

**Bestemmelse af koncentrationer af kvælstofoxider (NO_x) i strømmende gas (chemiluminescens metode)**

Parameter	Kvælstofoxider, NO _x
Anvendelsesområde	Måling af NO _x i luftemissioner fra virksomheder
Metode	Kontinuert bestemmelse med chemiluminescens metode
Referencer	DS/EN 14792: 2017 /1/
Først udgivet år	1999
Revideret år	Revision 5: 2017 - Test for tab af NO ₂ er præciseret (konditioneringsenhed og analysator skal testes) Revision 4: 2017 - Revideret i henhold til EN 14792: 2017 Revision 3: 2014 - tilføjet nyt kapitel 8 om "Særlige forhold ved måling af NO _x efter denox anlæg" Revision 2: 2007. Revision 1: 2003

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	3
2	Brugervejledning til miljømyndighed	3
3	Anvendelsesområde.....	4
3.1	Måleområde.....	4
3.2	Begrænsninger.....	4
4	Princip	5
4.1	Prøvetagning.....	5
4.2	Analyse.....	5
5	Fremgangsmåde	5
5.1	Opvarmning	5
5.2	Justering og kontrol af samplesystem før måling	6
5.3	Måling	6
5.4	Kontrol af analysatordrift	7
6	Planlægning	7
7	Udstyr	8
b)	Konfiguration 4	8
7.1	Prøvetagning.....	9
7.2	Analyse.....	9
8	Særlige forhold ved måling af NO _x efter denox anlæg.....	11
8.1	SRM måling efter denox anlæg	11
8.1.1	Lavere NO _x niveau.....	11
8.1.2	NH ₃ slip – interferens.....	11
9	Kvalitetssikring	12
9.1	Kontrol af konverter	12
9.2	Kontrol af analysator for tab af NO ₂	13
10	Databehandling.....	13
10.1	Korrektion for nul- og spanpunktsdrift	13
10.1.1	Omregning mellem ppm og mg/m ³ (n)	13
11	Usikkerhed.....	14
12	Rapportering	14
13	Modifikationer	15
14	Referencer	15

1 Indledning

Dette metodeblad er revideret i flere omgange:

- 2003
- 2007
- 2014
- 2017

Revisionen i 2017 er gennemgribende i relation til den nyreviderede NO_x-standard, der udkom i 2017.

Denne revision har følgende betydelige ændringer i forhold til den tidligere udgave:

- Der er nu ikke en grænse for NO₂ andelen af NO_x for anvendelse af konfiguration 1 (konditionering af gassen ved køling). Forsøg har vist at tabet af NO₂ er ubetydeligt i de fleste situationer. Standarden har nu blot en bemærkning om at hvis NO₂ koncentrationen bliver for høj er der risiko for tab af NO₂ i kondensatet. Tab af NO₂ er afhængigt af NO₂ koncentrationen og af vandindholdet i gassen.
- Det er nu et krav at kontroller anført i Tabel 2 skal udføres årligt, og der er indført en obligatorisk kontrol af NO₂-tabet i analysatoren.

2 Brugervejledning til miljømyndighed

Metodebladet 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 analysatorresultater samt at oplyse om særlige forhold, hvor modifikationer eller andre forholdsregler er påkrævet.

I situationer, hvor målefirmaer eller virksomheder henvender sig til myndigheden med spørgsmål, der vedrører måleteknik, kan miljømyndigheden med fordel referere til metodebladet.

Når vilkår indeholder et krav om målemetode samt krav om akkrediteret måling, bør der være tillid til, at målingen gennemføres efter forskrifterne i metodeblad, standard m.v.

Der kan dog være situationer, hvor miljømyndigheden ønsker at vurdere kvaliteten af målingen. For miljømyndighederne har metodebladene f.eks. interesse ved:

- Mistanke om, at målingerne ikke er udført med tilfredsstillende kvalitet,
- Tvivl om tolkningen af resultater
- Vurdering af 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 prøvetagningssystem (materiale og temperatur)
- Varme gasser med højt vandindhold (er der taget højde for risiko for kondensation)
- Interferens

Der henvises endvidere til metodebladet MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger /5/.

3 Anvendelsesområde

Dette metodeblad beskriver måling af emissioner af NO_x 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.

NO_x defineres som summen af NO og NO₂. Metoden kan også anvendes til måling af NO, NO₂ og NO_x.

3.1 Måleområde

Måleområdet skal afstemmes med formålet af målingen.

