



Bestemmelse af koncentrationer af TVOC (total gasformig organisk kulstof) i strømmende gas (flammeionisationsdetektion)

Parameter	TVOC – Total gasformig organisk kulstof
Anvendelsesområde	Måling af TVOC i luftemissioner fra virksomheder
Metode	Kontinuert bestemmelse med flammeionisationsdetektion (FID)
Referencer	EN 12619 /1/, VDI 3481, Blatt 3, 1995 /3/ og EN ISO 25140 /14/
År	1999
Revideret år	2014, 2008 og 2003 (envidere præcisering i afsnit 3.2 Begrænsninger i 2016)

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	3
2	Brugervejledning til miljømyndighed	3
3	Anvendelsesområde.....	4
3.1	Måleområde.....	5
3.2	Begrænsninger.....	5
4	Princip	5
4.1	Prøvetagning.....	5
4.2	Analyse.....	5
5	Fremgangsmåde	6
5.1	Opvarmning	6
5.2	Justering.....	6
5.2.1	Tilledning af kalibreringsgas direkte til analysatoren	6
5.2.2	Tilledning af kalibreringsgas gennem prøvetagningssystemet	6
5.3	Måling	6
5.4	Kontrol af målerdrift	6
6	Planlægning	7
7	Udstyr	7
7.1	Prøvetagning.....	7
7.2	Krav til analysator (og prøvetagningssystem)	8
7.3	Gasser	9
7.3.1	Forbrændingsluft	9
7.3.2	Forbrændingsgas.....	9
7.3.3	Nulgas	9



Måling af emissioner til luften

Metodeblad nr.: MEL-07:2014

7.3.4	Spangas.....	9
7.3.5	Iltfølsomhed og gasser.....	9
8	Kvalitetssikring	9
9	Databehandling.....	10
9.1	Korrektion for nul- og spanpunktsdrift	10
9.2	Enheder og beregninger	10
9.2.1	Omregning mellem ppm og mg/m ³ for propan	10
9.2.2	Omregning til reference tilstand (tør gas og reference iltprocent)	10
9.2.3	Beregning og anvendelse af responsfaktor	11
9.2.3.1	Gasblandinger	11
10	Målinger af UHC efter bekendtgørelse nr. 621 /10/	12
11	Målinger af non-metan efter benzindampsbekendtgørelsen /12/	13
12	Usikkerhed.....	14
13	Rapportering.....	14
14	Modifikationer	15
15	Referencer	15
	Bilag A Notat vedr. eksplosionsfare ved målearbejde på benzingenvindingsanlæg i henhold til bekendtgørelse nr. 1670 om begrænsning af udslip af dampe ved oplagring og distribution af benzin af 14/12/2006/12/.....	17
	Bilag B Annex B.7 fra EN ISO 25140 Stationary source emissions – Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionization detection (FID) /14/18	
	Bilag C Eksempel på beregning af non-metan koncentration	19
	Bilag D Væsentlige ændringer i standarden (fra appendix. E i EN 12619/1/)	20

1 Indledning

Dette metodeblad er revideret i 2014 efter at de to TOC standarder EN 12619 /1/ og EN 13526 /2/ i 2013 blev skrevet sammen til én standard (EN 12619: 2013 /1/). De væsentligste ændringer ved denne sammen-skrivning er gengivet i Bilag D (kopi fra standarden) og listes her:

- Måleområdet er udvidet til 1.000 mg C/m³
- Standarden kan ikke bruges til AMS
- Prøvetagningsstrategien er tilpasset EN 15259 /5/, som også er blevet en normativ reference, hvilket i praksis betyder at begge standarder skal følges
- Præstations kriterier for FID'en og FID prøvetagningssystemet er tilpasset EN 15267-3 /6/, som også er blevet en normativ reference
- Information om ilt følsomhed er tilføjet
- Kravet om en årlig kontrol af FID'en med en gas blanding er fjernet
- Et bilag om FID'ens grundlæggende funktionalitet er tilføjet

Herudover er metodebladet generelt blevet opdateret bla. i relation til nye bekendtgørelser eller lign.

Betegnelsen TOC er ganske udbredt i bla. direktiver og bekendtgørelser, ligesom det blev brugt i de gamle standarder. Når TOC defineres som "målt med FID", mener man egentlig gasformig TOC eller TVOC (Total Volatile Organic Carbon), idet FID'en filtrerer gassen for partikler. Den nye standard bruger den korrekte betegnelse TVOC, som også anvendes i nærværende metodeblad.

Miljømålinger eller QAL2/AST målinger for TOC skal således følge dette metodeblad. I rapporteringen er det tilladt at benytte betegnelsen TOC eller TVOC.

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 måleresultater 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)
- Feltblind (ikke relevant for dette metodeblad)
- Laboratorieblind (ikke relevant for dette metodeblad)
- Varme gasser med højt vandindhold (er der taget højde for risiko for kondensation)
- Interferens
- Isokinetisk udsugning (skal ligge mellem 95 % og 115 % af korrekt isokinetisk flow) ved alle partikelmålinger) (ikke relevant for dette metodeblad)
- Antallet af traverspunkter

Der henvises endvidere til metodebladet MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger /4/.

3 Anvendelsesområde

Dette metodeblad beskriver måling af emissioner af gasformige organiske forbindelser (TVOC) 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.

TVOC defineres som den totale masse af kulstof i organiske forbindelser på gasform. TVOC omfatter også UHC (uforbrændte hydrocarboner) på gasform.

