-	-	0,02	30	-
Methanol	mg/m ³ (n,t)	300	Luftvejledningen	60	-	-	0,08	30	-
Ethylbenzen	mg/m ³ (n,t)	100	Luftvejledningen	60	-	-	0,003	10	-

For manuelle metoder betyder en reduktion af prøvetiden en tilsvarende øgning af LoD henholdsvis LoQ (omvendt proportionale).

Eksempelvis giver en halvering af prøvetiden en fordobling af LoD. Hvis der fx. ønskes et resultat ved fx 30 minutter i stedet for 60 minutters prøvetid kan LoD fordobles.

For VOC'er (opsamling på fast adsorbent, som fx aktivt kul) har metoderne ofte en begrænsning på maksimal gennemsuget mængde, som sætter grænsen for lavest mulig LoD/LoQ.

For alle parametre undtagen fenol anvender emissionslaboratorierne metoder der er beskrevet i referencelaboratoriets metodeblade. For fenol er der ikke en anbefalet metode.

Tabel 4 LoD for monitorer

Parameter	Enhed	Laveste grænseværdi (GV)	Kilde	LoD			10 % af GV	Metoder fra metodelisten
				Minimum	Maksimum	Middel		
CO	mg/m ³ (n,t)	5	LCP	0,5	6,0	2,9	0,5	NDIR
TVOC	mgC/m ³ (n,t)	0,6	LCP	0,2	4,0	1,5	0,06	FID
NO _x	mg/m ³ (n,t)	5	WGC	0,5	3,0	2,1	0,5	CLD
HF	mg/m ³ (n,t)	1	WGC	1,0	2,0	1,5	0,1	FTIR
HCl	mg/m ³ (n,t)	1	LCP	1,0	3,0	2,0	0,1	FTIR
SO ₂	mg/m ³ (n,t)	3	WGC	5,0	6,0	5,5	0,3	FTIR
N ₂ O	mg/m ³ (n,t)	500	Luftvejledningen	1,0	4,0	2,3	50	NDIR/FTIR
CH ₄	mg/m ³ (n,t)	215	LCP	0,5	4,0	2,0	21,5	FID m cutter/FTIR
NH ₃	mg/m ³ (n,t)	2	WI	1,5	1,5	1,5	0,2	FTIR

For monitor metoder (kontinuerlig måling) er prøvevarighed uden betydning for LoD/LoQ.
 Metoder fra metodelisten omfatter de måleprincipper, der er anbefalet på Miljøstyrelsens metodeliste. Hvis der er angivet to metoder er den først angivne den med den laveste LoD.

4.1 Diskussion af resultater

Emissionslaboratorierne har angivet den laveste LoD de kan præstere inden for deres akkreditering. Hvis et laboratorium har opgivet flere LoD for samme parameter er den laveste LoD anvendt.

Minimum LoD: laveste LoD blandt emissionslaboratorierne.

Maksimum LoD: højeste LoD blandt emissionslaboratorierne (bemærk at kun laveste LoD fra det enkelte laboratorium indgår, hvorfor et laboratorium der har oplyst flere LoD'er godt kan have oplyst en højere LoD end angivet i tabellerne).

Der ses relativt store forskelle mellem minimum og maksimum LoD, oplyst fra emissionslaboratorierne. Forskellene kan forklares ved et eller flere af følgende punkter:

- Manuelle metoder:
 - der anvendes forskellige underleverandører til analysen, som inden for deres akkreditering kan have forskellige LoD, pga. forskelle i fx udstyr, definitioner og procedurer
 - der er inden for metoderne mange muligheder for forskelligt prøvetagningsudstyr som fx resulterer i forskelle i udsugede gasmængder i væskemængde i vaskeflaskerne mm.
- Monitorer:
 - der anvender forskellige definitioner af LoD
 - der anvendes monitorer med forskellige måleområder og præcision.

Som det fremgår af tabellerne, er der en del gulmarkeringer, som anfører at middelværdien af danske laboratoriers LoD ved normale måletider ikke kan leve op til 10%-reglen, men at de alle godt kan leve op til en lempelse til 50%, som anført i Luftvejledningen /1/.

