

**Bestemmelse af koncentrationer af svovldioxid (SO₂) i strømmende gas (manuel opsamling i vandig brintperoxid)**

Parameter	Svovldioxid, SO ₂
Anvendelsesområde	Måling af SO ₂ i luftemissioner fra virksomheder.
Metode	Manuel opsamling i H ₂ O ₂ i vand (brintperoxid) med efterfølgende analyse ved ionchromatografi eller thordin-metoden.
Referencer	DS/EN 14791:2017 /1/
Først udgivet år	1999.
Revideret år	Revision 3: 2017 - revideret i henhold til EN 14791: 2017. 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	Absorptionsvæske og udstyr	5
5.1	Absorptionsvæske	5
5.2	Prøvetagning.....	6
5.3	Analyse.....	7
5.3.1	Ionchromatografi.....	7
5.3.2	Thorinmetode.....	7
6	Planlægning	7
7	Fremgangsmåde	8
7.1	Prøvetagningen.....	8
7.2	Analyse.....	10
7.2.1	Ionchromatografi.....	10
7.2.2	Thorinmetoden.....	10
8	Beregninger	10
9	Kvalitetssikring	11
9.1	Prøvetagning.....	11
9.2	Analyse.....	11
10	Sikkerhed.....	11
11	Usikkerhed.....	11
12	Rapportering	12
13	Modifikationer	12
14	Referencer	12

1 Indledning

Dette metodeblad er revideret i flere omgange:

- 2003
- 2007
- 2017

De to første revisioner var ikke gennemgribende. Revisionen i 2017 er gennemgribende.

Metodebladene henvender sig primært til prøvetagningslaboratorier og i mindre grad til analyselaboratorier. I det omfang analysen af opsamlede prøver altid foregår på laboratoriet, og hvor det aldrig vil forekomme at prøvetagningspersonale skal betjene analyseapparater, har Referencelaboratoriet valgt at begrænse beskrivelsen af analyseudstyr og analyseprocedurer mest muligt. I stedet henvises der til standardens beskrivelser.

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
- Laboratorieblind
- 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)
- Antallet af traverspunkter

Der henvises endvidere til metodebladet MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger /7/.

3 Anvendelsesområde

Denne metode benyttes til måling af emissioner af SO₂ 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.

3.1 Måleområde

Metodens måleområde er ved prøvetagningstid 30 minutter¹

for ionkromatografi:	0,5 – 2.000 mg/m ³ (n,t)
for thordin-metoden:	5 - 2.000 mg/m ³ (n,t)

Måleområdet kan udvides ved at øge prøvetagningstiden. Det aktuelle måleområde vil endvidere, være afhængig af detektionsgrænserne for det aktuelle analyseudstyr.

Metoden er valideret med 0,3 % H₂O₂ i vand op til 1.000 mg/m³ og med 3 % H₂O₂ i vand op til 2.000 mg/m³.

3.2 Begrænsninger

Svovltrioxid (SO₃) absorberes i absorptionsvæsken. Metoden bestemmer således summen af SO₂ og SO₃ beregnet som SO₂. I de tilfælde hvor koncentrationen af SO₂ skal bestemmes separat, skal andre metoder end den her beskrevne anvendes. Normalt er mængden af SO₃ ikke væsentlig i forhold til mængden af SO₂.

Andre svovlforbindelser, som under prøvetagningsforholdene danner sulfat-ioner i absorptionsvæsken, kan interferere.

Sulfit og sulfat-salte kan dannes i røggassen hvis der fx er ammoniak i røggassen. Disse salte er ikke SO₂, men kan påvirke målingen fx hvis filteret opvarmes til 160-180°C, hvor saltene på gasform vil passere filteret og måles som SO₂. Salte på filteret kan også medføre at SO₂ tilbageholdes ved reaktioner på filteroverfladen. Disse ting er ikke nævnt i standarden og vil kun i særlige tilfælde være et problem for SO₂ målingen². Ammoniakkoncentrationer >5 mg/m³ kan have væsentlig indflydelse på måleresultatet /4/.