Det aktuelle måleområde bør være stort nok til at dække højest forekommende koncentration og mindst 1,5 gange grænseværdien.

I stil med afskæringsmuligheden i MEL-16 /6/ kan perioder over måleområdet i maksimalt 2% af en måleperiode for en enkelt måling (fx 60 minutter) accepteres, såfremt:

- midlingstiden for dataloggeren er maksimalt 60 sekunder¹ og
- der som måleresultat i afskæringsperioden benyttes maksimal range på monitoren².

Såfremt 2%'s reglen kan overholdes så kan resultatet rapporteres uden yderligere bemærkninger.

Såfremt 2%'s reglen overskrides benyttes maksimal range for monitoren i afskæringsperioden og resultatet rapporteres som "større end" (>) inklusiv en note om årsagen evt. med henvisning til dette metodeblad.

Metoden er valideret til 0-1.300 mg NO_x/m³ (som NO₂) for store fyringsanlæg og 0-400 mg NO_x/m³ (som NO₂) for affaldsforbrænding.

3.2 Begrænsninger

Ved målinger på anlæg hvor NO₂ koncentrationen er betydelig, og hvor gassen har et højt vandindhold er der risiko for tab af NO₂ ved anvendelse af køleenhed til konditionering (konfiguration 1).

Der vil være interferens ved forekomst af andre kvælstofoxider, der kan reduceres til NO på analysatorens konverter (for eksempel HNO₃).

CO₂ sammen med vanddamp kan interferere og interferensen kan reduceres ved anvendelse af vacuum chemiluminescens og ved anvendelse af kalibreringsgasser med samme indhold af CO₂ som i gassen.

NH₃ interfererer. Ved koncentrationer over 20 mg/m³ kan korrektion være nødvendigt.

Anvend ikke permeationstørrer (konfiguration 2) ved NH₃ koncentrationer større end leverandørens anbefalinger (risiko for afsætning af ammoniumforbindelser).

¹ Afskæring af AMS data sker på FLD-niveau (First Level Data), som er maksimalt 60 sekunder.

² Hvis monitoren ikke af sig selv giver maksimalt måleområde som signal, skal dette beregningsmæssigt indføres inden midling.

4 Princip

4.1 Prøvetagning

Konfiguration 1-3:

En delgasstrøm udsuges gennem forfilter, sonderør og evt. slange, alt opvarmet til over gassens dugpunkt. Herefter ledes gassen gennem en gaskonditioneringsenhed (køling, permeationstørring eller fortynding).

Herefter ledes gassen gennem uopvarmede rør eller slanger til en konverter, der omdanner NO₂ til NO, inden den ledes ind i selve analysatoren (konverter og analysator er ofte bygget i samme enhed).

Konfiguration 4:

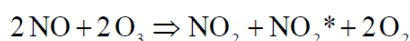
Prøvegassen holdes på en temperatur over gassens dugpunkt frem til den opvarmede analysator (evt. eksternt konverter).

Analysatoren kan være forsynet med en og to måleceller eller én målecelle med automatisk eller manuel bypass af konverteren, således at det er muligt at måle henholdsvis NO og NO_x. Differencen mellem NO_x og NO er lig med NO₂. Analysatorer med én målecelle og uden mulighed for bypass af konverter kan kun bestemme NO_x. En analysator uden konverter kan kun bestemme NO.

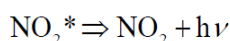
4.2 Analyse

Analysen foretages on-site med en analysator der anvender chemiluminescens-princippet, og den målte koncentration af NO efter konverteren registreres kontinuert ved hjælp af en linieskriver eller datalogger.

Den grundlæggende reaktion i chemiluminescensprincippet sker mellem NO og O₃ i et reaktionskammer:



En del af NO₂-molekylerne dannes i en eksiteret tilstand (NO₂*). Eksitationsenergien frigives herefter som fotoner (lys):



Denne stråling er normalt målbar i bølglængdeområdet 590 - 3000 nm, og dens intensitet afhænger af volumenindholdet og opholdstiden for NO i reaktionskammeret, men også af trykket i kammeret og gassens sammensætning.

Påvirkningen fra andre gasser kan kun ske, såfremt disse også giver chemiluminescens-stråling ved reaktion med O₃, eller hvis strålingen fra NO₂* hindres ved quenching.

5 Fremgangsmåde

5.1 Opvarmning

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

Konditioneringsenhed, sonde, filter og analysator stabiliseres på de ønskede temperaturer. Samtidigt afventes, at der opnås konstant (lavt) tryk i analysatorens målecelle.