Der er rødmarkeringer for Hg, 1,3 butadien og dichlormethan, som betyder at middelværdien af danske laboratoriers LoD ved normale måletider ikke kan leve op til en lempelse til 50%, som anført i Luftvejledningen /1/.

Resultaterne er i forhold til den lavest fundne grænseværdi for parameteren, som kan være væsentlig lavere end de emissionsgrænseværdier der bliver opereret med til daglig i Danmark. Oversigterne skal derfor ses som et fingerpeg for hvordan reglen kan blive udfordret ved skærpelser af grænseværdier.

Table 5 Udvalgte eksempler på parametre, hvor 10%-reglen kræver væsentlig længere måletid

Parameter	Ekstra måletid (ud over den angivne måletid) der kræves for at opnå 10% af den angivne laveste emissionsgrænseværdi.
Partikler	0,6 timer (1,6 timer i alt)
Hg	4,3 timer (5,3 timer i alt)
PAH ₁₅	2,6 timer (3,6 timer i alt)
NH ₃	1,8 timer (2,8 timer i alt)
1,3 butadien	5,7 timer (6,7 timer i alt)
Ethylendichlorid mfl.	0,7 timer (1,7 timer i alt)
Dichlormethan	10,1 timer (11,1 timer i alt)

For partikler er der 60% forøgelse af måletiden, baseret på middelværdien af LoD'er fra laboratorierne. Hvis der tages udgangspunkt i maksimal angivet LoD bliver den samlede måletid 2,5 timer for partikler, hvilket medfører en samlet måletid for 3 prøver på 7,5 timer. Med op- og nedrigning, prøveskift og transport betyder denne måletid enten en lang dag eller yderligere ½ dag.

For Hg vil den ekstra måletid betyde at 3 prøver i praksis tager 1-2 dage ekstra.

For PAH₁₅ vil den ekstra måletid betyde at 3 prøver i praksis tager 0,5-1 dag ekstra.

For NH₃ vil den ekstra måletid betyde at 3 prøver i praksis tager ½ dage ekstra.

For stofferne 1,3 butadien, ethylendichlorid og dichlormethan er det sandsynligvis ikke muligt at måle i så lang tid fx pga. metodebegrænsninger.

Præstationskontrol skal udføres under maksimal normal emission. På mange virksomheder kan den rigtige og repræsentative emission kun vanskeligt opretholdes med de lange måletider. F.eks. vil det for batch produktion være meget vanskeligt eller umuligt med lange måletider.

Parallelmålinger ved QAL2 består af minimum 15 målinger fordelt over tre dage for de fleste parametre (partikler kan dog reduceres til 5 målinger med længere måletid). Her er minimum måletid 30 minutter med minimum 60 minutter mellem prøvestart. Det betyder i praksis, at en QAL2 kan gennemføres på 3 arbejdsdage på anlægget. Selv en lille forlængelse af måletiden (ud over 1 time) kan medføre, at der bliver behov for ekstra dage på anlæg. Samme forhold gælder for AST, som består af minimum 5 målinger på en dag (for partikler dog 3 målinger med længere varighed).

Ofte måles mange parametre på samme tid i en given opgave. Fx vil der på et affaldsforbrændingsanlæg skulle laves QAL2/AST for en lang række parametre + præstationskontrol for fx dioxiner og furaner og metaller mm. Indbyrdes forskellige måletider for de mange parametre er en praktisk udfordring, som kan medføre at der må bruges en del ekstra tid.

5 Muligheder for at optimere LoD

5.1 Manuelle målinger

For manuelle metoder, hvor luften suges gennem et opsamlingsmedie, er måletiden og LoD omvendt proportionale. Det vil fx sige at LoD ved en given måletid, halveres ved at fordoble måletiden. Derudover kan der være metodespecifikke begrænsninger, fx i hvor meget luft der maksimalt må suges gennem opsamlingsmediet, som er bestemmende for hvor meget LoD kan mindskes.

Opsamlingsmedier kan fx være:

- et partikelfilter til vejning for totalstøv eller efterfølgende analyse for fx metaller
- en fast adsorbent som fx aktivt kul eller XAD2 til efterfølgende analyse for fx VOC'er eller dioxiner og furaner.
- et væskefilter bestående af et sæt vaskeflasker (2-3 i serie) med en væske som gassen bobles igennem.