Ved thordin-metoden kan der forekomme interferens fra andre anioner i absorptionsvæsken fx. fluorid. Disse kan danne sværtopløselige salte med bariumionen ved pH 3,5.

Flygtige salte af polyvalente metal kationer som reagerer på thordinindikatoren kan give interferens. Kationerne kan fjernes fra den behandlede samlede prøve opløsning ved at lade prøven sive gennem en kationbytter.

¹ 30 minutters prøvetagningstid er angivet i standarden /1/. Ved præstations- og stikprøvekontrol benyttes normalt prøvetagning over 60 minutter, med mindre særlige forhold er gældende, jfr. Luftvejledningen /2/

² Denox anlæg med NH₃ tilsætning kan betyde at der er NH₃ i røggassen. Skrubber-rensning med kemi kan også medføre dannelse af salte.

4 Princip

4.1 Prøvetagning

En delgasstrøm udsuges gennem et opvarmet filter og opvarmet sonderør efterfulgt af et vaskeflaskesystem. Filteret kan placeres i kanalen eller udenfor kanalen. Hvis det placeres i kanalen, er opvarmning af filteret ikke nødvendigt.

Vaskeflaskesystemet består af to seriekoblede vaskeflasker indeholdende absorptionsvæske, hvori gasformigt SO₂ absorberes og oxideres til sulfat. Vaskeflaskerne kan eventuelt køles for at mindske fordampning af væske.

Gasprøven udsuges med en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en gasmåler, et termometer og en trykmåler. Hvis gasmåleren er placeret efter pumpen er en trykmåler ikke nødvendig.

Barometer er ikke nødvendigt – det er tilstrækkeligt at hente den lokale barometerstand fra DMI's hjemmeside.

Gasmængden bestemmes ved hjælp af den kalibrerede gasmåler, som aflæses før og efter hver prøvetagning.

4.2 Analyse

Slutvolumen af absorptionsvæsken måles ved afmåling i måleglas eller ved vejning i f.eks. forvejede prøveflasker.

Absorptionsvæsken analyseres ved en af følgende 2 metoder:

- Ionchromatografi: En kendt delmængde af absorptionsvæsken injiceres, og sulfatoppen identificeres ud fra retentionstiden. Koncentrationen af sulfat bestemmes ud fra toppens størrelse (højde eller areal) og ud fra en kalibreringskurve baseret på analyser af absorptionsvæsker med et kendt indhold.
- Thorin-metoden: Efter pH-justering titreres med bariumperkloratopløsning og thorin som indikator. Under titrering udfældes bariumsulfat. Omslagspunktet nås når alt sulfat er forbrugt, idet yderligere tilsat barium reagerer med thorin under dannelse af et lyserød-pink kompleks. Ud fra forbrugte mængde bariumperklorat opløsning beregnes indholdet af sulfat.

5 Absorptionsvæske og udstyr

5.1 Absorptionsvæske

Fortynd en 30 % ($\rho_{20}^4 = 1,11 \text{ kg/L}$) H₂O₂ med ultra rent vand (ledningsevne $\sigma < 10 \mu\text{S/m}$) til en massekoncentration på 0,3 % H₂O₂ i vand.

Ved SO₂ koncentrationer større end 1.000 mg/m³ benyttes en 3 % opløsning. Absorptionsvæsken lagres mørkt i glas eller PE beholdere i maksimalt en uge³.

³ Hvis laboratoriet kan dokumentere længere holdbarhed kan dette accepteres.

Advarsel: Nedbrydning af H₂O₂ kan medføre dannelser af gasser, som kan lede til sprængning af beholderen. Det anbefales derfor at anvende en sikkerhedslåg eller at løsne låget en smule under opbevaring.