Metodebladet refererer til følgende standarder:

- EN 12619 /1/
 - omfatter måling af gasformige organiske forbindelser i afkast fra fx affaldsforbrændingsanlæg og opløsningsmiddel forbrugende processer i måleområdet 0 – 1.000 mg C/m³(n).
- VDI 3481, blatt 3 /3/
 - Benyttes til måling af opløsningsmidler i ventilationsafkast, hvor beregning af emissionen i mg opløsningsmiddel/m³ ønskes. Standarden sætter ikke en øvre grænse for måleområdet, ligesom den beskriver måling på specifikke organiske forbindelser samt blandinger af organiske forbindelser. Denne standard anbefales benyttet i situationer, hvor EN 12619 /1/ ikke kan anvendes.
- EN ISO 25140 /14/
 - Benyttes sammen med VDI 3481 /3/ til non-metan måling i henhold til benzindampsbekendtgørelsen /12/. Der benyttes 2 FID målere, hvoraf den ene har en converter¹ monteret eller indbygget. Differensen mellem de to måleresultater defineres som non-metan.

I det følgende vil der derfor blive refereret til alle tre standarder. Metodebladet tager udgangspunkt i EN 12619 /1/ i forbindelse med generelle præstationskrav til analysatoren.

Metoden kan benyttes ved måling i henhold til bekendtgørelse nr. 621 om begrænsning af emissioner af nitrogenoxider, uforbrændte carbonhydrider og carbonmonoxid mv. fra motorer og turbiner af 23/06/2005

¹ En katalytisk converter, der omdanner organiske forbindelser til CO₂ og vand. Ved korrekt temperaturindstilling omdannes alle organiske forbindelser ned til og med etan. Metan omdannes således ikke (eller kun i mindre grad).

/10/ og bekendtgørelse nr. 1670 om begrænsning af udslip af dampe ved oplagring og distribution af benzin af 14/12/2006 /12/. Der er dog særlige forhold, der gælder i disse tilfælde, og der henvises til kapitel 9 henholdsvis kapitel 10 i dette metodeblad, som beskriver disse forhold.

3.1 Måleområde

Røggasser:

Fra 0,4 til 1.000 mg C/m³(n). Måleområdet kan udvides, hvis det dokumenteres, at detektoren er lineær i det valgte måleområde, og hvis der anvendes en kalibreringsgas på 75 - 100% af det valgte måleområde.

Gasser i afkast uden forbrænding:

Fra ca. 1-2 mg C/m³(n) til 1.000 mg C/m³(n). Måleområdet kan udvides, hvis det dokumenteres, at detektoren er lineær i det valgte måleområde, og hvis der anvendes en kalibreringsgas på 75 - 100% af det valgte måleområde.

Detektionsgrænsen (den lavest målbare koncentration) afhænger også af selve målerens design. Detektionsgrænsen er apparatspecifik og bl.a. afhængig af de for analysatoren nødvendige gassers renhed for organiske forbindelser (forbrændingsluft og forbrændingsgas).

3.2 Begrænsninger

I omgivelser med et højt indhold af organiske forbindelser anbefales det, at benytte forbrændingsluft og nulgas fra trykflaske, idet kulfilteret kan blive overbelastet og da et kulfilter ikke tilbageholder metan mv.

Metoden kan have interferens fra bl.a. NH₃, mens H₂O, CO, CO₂, NO og SO₂ normalt ikke giver problemer med interferens.

Organiske stoffer som er på partikel- eller aerosolform ved afkast temperaturen, men som er på gasform ved 180°C vil kun medtages korrekt ved anvendelse af isokinetisk udsugning (se MEL-02 /13/). Isokinetisk udsugning forlanges dog ikke i standarden, og kræves derfor heller ikke i dette metodeblad.

4 Princip

4.1 Prøvetagning

En delgasstrøm udsuges gennem inert prøvetagningssystem bestående af et opvarmet sonderør og et opvarmet forfilter og et opvarmet slangesystem til opvarmet analysator. Hele gasvejen er opvarmet.

4.2 Analyse

Analysen foretages on-site med en analysator, der anvender flammeionisationsdetektion (FID), og den målte koncentration registreres kontinuert ved hjælp af et dataopsamlingsystem.

Ved flammeionisation ioniseres organisk bundne carbonatomer i en brintflamme. Ioniseringsstrømmen forstærkes og benyttes som et mål for mængden af organisk bundet carbon.

Detektorens respons er en funktion af både carbonbindingens form (ligekædet eller forgrenet) og carbonatoms bindingspartnere (f.eks. ilt, halogener og kvælstof). Endvidere har detektorens design og driftsparametre indflydelse på detektorens respons.

Som et mål for detektorens respons overfor forskellige organiske forbindelser benyttes betegnelsen responsfaktor.

Flammeionisationsdetektorer kræver en forbrændingsgas (brint eller brintblandinger med nitrogen eller helium) og en tilførsel af forbrændingsluft uden indhold af organiske forbindelser.

5 Fremgangsmåde

5.1 Opvarmning

Prøvetagningssystem og analysator samles og tilføres strøm som beskrevet. Efter en passende opvarmningstid (jævnfør producentens forskrifter) kan flammen tændes. Efter endnu en passende opvarmningstid (jævnfør producentens forskrifter) hvor det sikres, at måleren er varm og stabil, kan måleren justeres.

5.2 Justering

Instrumentet indstilles efter producentens forskrifter, således at tryk, temperatur, flow osv. er indstillet korrekt.

