

**Bestemmelse af koncentrationer af gasformige komponenter i strømmende gas (FTIR)**

Parameter	Multikomponent analyse af gasformige komponenter (fx H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ O, NO, NO ₂ , SO ₂ , NH ₃ , HCl, HF og CH ₄)
Anvendelsesområde	Måling af gasformige komponenter i luftemissioner fra virksomheder
Metode	Kontinuert bestemmelse med FTIR (Fourier transform infrarød spektroskopi)
Referencer	CEN/TS 17337:2019 /1/
Først udgivet år	2019
Revideret år	2020

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	3
2	Metodebladernes status, indhold og form	3
2.1	Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering	3
2.1.1	Standarder	4
2.1.2	Metodeliste	4
2.1.3	Metodeblade	4
2.1.4	Akkreditering.....	4
2.2	Generelt	5
3	Anvendelse	5
3.1	Anvendelsesområde	5
3.2	Certificering	6
3.3	Alternativ metode til SRM metode	6
3.4	Måleområde.....	6
3.5	Begrænsninger.....	7
4	Målemetode	7
4.1	Måleprincip	7
5	Udstyr	8
5.1	Prøvetagning.....	8
5.2	Analysator	9
6	Gasser samt beskrivelse af de to metoder	9
6.1	Gasser	9
6.2	Kontrolgasmetsoden og spankalibreringsmetoden	10
6.3	Krav til gasser	11
6.3.1	Multikomponent spangas (kun for kontrolgasmetsoden)	12
7	Fremgangsmåde ved måling i felten	13
7.1	Opstilling af måleudstyr	13
7.2	Kontrol af analysatorens nulpunkt	13
7.2.1	Specielt for kontrolgasmetsoden	14
7.2.2	Specielt for spankalibreringsmetoden.....	14
7.3	Kontrol af analysator med spangas.....	14
7.3.1	Specielt for kontrolgasmetsoden	14
7.3.2	Specielt for spankalibreringsmetoden.....	14
7.4	Kontrol af prøvetagningssystem før måling (test for tab, lækage og responstid)	15

7.4.1 Analytisk spiking	16
7.5 Måling	16
7.6 Afslutning af måling.....	17
8 Kvalitetssikring i felten og ved periodisk kontrol	18
8.1 Linearitetstest	19
8.2 Periodisk kalibrering/justering og kontrol	20
9 Databehandling	20
9.1 Beregning af drift og korrektion for analysatordrift	20
9.1.1 Specielt ved anvendelse af multikomponent gas:	21
9.2 Omregning mellem ppm og mg/m ³ (n)	21
9.3 Korrektion af gaskoncentrationer for vandindhold og reference-O ₂	22
9.4 Residualtest	22
10 Usikkerhed.....	23
11 Rapportering.....	24
12 Modifikationer	25
13 Referencer	26

1 Indledning

Historik for metodebladet:

Udgave	Årstal (evt. måned)	Væsentlige ændringer siden sidste version
1	07-2019	Nyt metodeblad
2	07-2020	Mere tydelig beskrivelse af fremgangsmåde ved brug af kontrolgas- og spankalibreringsmetoden, herunder flowdiagram. Titlen er ændret og kriterierne for anvendelsen af FTIR er opdateret.

Metodebladet referer til CEN/TS 17337: 2019 /1/. TS 17337 er en Teknisk Specifikation, som er en forløber for en CEN-standard.

2 Metodebladenes status, indhold og form

Metodebladet er målrettet 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 analyseresultater samt at oplyse om særlige forhold, hvor modifikationer eller andre forholdsregler kan være påkrævet.

2.1 Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering

I Referencelaboratoriets notat fra 2018 " Samspil mellem metodeliste, metodeblade, standarder og akkreditering", der kan findes på www.ref-lab.dk redegøres der i detaljer for systemets opbygning. Det følgende er en sammenfatning af notatet:

2.1.1 Standarder

Der foreligger CEN-standarder for næsten alle almindeligt forekommende måleparametre; for måleparametre som ikke har en CEN-standard findes der i de fleste tilfælde ISO-standarder eller nationale standarder.

2.1.2 Metodeliste

Miljøstyrelsens metodehåndbog anfører hvilke standarder, der skal måles efter ved emissionsmålinger i Danmark. Metodelisten vedligeholdes og opdateres af Referencelaboratoriet og kan findes på www.ref-lab.dk.

2.1.3 Metodeblade

Metodebladene indeholder en beskrivelse på dansk af, hvordan målingerne skal udføres. Metodebladene beskriver udvalgte emner fra standarden og er ikke en fuldstændig afskrift af standarden. Der kan endvidere være tilføjet noget i metodebladet, som standarden ikke dækker, men som er vurderet relevant for emissionsmålinger i Danmark.

Metodebladene revideres, når der udkommer en ny standard eller, når eksisterende standarder revideres. Endvidere kan der som følge af tilbagemeldinger fra emissionslaboratorier eller på baggrund af resultater fra præstationsprøvninger gennemføres en revision af et metodeblad. Det er Referencelaboratoriets følgegruppe, der prioriterer revision af metodebladene. Det kan således godt forekomme, at metodeblade ikke revideres umiddelbart efter, at standarden er revideret.

2.1.4 Akkreditering

Luftvejledningen /3/ anfører, at egenkontrol ved eksterne laboratorier bør udføres som akkrediterede målinger. DANAK akkrediterer på luftemissionsområdet i henhold til standarder og metodeblade, idet standarden skal følges, og de modifikationer og tilføjelser, der fremgår af metodebladet, bør følges af danske laboratorier.

I flere bekendtgørelser, bl.a. standardvilkårsbekendtgørelsen, refereres til at målinger skal ske i henhold til metodeblade (ikke standarder) og med mulighed for at anvende *internationale standarder med mindst samme analysepræcision og usikkerhedsniveau*. Med denne sætning er det således tilladt at benytte den standard som metodebladet refererer til uden at følge de modifikationer/tolkninger, der er anført i metodebladet. Man kan også anvende andre internationale standarder med samme analysepræcision og usikkerhedsniveau.

Praksis i Danmark, når danske, akkrediterede laboratorier udfører emissionsmålinger, er at følge standarden med de modifikationer, der er nævnt i metodebladet.

Ved nye udgaver af standarder, hvor metodebladet ikke er revideret:

ISO 17025 /4/ anfører, at et akkrediteret laboratorium skal sikre, at den gældende udgave af en standard anvendes. Det betyder i praksis, at et laboratorium hurtigst muligt skal referere til den nyeste udgave af en standard uanset, om det tilknyttede metodeblad er revideret.

Det er op til det enkelte laboratorium at tage stilling til hvordan en evt. konflikt mellem den reviderede standard og det ikke reviderede metodeblad håndteres, men som udgangspunkt bør standarden have forrang for metodebladet.

Ved nye udgaver af metodebladet, hvor standarden endnu ikke er udgivet:

Reviderede standarder:

- Der refereres til den gamle standard med det ny metodeblads modifikationer, indtil standarden udkommer. Herefter refereres der til den nye standard med det nye metodeblads modifikationer.
- Hvis der foreligger en prEN eller en ISO/DIS kan der søges akkreditering til den, hvis nødvendigt.

Ny standard og nyt metodeblad (dvs. i modsætning til en revideret standard):

- Hvis laboratoriet er akkrediteret til parameteren med en alternativ reference, så fortsættes der med denne reference, indtil den nye standard udkommer. Hvis laboratoriet ikke er akkrediteret til parameteren, kan laboratoriet søge akkreditering til metodebladet og den teknisk færdige standard.

2.2 Generelt

Referencelaboratoriet udvælger i samarbejde med Miljøstyrelsen metodeblade til granskning hvert år. Brugere af metodebladene er velkomne til at kontakte Referencelaboratoriet, hvis de bliver opmærksomme på behov for ændringer.

Alle modifikationer i forhold til standarden inklusiv deres mulige indvirkning på måleresultatet vil fremgå af kapitlet "Modifikationer" sidst i metodebladet. Samme sted vil der være reference til det sted i standarden, som er modificeret.

