



### Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften

<b>Titel</b>	<b>Kontinuert Hg-måling samt validering af måleresultater (fratrækning af usikkerhed)</b>
<b>Undertitel</b>	-
<b>Forfatter(e)</b>	<b>Lars K. Gram</b>
<b>Arbejdet udført, år</b>	<b>2016</b>
<b>Udgivelsesdato</b>	<b>20 oktober 2016</b>
<b>Revideret, dato</b>	-

## Indholdsfortegnelse

1	Indledning .....	2
1.1	Formål.....	2
2	Kravet om kontinuert Hg-måling.....	2
2.1	Klip fra final draft BREF'en for Store Fyringsanlæg.....	2
2.1.1	Kapitel 10, Definitions .....	2
2.1.2	Kapitel 10.1 General BAT conclusions.....	3
2.1.3	Kapitel 10.2.1, BAT-AEL for kul og brun kul (lignit) .....	4
2.1.4	Kapitel 10.2.2.6, BAT-AEL for biomasse og/eller tørv .....	5
2.2	Hg-AMS .....	5
2.3	Hg målt med Standard Reference Metode (SRM).....	6
2.4	Variabilitetstesten ved QAL2 (og AST) .....	6
2.5	AMS eller langtidsprøvetagning for Hg .....	7
2.5.1	Prøvetagning af Hg's forskellige faser (dråber og/eller partikler og oxidationstrin) .....	8
2.5.2	Definition af "tilstrækkelig stabile" og "hyppige tidsintegrerede prøver" .....	9
3	Validering af AMS måleresultater .....	10
3.1	Beregningsmetoder til validerede middelværdier .....	11
3.2	Opsummering og anbefalinger .....	13
Bilag A	Definitioner og ordforklaringer fra MEL-16.....	14

## 1 Indledning

Når BAT-konklusionerne i et BREF-dokumentet udkommer endeligt, vil de blive omsat i bindende krav til værkerne. Disse krav skal overholdes senest 4 år efter offentliggørelse af BAT-konklusionerne. BAT-konklusionerne indeholder f.eks. BAT-AEL for luftformige emissioner og bestemmelser om monitoring.

Validering af måleresultater behandles ikke ens i Europa, og i forbindelse med BREF-arbejdet er der mulighed for, at der fastsættes grænseværdier for middelværdier, der er længere end én måned (f.eks. et år). Ved længere midlingstider diskuteres det især i Holland, om det er rimeligt at fratække det fulde konfidensinterval.

Denne rapport ser på kravet om kontinuerlig Hg-måling og muligheden for at erstatte kontinuerlig Hg-måling med langtidsprøvetagning. Herudover ses der på udfordringer for begge metoder ved dråbeholdig røggas og/eller røggas med Hg-holdige partikler. Der ses også på usikkerhedskravet til Hg-målere, som er afhængig af den fastsatte grænseværdi (procent af døgngrænseværdien).

Rapporten ser endvidere på, hvordan validering af måleresultater håndteres i andre lande i Europa og vurderer, hvilke muligheder Miljøstyrelsen har for at fastsætte regler for validering af måleresultater. Ud fra vurderingen opstilles der forslag til en fremtidig regulering fra dansk side.

### 1.1 Formål

At stille forslag til teknisk håndtering af Hg-AMS og langtidsprøvetagning af Hg samt at stille forslag til fremtidig regulering af Hg. At undersøge hvordan validering af måleresultater håndteres i Europa og i DK, herunder at stille forslag til validering af lange middelværdier (f.eks. et år) i Danmark.

## 2 Kravet om kontinuert Hg-måling

BREF'en for store fyringsanlæg<sup>1</sup> forelå i august 2016 som final draft. I denne BREF anføres det i BAT konklusionerne (BAT-AEL), at der som udgangspunkt skal etableres Hg-AMS ved kul og brunkulfyring på værker  $\geq 300 \text{ MW}_{\text{th}}$ . Som alternativ til kontinuert måling af emissionen af Hg kan der under visse betingelser foretages præstationskontrol (periodemålinger) med jævne mellemrum eller anvendes langtidsprøvetagning med en standardiseret fast adsorbent metode (f.eks. specialbehandlet, aktiv kul).

### 2.1 Klip fra final draft BREF'en for Store Fyringsanlæg

#### 2.1.1 Kapitel 10, Definitions

Side 743:

Hg	The sum of mercury and its compounds, expressed as Hg
----	---

Dvs., at Hg skal måles som summen af metallisk Hg (dvs. Hg på dampform) og Hg-komponenter (dvs. oxideret Hg, som ved temperaturer i skorstenen (typisk  $< 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) vil forekomme på partikelform). Det må derfor tolkes sådan, at Hg skal måles, analyseres og beregnes som summen af alle Hg forbindelser.