5.2.1 Tilledning af kalibreringsgas direkte til analysatoren

Nul- og kalibreringsgas tilføres analysatoren direkte uden om prøvetagningssystemet. Det sikres, at der er overensstemmelse 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, at nulpunktet ikke er blevet ændret mere end analysatorens nulpunktstabilitet. Skulle dette være tilfældet, gentages proceduren.

5.2.2 Tilledning af kalibreringsgas gennem prøvetagningssystemet

Der tilføres herefter nul- og kalibreringsgas (i vilkårlig rækkefølge) gennem hele prøvetagningssystemet inklusiv filteret. Hvis der nu er afvigelser mellem analysatorens visning og gassernes værdi som er større end 2 % af spanværdien, skal prøvetagningssystemet kontrolleres for utætheder eller urenheder. Afvigelsen skal bringes under kravværdien før selve målingen kan påbegyndes.

Kontroller også systemets responstid (skal være ≤ 200 sekunder).

5.3 Måling

Sonden placeres i et repræsentativt punkt i kanalen/skorsten. Målingen kan nu startes. Er der risiko for lagdeling i gassen, foretages en traversering under målingen.

Under målingen skal der opretholdes et konstant flow ($\pm 10\%$). Prøvetagningstiden skal være mindst t min. længere end den egentlige måleperiode, hvor $t = 2$ gange responstiden. Ved rapporteringen af målingens resultat anvendes kun de aflæsninger, der er registreret efter 2 gange responstiden.

5.4 Kontrol af målerdrift

Umiddelbart efter hver måling, og mindst en gang om dagen - inden nogen form for justering af måleren - tilføres nulgaz og kalibreringsgas til måleren gennem hele prøvetagningssystemet. De registrerede værdier

noteres. Hvis driften ved nul og span er større end 2 % af spanværdien skal der korrigeres for både nul og spandrift (se afsnit 9.1). Hvis driften ved nul og span er større end 5 % af spanværdien skal målingen kasseres. Denne procedure bør følges oftere, hvis der f.eks. er store temperatursvingninger i omgivelserne eller andre omstændigheder, der kan påvirke analysatorens drift.

6 Planlægning

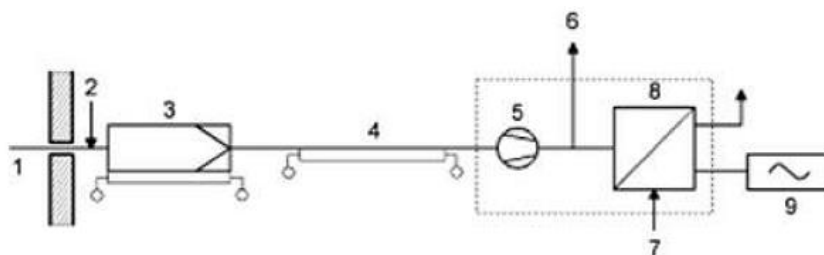
Se kap. 8 i Luftvejledningen /4/.

Proceduren foreskriver måling i ét punkt i kanalen/skorstenen, idet det er forudsat, at der i de fleste situationer ikke forekommer lagdeling i gassen. Er der risiko for lagdeling (f.eks. ved målesteder tæt på rørsammenføringer), skal målestedet flyttes til et sted med fuld opblanding. Kan dette ikke lade sig gøre, skal der under målingen traverseres over kanaltværsnittet, som ved en partikelmåling (se metodeblad MEL-02 /13/).

7 Udstyr

7.1 Prøvetagning

1. Prøvetagningssystem bestående af rustfrit stål, polytetrafluorethylen (PTFE) eller polypropylenefluorid. Ved anvendelse af alternative materialer, skal det bevises at materialerne ikke reagerer kemisk eller fysisk med prøvegassen. Hele prøvetagningssystemet skal ved måling på røggas være opvarmet til mindst 180°C. Filteret kan placeres i kanalen eller uden for efter behov. Prøvetagningssystemer af PTFE (teflon) kan maksimalt opvarmes til 200°C.
 - 1.1. Sonderør i passende længde i forhold til kanalen/skorstenens diameter.
 - 1.2. In-stack eller out-stack partikelfilter.
 - 1.3. Prøveslanger i passende længde i forhold til afstanden mellem prøvetagningssted og mulighed for at placere analysatoren. Denne afstand søges så kort som mulig af hensyn til prøvefremføringstiden, der bør være mindre end 60 sekunder. Prøvefremføringstiden kan reduceres med en ekstern pumpe og et bypass.
2. Ved måling på andre gasser end røggas er det tilstrækkeligt at opvarme prøvetagningssystemet til over gassernes vanddugpunkt (dette gælder ikke ved forekomst af semivolatile organiske partikler, se afsnit 3.2).
3. Gastæt opvarmet pumpe af materiale, der ikke reagerer kemisk eller fysisk med prøvegassen, og med en tilstrækkelig kapacitet til at transportere prøvegassen gennem målesystemet med en sådan hastighed, at responstiden minimeres. Pumpen er normalt indbygget i analysatoren.