5.2 Justering og kontrol af samplesystem før måling

Efter endt opvarmning justeres flow gennem konditioneringsenheden og analysatoren til det flow, der skal anvendes under målingen.

Tilledning af kalibreringsgas direkte til analysatoren.

Nul- og spangas 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 ubetydelig. Hvis dette ikke er tilfældet gentages proceduren.

Læktest og kontrol at prøvetagningssystemet.

Der tilføres herefter nul- og spangas (i vilkårlig rækkefølge) så vidt muligt gennem hele prøvetagningssystemet. Afvigelsen mellem analysatorens visning ved direkte tilledning af gas og visning ved tilledning af gas gennem samplesystemet, må ikke overstige 2% af spangassens værdi. Prøvetagningssystemet kontrolleres 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 måling³.

5.3 Måling

Prøvetagningen skal planlægges i henhold til DS/EN 15259 /7/ og MEL-22 /5/, med henblik på at sikre at målingen bliver repræsentativ. Standarden anfører, at der skal udføres traverseringsmålinger med mindre der er dokumenteret homogenitet ved en homogenitetstest for NO_x eller anden relevant komponent. MEL-22 /5/ afsnit 8.4 beskriver hvornår og på hvilke anlæg og for hvilke parametre der skal udføres homogenitetstest.

Der skal ikke traverseres i følgende situationer:

- Målestedet er dokumenteret homogent.
- Der skal ikke udføres homogenitetstest i henhold til MEL-22 /5/.

Der skal traverseres i følgende situationer:

- Hvis målestedet er dokumenteret inhomogent.
- Hvis der burde være udført en homogenitetstest på et målested og den ikke er udført.
- Hvis der i øvrigt er en mistanke om inhomogenitet.

Sonden placeres i et repræsentativt punkt i kanalen/skorsten, eller der udføres traverseringsmåling.

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 analysator være så kort som mulig – brug eventuelt en by-pass pumpe ved store afstande.

³ I praksis vil man blot konstatere at flowmeteret går i nul.

5.4 Kontrol af analysatordrift

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 prøvetagningssystemet⁴. De registrerede værdier noteres. Hvis forskellen mellem analysatorens visning og nul- henholdsvis spangassens værdi er større end 2% af spanværdien skal der korrigeres for både nul- og span drift (se afsnit 10.1). Hvis forskellen for enten nul- eller spangas er mere end 5% af spanværdien skal målingen kasseres. Hvis den maksimale drift er forskellig fra nul skal den angives i rapporten.

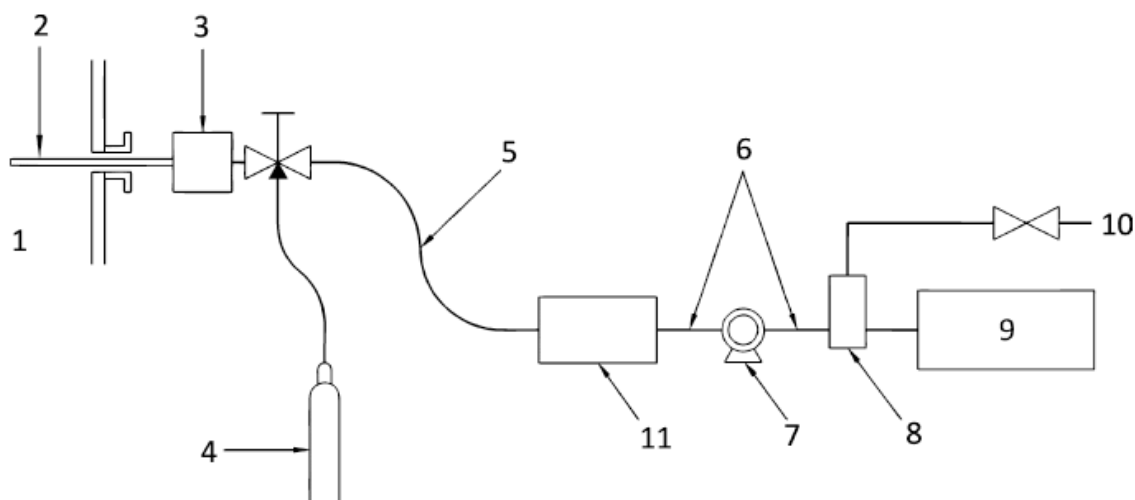
6 Planlægning

Hvis intet andet er angivet eller forlangt, tilstræbes det, at der ved præstationskontrol udtages i alt 3 prøver, hvor hver prøve har en varighed på ca. 1 time, som angivet i Luftvejledningen /2/. Ved QAL2 og AST følges reglerne i EN 14181. Der kan i øvrigt være forhold i processen, og hensyn til øvre og nedre detektionsgrænser o.lign., som berettiger til kortere eller længere prøvetagningstider.