<sup>1</sup> Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants

**2.1.2 Kapitel 10.1 General BAT conclusions**

Substance/ Parameter	Fuel/Process/Type of combustion plant	Combustion plant total rated thermal input	Standard(s) ( <sup>1</sup> )	Minimum monitoring frequency ( <sup>1bis</sup> )	Monitoring associated with
Hg	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coal and/or lignite including waste co-incineration</li> </ul>	< 300 MW <sub>th</sub>	EN 13211	Once every three months ( <sup>8</sup> ) ( <sup>18</sup> )	BAT 23
		≥ 300 MW <sub>th</sub>	Generic EN standards and EN 14884	Continuous ( <sup>9</sup> ) ( <sup>9bis</sup> )	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Solid biomass and/or peat</li> </ul>	All sizes	EN 13211	Once every year ( <sup>17</sup> )	BAT 30
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Waste co-incineration with solid biomass and/or peat</li> </ul>	All sizes	EN 13211	Once every three months ( <sup>8</sup> )	BAT 80
	<ul style="list-style-type: none"> <li>IGCC plants</li> </ul>	≥ 100 MW <sub>th</sub>	EN 13211	Once every year ( <sup>13</sup> )	BAT 85

(<sup>1</sup>) Generic EN standards for continuous measurements are EN 15267-1, EN 15267-2, EN 15267-3, and EN 14181. EN standards for periodic measurements are given in the table.

(<sup>1bis</sup>) The monitoring frequency does not apply where plant operation would be for the sole purpose of performing an emission measurement.

(<sup>8</sup>) If the emission levels are proven to be sufficiently stable, periodic measurements may be carried out each time that a change of the fuel and/or waste characteristics may have an impact on the emissions, but in any case at least once every year. For co-incineration of waste with coal, lignite, solid biomass and/or peat, the monitoring frequency needs to also take into account Part 6 of Annex VI to the IED.

(<sup>9</sup>) If the emission levels are proven to be sufficiently stable, periodic measurements may be carried out each time that a change of the fuel and/or waste characteristics may have an impact on the emissions, but in any case at least once every six months.

(<sup>9bis</sup>) Continuous sampling combined with frequent analysis of time-integrated samples, e.g. by a standardised sorbent trap monitoring method, may be used as an alternative to continuous measurements.

(<sup>18</sup>) In the case of plants operated < 1500 h/yr, the minimum monitoring frequency may be at least once every year.

Der henvises til EN 15259 (planlægning og indretning af målested), EN 14181 (kvalitetssikring af AMS) og EN 14884 (Kvalitetssikring af Hg-AMS). EN 13211 er referencemetoden for Hg og EN 15267 handler om typegodkendelse af AMS.

## Rapport nr. 81

### Kontinuert Hg-måling samt validering af måleresultater (fratrækning af usikkerhed)

Kul og brunkul (lignit) fyrede værker (også ved samforbrænding)  $\geq 300$  MW<sub>th</sub> skal have kontinuert Hg-måling (Hg-AMS):

- (9) Hvis emissionerne er dokumenteret tilstrækkeligt stabile, må Hg-AMS erstattes af periodemålinger<sup>2</sup>, hver gang der skiftes brændsel (herunder sammensætning af affald ved samforbrænding), som har en indflydelse på Hg-emissionen. Dog mindst én gang hvert halve år.
- (9bis) Hg-AMS erstattes af langtidsprøvetagning f.eks. ved standardiseret fast adsorbent metode (aktivt kul eller lign.). Dette tolkes ud fra den indledende note 9 sådan, at Hg AMS kan erstattes af langtidsprøvetagning på anlæg med stabile Hg emissioner (dvs. uden kortvarige peaks). Det er imidlertid ikke entydigt, om de to fodnoter "9" og "9bis" kan læses hver for sig. Det anbefales at bede om en mere entydig formulering i den endelige BREF af netop denne fodnote, således at det ikke kan misforstås.

#### 2.1.3 Kapitel 10.2.1, BAT-AEL for kul og brun kul (lignit)

**Table 10.8: BAT-associated emission levels (BAT-AELs) for mercury emissions to air from the combustion of coal**

Combustion plant total rated thermal input (MW <sub>th</sub> )	BAT-AELs (µg/Nm <sup>3</sup> )	
	Yearly average or average of samples obtained during one year	
	New plant	Existing plant
< 300	< 1-3	< 1-9 <sup>(*)</sup>
≥ 300	< 1-2	< 1-4 <sup>(*)</sup>

<sup>(\*)</sup> The lower end of the BAT-AEL range can be achieved with specific mercury abatement techniques.