- | | |
|------------------------------------|---|
| 1 Sonde | 6 bypass (valgfri) |
| 2 nul- og span gas tilledning | 7 gastilledning for forbrændingsgas og forbrændingsluft |
| 3 opvarmet partikelfilter | 8 FID |
| 4 opvarmet prøveslange | 9 dataopsamlingsystem |
| 5 opvarmet ekstern pumpe (valgfri) | |

Figur 1 Eksempel på et prøvetagningssystem (fra /1/)

7.2 Krav til analytator (og prøvetagningssystem)

Kontrol	Minimum hyppighed	Kravværdi
Responstid	en gang pr. måleserie	≤ 200 s
Repeaterbarhed – standard afvigelse ved nulpunktet	en gang pr år	≤ 2 %
Repeaterbarhed – standard afvigelse ved spanpunktet	en gang pr år	≤ 2 %
Linearitet	en gang pr år og efter reparation ^a	≤ 2 %
Iltfølsomhed	mindst en gang pr år og efter reparation (kan udføres af leverandøren)	≤ 2 %
Interferens, andre gasser ^b	mindst en gang pr år og efter reparation (kan udføres af leverandøren)	≤ 2 %
Respons faktor bestemmelse	som angivet af producenten -relevant for enkelt komponent målinger (og for måling af komponent blandinger)	
Kontrol af prøvetagningssystem	en gang pr. måleserie	
Lækttest	en gang pr. måleserie	
Drift ved nul	en gang ved start og slut af måleserie og mindst en gang pr dag	≤ 5 %
Drift ved span	en gang ved start og slut af måleserie og mindst en gang pr dag	≤ 5 %
Vedligehold af analytator	som krævet af producenten	
Rengøring og skift af prøveslanger og partikelfiltre ^c	en gang pr. måleserie, hvis nødvendigt	

a Kun ved reparationer som kan påvirke instrumentets inearitet
b Kun for interferenser der er fundet relevante ved instrumentets "performance test"
c Filteret skal skiftes jævnligt afhængig af støvbelastningen på målestedet. Ved filterskift skal filterhuset renses.

Tabel 1 Minimum hyppighed for kvalitetskontroller

7.3 Gasser

7.3.1 Forbrændingsluft

Forbrændingsluften kan være udeluft filtreret gennem aktiv kul eller ren luft på trykflaske. I begge tilfælde skal TVOC indholdet være mindre end 0,2 mg C/m³ eller gassen skal have en renhed på 99,998 %.

7.3.2 Forbrændingsgas

Forbrændingsgassen skal specificeres af producenten. Almindeligt anvendte gasser:

- hydrogen
- hydrogen/helium blanding
- hydrogen/nitrogen blanding

7.3.3 Nulgas

Nulgassen kan være udeluft filtreret gennem aktiv kul eller ren luft på trykflaske. I begge tilfælde skal TVOC indholdet være mindre end 0,2 mg C/m³ eller gassen skal have en renhed på 99,998 %².

7.3.4 Spangas

Spangassen skal være propan i syntetisk luft eller i en nitrogen oxygen blanding. Den skal have en kendt koncentration af TVOC, og den usikkerheden skal maksimum være ±2% (95 % konfidens interval).

Når målingens formål er regulering i henhold til miljøgodkendelse eller QAL2/AST skal span-gassen have en værdi omkring korttidsgrænseværdien (minutter/timer) eller 50 til 90 % af det valgte måleområde.

7.3.5 Iltfølsomhed og gasser

En FID's iltfølsomhed er størst ved omkring 10 vol % ilt, og bliver mindre både ved lavere og højere iltkoncentrationer. Den mest nøjagtige måling opnås ved at have den samme iltkoncentration i span-gas og nul-gas som der forventes i kanalen.

Standarden anbefaler, at både nul-gas og span-gas har samme oxygenindhold som forventet i kanalen.

8 Kvalitetssikring

En væsentlig del af kvalitetssikringen foregår i felten, som beskrevet under afsnit 5. Ud over kalibrering og justering i felten, kontrolleres analysatoren periodevis i laboratoriet i henhold til det udførende laboratoriums akkreditering og Tabel 1. Bilag A i EN 12619 /1/ beskriver de nødvendige test, bla.:

- responstid
- linearitetstest
- repeterbarhed ved nul og span
- test for iltfølsomhed
- andre interferenstest
- bestemmelse af responsfaktorer

² Kvalitet 4.8.

9 Databehandling

9.1 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 (I):

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

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

9.2 Enheder og beregninger

TVOC bestemmes normalt i ppm propan og rapporteres i enheden mg C/m³(n,t), hvilket betyder mg carbon pr. m³ tør gas ved 0°C og 101,3 kPa. Hvis grænseværdien, der skal sammenlignes med, er angivet ved en reference iltkoncentration anvendes enheden mg C/m³(n,t,x vol% O₂) eller mg C/m³ (ref.), hvilket betyder mg carbon pr. m³ tør gas ved 0°C, 101,3 kPa og x vol % O₂.

9.2.1 Omregning mellem ppm og mg/m³ for propan

$$C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3(n,f)} \right] = C [\text{ppm propan}] \cdot \frac{n \cdot M_c}{V_M} = C [\text{ppm propan}] \cdot \frac{3 \cdot 12,01}{22,41} = C [\text{ppm propan}] \cdot 1,608, \text{ hvor} \quad (II)$$

$C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3(n,f)} \right] =$	massekonzentrationen af carbon ved 0°C og 101,3 kPa i fugtig luft
$C [\text{ppm propan}] =$	volumenkonzentrationen af propan i fugtig luft
$n =$	antal carbonatomer i propan (=3)
$M_c =$	carbons molvægt (=12,01 g/mol)
$V_M =$	idealgassers molvolumen ved 0°C og 101,3 kPa (=22,41 L/mol)

9.2.2 Omregning til reference tilstand (tør gas og reference iltprocent)

$$C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3(n,t,O_2ref)} \right] = C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3(n,f)} \right] \cdot \left(\frac{100}{100 - w [\text{vol \%}]} \right) \cdot \left(\frac{21 - O_{ref} [\text{vol \%}]}{21 - O_m [\text{vol \%}, t]} \right), \text{ hvor} \quad (III)$$

$C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3(n,t,O_2ref)} \right] =$	koncentrationen af TVOC målt som mg carbon pr. m ³ tørt gas ved 0°C, 101,3 kPa og reference iltprocent.
$C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3(n,f)} \right] =$	koncentrationen af TVOC målt som mg carbon pr. m ³ fugtig gas ved 0°C og 101,3 kPa.

w [vol %] =	koncentrationen af vand, målt i % på volumenbasis.
O_{ref} [vol %] =	reference iltprocent.
O_m [vol %, t] =	målt iltprocent på tør basis.