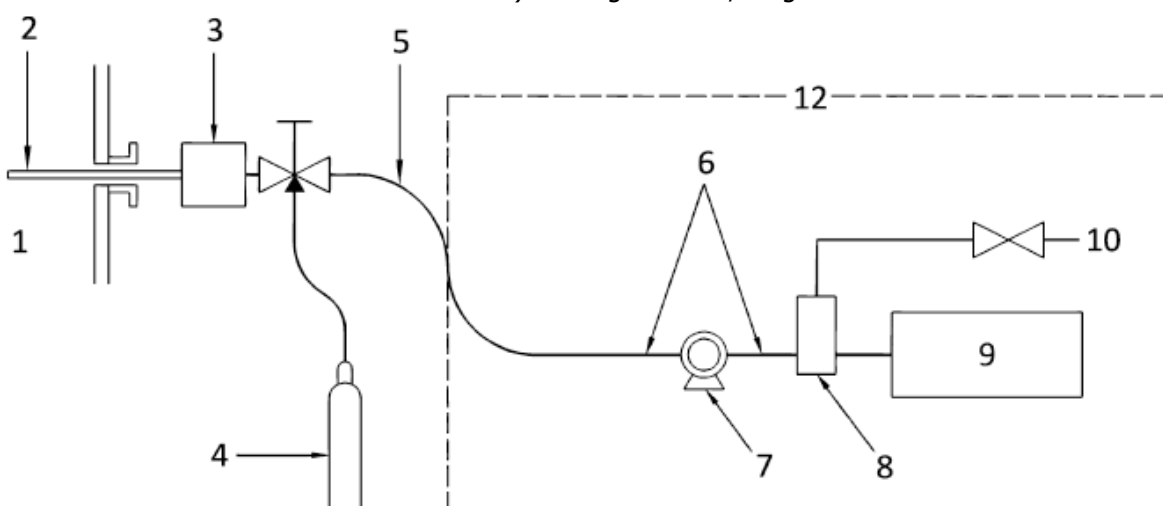
Se desuden MEL-22 /5/.

⁴ På skitsen i Figur 1 vises et eksempel, hvor gassen tilføres efter filteret, hvilket accepteres i standarden. Det anbefales dog at tilføre gassen via prøvetagningssonde og filter hvis muligt.

7 Udstyr



a) Konfiguration 1, 2 og 3



b) Konfiguration 4

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1 Skorsten | 9 Analysator |
| 2 Sonde | 10 Bypassventil |
| 3 Opvarmet filter | 11 Konditioneringsystem for: |
| 4 kalibreringsgas ⁵ | Konfiguration 1 (køler) |
| 5 Opvarmet prøvetagningslange | Konfiguration 2 (permeationstørrer) |
| 6 Prøvegasslange (PTFE) | Konfiguration 3 (fortynding) |
| 7 Pumpe | 12 Opvarmet og temperaturkontrolleret zone for: |
| 8 Manifold | Konfiguration 4 (opvarmet analysator) |

Figur 1 Skitse af mulige prøvetagningsopstillinger (fra standarden)

⁵ På skitsen i Figur 1 tilføres kalibreringsgassen efter filteret. Det anbefales dog at tilføre gassen via prøvetagningssonde og filter hvis muligt

7.1 Prøvetagning

Følgende udstyr anvendes (Sonderør, filter og slanger før konditioneringsenheden skal opvarmes til over gassens dugpunkt)⁶:

1. Sonderør i passende korrosionsbestandigt materiale⁷ i passende længde i forhold til kanalen/skorstenen.
2. Partikelfilter af inert materiale (f.eks. keramisk materiale, sintermetal eller lignende). Ekstra filtre kan anvendes før og/eller efter konditioneringsenheden som ekstra beskyttelse af selve analysatoren.
3. Prøveslanger i passende korrosionsbestandigt materiale⁷. Gaskonditioneringsenhed. Der kan vælges mellem følgende fire konfigurationer:
 - 3.1. Kondensation af vanddamp⁸ (pumpen skal placeres mellem køleenheden og analysatoren, så der undgås overtryk i køleren⁹).
 - 3.2. Permeationstørring (må ikke anvendes hvis NH₃ koncentrationen er udenfor den af leverandørens anførte range)
 - 3.3. Fortynding
 - 3.4. Opvarmet slange, pumpe og analysator
4. Sekundært filter med porestørrelse på 1-2 µm (er ofte indbygget i analysatoren).
5. Konverter som omdanner NO₂ til NO.
6. Gastæt pumpe med en tilstrækkelig kapacitet til at transportere prøvegassen gennem målesystemet med en sådan hastighed, at responstiden minimeres (er ofte indbygget i analysatoren).
7. Prøvegassens flowkontrol (f.eks. flowmeter) med tilhørende ventil, til justering af flowet gennem analysatoren (er ofte indbygget i analysatoren).

7.2 Analyse

Analysatoren kan være med dobbelt eller enkelt analysecelle. Med dobbelt analysecelle kan både NO og NO_x måles kontinuerligt. Med enkelt analysecelle kan der skiftes mellem at gassen føres gennem konverteren (måling af NO_x) eller at gassen føres uden om konverteren (måling af NO). NO₂ bestemmes som forskellen mellem NO_x og NO. Hvis resultater i NO, NO₂ og NO_x ønskes fra en analysator med enkelt analysecelle skal skiftet mellem analysecellerne være hurtigere end skift i NO_x koncentrationen i afkastet for at undgå negative NO₂ data.

⁶ Hvis der er undertryk i systemet (pumpen placeret mellem gaskonditionering og monitor) kan der for 3.1 og 3.2 anvendes en kort (maksimalt 1 meter) uopvarmet slange frem til konditioneringsenheden.

⁷ fx. rustfrit stål, borosilicatglas eller keramisk materiale; PTFE eller PFA kan kun bruges ved temperaturer < 200°C. Ved høje gastemperaturer (> 250°C) kan rustfrit stål medføre risiko for, at forholdet mellem NO₂ og NO_x ændres i prøvetagningssonden.

⁸ Ved høje NO₂ koncentrationer kan anvendelsen af konfiguration 1 medføre tab af NO₂ pga. dets vandopløselighed. Tabets størrelse afhænger også af vandindholdet i røggassen.

⁹ Overtryk kan medføre tab af NO₂ i kondensatet.

Følgende udstyr anvendes:

NO_x-analysatoren inklusiv konverter skal være baseret på chemiluminescensprincippet for kontinuert bestemmelse af NO_x-koncentrationen i prøvegassen. Analysatoren skal opfylde følgende specifikationer:

Specifikation	Performance kriterium
Respons tid	≤ 200 s
Repeterbarhed ved nulpunkt	≤ 2,0% ^a
Repeterbarhed ved spanpunkt	≤ 2,0% ^a
Repeterbarhed	≤ 3,3% ^a
Linearitet	≤ 2,0% ^a
Korttidsbaseret nulpunkts drift	≤ 2,0% ^{a,b}
Korttidsbaseret span drift	≤ 2,0% ^{a,b}
Følsomhed for ændringer i omgivende temperatur fra 5°C-25°C og fra 40°C-20°C ved nulpunkt	≤ 5,0% ^{a,b}
Følsomhed for ændringer i omgivende temperatur fra 5°C-25°C og fra 40°C-20°C ved spanpunkt	≤ 5,0% ^{a,b}
Følsomhed for tryk i prøvetagningsgassen ved spanpunkt, for en trykændring Δp 3 kPa	≤ 2,0% ^a
Følsomhed for prøvetagningsflow i forhold til en given specifikation fra leverandøren	≤ 2,0% ^a
Følsomhed for vibrationer	≤ 2,0% ^a
Følsomhed for spænding, ved -15% under og ved +10% over nominal spænding i forsyningsnettet	≤ 2,0% ^a
Interferenser	≤ 2,0% ^a
Konverter effektivitet	≥ 95,0%
Læk i prøvetagnings- og konditionerings-systemet	≤ 2,0% af den målte værdi
^a Procent af den øverste ende af certificeringsområdet. ^b Overvej enten en kombination af drift- og temperatur effekter i laboratoriet eller drift i felten (største værdi vælges). Drift i felten kombinerer hovedsagelig apparatdrift og temperaturdrift.	