**Table 10.9: BAT-associated emission levels (BAT-AELs) for mercury emissions to air from the combustion of lignite**

Combustion plant total rated thermal input (MW <sub>th</sub> )	BAT-AELs (µg/Nm <sup>3</sup> )	
	Yearly average or average of samples obtained during one year	
	New plant	Existing plant
< 300	< 1-5	< 1-10 <sup>(*)</sup>
≥ 300	< 1-4	< 1-7 <sup>(*)</sup>

<sup>(\*)</sup> The lower end of the BAT-AEL range can be achieved with specific mercury abatement techniques.

Tabel 10.8 og 10.9 anfører BAT-AEL niveauerne for kul og brunkul (lignit).

<sup>2</sup> Periodemålinger er det vi kalder præstationskontrolmålinger i Luftvejledningen. I Luftvejledningen defineres én præstationskontrol som 3 enkeltmålinger af hver en times varighed.

## 2.1.4 Kapitel 10.2.2.6, BAT-AEL for biomasse og/eller tørv

Table 10.14: BAT-associated emission levels (BAT-AELs) for mercury emissions to air from the combustion of solid biomass and/or peat

Pollutant	Unit	BAT-AELs for Hg
		Average over the sampling period
Mercury	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	< 1–5

Tabel 10.14 anfører BAT-AEL niveauer for biomasse.

## 2.2 Hg-AMS

Hg er defineret som summen af metallisk Hg og alle Hg-forbindelser, jf. definitionen i afsnit 2.1.1.

En Hg AMS skal derfor både kunne opsamle, konditionere og måle samtlige Hg-forbindelser, der kan forekomme i afkastet. Det skal sikres, at Hg ikke opsamles og tilbageholdes i sample systemet. Det skal samtidigt sikres, at alle Hg-forbindelser omdannes til metallisk Hg på dampform, som er den komponent, der måles. Nogle målere adskiller metallisk Hg og oxideret Hg, og nogle måler total Hg.

Der er så vidt vides endnu ikke vedtaget en godhedsprocent<sup>3</sup> for Hg-målere, men Referencelaboratoriet har i svartjenesten foreslået 40 % for Hg, som også anvendes i flere miljøgodkendelser i Danmark.

Da de BAT-AEL niveauer, der er anført i tabel 10.8 og 10.9 er relativt lave (1-10  $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n,t})$ ), vil kvalitetskravet<sup>4</sup> til Hg-AMS være fra 0,4 – 4  $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n,t})$ . Ved f.eks. 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n,t})$  er kvalitetskravet således 4  $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n,t})$  eller 40 % af ELV<sup>5</sup>.

Usikkerhedsbidraget fra en AMS anføres i QAL1 som  $S_{\text{AMS}}$ .  $S_{\text{AMS}}$  for Hg-AMS ligger i størrelsesordenen 0,7-2,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n,t})$ , hvilket svarer til følgende procenter af forskellige grænseværdier:

ELV, $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n,t})$	1	5	10	30
Usikkerhed ( $k=2$ ), $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n,t})$	% af ELV			
0,7	70	14	7,0	2,3
2,5	250	50	25	8,3

**Tabel 1** Oversigt over  $S_{\text{AMS}}$  (usikkerhed fra QAL1) i procent af grænseværdier (ELV = 1, 5, 10 og 30). Rød markering er over et 40 %'s-godhedskrav, gul markering er mellem 20 og 40 %'s-godhedskrav og grøn markering er under et 20 %'s godhedskrav.

Som det fremgår af oversigten, vil et krav om, at  $S_{\text{AMS}}$  (QAL1 usikkerheden) skal ligge væsentlig under kvalitetskravet for AMS betyde, at grænseværdier under 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n,t})$  vil medføre store udfordringer for Hg-AMS. Døgngrænseværdien for Hg skal med de pågældende målere være 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n,t})$  eller højere, for at Hg-AMS kan opfylde kravet om at være væsentlig under kvalitetskravet.

<sup>3</sup> Se forklaring til godhedsprocent i Bilag A

<sup>4</sup> Se forklaring til kvalitetskravet i Bilag A

<sup>5</sup> ELV: Emission Limit Value, betyder altid døgngrænseværdien for AMS.

Anlæg, der investerer i en Hg-AMS bør undersøge, om Hg-AMS kan leve op til dette kvalitetskrav. Hertil kommer, at ved QAL2 og AST indgår usikkerheden på den manuelle referencemetode også i den samlede variabilitetstest. Indflydelsen af den manuelle referencemetode er beskrevet i det følgende afsnit.