Hvis vandindholdet i gassen er under 2 vol %, er det undlades at måle eller korrigeres for vandindhold. Hvis der ikke er angivet en reference iltkoncentration kan iltkorrektionen undlades.

9.2.3 Beregning og anvendelse af responsfaktor

Bilag A i EN 12619 /1/ angiver en metode til bestemmelse og beregning af den carbonrelaterede responsfaktoren i forhold til kalibreringsgassens indhold af propan. VDI 3481 Blatt 3 /3/ indeholder en række metoder til bestemmelse af responsfaktor, som alle kan anvendes. Metoderne beskrives ikke yderligere her.

Den carbonrelaterede responsfaktor i forhold til carbonindholdet i kalibreringsgassen beregnes efter:

$$f_{C,i} = \frac{C_i}{C_{i,kal}}, \text{ hvor} \quad (IV)$$

$f_{C,i}$ =	carbonrelateret responsfaktor for stof (i)
C_i =	instrumentvisning for stof i [mg C/m ³ (n)]
$C_{i,kal}$ =	kalibreringsgassens koncentration af stof i [mg C/m ³ (n)]

Anvendelse af den carbonrelaterede responsfaktor til omregning mellem koncentration i mg C/m³(n) og koncentrationen af en specifik organisk forbindelse:

$$C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3} \right] = \frac{C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3} \right] \cdot M_i}{M_C \cdot n_i \cdot f_{C,i}}, \text{ hvor} \quad (V)$$

M_i =	molvægten af den organiske forbindelse (i) [g/mol]
M_C =	carbons molvægt (=12,01 g/mol)
n_i =	antal carbonatomer i den organiske forbindelse (i)
$f_{C,i}$ =	responsfaktoren for den organiske forbindelse (i)

Når der måles på røggasser, hvor gassens sammensætning af organiske forbindelser er ukendt, skal der IKKE korrigeres for responsfaktoren.

9.2.3.1 Gasblandinger

Forekommer der flere organiske forbindelser i samme gasstrøm, hvor deres indbyrdes blandingsforhold er konstant og kendt, kan den resulterende responsfaktor og den resulterende koncentration beregnes, idet der benyttes forholdsregning.

Det er også muligt at kalibrere måleren direkte over for en gasblanding og på den måde bestemme responsfaktoren for gasblandingen.

10 Målinger af UHC efter bekendtgørelse nr. 621 /10/

Der benyttes følgende metode ved UHC³-måling på naturgasfyrede gasmotorer og gasturbiner i henhold til Bekendtgørelse nr. 621 om begrænsning af emissioner af nitrogenoxider, uforbrændte carbonhydrider og carbonmonoxid mv. fra motorer og turbiner af 23/06/2005 /10/. Bekendtgørelse nr. 621 er udgået og erstattet af bekendtgørelse 1450 /11/, som ikke indeholder krav om måling af UHC. Nærværende kapitel fastholdes dog i metodebladet, idet der kan forekomme vilkår om UHC måling i miljøgodkendelser eller påbud.

- der kan anvendes metan- eller propangasser som kalibreringsgas.
- ved kalibrering med metan som kalibreringsgas benyttes der ingen responsfaktor ved omregningen til mg C/normal-m³.
- ved kalibrering med propan som kalibreringsgas benyttes responsfaktoren for metan ved omregning til mg C/normal-m³.

Fremgangsmåde:

Kalibrering med propan:

$$C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3(n)} \right] = \frac{X \cdot 3 \cdot M_c \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{V \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \cdot K_{re}} = \frac{X \cdot 3 \cdot 0,536}{K_{re}}, \text{ hvor}$$

$$C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3(n)} \right]$$

= Koncentrationen i mg C/m³(n)

X

= Instrumentets visning i ppm propan (C3)

3

= Antal kulstofatomer i propan

K_{re}

= Responsfaktor mellem propan og metan
(fx. 1,22 - er apparatafhængig)

M_c

= Molvægten af kulstof [g/mol] = 12,011

V

= Voluminet af ideale gasser ved 0°C og 1013 mbar
[mol/liter(n)] = 22,41

Herudover skal der foretages korrektion for vandindhold i gassen.

Kalibrering med metan:

$$C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3(n)} \right] = \frac{X \cdot M_c \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{V \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]} = X \cdot 0,536, \text{ hvor}$$

$$C \left[\frac{\text{mg C}}{\text{m}^3(n)} \right]$$

= Koncentrationen i mg C/m³(n)

X

= Instrumentets visning i ppm metan (C1)

M_c

= Molvægten af kulstof [g/mol] = 12,011

V

= Voluminet af ideale gasser ved 0°C og 1013 mbar
[mol/liter(n)] = 22,41

Herudover skal der foretages korrektion for vandindhold i gassen.