Tabel 1 Performance karakteristik af SRM og tilhørende performance kriterier (tabellen i standarden indeholder informationer ved bidrag til usikkerhedsberegninger, som ikke er medtaget her)

De nævnte specifikationer i Tabel 1 er ikke noget der skal testes med regelmæssige mellemrum, men de specifikationer, som leverandøren skal kunne garantere at analysatoren lever op til. I standarden anføres det, at hele målesystemet skal testes efter EN 15267-4: 2017 af et akkrediteret eller af myndighederne godkendt laboratorium til implementering af test procedurer i EN 15267-4:2017. Dette gælder dog kun for analysatorer som indkøbes efter standardens udgivelsesdato. For eksisterende analysatorer gennemføres de kontroller, som er anført i Tabel 2 og med den anførte hyppighed.

Datalogger. Tidsopløsningen i dataopsamlingen skal tilpasses opgaven og målesystemets responstid. Generelt bør der lagres mindst en (middel)værdi pr. 60 sekunder.

Kalibreringsgasser. Der skal anvendes i alt 2 kalibreringsgasser:

- en nulgas uden signifikant indhold af NO_x (f.eks. rensset luft eller nitrogen)
- en spangas med en certificeret indhold af NO eller NO/NO₂. Usikkerheden¹⁰ på spangassen skal være ≤ ±2% for NO eller NO/NO₂. Når målingen benyttes til eftervisning af grænseværdier (herunder QAL2 og AST) skal spangassen have en koncentration på ca. 1/2-1 times grænseværdien eller mellem 50% og 90% af det valgte måleområde.

8 Særlige forhold ved måling af NO_x efter denox anlæg

Den grundlæggende egenskab ved denox anlæg er, at de anvender en dosering af NH₃ eller urea således at NO_x kan reduceres til N₂ (og vand). Som følge af denne proces påvirkes NO_x-målingen på følgende måde:

1. det er primært NO der nedbrydes ved denox, hvorved NO_x'ens andel af NO₂ bliver større i skorstenen
2. det generelle NO_x niveau er lavere end uden denox
3. NH₃ slip forekommer i større eller mindre grad. Niveauer på 0-20 ppm NH₃ er normalt forekommende

Disse tre situationer eller kombinationer heraf har betydning for målingen af NO_x. Nærværende kapitel giver anvisning på hvordan disse måletekniske udfordringer løses bedst muligt.

8.1 SRM måling efter denox anlæg

8.1.1 Lavere NO_x niveau

I afsnit 3.1 angives der følgende vedr. måleområdet: "Måleområdet skal afstemmes med formålet af målingen" og "Det aktuelle måleområde bør være stort nok til at dække højest forekommende koncentration og mindst 1,5 gange grænseværdien." Begge dele kan ikke opfyldes på de anlæg der har installeret denox for at spare NO_x afgift og ikke pga. af en skærpet grænseværdi.

Valg måleområde skal tage udgangspunkt i den forventede højeste måleværdi i stedet for som angivet i grænseværdien. Ved QAL2 og AST, hvor der kan forekomme både høje og lave niveauer under parallelmålinger anbefales det at benytte forskellige måleområder og spangasser, således at målingerne i det lave område bliver så nøjagtige som muligt¹¹.

8.1.2 NH₃ slip – interferens

I afsnit 7.2 anføres det at interferenser fra bla. NH₃ maksimalt må være 2,0% af måleområdet.

Ved måling efter denox-anlæg skal man således være ekstra opmærksom på problemer med NH₃, både ved anvendelse af permeationstørrer og i forhold til interferens¹².

¹⁰ Alle usikkerhedsangivelser i metodeblade er som 95% konfidens interval (k=2).

¹¹ På store kraftværker o.lign., hvor volumenstrømmen er meget stor kan selv små afvigelse i en lav NO_x koncentration betyde store summer i NO_x afgift.

¹² Efter denox anlæg er det ikke usandsynligt at NH₃ kan forekomme i samme koncentrationsområde som NO_x. Eksempelvis 10 ppm NH₃ og 10 ppm NO_x efter et SCR anlæg med overdosering af NH₃.

9 Kvalitetssikring

En væsentlig del af kvalitetssikringen foregår i felten. Ud over kontrol og justering på målestedet vedligeholdes analysatoren løbende i henhold til leverandørens anvisninger. Herudover udføres der periodevise kontroller af analysator og konverter som anført i Tabel 2.