### **2.3 Hg målt med Standard Reference Metode (SRM)**

Hg måles efter DS/EN 13211, som danner basis for det danske metodeblad MEL-08b. Detektionsgrænsen for en times måling er af størrelsesordenen  $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n},\text{t})$ , og usikkerheden ( $k=2$ ) skønnes at ligge omkring 25 % af målt værdi ved værdier større end 10 gange detektionsgrænsen. Ved måleværdier tæt på detektionsgrænsen kan usikkerheden nærme sig 100 % af målt værdi. Luftvejledningen anfører (afsnit 5.2.4.8), at målingen bør planlægges således, at detektionsgrænsen er mindre end 10 % af grænseværdien.

En grænseværdi på  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n},\text{t})$  vil give udfordringer for SRM-metoden, idet det ville være nødvendigt at måle i flere timer pr. prøve for at sikre en tilstrækkelig lav detektionsgrænse og dermed pålidelige måleresultater.

Den amerikanske metode Method 30B "Determination of total vapour phase mercury emissions from coal-fired combustion sources using carbon sorbent traps" har en detektionsgrænse i størrelsesordenen  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n},\text{t})$  (metoden anfører analytical range fra  $0,1 \rightarrow 50 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n},\text{t})$ , afhængigt af eksponeringsvoluminet).

Variabilitetstesten under QAL2 og AST tester både Hg-AMS med Hg-SRM (som pr. definition måler korrekt), men hvis der er stor usikkerhed på Hg-SRM, vil det påvirke variabilitetstesten negativt.

### **2.4 Variabilitetstesten ved QAL2 (og AST)**

Med disse oplysninger in mente kan det hævdes, at grænseværdien for Hg skal være af størrelsesordenen  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n},\text{t})$  eller højere for at sikre, at Hg-AMS kan bestå variabilitetstesten med de nuværende SRM og AMS metoder, og med en times måletid for SRM. I praksis kan både AMS og SRM vise sig at præstere bedre end den teoretiske usikkerhed, og dermed er det ikke usandsynligt, at en Hg-AMS vil kunne bestå ved lavere grænseværdier.

Der er eksempler på Hg-AMS, der uden problemer består variabilitetstesten ved QAL2, selvom både Hg-AMS og referencemetoden har relativt store usikkerheder i forhold til kvalitetskravet.

Den nuværende grænseværdi for periodemåling for Hg på affaldsforbrændingsanlæg er  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n},\text{t})$ .

INERIS i Frankrig har udført et større studie vedr. AMS og SRM performance i relation til sænkning af grænseværdier:

*"Study on AMS and SRM performances and their impact on the feasibility of lowering ELVs for air emissions in the context of the BREFs and BATs revision and of BATAELs elaboration according to the IED, 22/07/2016"*

I denne rapport fremhæves det, at det er et grundlæggende krav i EN 14181, at usikkerheden på SRM skal være væsentlig bedre end usikkerheden på AMS (som jo kalibreres vha. SRM). Rapporten konkluderer bl.a., at dette krav ikke er opfyldt for Hg ved en grænseværdi på  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n},\text{t})$  (IED's grænseværdi) og den nuværende SRM metode til Hg.

## 2.5 AMS eller langtidsprøvetagning for Hg

Som det fremgår af afsnit 2.1.1, defineres Hg som summen af metallisk Hg og Hg-forbindelser (total Hg). Total Hg beregnes som Hg.

Både Hg-AMS og Hg-SRM lever op til denne definition, dvs. de måler total Hg. Dog vil en in-situ AMS kun måle Hg<sup>0</sup> (metallisk Hg).

I BAT konklusionen står der, jf. afsnit 2.1.2, at:

*“(9bis) Hg-AMS erstattes af langtidsprøvetagning f.eks. ved standardiseret fast adsorbent metode (aktivt kul eller lign.). Dette tolkes ud fra den indledende note 9 sådan, at Hg AMS kan erstattes af langtidsprøvetagning på anlæg med stabile Hg emissioner (dvs. uden kortvarige peaks).”*

Arbejdsgruppe 8 (CEN TC146/SC1/WG8) i CEN arbejder pt med at:

- Udarbejde en ny standard for måling af total-Hg med fast adsorbent (f.eks. aktivt kul), herunder langtidsprøvetagning.
- Revision af den eksisterende standard for Hg-SRM (EN 13211).
- Revision af den eksisterende standard for Hg-AMS (EN 14884).