Fortolkninger af standardens tekst, supplementer til standarden eller vejledninger i brug af standarden bliver ikke nævnt under "Modifikationer", men vil i nødvendigt omfang blive anført i bokse:

Information / Supplementer / Eksempler:

I metodebladet benyttes generelt en boks som denne. Boksene er nummererede, så der kan henvises til dem.

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

3 Anvendelse

3.1 Anvendelsesområde

Dette metodeblad beskriver måling af koncentrationer af mange forskellige gasformige komponenter fra afkast med strømmende gasser. Med afkast menes her skorstene, ventilationsafkast eller kanaler, gennem hvilke der udsendes varm eller kold gas til atmosfæren.

Målemetoden omfatter ekstraktiv Fourier transform infrarød spektroskopi (FTIR).

I dette metodeblad er der taget udgangspunkt i følgende komponenter, der kan måles med FTIR: H₂O, CO₂, CO, N₂O, NO, NO₂, SO₂, NH₃, HCl, HF og CH₄. For alle komponenter der ønskes målt skal der foreligge referencespektre, relevante span- eller kontrolgasser og lignende information, der gør det muligt at bestemme koncentrationerne, herunder korrektion for mulige interfererende gasser.

Komponentlisten kan dog udvides med andre gasser.

FTIR kan ikke bestemme koncentrationen af symmetriske molekyler, der ikke ændrer deres dipolmoment ved molekylvibration. Dette skyldes, at disse vibrationstyper ikke er aktive i det infrarøde bølgeområde.

Som eksempel kan nævnes O₂ og Cl₂. Det forekommer dog, at FTIR-analysatorer har en indbygget O₂-måler. Der henvises til MEL-05, "Bestemmelse af koncentrationer af ilt (O₂) i strømmende gas" for yderligere information /2/.

3.2 Certificering

TS 17337 kræver, at måleudstyret skal opfylde kravene i EN 15267-4 /10/ gældende for de enkelte gasparametre.

Modifikation 1

Se modifikation i afsnit 3.3.

3.3 Alternativ metode til SRM metode

Målemetoden, der er beskrevet i dette metodeblad kan anvendes som alternativ metode (AM) til standardreferencemetoder (SRM) når:

- analysatoren er godkendt efter EN 15267-4 til den aktuelle SRM parameter, eller
- der er demonstreret ækvivalens til SRM jf. EN 14793 /5/, via et testlaboratorium, der er akkrediteret til at udføre SRM-metoden for den pågældende parameter.

Modifikation 2

FTIR-måling af gasparametre, som ikke er certificeret efter EN 15267-4, men hvor der er demonstreret ækvivalens iht. TS 14793 kan anvendes som SRM- metode for den enkelte gaskomponent, såfremt dette metodeblad i øvrigt følges.

3.4 Måleområde

Måleområdet skal afstemmes med formålet af målingen.

Det aktuelle øvre måleområde bør være stort nok til at dække højest forekommende koncentration og mindst 1,5 gange grænseværdien. Såfremt FTIR anvendes uden for det måleområde, der er godkendt efter EN 15267-4 eller testet efter TS 14973, er det en afvigelse i forhold til dette metodeblad.

Det aktuelle nedre måleområde afgrænses af detektionsgrænsen, som maksimalt bør være 10% af grænseværdien der skal dokumenteres. Detektionsgrænse defineres i henhold til appendiks B.3 i TS 17337. Såfremt den pågældende analysator kan operere med måleværdier på begge sider af nul, anvendes metode A (appendiks B.3.2 i TS 17337), hvor den nedre detektionsgrænse bestemmes ud fra gentagende målinger ved nul. Hvis analysatoren derimod opererer med en nedre afskæring fx 0 ppm, anvendes metode B (appendiks B.3.3 i TS 17337).

Modifikation 3

I stil med afskæringsmuligheden i MEL-16 /8/ kan perioder over det øvre måleområde i maksimalt 2% af en måleperiode for en enkelt måling (fx 60 minutter) accepteres, såfremt:

- midlingstiden for dataloggeren er maksimalt 60 sekunder¹ og
- der som måleresultat i perioden benyttes FTIR'ens output værdier uden for det certificerede eller akkrediterede måleområde.

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

3.5 Begrænsninger

En række interferenser er mulige ved FTIR-måling. Forskellige analysemodellers² evne til at håndtere interferenser er forskellige. Især H₂O, men også CO₂, der ofte forekommer i store mængder i røggassen, vil være repræsenteret i store dele af det målte IR-spektrum. Disse komponenter vil i større eller mindre grad interferere med mange af de komponenter, der skal analyseres.

Visse komponenter defineres i den manuelle metode ved deres filtreringstemperatur inden opsamling i vaskeflasker. Semivolatilt salte indeholdende komponenten (fx chlorid, sulfat eller ammonium), kan tilbageholdes på et filter ved en lav filtreringstemperatur (fx 120°C ved den manuelle metode), men da filteret ved FTIR-måling skal være minimum 180°C kan evt. semivolatilt salte dekomponere til komponenten på gasform. Eksempelvis skriver ISO 21877: 2019 (NH₃-med vådkemisk metode, MEL-24) at der skal filtreres ved minimum 15°C over gassens dugpunkt, og at "Der må dog ikke ske så stor opvarmning, at balancen mellem gas og semivolatilt salte ændres." Ved betydeligt indhold af semivolatilt salte, som indeholder komponenter, der skal måles på FTIR, bør FTIR metoden undgås som alternativ metode til disse komponenter.

4 Målemetode**4.1 Måleprincip**

Polykromatisk lys, som dækker IR området, sendes gennem målecellen. Hver IR-aktive gaskomponent, der er tilstede i målecellen, vil absorbere strålingen i en serie af karakteristiske bølgelængder, som muliggør identifikation. Dæmpningen af lyset (absorbansen) giver information om koncentrationen af komponenten (Lambert Beer's lov). FTIR kan måle en lang række komponenter bortset fra molekyler, som ikke udviser dipolære forandringer ved vibration (fx O₂ og Cl₂). En lang række interferenser er mulige inden for spektret og den analytiske model i analysatoren (normalt et PC-program) skal tage højde for alle interferenser, når koncentrationen af de forskellige gasser skal beregnes ud fra det målte IR-spektrum.

Den målte koncentration af komponenterne registreres kontinuert på fx en computer eller direkte i analysatoren.

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

² analysemodellen er den model der anvendes i det program der behandler analysedata fra FTIR'en.

Information 1

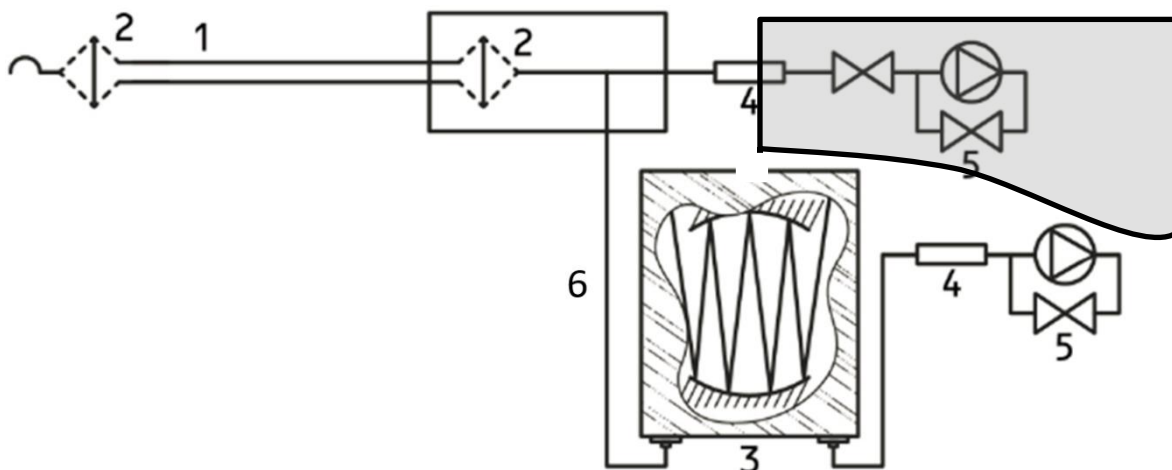
Det er vigtigt at målingen foretages ved samme temperaturer og tryk i målecellen som ved kalibrering eller kontrol af måleren, da molekyltætheden i cellen er afhængig af tryk og temperatur.