5.2 Prøvetagning

- Opvarmet (120°C eller 20°C over syredugpunktet) sonderør og filterholder i direkte forlængelse af sonderøret (ved in-stack måling skal filteret ikke opvarmes). Temperaturen efter filteret verificeres med en termoføler.
 - Alle dele i kontakt med røggassen før første vaskeflaske (sonderør og filterholder mv.) må ikke kunne reagere med SO₂ (fx er borosilicatglas, kvartsglas, PTFE eller titanium egnede materialer).
 - Filtermaterialet må ikke være glas, da det kan reagere med SO₃ (keramik, kvarts eller PTFE er egnede filtermaterialer).
- To vaskeflasker i serie, hver indeholdende 0,3 % eller 3 % H₂O₂-opløsning.
 - Forskellige modeller af vaskeflasker er mulige, det skal dog dokumenteres, at hver (type) vaskeflaske skal have en absorptions-effektivitet på mindst 95 % for den aktuelle situation eller indholdet i vaskeflaske to skal være under kvantifikationsgrænsen.
 - Standarden indeholder ikke krav til vaskeflaskernes materiale.
- Dråbefang (valgfrit) efter anden vaskeflaske.
- Gastæt pumpe.
- Reguleringsventil og flowmeter til styring af prøvevoluminet (valgfri).
- Gasmåler (til tør eller våd gas)
 - Hvis der anvendes tør gasmåler skal gassen tørres, svarende til et dugpunkt på højst 10,5°C eller 1,25 vol % vand.
 - Hvis der anvendes våd gasmåler skal der korrigeres for vandindholdet.
- Slangeforbindelser og fittings.

Minimum kvalitetskriterier for prøvetagningssystemet (L: Laboratorium, F: Felt):

Specifikation	L	F	Kvalitetskriterium
Volumenbestemmelse, absorptionsvæske (k=2) #		X	≤ 1,0 % af totalvolumen
Gasmåler (k=2) #			
- usikkerhed af prøvevolumen ^b	X ^a		≤ 5 % af total prøvevolumen ^{a4}
- usikkerhed af temperatur ^b	X ^a		≤ 2,0 % af absolut temperatur ^a
- usikkerhed af absolut tryk ^b	X ^a		≤ 2,0 % af absolut tryk ^a
Absorptions effektivitet (vaskeflasker) ^c		X	≥ 95 % eller flaske 2 skal være under kvantifikationsgrænsen
Lækflow		X	≤ 2,0 % af prøveluftflow
Feltblindprøvens værdi		X	≤ 10 % af laveste grænseværdi
^a Kriterierne relaterer til kalibreringsusikkerheden. ^b Usikkerheden af prøveluftvolumen er en kombination af usikkerheder fra kalibrering, drift (tilfældig og mellem 2 kalibreringer), opløsning og aflæsning. Usikkerheden af temperatur og absolut tryk ved gasmåleren er en kombination af usikkerheder fra: kalibrering, drift (tilfældig og mellem 2 kalibreringer), opløsning, aflæsning og reproducerbarhed. ^c Dette kriterium er en kvalitetskontrol af absorptionseffektiviteten i første. vaskeflaske, men kvantificerer ikke et muligt tab af absorption. Af samme grund indgår det ikke i en samlet usikkerhedsberegning. # Usikkerhederne er her gengivet ved 95 % konfidensinterval, ekspanderet usikkerhed eller k=2) ⁵ .			

5.3 Analyse

5.3.1 Ionchromatografi

Analyseudstyret består af et komplet analytisk system med en ionchromatograf og alle de nødvendige tilbehør, inklusive kanyler, kolonner, gasser, datalogningssystemer og databehandlingssystemer mv. Se detaljeret beskrivelse i DS/EN 14791 afsnit 6.3.1.

5.3.2 Thorinmetode

Se beskrivelse i DS/EN 14791 afsnit 6.3.2.

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 /7/.

⁴ Hvis volumen korrigeres med en kalibreringsfaktor ved beregning kan større usikkerheder accepteres.

⁵ Standarden anfører i tabel 1 usikkerhederne ved k=1 og i selve teksten både som k=2 og k=1, men de fleste steder uden klar beskrivelse af hvilket niveau usikkerhederne er angivet ved.