Kontinuert måling betyder, at data løbende (med få minutters mellemrum) produceres og lagres fra et måleapparat. Ved kontinuert måling med ekstraktive metoder skal den udsugede gas konditioneres (opvarmes, filtreres, tørres, fortyndes eller lign.), inden den kan sendes ind i analysatoren. In-situ metoder benytter røg-gaskanalen som målecelle og kræver ingen konditionering.

Langtidsprøvetagning af Hg vil indebære, at der måles ekstraktivt med en manuel metode; der suges en luft ud gennem en sonde og gennem et filter (partikelfilter, væske, fast adsorbent eller kombinationer), som tilbageholder målekomponenten over en længere periode. Filteret kan være placeret direkte i kanalen ved røggassens temperatur. Efter perioden skiftes filteret og sendes til analyse. Resultatet er mængden af f.eks. Hg opsamlet på filteret delt med den udsugede mængde, hvilket giver en middelværdi over måleperioden. Periodens længde kan vælges frit, men der er øvre og nedre grænser for periodelængden. Lange perioder giver få analyseresultater og der kan være en begrænsning i filterets kapacitet, som risikerer at blive overeksponeret. Overeksponering vil dog sandsynligvis ikke være et problem med de anførte BAT-niveauer, men hvis der er perioder med høj partikelbelastning, risikerer man, at filteret stopper, og at langtidsprøven bliver fejlagtig. Ved korte perioder fås mange resultater men også øgede udgifter til prøveskift og analyser. Ved måling af den fossile andel af CO<sub>2</sub> på affaldsforbrændingsanlæg<sup>6</sup>, hvor der også benyttes langtidsprøvetagning, benyttes normalt en periode på en måned, hvilket giver 12 gennemsnitsresultater pr. år. Erfaringerne med CO<sub>2</sub> langtidsprøvetagning på affaldsforbrændingsanlæg har ikke givet problemer med tilstopning af filtre.

<sup>6</sup> Radiocarbon measurement of fossil CO<sub>2</sub> emissions from waste incineration plants: A monitoring tool for CO<sub>2</sub> trading in Denmark and Sweden. Paper presented at the 12th International Conference and exhibition on Emissions monitoring (CEM 2016), Lisbon, Portugal, 18th - 20th May 2016

### **2.5.1 Prøvetagning af Hg's forskellige faser (dråber og/eller partikler og oxidations-trin)**

For alle målemetoder, der skal kunne måle total Hg, er det vigtigt, at ingen af Hg-forbindelserne tabes i prøvetagningssystemet og det er vigtigt, at analysen omfatter den eller de komponenter som føres frem til analysen.

Den manuelle SRM-metode med isokinetisk udsugning og skyl af samplesystem tager højde for, at Hg kan forekomme i dråber, på partikelform og som gasser.

På danske anlæg, hvor den sidste energi ofte udnyttes ved kondensering, kan røggastemperaturen blive ganske lav, hvilket øger risikoen for problemer med tab af Hg-holdige dråber eller Hg-holdige partikler i prøvetagningssystemet. Ved sampling af Hg bør der udføres isokinetisk udsugning, hvis der er risiko for, at Hg-optræder i dråber eller partikelform (dette kan potentielt forekomme på kondenserende anlæg). Isokinetisk udsugning er dyrt og besværligt at opnå ved både langtidsprøvetagning og kontinuert AMS. Det anbefales derfor, at der redegøres for problematikken ved Hg-holdige dråber eller partikler i afkastet, således at den eventuelle fejl ved ikke-isokinetisk sampling kan vurderes af myndighederne.

Det skal sikres, at Hg opsamles kvantitativt på den faste adsorbent eller omdannes til det Hg-oxidationsstrin, som analysatoren analyserer for. Desuden skal der træffes forholdsregler mod evt. tab af Hg i sample systemet f.eks. ved skylning af samplesystemet ved prøveskift og efterfølgende analyse af skyl. Ydermere skal samplesystemet sikres, således at aflejringer af vand eller partikler i sonden medtages i analysen. Sidstnævnte kan kun vanskeligt håndteres ved AMS (besværligt og kræver jævnlig rensning og analyse af sonden) og noget lettere ved langtidsprøvetagning (men dog også tidskrævende og vil normalt kræve en ekstra analyse). I praksis vil det være særdeles upraktisk og give øgede omkostninger at have kontinuert sampling i skorstenen, hvor der er fugtig røggas tæt på vanddugpunktet.