5 Udstyr

5.1 Prøvetagning

Figur 1 viser skitse af opstillingen ved prøvetagning. Sonderør, filter og slanger frem til analysatoren skal opvarmes til minimum 180°C medmindre der ikke er behov for at måle koncentrationen af vandopløselige gasser³.

Ved måling af gasser, der ikke er vandopløselige stilles der ikke krav om et opvarmet udtagssystem og man kan med fordel sample gennem en konditioneringsenhed som fjerner vand. Konditioneringsystemet skal opfylde alle krav til udtagssystemet (fx materialevalg og responstid) bortset fra en minimumskravet til temperaturen. Ved denne fremgangsmåde minimeres interferensen fra fx vand og kan sikre en bedre bestemmelse i lave niveauer.



1 Opvarmet sonde	4 Tørremiddel (frivillig)
2 Opvarmet filter (dog kun ved out-stack, in-stack filter skal ikke være opvarmet).	5 Pumpe (kan være integreret i FTIR-analysatoren eller udtagssystemet). Hvis pumpen er placeret foran analysatoren, skal den være opvarmet til samme temperatur som resten af udtagssystemet.
3 Opvarmet FTIR analysator	6 Opvarmet slange (alternativ: kold slange og køleenhed ved måling af ikke-vandopløselige gasser)

Figur 1. Skitse af prøvetagningsopstillinger ved split-flow. Direkte sampling foregår ved at udelade det ene sæt tørreenhed og pumpe (markeret med gråt). Pumpen kan placeres foran eller efter analysatoren.

³ fx CO₂, CO, NO eller CH₄

Følgende udstyr anvendes:

- Sonderør i passende korrosionsbestandigt materiale⁵ og i passende længde i forhold til kanalen/skorstenen.
- Partikelfilter af inert materiale⁴.
- Prøveslanger i passende inert og korrosionsbestandigt materiale⁵.
- Korrosionsbestandig pumpe med en tilstrækkelig kapacitet til at transportere prøvegasen gennem målesystemet med en sådan hastighed, at responstiden minimeres (er evt. indbygget i analysatoren). Pumpen skal kunne reguleres/fastindstilles så den passer til målecellens specificerede krav til tryk. Hvis pumpen er placeret foran analysatoren, skal pumpen være gastæt og opvarmet til samme temperatur som resten af udtagssystemet. Hvis pumpen sidder efter analysatoren er der ikke krav til at pumpen er gastæt.
- Nulgas (syntetisk luft eller N₂), akkrediteret eller certificeret spangas.

5.2 Analysator

Analysatoren skal være baseret på FTIR analyseprincippet for kontinuert bestemmelse af koncentrationer af én eller flere gaskomponenter i prøvegasen samtidigt. Målecellen i analysatoren skal være opvarmet til mindst 180°C, med mindre analysatoren er bygget til en anden temperatur. Hvis udstyret er godkendt til en anden temperatur i henhold til EN 15267-4 eller oplyst af instrumentleverandøren oplyser en alternativ temperatur skal denne anvendes.

Tidsopløsningen i dataopsamlingen skal tilpasses opgaven og målesystemets responstid. Det anbefales at lagre mindst en middelværdi pr. 60 sekunder.

6 Gasser samt beskrivelse af de to metoder

Der findes to fremgangsmåder til kontrol og kalibrering/justering af analysatoren; kontrolgasmetoden og spankalibreringsmetoden. Spankalibreringsmetoden minder mest om den metode, der anvendes ved måling af fx NO_x (MEL-03) og CO (MEL-06).

- I felten er forskellen, at der ved spankalibreringsmetoden udføres nødvendig nul- og spanjustering, hvor kontrolgasmetoden kun udfører nødvendig nuljustering mens spanvisningen kontrolleres uden mulighed for kalibrering/justering.
- For de periodiske kontroller er forskellen, at der ved spankalibreringsmetoden foretages en kontrol uden krav om kalibrering/justering af monitoren, mens der for kontrolgasmetoden skal foretages en kalibrering/justering.

Da forskellen mellem de to metoder ligger i ordet kalibrering i felten og kalibrering ved periodiske kontroller har vi i dette metodeblad konsekvent brugt det sammensatte ord kalibrering/justering i stedet for kalibrering som anvendes i standarden.

6.1 Gasser

I TS 17337 anvendes begreberne nulgas, kontrolgas, testgas, spankalibreringsgas, certificeret gas mm. I afsnit 6.3 beskrives valg af gasser ved feltmåling og til årlig kontrol.

⁴ fx. keramisk materiale, sintermetal eller lign. En porestørrelse på 3 µm er tilstrækkeligt i de fleste situationer. Et sekundært filter med en porestørrelse på 0,1-1 µm kan anbefales til at beskytte målecellen.

⁵ fx. PTFE eller rustfrit stål.

I den resterende tekst i dette metodeblad anvendes udelukkende følgende to begreber:

- nulgas
 - en gas uden indhold af de ønskede komponenter eller interfererende gasser
- spangas
 - alle gasser med en kendt koncentration af en bestemt komponent.

6.2 Kontrolgasmetoden og spankalibreringsmetoden

Kontrolgasmetoden baserer sig på (for samtlige gaskomponenter der ønskes målt):

- en årlig kontrol og kalibrering/justering af måleren med spangasser (bl.a. linearisering, kontrol af udtagssystem samt kalibrering/justering)
- periodisk kontrol og service af analysatoren ved fx reparationer eller lignende
- ved hver feltmåling foretages nulpunkts-tjek/justering samt kontrol af (uden justering) analysatoren med spangasser (som indeholder en gas fra det analytiske vindue for den komponent man ønsker at måle)

Spankalibreringsmetoden baserer sig på (for samtlige gaskomponenter der ønskes målt)

- årlig kontrol og service af analysatoren (bl.a. linearisering, kontrol af visning mm)
- periodisk kontrol og service af analysatoren ved fx reparationer eller lignende
- Ved hver feltmåling anvendes nulpunktskalibrering/justering samt spankalibrering/justering af analysator med en spangas (som indeholder den specifikke komponent der ønskes målt).

Spankalibreringsmetoden adskiller sig fra kontrolgasmetoden på følgende punkter:

- Årlig kontrol:
 - Man behøver ikke at kalibrere/justere analysatoren for hver enkelt komponent som man skal ved kontrolgasmetoden. Der skal dog udføres linearisering (se afsnit 8.1) , som indebærer en mulighed for relativt nemt at kalibrere/justere analysatoren.
- Feltmåling:
 - Man skal udføre en kalibrering/justering af hver enkelt komponent man ønsker at måle. Gassen skal være specifik og ikke blot ligge inden for det analytiske vindue, som beskrevet i afsnit 6.3.