7 Fremgangsmåde

7.1 Prøvetagningen

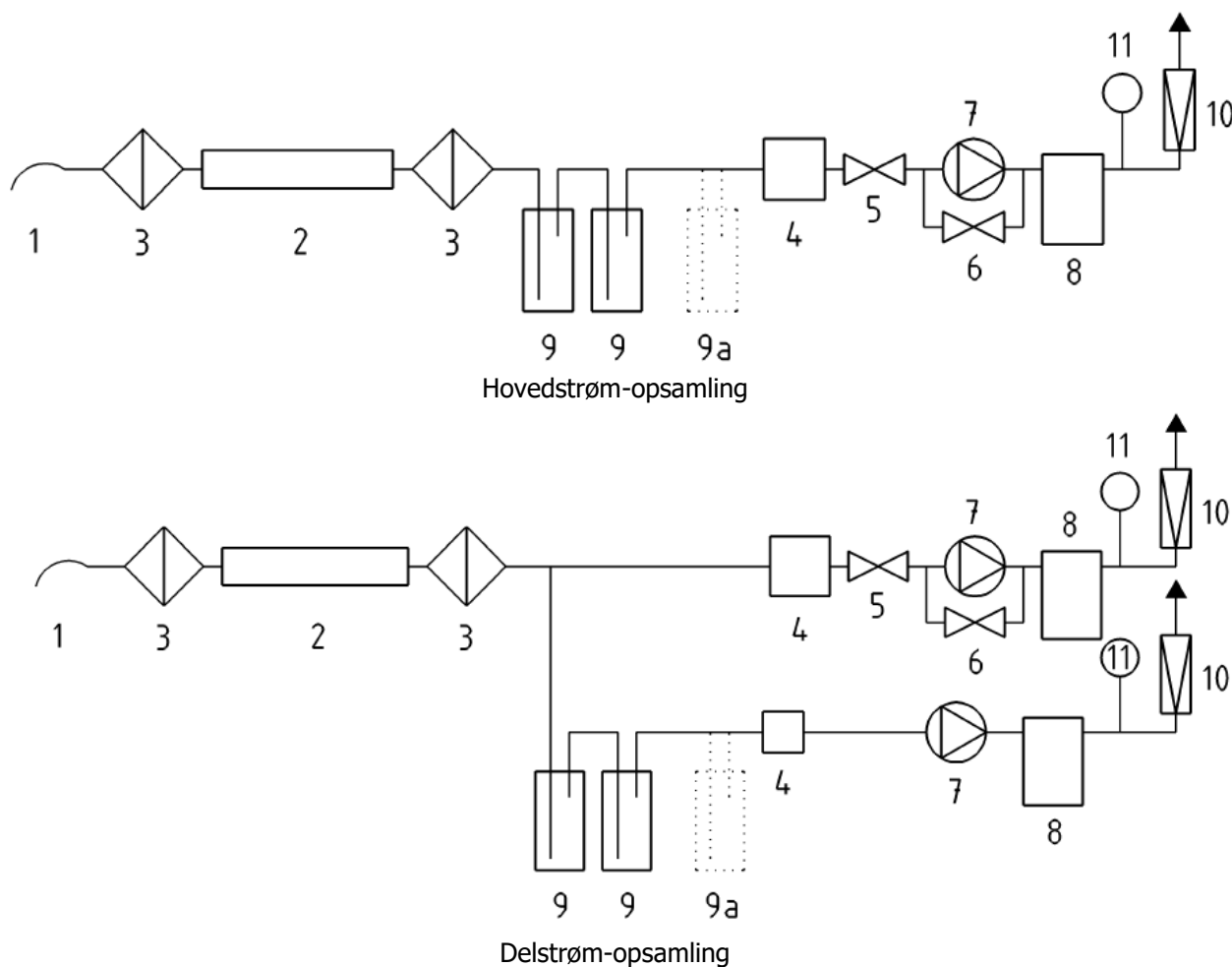
Prøvetagningen skal planlægges i henhold til DS/EN 15259 /8/ og MEL-22 /7/, med henblik på at sikre at målingen bliver repræsentativ. Standarden anfører, at der skal udføres traverseringsmålinger med mindre der er dokumenteret homogenitet ved en homogenitetstest for SO₂. MEL-22 /7/ afsnit 8.4 beskriver hvornår og på hvilke anlæg og for hvilke parametre der skal udføres homogenitetstest.