Kontrol	Hypighed	Beskrivelse/kriterium
Rens eller skift af partikelfilter ^a ved prøvetagningsindløb og ved indløb til analysator	Hver målekampagne, hvis nødvendigt ^a	-
Læktest	Hver målekampagne	Som specificeret i 5.2
Nul og span justering	Hver målekampagne	Som specificeret i 5.2
Drift	Hver målekampagne	Som specificeret i 5.4
Tab af NO ₂	Hver tredje måned	Som specificeret i 9.2
Konverter effektivitet	Mindst en gang pr. år ^b	Effektivitet < 95%
Kontrol eller skift af ozonfjernsesenhed, og hvis relevant, tørre-enheder og sliddele	Mindst en gang pr. år ^c	Efter leverandørens anvisninger
Regelmæssigt vedligehold af analysatordele	Som foreskrevet af leverandør	Efter leverandørens anvisninger
Linearitet	Mindst en gang pr. år og efter hver reparation	Se Tabel 1

^a Partikelfilteret skal skiftes periodevis afhængig af støvbelastningen. Ved filterskift skal også filterhuset renses. Overbelastning af filteret kan medføre tab af NO₂ ved sorption på partiklerne og kan medføre øget tryktab i prøvetagningssystemet.

^b Afhængig af konverterens type og af NO₂ koncentrationen. Hypigheden bør øges på basis af tidligere kontroller.

^c Afhænger af brugen af analysatoren.

Tabel 2 Oversigt over hyppighed af periodevise kontroller.

Analysatorens linearitet kontrolleres i mindst 5 punkter fordelt over hele måleområdet.

9.1 Kontrol af konverter

Konverteren omdanner NO₂ til NO. Konverteren har en begrænset levetid, og når konverterens effektivitet falder, bliver de målte NO₂- (og NO_x-) værdier for lave. Konverterens effektivitet skal derfor kontrolleres mindst én gang årligt på en af følgende måder (se endvidere annex c i standarden):

- Analysatoren justeres med en gas med et kendt indhold af NO. Justeringen foretages med analysatoren indstillet til at måle NO_x. Herefter tilføres analysatoren en spangas med en kendt koncentration af NO₂. Konverteringen er tilfredsstillende, hvis analysatoren stabiliserer sig med en visning, der svarer til mindst 95% af spangassens NO₂-koncentration. Proceduren gentages 3 gange og middelværdien rapporteres.
- Konverteren kontrolleres ved gasfasetitrering efter følgende princip: Analysatoren tilføres en NO gas med omkring 80% af måleområdet. Noter koncentrationen af total NO_x (R₁) og koncentrationen af NO (P₁). Herefter blandes NO-gassen med ozon, hvorefter koncentrationen af total NO_x (R₂) og koncentrationen af NO (P₂) noteres. Nu varieres ozongeneratorens output i yderligere mindst 3 niveauer og noter koncentrationen af total NO_x (R₃, R₄, ...R₅) og koncentrationen af NO (P₃, P₄, ...P₅). Konvertereffektiviteten beregnes efter følgende formel:

$$C_E = \frac{(R_n - P_n) - (R_1 - P_1)}{P_1 - P_n} \cdot 100\%, \text{ hvor}$$

C_E = konverter effektivitet

R_i = total NO_x koncentration [ppm]

P_i = NO koncentration [ppm]

9.2 Kontrol af analysator for tab af NO₂

Hver tredje måned¹³ skal analysatoren og konditioneringsystemet kontrolleres for tab af NO₂ efter følgende procedure:

Efter justering af analysatoren med NO tilføres NO₂ i N₂ gennem konditioneringsenheden (konfiguration 3.1 til 3.4 i afsnit 7.1) til analysatoren. Tabet af NO₂ skal være mindre end 20% af NO₂-gassens værdi. NO₂-gassen skal have en usikkerhed på maksimalt 2% (k=2)¹⁴.

10 Databehandling

10.1 Korrektion for nul- og spanpunktsdrift

Det forudsættes i det følgende, at signaldriften er lineært aftagende (eller stigende) under hele måleperioden, og at der anvendes nul-, og span-gasser som foreskrevet. Korrektion af den målte værdi for signaldrift under målingen (se afsnit 5.4) foretages da efter:

$$\bar{c}_{korr} = \frac{c_{ma}}{c_m - c_0} \cdot (\bar{c}_{avg} - c_0), \text{ hvor}$$

\bar{c}_{korr} =	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 gennem hele prøvetagningssystemet.
\bar{c}_{avg} =	gennemsnittet af alle analysator aflæsninger under målingen.
c_0 =	gennemsnittet af analysatorens visning med nulgaz før og efter måling.