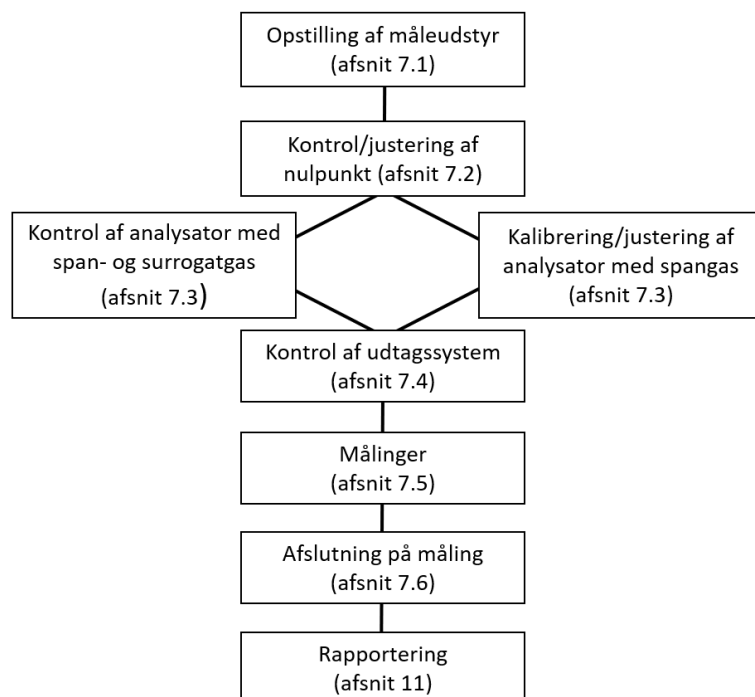
Det enkelte laboratorium skal vælge, hvilken fremgangsmåde de vil anvende mellem den årlige kontrol for de enkelte gasser. **Figur 2.** viser et flowdiagram for brug af de to fremgangsmetoder.

Modifikation 4

Det er muligt at anvende en kombination af de to fremgangsmetoder, således at der fx for gas #1 anvendes kontrolgasmetoden og for gas #2 anvendes spankalibreringsmetoden. Såfremt laboratoriet ønsker at skifte metode for den enkelte gas, kræves det, at der fortages en ny kontrol af udstyret, herunder kontrol af hele udtagssystemet. Et skift af metode er ikke begrænset til specifikke perioder i løbet af året fx ved årlig kalibrering/kontrol.

Kontrolgasmetoden

Spankalibreringsmetoden



Figur 2. Flowdiagram for anvendelse af henholdsvis kontrolgasmetoden og spankalibreringsmetoden i felten.

6.3 Krav til gasser

Der skal anvendes nulgasser og et sæt certificerede spangasser til at validere om systemet fortsat måler korrekt. I TS 17337 er det muligt at vælge at kontrollere samtlige gaskomponenter enkeltvist eller ved at anvende en multikomponent spangas.

Generelle krav til de anvendte gasser:

- spangas:
 - fx 80% af måleområde for den pågældende gaskomponent
 - Den udvidede usikkerhed på den certificerede gas må maksimalt være $\pm 2\%$.
 - Såfremt der ikke kan skaffes en kommercielt tilgængelige certificeret gas, er der i TS 17337 mulighed for at anvende, ud fra testlaboratoriets vurdering, det bedst mulige alternativ.
 - TS 17337 tillader våd testgas som spangas. Referencevæsken skal være fremstillet af et laboratorium, der er akkrediteret efter EN 17025 til vådkemisk analyse af SRM-metoden. TS 17337 angiver ikke et krav til våde testgasser men overlader det til laboratoriets vurdering. Det bør dog sikres at usikkerheden på den våde testgas er lavest mulig.
 - For kalibrering/justering af H_2O anvendes fx demineraliseret vand.
- nulgas:
 - fx syntetisk luft ($O_2 + N_2$) eller nitrogen
 - må ikke indeholder andre gaskomponenter i koncentrationer, der kan interferere og forstyrre målingen

6.3.1 Multikomponent spangas (kun for kontrolgasmetoden)

Ved kontrolgasmetoden kan der med fordel anvendes en multikomponent gas, hvor de enkelte gaskomponenter ligger inden for det analytiske vindue der tillades for de komponenter der ønskes målt.

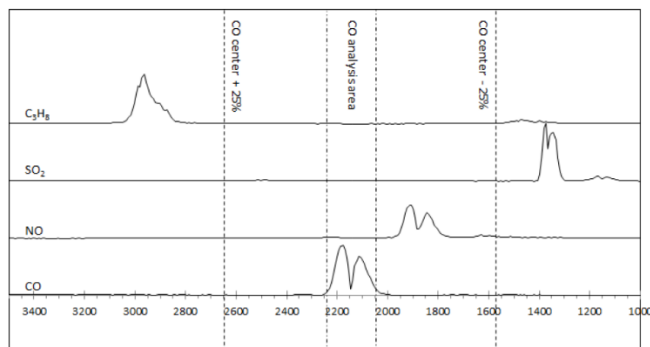
Da der ved spankalibreringsmetoden skal benyttes specifikke gasser for hver komponent der ønskes målt vil anvendelsen af multikomponent gas med udgangspunkt i de analytiske vinduer ikke være muligt. En multikomponent spangas med specifikke gasser er naturligvis anvendelig.

Ved brug af en multikomponent spangas er det muligt at kontrollere at analysatoren fortsat måler korrekt ved de forskellige bølgeområder, der omfatter de analytiske vinduer. Følgende kriterier for udvælgelsen af gasser til multikomponent spangassen skal være opfyldt:

- For hver gaskomponent, der ønskes målt, skal spangassen indeholde en gas, der har en absorptions-top der ligger inden for $\pm 25\%$ af målekomponentens centrale bølgenummer i det analytiske vindue (se Figur 4). Absorptions-peak i det analytiske vindue, der anvendes i koncentrationsberegningen, for både spangas og målekomponent skal have en intensitet, der er mindst 10 gange detektionsgrænsen for spangaskomponenten.
- Spangassen skal indeholde mindst en gas, der optræder med den peak-bredde (full width half height), som svarer til den gaskomponent i røggassen, der ønskes analyseret for, der har den smalleste peak-bredde. Kontakt evt. instrumentleverandøren for yderligere information om peak-bredder for gaskomponenter.
- Koncentrationen af de enkelte gaskomponenter i spangassen må ikke overstige 3 gange ELV. Ideelt set skal de enkelte gaskomponenter i spangassen være i samme størrelsesorden som ELV.
- Usikkerheden på de enkelte gaskomponenter i spangassen må ikke overstige 2%. Såfremt der ikke kan skaffes en kommercielt tilgængelig certificeret gas, er der i TS 17337 mulighed for at anvende, ud fra testlaboratoriets vurdering, bedst mulige alternativ.

Eksempel 1

Som eksempel for valg af gaskomponenter i spangassen kan nævnes CO. Nogle analysatorer benytter et analytiske vindue på $2000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ for CO. Ved at udvide vinduet med $\pm 25\%$ opnås et kontrolvindue på $1575 - 2625 \text{ cm}^{-1}$. Inden for dette kontrolvindue har NO en absorptionstop. CO kan derfor anvendes til at kontrollere signaldrift og verificering analysatoren for fx CO og NO (se afsnit 9). Derimod kan CO ikke anvendes til at kontrollere signaldrift mm for fx SO_2 og C_3H_8 , da disse ligger uden for kontrolvinduet for CO. En tabel over den forskellige mulige kombinationer kan findes i TS 17337, appendiks D.



Figur 3. Central position af CO i det analytiske vindue, set i forhold til andre gasser.

Tabellen er hentet fra TS 17337, appendiks D.

Table D.3 shows common analysis bands for the Gaset DX4000 and examples of suitable test gases.

Table D.3 — Analysis bands (Gaset DX4000)

Component	Analysis band from in cm ⁻¹	Analysis band to in cm ⁻¹	Central wavenumber (CW) in cm ⁻¹	25 % below CW in cm ⁻¹	25 % above CW in cm ⁻¹	CO	NO	SO ₂	HCl	C ₃ H ₈	CO ₂
H ₂ O	3200	3401	3300,5	2475	4126	-	-	-	x	x	x
CO ₂	926	1150	1038	779	1298	-	-	-	-	-	x
CO	2000	2200	2100	1575	2625	x	x	-	x	-	x
N ₂ O	2000	2222	2111	1583	2639	x	x	-	x	-	x
NO	1875	2138	2006,5	1505	2508	x	x	-	-	-	x
NO ₂	2700	2950	2825	2119	3531	x	-	-	x	-	x
SO ₂	1050	1200	1125	844	1406	-	-	x	-	-	x
NH ₃	910	1150	1030	773	1288	-	-	-	-	-	x
HCl	2617	2880	2748,5	2061	3436	x	-	-	x	x	x
HF	4060	4238	4149	3112	5186	-	-	-	-	-	x

Figur 4 Eksempel på valg af testgasser i forhold til at dække det analytiske vindue.