Der skal ikke traverseres i følgende situationer:

- Målestedet er dokumenteret homogent for SO₂.
- Der skal ikke udføres homogenitetstest i henhold til MEL-22 /7/.

Der skal traverseres i følgende situationer:

- Hvis målestedet er dokumenteret inhomogent for SO₂.
- Hvis der burde være udført en homogenitetstest på et målested og den ikke er udført.
- Hvis der i øvrigt er mistanke om inhomogenitet.



- | | |
|------------------|---------------------------------|
| 1 Dyse | 7 Pumpe |
| 2 Sonderør | 8 Gasur |
| 3 Filter | 9 Vaskeflasker |
| 4 Tørreenhed | 9a Sikkerhedsflaske |
| 5 Ventil | 10 Flowmeter |
| 6 By-pass ventil | 11 Måling af temperatur og tryk |

Figur 1 Skitse af mulige prøvetagningsopstillinger (fra standarden)

- Udstyret samles som angivet i standarden, se også Figur 1.
 - Dødvoluminet i sonderør, filterholder, slangeforbindelser m.v. før første vaskeflaske skal minimeres.
- Vaskeflaskerne fyldes med absorptionsvæske. Start opvarmningen af sonderør, filterholder m.v. Indstil temperaturregulatoren således den udsugede gas opvarmes til en temperatur mindst 120°C eller mindst 20°C over gassens (syre)dugpunkt.
- Der skal udføres en læktest ved en passende metode (se MEL-22 /7/). Ved flowmeter metoden må lækflowet maksimalt være 2 % af det forventede prøveluftflow.
- Gasmålerens visning aflæses og noteres.

5. Sonden placeres i et repræsentativt punkt i kanalen/skorsten, så vidt muligt i kanalens midte. For større kanaler kan sonde-enden placeres tættere på måleporten, men ikke så tæt at forstyrrelser i flow eller koncentration fra måleporten kan forekomme.
 - 5.1. Ved inhomogenitet skal målingen traverseres. Se MEL-22 for antal og placering af traverseringspunkter.
6. Når opvarmningen er slut, startes pumpen. Tidspunktet noteres. Udsugningsflowet justeres til det ønskede.
7. Aflæs gasmålerens temperatur og tryk efter mindst 5 minutters udsugning og ved afslutningen af prøvetagningen (ikke efter).
8. Efter endt prøvetagning, stoppes pumpen, udstyret demonteres fra kanalen/ skorstenen, og gasmålerens visning aflæses og noteres.
9. Ved traverseringsmåling bør læktesten gentages efter målingen.
10. Vaskeflaskerne fjernes fra udstyret, og absorptionsvæsken overføres kvantitativt til rene prøveflasker (fx. glas eller PE). Prøveflaskerne mærkes entydigt. Flaske 1 og 2 kan hældes sammen med mindre der er behov for at kontrollere flaskernes effektivitet, hvor de analyseres hver for sig.
11. Vaskeflasker og fritter (og alle uopvarmede dele fra filterholderen frem til 2. vaskeflaske) skylles grundigt med ubrugt absorptionsvæske. Skyllevæsken overføres til prøveflasken.
12. Bestem prøvevolumen inklusiv skyllevæske med en ekspanderet usikkerhed på maksimalt 1,0 % af prøvevolumen.
13. Ved præfyldte vaskeflasker kan mange af ovenstående procedurer flyttes til laboratoriet, med en minimering af risikoen for kontaminering, spild og tab til følge.
14. Ved flere prøver startes ved punkt 1 igen.
15. Der udtages feltblindprøver, hvor hele ovenstående procedure gennemføres inklusiv og opvarmning, men eksklusiv montering i kanal og udsugning. Se afsnit 9.1 vedr. antal.
16. Prøvetagningsfilteret skiftes afhængigt af gassens partikelindhold. Dog skal filteret minimum skiftes for hvert målested og for hver måledag.

7.2 Analyse

7.2.1 Ionchromatografi

Der henvises generelt til den detaljerede beskrivelse i afsnit 9.2 i DS/EN 14791.

7.2.2 Thorinmetoden

Der henvises generelt til den detaljerede beskrivelse i afsnit 9.3 i DS/EN 14791.