AMS sonden monteres normalt vinkelret på flowretningen i skorstenen, og der suges ud med en konstant hastighed. Den konstante udsugningshastighed betyder, at for f.eks. at kunne opnå en repræsentativ månedsmiddelværdi, skal der i datasystemet foretages en korrektion i forhold til det målte flow. Hvis der eksempelvis er meget høje koncentrationer i en periode med meget lavt flow, vil disse få for stor betydning i månedsmiddelværdien, med mindre de vægtes i forhold til det emitterede volumen. Denne korrektion kan nemt foretages i datasystemet men er ikke krævet udkast til den kommende DAHS<sup>7</sup> standard. På anlæg, hvor flowet og/eller koncentrationen er rimeligt konstante, er vægtningen af målte koncentrationer ifht. emitteret volumen uden betydning.

Ved langtidsprøvetagning kan der kompenseres for denne effekt ved flowproportional prøvetagning, hvor udsugningshastigheden er proportional med det målte flow i kanalen. Derfor anbefales det altid at have flowproportional udsugning ved langtidsprøvetagning.

Ved miljøregulering ved koncentrationsgrænselværdier (som f.eks. Hg) skal der kun rapporteres i de perioder, hvor anlægget er i drift. Dette håndteres ved AMS i DAHS'en, idet kun kortidsmiddelværdier medtages, hvis anlægget var i drift i middelperioden. Ved flowproportional langtidsprøvetagning vil alle perioder, hvor der er flow i skorstenen medtages, med mindre der er mulighed for at slukke for udsugningspumpen, når

---

<sup>7</sup> DAHS: Data Acquisition and Handling Systems. Det system, som henter, lagrer og beregner data fra AMS. Ny standard om DAHS foreligger (aug 2016) som draft og udkommer sandsynligvis I 2017.





## Rapport nr. 81

### Kontinuert Hg-måling samt validering af måleresultater (fratrækning af usikkerhed)

---

"Hyppige" mangler her en definition. Hvis Hg skal følge IED, vil der blive fastsat en korttidsgrænseværdi (1/2-1 time) en døgngrænseværdi (=ELV) og en månedsgrænseværdi. Når langtidsprøvetagning anvendes som alternativ til AMS, og der samtidig kræves hyppige prøver, er det svært at forestille sig færre end 12 prøver om året (en pr. måned og flere end 24 pr år (hver 14 dag), hvis det samtidig skal give økonomisk mening at benytte sig af alternativet. Som tidligere nævnt har man, ved målinger af andelen af fossil/biogen CO<sub>2</sub>, valgt perioder på en måned, 12 prøver pr år.

Referencelaboratoriet anbefaler her en hyppighed på 1 prøve pr. måned eller 12 om året.

Hvis der kan dokumenteres stabile emissioner eller stabilt flow over langtidsprøvetagningsperioden kan det overvejes at undlade flowproportional prøvetagning.

### 3 Validering af AMS måleresultater

I Store fyr-bekendtgørelsen (1453) og Affaldsforbrændingsbekendtgørelsen (1451) tillades fratrækning af konfidensintervallet inden rapportering til myndighederne:

#### Store fyr-bekendtgørelsen:

10. De validerede gennemsnitsværdier pr. time og pr. dag bestemmes fra de gyldigt målte timegennemsnitsværdier efter fratrækning af værdien af det i punkt 9 specificerede konfidensinterval.

#### Affaldsforbrændingsbekendtgørelsen:

Halvtimesmiddelværdierne og timinuttersmiddelværdierne bestemmes inden for den faktiske driftstid (der ikke omfatter opstart og nedlukning, hvis der ikke forbrændes affald) ud fra de målte værdier, efter at den i bilag 1 fastsatte værdi af konfidensintervallet er fratrukket. Døgnmiddelværdierne bestemmes ud fra disse validerede middelværdier.

## Rapport nr. 81

### Kontinuert Hg-måling samt validering af måleresultater (fratrækning af usikkerhed)

#### MEL-16:

STA ( <u>S</u> hort <u>T</u> erm <u>A</u> verage)	Er korttidsmiddelværdier (10 minutter til timer)
LTA ( <u>L</u> ong <u>T</u> erm <u>A</u> verage)	Er langtidsmiddelværdier (dage, måneder og år)
VSTA ( <u>V</u> alidated <u>S</u> hort <u>T</u> erm <u>A</u> verage)	Er validerede koncentrations korttidsmiddelværdier (fratrasket usikkerheden)

- VSTA (Validated Short Term Average) er validerede koncentrations STA, dvs. fratrukket usikkerheden
- LTA (Long Term Average) er langtidsmiddelværdier (24 timer, dag, måned eller år), som beregnes ud fra STA eller VSTA.