³ UHC = Uforbrændte Hydro Carboner

11 Målinger af non-metan efter benzindampsbekendtgørelsen /12/

Citat fra bilag 3 stk.1 i benzindampsbekendtgørelsen /12/, som angiver følgende grænseværdier:

1. Den gennemsnitlige VOC-koncentration i emissioner fra dampgenvindingsanlæg må, iberegnet korrektion for fortynding under behandlingen, ikke overstige $0,15 \text{ g/normal}^2 \text{ m}^3$ (eksklusive metan)³⁾ for en time for anlæg med en gennemstrømningsmængde på over 25.000 tons pr år, og 35 g/normal m^3 (inklusive metan) for en time for andre anlæg.

²⁾ »Normal m^3 « betyder m^3 ved referencetilstanden (0° C , $101,3 \text{ kPa}$ og tør gas). I forbindelse med målinger på dampgenvindingsanlæg er det ikke nødvendigt at måle og korrigere for vandindhold, da vandindholdet på denne type anlæg i praksis er forsvindende.

³⁾ Den fastsatte grænseværdi vil kunne tages op til revision, såfremt der over for Miljøstyrelsen fremlægges dokumentation for, at der er sket væsentlige ændringer i de forudsætninger, der ligger til grund for styrelsens afgørelse, f.eks. vedrørende benzenindholdet i benzin.

Ovennævnte grænseværdier er begge angivet i g/normal m^3 . Dette skal tolkes som $\text{g benzin/normal m}^3$.

Grænseværdierne kan eftervises ved følgende metoder:

- Begge grænseværdier i enhederne: " g/normal m^3 (inklusive metan)" og " g/normal m^3 (eksklusive metan)"
 - MEL-17 /15/
- Grænseværdien i enheden " g/normal m^3 (inklusive metan)"
 - VDI 3481 Blatt 3 /3/
- Grænseværdien i enheden " g/normal m^3 (eksklusive metan)"
 - VDI 3481 Blatt 3 /3/ og EN ISO 25140 /14/ ved anvendelse af 2 monitorer.

Ved måling efter FID-metoderne /3/ og /14/ kan det antages at benzindampe har følgende karakteristik:

- responsfaktor: 1,0 (når spangassen er propan)
- gennemsnitlig molvægt: 100 g/mol
- gennemsnitlig antal kulstofatomer pr molekyle: 7

Ved eftervisning af grænseværdien i enheden " g/normal m^3 (eksklusive metan)" (non-metan) er det nødvendigt at kunne måle koncentrationen af metan og den totale TVOC koncentration samtidig. Non-metan defineres som differensen mellem disse to resultater.

I praksis benyttes 2 FID monitorer til samtidig måling⁴:

1. FID i henhold til VDI 3481 Blatt 3 /3/
2. FID med intern eller ekstern converter⁵ i henhold til EN ISO 25140 /14/

⁴ Måling med kun en monitor, hvor converteren slås fra og til kan ikke generelt anbefales, da TVOC målingen og metan-målingen ikke bliver sammenfaldende tidsmæssigt og dermed vil blive påvirket af kortvarige variationer i koncentrationen af både methan og non-methan. En-monitormetoden kan derfor kun benyttes i situationer, hvor det kan dokumenteres at der er meget lille variation i koncentrationerne af både methan og non-methan i perioder der er væsentlig længere end perioden for converter skift.

⁵ En katalytisk converter, der omdanner organiske forbindelser til CO_2 og vand. Ved korrekt temperaturindstilling omdannes alle organiske forbindelser ned til og med etan. Metan omdannes således ikke (eller kun i mindre grad).

Den kombinerede metode til non-metan måling beskrives kort her⁶:

- der anvendes 2 stk. FID monitorer med datalogger i henhold til nærværende metodeblad
- sample systemet til den ene monitor anvendes som angivet i nærværende metodeblad
- sample systemet til den anden monitor, suppleres med en converter (ekstern eller intern (indbygget i monitoren)).
- converteren skal før hver måling justeres til en effektivitet på ≥ 98 % over for etan.
 - I Bilag B er gengivet nedbrydningskurver for propan, etan og metan i en katalytisk converter. Af kurverne fremgår det tydeligt, at der ved justering med propan i stedet for etan, begås en betydende fejl.
- begge monitorer skal (efter justering af converteren) spanjusteres med metan. På den måde sikres sammenlignelige resultater på de to monitorer samtidig med at der kompenseres for et evt. metan-tab i converteren.
- differensen mellem værdierne for de to sæt måleresultater (eksklusiv converter og inklusiv converter) beregnes.
- når differensen er beregnet skal der korrigeres tilbage til "som kalibreret med propan" (der ganges med responsfaktoren mellem propan og metan).
- non-metan emissionen beregnes nu til benzinemission jf. kapitel 9 (responsfaktor: 1,0, gennemsnitlig molvægt: 100 g/mol og gennemsnitlig antal kulstofatomer pr. molekyle: 7)
- vær opmærksom på maksimal inlet koncentration til converteren, idet ekstremt høje koncentrationer ($> 5.000 \text{ mg/m}^3$) af organiske forbindelser (bortset fra metan) kan brænde converteren af, hvormed effektiviteten nedsættes drastisk.

Se eksempel på beregning i Bilag C.

12 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 EN ISO 14956 /9/ for beregninger af usikkerheden ved prøvetagning og analyse. Resultater fra test og beregninger fra Tabel 1 skal inddrages i usikkerhedsberegningen.

Der henvises endvidere til Referencelaboratoriets rapport om "Opstilling af usikkerhedsbudgetter for direkte visende instrumenter" /16/.