7 Fremgangsmåde ved måling i felten

Kun de steder, hvor spankalibreringsmetoden adskiller sig fra kontrolgasmetoden vil der være separate afsnit for de to metoder. Alle andre steder er metoderne, for alle praktiske formål, ens.

7.1 Opstilling af måleudstyr

Hele målesystemet samles som beskrevet i producentens instruktion.

Sonde, filter, varmeslanger og analysator stabiliseres på de ønskede temperaturer. Ingen steder i udtagssystemet må prøvningsgassen som udgangspunkt komme under 180°C medmindre der ikke er behov for at måle koncentrationen af vandopløselige gasser (se afsnit 5.1).

7.2 Kontrol af analysatorens nulpunkt

Udføres mindst en gang i døgnet:

Kontrol af nulpunkt udføres ved at tilføre nulgaz (fx syntetisk luft (O₂ + N₂) eller nitrogen) direkte til analysatoren uden om prøvetagningsystemet med et gasflow, som specificeret af instrumentleverandøren.

7.2.1 Specielt for kontrolgasmetoden

Det sikres, at analysatoren (efter evt. justering) viser $\leq 2\%$ af to gange spangassens værdi for alle de parametre, der skal analyseres. Kontroller ved minimum 10 aflæsninger⁶ at nulpunktet ikke flytter sig mere end 2% af det aktuelle måleområde i forhold til nulpunktet.

Anbefaling 1

CEN/TS 17337 /1/ anfører det aktuelle certificerede måleområde som udgangspunkt for kriteriet. Dette metodeblad anvender i stedet to gange spangassens værdi, hvilket giver en skrapere og mere meningsfuld test.

7.2.2 Specielt for spankalibreringsmetoden

Juster analysatoren til nul for de enkelte parametre.

7.3 Kontrol af analysator med spangas

TS 17337 foreskriver, at spangassen som udgangspunkt skal tilføres direkte ind i analysatoren uden om prøvetagningsystemet. Ved direkte tilførsel er der behov for at forvarme gassen inden den tilføres til analysatoren.

Det anvendte gasflow gennem systemet specificeres af instrumentleverandøren.

Testlaboratoriet skal kunne dokumentere en procedure for hvordan kontrollen foretages, herunder

- hvilke gasser der anvendes
- hvorfor disse gasser anvendes
- hvordan resultatet tolkes
- frekvensen for kontrollen

7.3.1 Specielt for kontrolgasmetoden

Aflæsning på analysatoren må i hvert tilfælde ikke afvige mere end 5% fra koncentrationen af spangassen (kontrolgasmetoden tillader ikke kalibrering/justering).

7.3.2 Specielt for spankalibreringsmetoden

Analysatoren justeres i ét målepunkt for hver af de enkelte gasser, til den koncentration, der er anført på certifikatet på spangassen. Herefter tilføres nulgaz på ny igennem analysatoren og aflæsningsværdierne for hver af de enkelte gasparametre må ikke afvige mere end to gange standardafvigelsen ved nul⁷. Der foretages mindst 10 aflæsninger⁸ for både nulgaz og spangas.

⁶ TS 17337 specificerer ikke hvor lang tid der skal være mellem hver aflæsning. Det er således op til det enkelte laboratorium at definere et passende tidsrum mellem hver aflæsning. Tidsrummet bør minimum være opdateringshastigheden på FTIR'en (normalt ca. 1 minut).

⁷ TS 17337 er ikke specifik på hvad der præcis menes med to gange standardafvigelsen ved nul. Det er således op til laboratoriet selv at definere hvordan denne værdi bestemmes.

⁸ TS 17337 specificerer ikke hvor lang tid der skal være mellem hver aflæsning. Det er således op til det enkelte laboratorium at definere et passende tidsrum mellem hver aflæsning. Det anbefales at vælge opdateringsperioden for FTIR som typisk er 1 min.

7.4 Kontrol af prøvetagningssystem før måling (test for tab, lækage og responstid)

Nulgas:

Der tilføres nulgas gennem hele prøvetagningssystemet og frem til analysatoren. Det sikres, at analysatoren viser $\leq 2\%$ af to gange spangassens værdi for alle de parametre, der skal analyseres.

Spangas:

Prøvetagningssystemet tjekkes for lækager, tab samt responstid (T90) for gasserne forud for hver måling. Dette gøres ved brug af den mest reaktive gaskomponent, der tænkes analyseret, som tilføres gennem hele prøvetagningssystemet og frem til analysatoren. Tabel 1 viser en rangorden af de forskellige almindelige gasser på baggrund af, hvor reaktive de er i forhold til absorption i udtagsystemet. Det antages at tab i systemet for alle andre gasser er mindre end eller lig med det gastab, der måles med den mest reaktive gas.

Eksempel 2

Hvis den mest reaktive gas man ønsker at måle, er CO₂ (rangering 5) kræves det at udtagsystemet kontrolleres med en gas med samme eller større reaktivitet (for CO₂ rangering 1 – 5).

Er der behov for at måle gasser som ikke er listet i Tabel 1 skal disse gasser tillige testes i felten sammen med den mest reaktive af de øvrige gasser.

Tabel 1: Rangorden af gasser i forhold til, hvor reaktive de er i udtagsystemet (mest reaktive øverst).

Rangering	Komponent
1	HCl eller HF
2	NH ₃
2,5	H ₂ O ⁹
3	SO ₂
4	NO ₂
5	CO ₂
6	N ₂ O
7	NO
8	CO og CH ₄ ⁹

Modifikation 5

Det vurderes, at gasser med rangering 1 – 2 kan anvendes til at kontrollere udtagsystemet for samtlige gasser uanset deres rangering i Tabel 1.

Test af tab, lækage og responstid med spangas.

Spangassen af den mest reaktive komponent skal tilføres hele målesystemet (prøvetagningssystemet og frem til analysatoren) i felten forud for selve målingen.

Test af tab og lækager:

Forskellen mellem aflæsning på analysatoren, når spangas indføres

⁹ H₂O og CH₄ er ikke rangeret i CEN/TS 17337 /1/, men i dette metodeblad er de indplaceret i rangeringen.

direkte på måleren (se afsnit 7.3) og gennem hele udtagsystemet må ikke overstige 2% af koncentrationen af spangassen.

Test af responstid:

Før hver måling gennemføres en test af responstiden, som er den tid det tager for en spangas med en kendt koncentration at bevæge sig gennem hele målesystemet og nå en visning på analysatoren svarende til 90% af spangassens koncentration (T90). Responstidstesten udføres for alle de spangasser der anvendes. Responstiden for NH₃, HCl og HF må ikke overstige 400 sek., mens den for andre gasser ikke må overstige 200 sek.

Information 2

Anvendelsen af en våd gas vil ofte betyde, at responstiden for de mest reaktive gasser reduceres.

7.4.1 Analytisk spiking

Som alternativ metode til kontrol af prøvetagningssystemet tillader TS 17337 at der foretages "analytisk spiking" af en testgas parallelt med selve målingen. Dette gøres ved at dosere testgas ind gennem prøvetagningssystemet så tæt på spidsen af sonden som muligt. Blandingsforholdet mellem den spikedede testgas og prøvegassen skal være 1:10 – 9:10. Blandingsforholdet skal bestemmes ved hjælp af en af en kalibreret flowmåler eller ved hjælp af en sporgas, fx O₂. Krav til testgas er de samme som anført i afsnit 7.4.

Koncentrationen af den spikedede testgas skal være mellem ELV¹⁰ og 3 gange ELV eller 50 – 100% af den målte komponents certificerede måleområde såfremt der ikke findes en ELV for det pågældende stof. Testgassen skal kunne måles i mindst 70% af tiden, hvor der spikes.

Metoden kan ikke anbefales ved store koncentrationsvariationer i prøvegassen. Endvidere er det vigtigt at blandingsforholdet er konstant under målingen.