Flere metoder kombinerer opsamlingsmedier, idet fx en metalmåling består af et partikelfilter efterfulgt af et eller flere sæt vaskeflasker, hvor både partikelfilter og væske i vaskeflaskerne er opsamlingsmedier som analyseres efter prøvetagningen er gennemført (enten sammen eller hver for sig).

Tekniske muligheder for at optimere på LoD ved en given måletid (som er inden for rammerne af de tekniske standarder og dermed inden for akkrediteringen):

- Isokinetisk prøvetagning (partikler):
 - at vælge størst mulig dyseåbning ved isokinetisk prøvetagning, som sikrer at den størst mulige luftmængde suges gennem filteret.
- Vaskeflasker (fx SO₂, NH₃, HCl, HF mfl.):
 - at suges med størst muligt flow igennem flaskerne, som dog har en øvre begrænsning af hensyn til opsamlings effektivitet
 - at minimere væskemængden, som dog har en nedre begrænsning af hensyn til opsamlings effektivitet
 - at analysere flaske 1 og 2 hver for sig, som medfører større udgifter til analyse
- Faste adsorbenter (fx VOC'er):
 - ved at øge mængden af fast adsorbent øges opsamlingskapaciteten og der kan suges mere luft igennem den faste adsorbent. I de tilfælde, hvor analyselaboratoriets LoD ikke øges tilsvarende, kan der opnås en samlet lavere LoD.

5.2 Monitorer (kontinuerte målinger)

For monitorer spiller måletiden ikke en rolle for LoD, idet der fx kan udlæses et resultat hvert minut. LoD for en monitor kan bestemmes ved laboratorietest på den enkelte monitor.

Som udgangspunkt vil valg af en monitor med et så lavt måleområde som muligt og en passende kalibreringsgas sikre en lav LoD. I praksis vil det udstyr og de kalibreringsgasser man har til rådighed sætte begrænsninger, hvilket for enkeltstående opgaver med krav om lav LoD være en udfordring for emissionslaboratorierne.

6 Resume og anbefalinger

Der henvises generelt til resultaterne i Tabel 3, Tabel 4 og Tabel 5.

6.1 Manuelle metoder

For en lang række parametre kan det være nødvendigt med ekstra måletid for at leve op til 10%-reglen ved den angivne emissionsgrænseværdi og måletid. Som anført i afsnit 4.1 forlænges måletiden problematisk for fx partikler, Hg, PAH₁₅, NH₃, og visse VOC'er.

Alle manuelle metoder bortset fra Hg, 1,3 butadien og dichlormethan kan opfylde en 50%'s regel (mulighed for lempelse) ved den angivne emissionsgrænseværdi og måletid.

Forlænget måletid kan, udover praktiske og økonomiske udfordringer, også betyde at det er vanskeligt eller umuligt at udføre en repræsentativ præstationskontrolmåling under maksimal normal emission som krævet i luftvejledningen. Se desuden kommentar om dette emne i afsnit 4.1.

6.2 Monitorer

Med de danske laboratories nuværende måleudstyr vil der for flere parametre være udfordringer med 10%-reglen for de angivne emissionsgrænseværdier også selvom den lempes til 50%.

For HF, HCl, SO₂, og NH₃ er måling med monitor en alternativ metode til manuelle metoder. 10%-reglen kan godt opfyldes for de manuelle metoder for disse parametre.

For CO, TVOC og NO_x er laveste grænseværdi væsentlig under de normalt forekommende grænseværdier i Danmark. Det vurderes at danske emissionslaboratorier godt kan leve op til en 10%-regel i langt de fleste måleopgaver. Når laboratorierne møder en opgave med meget lav grænseværdi, kan de som anført i afsnit 5 sandsynligvis løse opgaven inden for rammerne af Luftvejledningens 10% regel.

6.3 Anbefalinger til Miljøstyrelsen og godkendelsesmyndigheder

Når 10%-reglen skrives ind i Miljøgodkendelser bør muligheden for at få accept af en lempelse også nævnes, fx ved henvisning til Luftvejledningen.