13 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i kapitel 8 i Luftvejledningen /4/ samt i ISO 17025 /8/.

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

⁶ Andre beregningsmetoder og kalibreringsmetoder kan anvendes.

14 Modifikationer

Ingen.

15 Referencer

- /1/ EN 12619: 2013 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gasses - Continuous flame ionisation detector method.
- /2/ EN 13526:2002 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon in flue gases from solvent using processes - Continuous flame ionisation detector method. OBS tilbagetrukket standard. Erstatte af en sammenskrivning af EN 12619 og 13526.
- /3/ VDI 3481 Blatt 3: 1995 Gaseous Emission Measurement. Determination of volatile Organic Compounds, Especially Solvents, Flame Ionization Detector (FID).
- /4/ MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger (www.ref-lab.dk).
- /5/ EN 15259:2007 Air quality - Measurement of stationary source emissions - Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report.
- /6/ EN 15267-3: 2007 Air quality - Certification of automated measuring systems – Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources
- /7/ Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- /8/ EN ISO/IEC 17025: 2005 Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriernes kompetence.
- /9/ EN ISO 14956: 2002 Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty.
- /10/ Bekendtgørelse nr. 621 om begrænsning af emissioner af nitrogenoxider, uforbrændte carbonhydrider og carbonmonoxid mv. fra motorer og turbiner af 23/06/2005. Historisk.
- /11/ Bekendtgørelse nr. 1450 om begrænsning af emission af nitrogenoxider og carbonmonoxid fra motorer og turbiner af 20/12/2012.
- /12/ Bekendtgørelse nr. 1670 om begrænsning af udslip af dampe ved oplagring og distribution af benzin af 14/12/2006.
- /13/ Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-02 Bestemmelse af koncentrationen af totalt partikulært materiale i strømmende gas (www.ref-lab.dk).

MEL-07:2014**TVOC (total gasformig organisk carbon)**

- /14/ EN ISO 25140: 2010 Stationary source emissions – Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionization detection (FID).
- /15/ MEL-17 Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørsmetoden) (www.ref-lab.dk).
- /16/ Referencelaboratoriets rapport nr. 25 fra 2002: Opstilling af usikkerhedsbudgetter for direkte visende instrumenter (www.ref-lab-dk).

Bilag A Notat vedr. eksplosionsfare ved målearbejde på benzengvindingsanlæg i henhold til bekendtgørelse nr. 1670 om begrænsning af udslip af dampe ved oplagring og distribution af benzin af 14/12/2006/12/.

FID-metoden

Da målestedet på de fleste af denne type anlæg er placeret i EX-zone 2, 1 eller 0 indebærer den anbefalede metode visse vanskeligheder. De fleste FID-målere er i sig selv ikke EX-sikret og kan sandsynligvis ikke blive det. Målere der er godkendt til anvendelse i klassificeret område (EX-zone 2, 1 eller 0) jvf. ATEX direktivet kan i princippet anvendes. Målere, der ikke er godkendt til anvendelse i klassificeret område kan IKKE anvendes. De fleste FID-målere er forsynet med en flammespærre i samplesystemet således at de kan måle i koncentrationer inden for eksplosionsområdet uden risiko. Det er endvidere muligt at købe en flammespærre med overensstemmelseserklæring i overensstemmelse med ATEX direktivet, som eksternt kan kobles på samplesystemet. Samplesystemet bør være opvarmet og selvom der kan skaffes EX-sikre varmeslanger er der her tale om at der bør dispenseres fra kravet om opvarmet samplesystem. De gasser der skal måles fra benzengvindingsanlæg giver ikke anledning til kondensering i en kold sampleslange, og det vurderes at dette forhold ikke giver anledning til betydelige fejlmålinger.

Følgende løsningsmodel kan således anbefales for at undgå risiko ved måling i EX-zone: anlægsejeren (der også er ansvarlig for klassificeringsplanen for anlægget) sørger for at fastmontere en målestreng fra et repræsentativt punkt i afkastet (midt i og uden risiko for væskeindtag) og frem til et ikke klassificeret område. Målestrengen udføres i metalrør (fx. \varnothing 6mm) og afsluttes i ikke-klassificeret område med flammespærre og ventil. Ved målestrengens ventil skal der forefindes elektrisk udtag til brug for måleudstyret. Ventilen skal altid være lukket når der ikke måles. I praksis udføres målingen fra dette sted. Såfremt klassificeringsplanen kræver det og den anvendte måler udleder uforbrændt prøvegas (som bypass under måling, i kalibreringssituationer eller inden flammen tændes) skal der være mulighed for at lede denne prøvegas ud af det ikke-klassificerede område.

Ved måling skal der tages følgende forbehold.

- Responstiden (dvs. den tid det tager for en gassen at passere målestrengen) bør kendes og noteres i rapporten. Ved \varnothing 6 mm og 1 liter pr. minut i sample flow og 100 meter samplestreng vil responstiden være ca. 1 minut, hvilket ikke giver anledning til problemer.
- Ved non-metan måling må laboratoriet sørge for at montere et T-stykke efter flammespærren, således at der kan måles med 2 monitorer samtidig

Kulrørsmetoden

Måling i EX-zonen kan som alternativ til FID-metoden foretages med kulrørsmetoden, hvis der benyttes EX-sikrede batteridrevne pumper. Kulrørsmetoden er nævnt tidligere i afsnit 3 og i afsnit 4.