7.5 Måling

Prøvetagningen skal planlægges i henhold til DS/EN 15259 /9/ og MEL-22 /7/, med henblik på at sikre at målingen bliver repræsentativ. TS 17337 anfører, at der skal udføres traverseringsmålinger med mindre der er dokumenteret homogenitet ved en homogenitetstest for måleparameteren eller anden relevant komponent. MEL-22 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 den parameter der ønskes bestemt.
- Der skal ikke udføres homogenitetstest i henhold til MEL-22.

Der skal traverseres i følgende situationer:

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

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

¹⁰ ELV: Emission Limit Value eller emissionsgrænseværdi. I forbindelse med parallelmålinger ved QAL2 eller AST (MEL-16 /8/) betyder ELV døgngrænseværdien.

Følgende parametre skal vurderes inden målingen påbegyndes:

- Temperatur og tryk i røggaskanalen
- Vandindhold i røggaskanalen, herunder muligheder for dråbedannelse.
- Støvindholdet i røggaskanalen
- Forventet koncentrationer af de enkelte gasser

Information 3

Temperaturen i samplesystem og analysator må aldrig være under (syre)dugpunktet for den målte gas og der anbefales en minimumstemperatur på 180°C igennem hele systemet.

Bemærk, at såfremt temperaturen i røggaskanalen er højere end temperaturen i udtagsystemet og/eller målecellen i analysatoren, er der risiko for (syre)udkondenseringer i samplesystem eller analysator. Desuden kan en for høj gastemperatur ødelægge målesystemet. Såfremt temperaturen i røggassen er >180°C kan man køle røggassen til lidt under 180°C fx ved at lede gassen ud gennem et uopvarmet stålrør og frem til FTIR'ens opvarmede udtagsystem.

Hvis gaskoncentrationerne overstiger det godkendte måleområde for analysatoren, skal måleområdet udvides (dette kræver laboratorie test, godkendelse iht TS14973 eller 15267-4 og evt. udvidelse af akkreditering) eller opsamling skal ske ved fortynding af prøvegassen. Sidstnævnte kræver, at fortyndingsforholdet bestemmes og inkluderes i usikkerhedsbudgettet. Bemærk, at der gælder de samme krav til temperatur og materialet i fortyndingssystemet som med resten af udtagsystemet. Hvis gaskoncentrationen kun overskrider måleområdet i perioder som beskrevet i modifikationen i afsnit 3.4 kan dette accepteres.

Såfremt, der er risiko for dråber i røggaskanalen udføres målingen isokinetisk.

Under målingen skal der opretholdes et konstant flow, og responstiden bør være så kort som mulig. Derfor bør afstanden mellem målested og analysator være så kort som mulig. Bemærk, at kolde samlinger (fx mellem sonde og varmeslange) er specielt kritiske i forhold til bestemmelsen af fx H₂O, NH₃, HCl og HF. Kolde samlinger kan for disse komponenter betyde en væsentligt forøget responstid og/eller underbestemmelse af komponenten.

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 /3/. Ved QAL2 og AST følges reglerne i MEL-16 /8/ og EN 14181 /11/. Der kan i øvrigt være forhold i processen, som berettiger til kortere eller længere prøvetagningstider. Se desuden MEL-22 /7/ for yderligere oplysninger.

7.6 Afslutning af måling

Ved afslutning af målingen fjernes sonden i røggaskanalen.

Nulgas:

Der tilføres nulgas gennem hele udtagsystemet på samme måde som ved feltmålingens start. Det kontrolleres, at analysatoren viser ≤ 2% af det aktuelle måleområde på alle de parametre, der er analyseret.

Test af drift:

Herefter testes systemet for drift. Dette foretages ved at lede de spangasser der anvendes gennem hele systemet. Krav til drift er specificeret i afsnit 9.1.

Data logges indtil man er færdig med at lede nulgaz og testgas gennem systemet. Herefter kan datalogningen stoppes og målesystemet kan pakkes ned.

Information 4

Det anbefales efter endt måling at suge atmosfærisk luft eller nulgaz gennem analysatoren i 10 – 15 minutter inden der slukkes for analysatoren. Dette gøres for at undgår at eventuelle korrosive gasser ikke fanges i systemet når pumpen slukkes og strømmen til analysator og udtagsystemet afbrydes.

8 Kvalitetssikring i felten og ved periodisk kontrol

En væsentlig del af kvalitetssikringen foregår i felten, som beskrevet i kapitel 8. Ud over kontrol og justering på målestedet vedligeholdes analysatoren løbende i henhold til leverandørens anvisninger. Herudover udføres der periodevise kontroller af analysator som anført i Tabel 2.

Kontrol	Hypighed	Beskrivelse/kriterium
Rens eller skift af partikelfilter ^b ved prøvetagningsindløb og ved indløb til analysator	Forud for hver feltmåling ^a , hvis nødvendigt	Efter leverandørens anvisninger
Regelmæssigt vedligehold og justering af analysatordele	Som foreskrevet af leverandør	Efter leverandørens anvisninger
Test af udtagssystem, herunder responstidstest	Ved hver feltmåling ^a og ved den årlige/periodiske kontrol i laboratoriet samt efter reparation af målesystem.	Som specificeret i afsnit 7.4.
Justering af analysatorens nulpunkt	Ved hver feltmåling ^a	Som specificeret i afsnit 7.2.
Tjek af analysator med spangas i ét målepunkt. (ved valg af kontrolgasmetoden)	Ved hver feltmåling ^a	Som specificeret i afsnit 7.3
Spankalibrering/justering af analysator med spangas i ét målepunkt. (ved valg af spankalibreringsmetoden)	Ved hver feltmåling ^a	Som specificeret i afsnit 7.3
Drift af måledata	Ved hver feltmåling ^a	Som specificeret i afsnit 9.1
Residualtest ^d	Ved hver feltmåling ^a og ved den årlige/periodiske kontrol i laboratoriet samt efter reparation af analysator.	Som specificeret i afsnit 9.4
Linearitetstest	Laboratorietest mindst en gang pr. år for hver gaskomponent og efter reparation af analysator.	Som specificeret i afsnit 8.1
Periodisk kalibrering/justering eller kalibreringsvalidering ^c (ved valg af kontrolgasmetoden)	Laboratorietest og kalibrering/justering mindst en gang pr. år for hver gaskomponent og efter reparation af analysator.	Som specificeret i afsnit 8.2
Periodisk kalibrering/justering eller kalibreringsvalidering ^c (ved valg af spankalibreringsmetoden)	Laboratorietest (kalibrering/justering frivillig) mindst en gang pr. år for hver gaskomponent og efter reparation af analysator.	Som specificeret i afsnit 8.2

^a Ved feltmåling forstås en måleopgave på en eller flere afkast. Såfremt strømmen til målesystemet afbrydes og systemet afkøles eller ved ændringer i systemet (fx montering af ny varmeslange eller pumpe) skal fortsatte målinger anses som en start på en ny feltmåling. Måling i flere afkast uden andre ændringer af målesystemet end probens placering anses som én feltmåling.

^b Partikelfilteret skal skiftes periodevis afhængig af støvbelastningen. Ved filterskift skal også filterhuset renses. Overbelastning af filteret kan medføre tab af fx NO₂ ved adsorption på partiklerne og kan medføre øget tryktab i prøvetagningsystemet.

^c Det anbefales at vanddamp kalibreres/justeres hver ½ år. For visse målesystemer er årlig gentagelse dog tilstrækkeligt.

^d Dog ikke for analysatorer, hvor det ikke er muligt foretage en residualtest, da softwaren ikke tillader det. (se afsnit 9.4).

Tabel 2: Oversigt over hyppighed af periodevise kontroller.

8.1 Linearitetstest

Analysatorens linearitet kontrolleres i mindst 5 punkter fordelt over hele måleområdet. Fremgangsmåden for den årlig linearitetstest er beskrevet i TS 17337 appendiks B.5.