#### I kommende DAHS standard:

LTA bliver beregnet ud fra VSTA og dermed altid valideret. Der er således ikke et begreb i DAHS standarden, der hedder VLTA, selvom det logisk skulle være den korrekte betegnelse. Kun betegnelsen LTA benyttes.

### 3.1 Beregningsmetoder til validerede middelværdier

I MEL-16 anføres følgende: korttidsmiddelværdien (STA) beregnes, og derefter fratrækkes konfidensintervallet og bliver til det, vi kalder en valideret middelværdi (VSTA). Negative VSTA sættes til værdien nul. Alle andre middelværdier (længere end STA) beregnes ud fra den validerede korttidsmiddelværdi (VSTA). Dvs. alle langtidsmiddelværdier (LTA: døgn, måned, år) valideres på korttidsmiddelværdien og beregnes derefter som gennemsnittet af validerede korttidsmiddelværdier. Dvs. alle langtidsmiddelværdier (LTA: døgn, måned, år) er validerede værdier. Denne fremgangsmåde er i tråd med den kommende standard for DAHS.

Ud af de lande, der er spurgt i denne undersøgelse, er det kun Holland, der ikke anvender samme beregningsmetode til månedsmiddelværdier som Danmark og de resterende adspurgte lande (Frankrig, Storbritanien, Tyskland og Finland). Holland er ved at undersøge, hvordan de ønsker håndtering af månedsmiddelværdier og længere middelværdier. Pt. besluttes det individuelt fra anlæg til anlæg for månedsmiddelværdier.

Ingen af de adspurgte lande har regler for middelværdier længere end en måned, da der ikke pt. er grænseværdier baseret på længere middelværdier.

Af de adspurgte lande er det kun Frankrig, der ikke tager udgangspunkt i korttidsmiddelværdierne (STA, 10 minutter til timer) ved fratrækning af konfidensinterval. I Frankrig tages der udgangspunkt i FLD eller First Level Data, som normalt er fra sekunder til 1 minuts middelværdier.

Se oversigt over beregningsmetoder i Tabel 3.

Både i industriemissionsdirektivet og i de danske bekendtgørelser er det ret entydigt, at det er den fulde værdi af konfidensintervallet (f.eks. 20 % af ELV) som må fratrækkes. Det er imidlertid tolket anderledes i nogle af de adspurgte lande:

Frankrig og Storbritanien fratrukker en procent (godheden) af måleværdien i stedet for en procent af ELV. Dermed kan validerede værdier aldrig blive negative.

Tyskland fratrukker  $S_D$  fra sidste QAL2 og sætter negative VSTA'er til værdien nul.  $S_D$  er variabiliteten fra parallelmålingerne.  $S_D$  kaldes også usikkerheden på kalibreringsfunktionen.

De resterende adspurgte lande gør som Danmark.

**Tabel 3 Oversigt over beregningsregler og fratrækningsværdier i udvalgte europæiske lande**

Land	Valideret korttidsmiddelværdi (VSTA)	Valideret langtidsmiddelværdi (VLTA - døgn)	Valideret langtidsmiddelværdi (VLTA - måned)	Valideret langtidsmiddelværdi (VLTA - længere end måned)
Danmark	SSTA minus % af ELV	Fra VSTA	Fra VSTA	Fra VSTA
Finland	SSTA minus % af ELV	Fra VSTA	Fra VSTA	?
Storbritanien	SSTA gange %	Fra VSTA	Fra VSTA	?
Holland	SSTA minus % af ELV	Fra VSTA	#	#
Tyskland	SSTA minus $S_D$ (fra QAL2)	Fra VSTA	Fra VSTA	?
Frankrig affald SFLD < ELV	FLD gange %	Fra VSTA	Fra VSTA	?
Frankrig affald SFLD > ELV	FLD minus % af ELV	Fra VSTA	Fra VSTA	?
Frankrig Store fyr	SSTA minus % af ELV	Fra VSTA	Fra VSTA	?
#	Ingen regler - afgøres fra sag til sag. Holland påtænker at undersøge dette emne. Den fratrukne værdi vil med stor sandsynlighed blive lavere end % af ELV.			
?	Ingen regler.			

SSTA: Standardized short term average. Korttidsmiddelværdier (10 minutter til timer) omregnet til den referencetilstand, som grænseværdien er opgivet ved.

SFLD: Standardized first level data. Første niveau data (sekunder til maksimalt 1 minut) omregnet til den referencetilstand, som grænseværdien er opgivet ved.

FLD: First level data. Første niveau data (sekunder til maksimalt 1 minut).