**Bilag B Annex B.7 fra EN ISO 25140 Stationary source emissions – Auto-
 matic method for the determination of the methane concentration using flame
 ionization detection (FID) /14/**

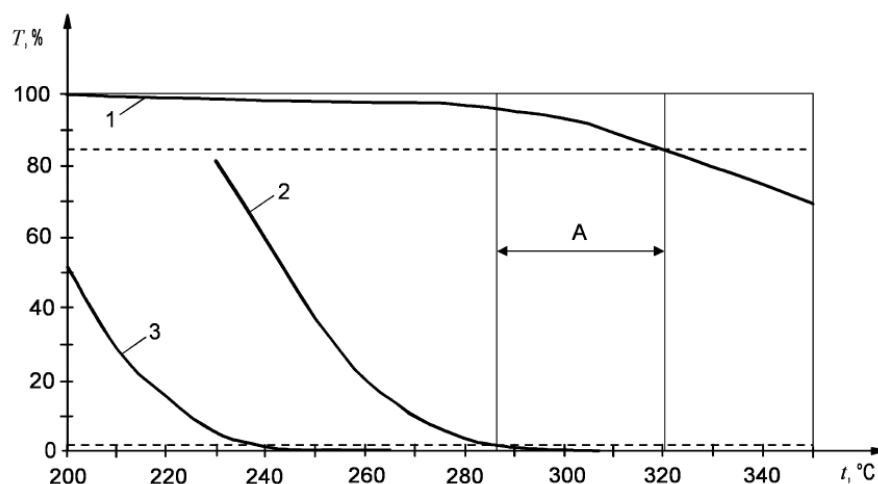
B.7 Converter efficiency

The converter efficiency shall be checked with ethane test gas with a concentration at about 70 % of the highest range used or at 50 mg/m³, whichever is greater, which is fed into the analyser, and shall comply with Table 1. The response of the analyser is zero if the converter efficiency is 100 %.

NOTE Some converter types require sufficient oxygen and water concentrations in the sampled gas in order to operate properly (see manufacturer's instructions).

The ethane break-through shall not exceed 2,0 % of the test gas concentration. If the ethane break-through exceeds the permissible value, the converter shall be checked and exchanged, if necessary.

A temperature-dependent methane loss can occur in the converter (see Figure B.1) during operation of the analyser. This loss should be constant and not exceed 15,0 %. The methane loss is usually compensated for by the manufacturer or is compensated for by the calibration.



Key:

<i>T</i>	transmission in percent (%)	1	methane
<i>t</i>	converter temperature in degree Celsius (°C)	2	ethane
A	converter working range	3	propane

Figure B.1 — Example of percentages of methane, ethane and propane which pass the converter in dependence on the converter temperature (these curves are typical for the TOC concentration range from 5 mg/m³ to 5 000 mg/m³ in nitrogen or air as carrier gas)

Certain substances may affect the function of the catalytic converter adversely or even destroy the catalytic material. Critical substances are halogenated hydrocarbons, sulphur compounds, nitrogen oxides, ammonia and other organic and inorganic nitrogen compounds, silicones, plasticizers, metal vapour (e.g. mercury) and particulate matter (see Annex D). If those substances occur the converter shall be regularly checked.

NOTE Extremely high concentrations (> 5 000 mg/m³) of organic substances (apart from methane) can overheat the converter and thus reduce drastically its efficiency.

Bilag C Eksempel på beregning af non-metan koncentration

I det følgende angives et beregningseksempel baseret på 2 monitorer, som begge er spanjusteret med metan, hvoraf den ene er spanjusteret med metan via converteren (som forinden er justeret til > 98 % effektivitet med etan).

Indata:

Måler 1 (eksklusiv converter): 2.000 mg C/m³(n,t) (kalibreret med metan)

Måler 2 (inklusive converter): 1.900 mg C/m³(n,t) (kalibreret med metan)

Responsfaktor for metan (ved spanjustering med propan): 1,22

Beregningseksempel:

Differensen :

$$2.000 [\text{mg C} / \text{m}^3(\text{n,t})] - 1.900 [\text{mg C} / \text{m}^3(\text{n,t})] = 100 [\text{mg C} / \text{m}^3(\text{n,t})]$$

Omregning til "som kalibreret med propan":

$$100 [\text{mg C} / \text{m}^3(\text{n,t})] \cdot 1,22 = 122 [\text{mg C} / \text{m}^3(\text{n,t})]$$

Omregning til benzinækvivalenter :

$$\frac{122 [\text{mg C} / \text{m}^3(\text{n,t})] \cdot 100 [\text{g} / \text{mol}]}{12,011 [\text{g} / \text{mol}] \cdot 7 [\text{stk.}]} = 145 [\text{mg benzin} / \text{m}^3(\text{n,t})] = 0,145 [\text{g benzin} / \text{m}^3(\text{n,t})]$$

Bilag D Væsentlige ændringer i standarden (fra appendix. E i EN 12619/1/)

Significant technical changes

- 1) The revision of this standard has combined EN 12619:1999 and EN 13526:2002 into one standard.
- 2) The overall range was increased to 1 000 mg/m³.
- 3) This standard is not applicable for permanently installed AMS. For permanently installed AMS refer to EN 15267-3.
- 4) The sampling strategy has been aligned with EN 15259. This standard has become a normative reference.
- 5) The FID sampling system and performance requirements have been aligned with EN 15267-3. This standard has become a normative reference.
- 6) Information on the effect of oxygen has been added (refer to 6.2.4).
- 7) The requirement for the annual use of a control gas, has been removed (refer to Annex B).
- 8) Annex B on basic functionality of an FID has been added.