8.2 Periodisk kalibrering/justering og kontrol

Ved valg af kontrolgasmetoden skal analysatoren kontrolleres og kalibreres/justeres mindst én gang årligt for hver enkel gaskomponent.

Ved valg af spankalibreringsmetoden skal analysatoren kontrolleres men ikke nødvendigvis kalibreres/justeres mindst én gang årligt for hver enkel gaskomponent.

Det anbefales dog at gennemføre årlig kalibrering/justering for begge metoder.

For begge metoder er kalibrering/justering af H₂O særlig vigtig eftersom absorptionstoppe optræder i store dele af bølgeområdet. Da H₂O som oftest optræder i koncentrationer, der langt overstiger koncentrationen af de fleste andre IR-aktive gasser er det derfor vigtigt, at man altid kender H₂O-koncentrationen præcist for at kunne kompensere bedst muligt for interferensen. Det anbefales, at kalibrering/justering af H₂O foretages mindst én gang hvert halve år. For visse målesystemer er en årlig H₂O-kalibrering/justering dog tilstrækkeligt. Den henvises til leverandørens beskrivelse af kalibreringsintervallet for H₂O.

Tabel 2 lister de forskellige punkter, der skal kontrolleres udføres ved periodisk kalibrering/justering af målesystemet.

Kalibrering/justeringsproceduren skal kunne dokumenteres. Ved væsentlige ændringer i systemet skal kalibrering/justeringen gentages. Se endvidere afsnit 3.3 i TS 17337.

9 Databehandling

9.1 Beregning af drift og korrektion for analysatordrift

TS 17337 indeholder ikke krav til maksimal nulpunktsdrift.

Nulpunktsdrift beregnes som differensen mellem nul-aflæsninger før og efter måleperioden i procent af spangassens værdi.

Spanpunktsdrift beregnes som differensen mellem span-aflæsninger før og efter måleperioden i procent af spangassens værdi.

Korrektion for analysatordrift er ikke påkrævet såfremt signaldriften er <2% af spangassens værdi.

Spangasmetoden: Hvis driften er $\geq 5\%$ af spangassens værdi skal målingen kasseres.

Kontrolgasmetoden: Hvis driften er $\geq 2\%$ af spangassens værdi skal målingen kasseres.

Bilag E i TS 17337 /1/ indeholder et eksempel på 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 spangasser som foreskrevet. Det antages også at tiden t_0 kan eksistere samtidig for nul og span (i praksis kan middeltiden for nul og span benyttes. Tidspunkter for nul og span bør ligge tæt på hinanden ved denne løsning). Den angivne formel kan kun benyttes hvis der anvendes en nulgas med værdien nul.

Korrektion af den målte værdi for signaldrift under målingen foretages da efter nedenstående formel:

$$C_{\text{korrigeret},t} = \frac{C_{\text{målt},t} - (B_{t,0} + \text{Drift}(B) * t)}{(A_{t,0} + \text{Drift}(A) * t)}$$

hvor

$C_{\text{korrigeret},t}$	er den korrigerede måleværdi til tiden t
$C_{\text{målt},t}$	er den målte værdi til tiden t
$B_{t,0}$	er måleværdien for nulgaz til t_0 (efter evt. justering af måleren)
$\text{Drift}(B)$	er $(\text{måleværdien for nulgaz ved } t_{\text{slut}} - \text{måleværdien for nulgaz ved } t_0) / (t_{\text{slut}} - t_0)$
$A_{t,0}$	er $(\text{måleværdien for spangaz til } t_0 \text{ (efter evt. justering af måleren)} - B_{t,0}) / (\text{koncentration af spangaz} - \text{koncentration af nulgaz})$
$\text{Drift}(A)$	er $\{[(\text{måleværdien for spangaz ved } t_{\text{slut}} - \text{måleværdien for nulgaz ved } t_{\text{slut}}) / (\text{koncentration af spangaz} - \text{koncentration af nulgaz})] - A_{t,0}\} / (t_{\text{slut}} - t_0)$
t_0	er tidspunkt for kontrol med nulgaz og spangaz før målingen
t_{slut}	er tidspunkt for kontrol med nulgaz og spangaz efter målingen
t	er det tidspunkt for hvilket, man ønsker sin måleværdi korrigeret

9.1.1 Specielt ved anvendelse af multikomponent gas:

Ved brug af en multikomponent spangaz er det muligt at overføre analysatordrift fra de gasser, der er til stede i multikomponent gassen, til de gasser, hvis pågældende analytiske vindue ligger inden for spangazsens kontrolvindue (se afsnit 6.3.1).

Eksempel 3

Hvis CO er anvendt som spangaz, kan evt. signaldrift for denne komponent overføres til NO. CO har et kontrolvindue på $1575 - 2625 \text{ cm}^{-1}$, mens det analytiske vindue for NO er $2200 - 2222 \text{ cm}^{-1}$. NO er derfor indeholdt i kontrolvinduet for CO og derfor kan signaldrift for CO overføres til NO.

Hvis der er anvendt to spangasser, som begge kan overføres til samme komponent vælges den spangaz hvis centrale bølgenummer er tættest på komponenten.

9.2 Omregning mellem ppm og $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$

Den målte koncentration af komponenterne udlæses normalt i enheden ppm (mol).

Komponenterne omregnes fra ppm til $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$ efter:

$$C_{\text{gas}} [\text{mg}/\text{m}^3 (\text{n})] = k * C'_{\text{gas}} [\text{ppm} (\text{mol})]$$

hvor,

$k =$	Konverteringsfaktor
$C_{\text{gas}} =$	Koncentrationen af den pågældende gaskomponent [$\text{mg}/\text{m}^3 (\text{n})$], (273K, 101,3 kPa)
$C'_{\text{gas}} =$	Koncentrationen af den pågældende gaskomponent [ppm (mol)]

MEL-26: 2020

Bestemmelse af koncentrationer af gasformige komponenter i strømmende gas med FTIR

Konverteringsfaktor (k) for udvalgte komponenter:

CO:	1,25
N ₂ O:	1,96
NO:	1,34
NO ₂ :	2,05
SO ₂ :	2,86
NH ₃ :	0,760
HCl:	1,63
HF:	0,893
CH ₄ :	0,716
CO ₂ :	19,64 (vol% til g/m ³ (n))

9.3 Korrektion af gaskoncentrationer for vandindhold og reference-O₂

En korrektion af den målte gaskoncentration fra våd gas til tør gas udføres efter følgende formel:

$$C_{\text{tør}} = C_{\text{våd}} * \frac{100\%}{100\% - H_m}$$

hvor,

$C_{\text{tør}}$ =	Målte koncentration angivet i tør gas
$C_{\text{våd}}$ =	Målte koncentration angivet i våd gas
H_m =	Målte vandindhold [vol%]

En korrektion af den målte gaskoncentration til en bestemt reference-O₂ udføres efter følgende formel:

$$C_{\text{korrr}} = C_m * \frac{21 [\text{vol}\%] - O_{\text{ref,tør}}}{21 [\text{vol}\%] - O_{m,tør}}$$

hvor,

C_{korrr} =	Korrigerede gaskoncentration
C_m =	Målte ukorrigerede gaskoncentration
$O_{\text{ref,tør}}$ =	Reference-O ₂ angivet som tør gas [vol%]
$O_{m,tør}$ =	Målte O ₂ angivet som tør gas [vol%]

9.4 Residualtest

Residualtesten udføres såfremt det er muligt for den pågældende analysator ved hver feltmåling samt mindst en gang pr. år for hver komponent og efter reparation.

Modifikation 6

For nogle analysatorer er det ikke muligt foretage en residualtest, da softwaren ikke tillader det. Disse analysatorer er ikke omfattet af krav til residualtest og rapportering af resultatet af residualtesten.