Hvis Miljøstyrelsen på et tidspunkt ønsker at ændre fra brug af LoD til LoQ i rapportering, er der behov for en grundig undersøgelse af hvordan 10%-reglen kan håndteres/formuleres med LoQ.

7 Referencer

- /1/ Miljøstyrelsens vejledning nr. 71, 2024 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- /2/ Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on the General Principles of Monitoring, 2018.
- /3/ DS/EN 14793 Emissioner fra stationære kilder – Påvisning af en alternativ metodes ækvivalens med en referencemetode

- /4/ DS/CEN/TS 17638: 2021. Emissioner fra stationære kilder – manuel metode til bestemmelse af massekoncentrationen af formaldehyd – referencemetode.
- /5/ Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblade. Se www.ref-lab.dk.
- /6/ Referencelaboratoriets rapport nr. 25: Opstilling af usikkerhedsbudgetter for direkte visende instrumenter. Praktisk indgangsvinkel. (www.ref-lab.dk).

Bilag A Skema udsendt til emissionslaboratorierne

Manuelle metoder:

Parameter	Enhed	Prøvetagningsperiode	LoD	LoQ	Prøvetagningsperiode QAL2	LoD	LoQ
		[minutter]			[minutter]		
Mineralske olier	mg/m ³ (n,t)	60					
Vegetabiliske olier	mg/m ³ (n,t)	60					
Partikler (total støv)	mg/m ³ (n,t)	60			30		
Hg	µg/m ³ (n,t)	60			30		
Cd + Tl	mg/m ³ (n,t)	60					
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	mg/m ³ (n,t)	60					
PCDD/F	ng I-TEQ/m ³ (n,t)	7200					
PCPP/F + dioxin lignende PCB'er	ng WHO-TEQ/m ³ (n,t)	7200					
PCB ₈	µg/m ³ (n,t)	60					
PAH ₁₆ (BAT-AEL)	mg/m ³ (n,t) (OBS uden akv. faktorer)	60					
PAH ₁₅	mg/m ³ (n,t) benz[a]pyren-ækv.	60					
NH ₃	mg/m ³ (n,t)	60			30		
HF	mg/m ³ (n,t)	60			30		
HCl	mg/m ³ (n,t)	60			30		
Formaldehyd	mg/m ³ (n,t)	60					
H ₂ S	mg/m ³ (n,t)	60					
Fenol	mg/m ³ (n,t)	60					
SO ₂	mg/m ³ (n,t)	60			30		
Benzen	mg/m ³ (n,t)						
1,3 Butadien	mg/m ³ (n,t)						
Ethylendichlorid	mg/m ³ (n,t)						
Ethylenoxid	mg/m ³ (n,t)						
Propylenoxid	mg/m ³ (n,t)						
Chlormethan	mg/m ³ (n,t)						
Dichlormethan	mg/m ³ (n,t)						
Tetrachlormethan	mg/m ³ (n,t)						
Toluen	mg/m ³ (n,t)						
Trichlormethan	mg/m ³ (n,t)						
Acetone	mg/m ³ (n,t)						
Xylener	mg/m ³ (n,t)						
Isopropanol	mg/m ³ (n,t)						
Methanol	mg/m ³ (n,t)						

REF-LAB har rettet henvendelse til Teknologisk Institut og Eurofins for oplysninger om LoD og LoQ på resultatet af analysen på adsorptionsrøret. REF-LAB vil beregne LoD og LoQ på koncentrationen ud fra prøveluftmængden gennem røret.

Kontinuerte metoder (monitorer):

Parameter	Enhed	LoD	LoQ
CO	mg/m ³ (n,t)		
TVOC	mgC/m ³ (n,t)		
NO _x	mg/m ³ (n,t)		
NH ₃	mg/m ³ (n,t)		
HF	mg/m ³ (n,t)		
HCl	mg/m ³ (n,t)		
SO ₂	mg/m ³ (n,t)		
Formaldehyd	mg/m ³ (n,t)		
Fenol	mg/m ³ (n,t)		
N ₂ O	mg/m ³ (n,t)		
CH ₄	mg/m ³ (n,t)		
Øvrige relevante parametre			