Jo kortere midlingstid, der ligger til grund for en grænseværdi, jo højere vil grænseværdien også være, da den skal kunne optage evt. kortvarige høje emissioner. Ved længere midlingstider vil kortvarige emissioner udlignes og grænseværdien kan sættes til et lavere niveau.

Den usikkerhed der fratrækkes (konfidensintervallet) er defineret som en procent af døgngrænseværdien, og dermed defineret som usikkerheden ved døgngrænseværdien. Det kan diskuteres om det er den samme værdi der skal fratrækkes ved beregning af f.eks. en månedsmiddelværdi eller en årsmiddelværdi, hvor de tilsvarende månedsgrenseværdier og årsgrenseværdier må formodes at være lavere end døgngrænseværdien. Et tilsvarende argument kan fremføres for korttidsgrænseværdier, hvor usikkerheden ikke er defineret. Det skal bemærkes at ovenstående regel er en konvention snarere end statistisk korrekt. Man har besluttet at sådan gør vi.

Skulle der komme grænseværdier for middelperioder længere end døgngrænseværdier (månedsmiddelværdier findes allerede i Store fyr-bekendtgørelsen), bør Miljøstyrelsen tage stilling til, hvordan validering foretages for disse (lange) middelperioder. Referencelaboratoriet foreslår en af følgende to muligheder:

1. Fasthold den nuværende regel om, at alle langtidsmiddelværdier beregnes ud fra VSTA. Definer VSTA som SSTA fratrukket det fulde konfidensinterval og negative værdier sat til værdien nul.
2. Fasthold den nuværende regel om, at alle langtidsmiddelværdier beregnes ud fra VSTA. Definer VSTA som SSTA fratrukket en individuel fratrækningsværdi afhængig af, hvilken middelperiode der beregnes og negative værdier sættes til værdien nul. Beregn individuelle fratrækningsværdier for grænseværdier med midlingsperioder længere end en måned ud fra en andelsbetragtning. Hvis f.eks. en årsgrenseværdi er 80 % af døgngrænseværdien, så skal den fratrukne værdi være en tilsvarende procentdel af den værdi der fratrækkes ved døgngrænseværdien.

- 
- a. Denne regel vil kræve flere forskellige VSTA (forskellige for forskellige middelperioder som de skal bruges til at beregne), som skal håndteres i systemet.

Referencelaboratoriet anbefaler forslag 1, da det sandsynligvis vil blive det mest udbredte i Europa, samtidig med, at det er enkelt at implementere.

### **3.2 Opsummering og anbefalinger**

Referencelaboratoriet anbefaler at beregne VSTA ved at fratække det fulde konfidensinterval og at beregne alle langtidsmiddelværdier uanset længde ud fra VSTA. Referencelaboratoriet anbefaler endvidere at fastholde den beregningsmetode, der allerede er beskrevet i MEL-16 for samtlige tænkelige langtidsmiddelværdier.

**Bilag A Definitioner og ordforklaringer fra MEL-16**

<p>95%- konfidensintervallerne = Usikkerheden = Kvalitetskrav</p>	<p>Dækker 2 begreber:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• den accepterede usikkerhed på AMS og</li> <li>• den værdi som må fratrækkes middelværdier inden miljørapportering til myndigheder.</li> </ul> <p>Er i bekendtgørelserne opgivet som en % af døgngrenseværdien der er gældende i samme bekendtgørelse.</p> <p>I nærværende metodeblad benyttes følgende:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• ordet kvalitetskrav når der er tale om krav til AMS             <ul style="list-style-type: none"> <li>○ ("maximum permissible uncertainty" = kvalitetskravet)</li> </ul> </li> <li>• ordet usikkerhed når der er tale om fradrag fra middelværdier</li> </ul>
<p>Godhed = procentsats</p>	<p>Godhed er den procentsats af døgngrenseværdien, som fastsættes i bekendtgørelser. Eksempelvis 20 % for NO<sub>x</sub>.</p>
<p>ELV = Døgngrenseværdi</p>	<p>Emission Limit Value. Emissionsgrænseværdi. Når ELV benyttes i standarden til at beregne kvalitetskrav, måleinterval eller punkter til linearitet, er det altid den daglige ELV, der menes, hvilket i praksis er det samme som den numerisk laveste grænseværdi. Betegnelsen "døgngrenseværdi" benyttes i dette metodeblad. I Store fyr direktivet, som ikke er gældende efter 1/1 2016, indgik en 48 timers grænseværdi. En 48 timers grænseværdi kan ved læsning af MEL-16 betragtes som en døgngrenseværdi (på 48 timer).</p>