8 Beregninger

Resultater fra feltblind beregnes ud fra middelprøvevolumen for de prøver som feltblindprøven repræsenterer. Måleresultater korrigeres IKKE for feltblind.

Effektiviteten af første vaskeflaske (ε) beregnes ud fra analyseresultatet af flaske 1 (q_{s1}) og vaskeflaske 2 (q_{s2}):

$$\varepsilon = \frac{q_{s1}}{(q_{s1} + q_{s2})} \cdot 100\%$$

9 Kvalitetssikring

9.1 Prøvetagning

En væsentlig del af kvalitetssikringen foregår under prøvetagningen i felten som beskrevet i tidligere afsnit.

Gasmåler, flowmeter etc. kalibreres i henhold til det udførende laboratoriums akkreditering.

Test af første vaskeflaskes effektivitet udføres mindst én gang hvert femte år. Testen skal udføres i felten på en anlæg med høje SO₂ koncentrationer. Testresultatet skal være ≥ 95 % eller flaske 2 skal være under kvantifikationsgrænsen.

Der udføres læktest før hver prøve i henhold til beskrivelsen i MEL-22 /7/. Hvis der anvendes flowmeter til læktesten skal lækagen være mindre end 2,0 % af det forventede prøvetagningsflow.

Feltblindprøver

Der udtages mindst 1 feltblindprøve pr. prøveserie og mindst 1 om dagen. Ved QAL2 er det tilstrækkeligt med en feltblindprøve pr. tre dage (måleserie). Hvis udstyret der er i kontakt med prøvegassen renses og genbruges (fx vaskeflaskerne) så skal der også tages en feltblindprøve efter en prøveserie. Hvis der udføres prøver på flere linier af ens processer, så er det tilstrækkeligt med én feltblindprøve før og én efter prøveserien.

Feltblindværdien må ikke overskride 10 % af emissionsgrænseværdien.

Måleresultater under feltblindprøvens værdi skal rapporteres som værende mindre end feltblindværdien.

9.2 Analyse

Der henvises generelt til kvalitetssikringsbeskrivelser i DS/EN 14791.

10 Sikkerhed

Håndtering af absorptionsvæsker skal foregå således at hud- og øjenkontakt undgås.

Ved egen-fremstilling af absorptionsvæske: Hudkontakt med ufortyndet H₂O₂ skal undgås.

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 /6/ for beregning af målingens usikkerhed. Annex C i standarden indeholder et eksempel på usikkerhedsberegninger. Annex F i standarden indeholder et eksempel på usikkerhedsberegninger ved korrektion for vand og ilt.

Ved præstationsmålinger og parallelmålinger ved QAL2/AST skal usikkerheden⁶ ($k=2$) (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 usikkerhed⁷.

12 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i ISO 17025 /3/ og i EN 15259 /8/.

I rapporten skal der refereres til EN 14791 /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.

Feltblind skal rapporteres individuelt.

Det skal anføres i rapporten at vaskeflaskeeffektiviteten er bedre end den krævede værdi.

Beskrivelse af målepunkters placering i kanalen skal anføres i rapporten.

Se endvidere afsnittet om rapportering i MEL-22 /7/.

13 Modifikationer

Det anbefales, at prøvetagningstiden er 60 minutter og ikke som standarden /1/ anfører 30 minutter.

14 Referencer

- /1/ DS/EN 14791: 2017. Stationary source emissions - Determination of mass concentration of sulphur dioxide – Standard reference method.
- /2/ Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- /3/ DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriernes kompetence.
- /4/ USEPA: Method 6 - Sulfur Dioxide (SO₂), February 2000.
- /5/ S/INF 94 Guide to the expression of uncertainty in measurements – GUM.

⁶ 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} .

⁷ $k=2$ eller 95 % konfidensinterval.

-
- /6/ DS/EN ISO 14956. Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty. 1998.
 - /7/ MEL-22 Kvalitet i emissionsmåling (www.ref-lab.dk)
 - /8/ EN 15259: 2007 Air quality - Measurement of stationary source emissions - Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report.