10.1.1 Omregning mellem ppm og mg/m³(n)

Den målte koncentration af NO_x udlæses normalt i enheden ppm (vol), idet summen af NO og NO₂, herved kan beregnes direkte. Dataopsamling vil derfor mest hensigtsmæssigt baseres på enheden ppm.

For sammenligning med grænseværdier i Miljøstyrelsens vejledninger udtrykkes NO_x som NO₂. NO_x omregnes fra ppm til mg/m³(n) efter:

$$c_{NO_x} [\text{mg} / \text{m}^3(\text{n}), \text{ beregnet som NO}_2] = 2,05 \cdot c_{NO_x} [\text{ppm}]$$

¹³ Hyppigheden kan nedsættes til hver 12 måned, såfremt tabskriteriet nedsættes fra 20% til 10% (dansk fortolkning).

¹⁴ Denne test er et krav i standarden. Da testen er ganske grov kan gasser med større usikkerhed anvendes (fx 5% (k=2)).

11 Usikkerhed

Rapporten skal altid indeholde en vurdering af usikkerheden på den aktuelle måling. Der tages udgangspunkt i metodens generelt bedst opnåelige usikkerhed, der kan estimeres enten ved hjælp af usikkerhedsbudgetter eller ved parvise målinger. Der henvises til DS/EN ISO 14956 /4/ for beregning af målingens usikkerhed. Annex F i standarden indeholder et eksempel på usikkerhedsberegninger. Annex E i standarden indeholder et eksempel på usikkerhedsberegninger ved korrektion for vand og ilt.

Ved præstationsmålinger og parallelmålinger ved QAL2/AST skal usikkerheden¹⁵ ($k=2$) (ved grænseværditilstanden) på den samlede måling (middelværdi af en måleserie (ved QAL2/AST måledag)) være mindre end eller lig med 20% af emissionsgrænseværdien (døgngrenseværdien for QAL2/AST). Ved måleresultater der overskrider emissionsgrænseværdien med en faktor 1,2 eller mere kan større usikkerheder accepteres. Ved målinger med andre formål: 20% af den målte værdi.

Alle usikkerhedsangivelser i dette metodeblad er som ekspanderet usikkerhed¹⁶.

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

12 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i ISO 17025 /3/ og i EN 15259 /7/.

I rapporten skal der refereres til EN 14792 /1/ og dette metodeblad. Enhver afvigelse herfra, eller valgfri operationer, skal angives i rapporten.

Hvis det ikke er muligt at få adgang til et egnet målested eller hvis målingerne er udført ved ikke-stabile driftssituationer, som kan lede til en øgning af usikkerheden på måleresultater skal dette anføres i rapporten.

Herudover kræves der følgende i rapporteringen:

- Angivelse af målepunkter i kanalen
- Beskrivelse af målesystemet inklusive valg af konfiguration
- Anvendt måleinterval (range)
- Anvendte kalibreringsgasser (værdi og usikkerhed)
- Analysatorens drift under målingen

Se endvidere afsnit om rapportering i MEL-22 /5/.

¹⁵ Usikkerheden på middelværdien af en måleserie må deles med \sqrt{n} , hvor n er antallet af enkeltmålinger i måleserien. En måleserie bør omfatte ens konditioner fx konstant drift på anlægget i hele måleserien, hvis der deles med \sqrt{n} .

¹⁶ $k=2$ eller 95% konfidensinterval.

13 Modifikationer

Dette metodeblad er udarbejdet med udgangspunkt i DS/EN 14792. Der er foretaget modifikationer på følgende punkter:

Kravet om en test af analysatoren efter EN 15267-4:2017 gælder ikke for analysatorer indkøbt før standardens udkommelsesdato.

Hypigheden for kontrol af NO₂ tab i målesystemet er nedsat til 1 gang pr år, idet det maksimale tab samtidig er nedsat fra 20% til 10%.

14 Referencer

- /1/ DS/EN 14792: 2017. Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x) – Reference method: Chemiluminescence.
- /2/ Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- /3/ DS/EN ISO/IEC 17025: 2005 Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriernes kompetence.
- /4/ DS/EN ISO 14956: 2002 Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty.
- /5/ MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger (www.ref-lab.dk).
- /6/ MEL-16 Kvalitetssikring af AMS (www.ref-lab.dk).
- /7/ DS/EN 15259: 2007. Air quality – Measurement of stationary source emissions – Requirements for measurement sections and sites for and for the measurement objective, plan and report.