Hver dag under en feltmåling skal et repræsentativt absorptions-spektrum udtages til en residualtest for de analysatorer hvor dette er muligt. Testen skal foretages for hvert af de enkelte analysevinduer. Først beregnes residualen for hvert enkelt bølgenummer efter følgende formel:

$$r_i = s_i - \sum_{j=1}^m f_j * R_{ij}$$

hvor,

- r_i = Residualen for den i 'te bølgenummer efter at alle skalerede referencespektre er blevet subtraheret fra det valgt målespektrum
- s_i = Absorbansen ved det i 'te bølgenummer ved udvalgt målespektrum
- f_j = Forholdet mellem den målte koncentration for det j 'te komponent og det tilhørende referencespektrum
- R_{ij} = Absorbansen ved det i 'te bølgenummer for den j 'te komponent
- m = Antallet af komponenter, der skal analyseres

Det antages at den kvantitative beregning af koncentrationerne er baseret på en mindste kvadraters metode ved lineær skalering af referencespektret.

Herefter foretages den egentlige residualkontrol/interferenstjek ved hjælp af følgende formel:

$$\delta_j = \frac{\max |r_i|}{\max |s_k|} * 100\%$$

hvor,

- $\max |r_i|$ = Den maksimale beregnede residualværdi for det j 'te komponent i det tilhørende analytiske vindue.
- $\max |s_k|$ = Den maksimale målte værdi for det j 'te komponent i det tilhørende analytiske vindue.
- δ_j = Indikation for den procentvise afvigelse mellem det målte spektrum og det beregnede spektrum i det analytiske bånd for den j 'te komponent.

Hvis $\delta_j \leq 5\%$ antages det i TS 17337, at der ikke er interfererende komponenter, der ikke er taget højde for i den analytiske model. Hvis $\delta_j > 5\%$ skal data forkastes.

Kravet på $\delta_j \leq 5\%$ kan ikke altid opnås i de tilfælde, hvor der måler tæt på detektionsgrænsen. I de tilfælde kan man eftervise kravet ved at beregne peak-to-peak støjen i residualspektrummet og vise at det er maksimalt 2x peak-to-peak støj ved måling med nulgas i samme analytiske vindue.

10 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. I TS 17337, appendiks C er beskrevet, hvordan usikkerheden beregnes. Der henvises desuden til DS/EN ISO 14956 /6/.

Information 5

De parameterspecifikke målestandarder (fx EN 14792 for NO_x) stiller krav om maksimale usikkerheder. Herudover stilles der ved parallelmålinger ved QAL2/AST et godhedskrav (i % af ELV) som dækker både usikkerheden på AMS og SRM-metoden. Se endvidere MEL-16 /8/.

Usikkerhedskrav:

Parameter	Godhedsprocent	Fra parameterspecifik standard
CO:	10	6
N ₂ O:	-	-
NO _x :	20	10
SO ₂ :	20	15
NH ₃ :	40*	-
HCl:	40	-
HF:	40	-
CH ₄ :	-	-

* Fra Miljøstyrelsen FAQ for store fyr BREF

Alle usikkerhedsangivelser i dette metodeblad er som ekspanderet usikkerhed¹¹.

11 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i ISO 17025 /4/ og i EN 15259 /9/.

I rapporten skal der refereres til TS 17337 samt dette metodeblad. Enhver afvigelse herfra, eller valgfri operationer, skal angives i rapporten.

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

Herudover kræves der følgende i rapporteringen:

- Hvis "kontrolgasmotoden" er anvendt:
 - Valg af spangasser og demonstration af overensstemmelse med udvælgelseskriterierne (ideelt set i tabelformat)
 - Koncentrationen ved påført spangas for hver komponent før og efter måling. Dette punkt kan erstattes af en rapportering af monitor drift i % for hver parameter.
- Hvis "spankalibreringsmetoden" er anvendt:
 - Valg af spangasser
- Valg af gas til kontrol af prøvetagningssystemet
- Resultatet af kontrollen af prøvetagningssystemet
- Resultatet af drift over måleperioden og om der er udført driftskorrektion
- Resultatet af daglige residualtest såfremt analysatorens software gør beregningerne muligt.
- Intervallerne for hvert analytisk vindue (angivet som max/min bølge-nummer), som anvendes af den analytiske model (medmindre den er leverandørbeskyttet)

¹¹ k=2 eller 95% konfidensinterval.

Modifikation 7

Kravet om at koncentrationen ved påført spangas for hver komponent før og efter måling ved kontrolgasmetoden skal rapporteres, er udeladt, idet kravet om rapportering af drift dækker de samme oplysninger.

Supplement 1

Foruden TS 17337 krav til rapportering, henvises endvidere til afsnit om rapportering i MEL-22 /7/

12 Modifikationer

Dette metodeblad er udarbejdet med udgangspunkt i TS 17337: 2019. Der er foretaget modifikationer på følgende punkter:

Nr.	TS 17337	MEL-26	Modifikation
1	Afsnit 6.1 og 9.3.2	Afsnit 3.2	Se modifikation i afsnit 3.3
2	Afsnit 7.1	Afsnit 3.3	FTIR-måling af gasparametre, som ikke er certificeret efter EN 15267-4, men hvor der er demonstreret ækvivalens iht TS 14793 kan anvendes som SRM- metode for den enkelte gaskomponent, såfremt dette metodeblad i øvrigt følges.
3	-	Afsnit 3.4	I stil med afskæringsmuligheden i MEL-16 /8/ kan perioder over det øvre måleområde i maksimalt 2% af en måleperiode for en enkelt måling (fx 60 minutter) accepteres, såfremt: <ul style="list-style-type: none"> • midlingstiden for dataloggeren er maksimalt 60 sekunder • der som måleresultat i perioden benyttes FTIR'ens output værdier uden for det certificerede eller akkrediterede måleområde. Såfremt 2%'s reglen kan overholdes, kan resultatet rapporteres uden yderligere bemærkninger. Såfremt 2%'s reglen overskrides benyttes maksimal range for monitoren i afskæringsperioden og resultatet rapporteres som "større end" (>) inklusiv en note om årsagen evt. med henvisning til dette metodeblad.
4	Afsnit 8.4.1	Afsnit 6.2	Det er muligt at anvende en kombination af de to fremgangsmetoder, således at der fx for gas #1 anvendes kontrolgasmetoden og for gas #2 anvendes spankalibreringsmetoden. Såfremt laboratoriet ønsker at skifte metode for den enkelte gas, kræves det, at der fortages en ny kontrol af udstyret, herunder kontrol af hele udtagssystemet. Et skift af metode er ikke begrænset til specifikke perioder i løbet af året fx ved årlig kalibrering/justering/kontrol.
5	Afsnit 8.4.2.4	Afsnit 7.4	Det vurderes, at gasser med rangering 1 – 2 kan anvendes til at kontrollere udtagssystemet for samtlige gasser uanset deres rangering i Tabel 1.
6	Afsnit 8.4.4.2	Afsnit 9.4	For nogle analysatorer er det ikke muligt foretage en residualtest, da softwaren ikke tillader det. Krav til residualtest og rapportering af resultatet af residualtesten er ikke omfattet disse analysatorer.
7	Afsnit 10	Afsnit 11	Kravet om at koncentrationen ved påført spangas for hver komponent før og efter måling ved kontrolgasmetoden skal rapporteres, er udeladt, idet kravet om rapportering af drift dækker de samme oplysninger.

13 Referencer

- /1/ CEN/TS 17337:2019. Stationary Source Emissions — Determination of mass concentration of multiple gaseous species — Fourier transform infrared spectroscopy.
- /2/ MEL-05 Bestemmelse af koncentrationer af ilt (O₂) i strømmende gas
- /3/ Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- /4/ DS/EN ISO/IEC 17025: 2017 Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriers kompetence.
- /5/ EN 14793: 2017 Stationary Source Emissions — Demonstration of equivalence of an alternative method with a reference method.
- /6/ DS/EN ISO 14956: 2002 Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty.
- /7/ MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger (www.ref-lab.dk).
- /8/ MEL-16 Kvalitetssikring af AMS (www-ref-lab.dk).
- /9/ DS/EN 15259: 2007. Air quality – Measurement of stationary source emissions – Requirements for measurement sections and sites for and for the measurement objective, plan and report.
- /10/ EN 15267-4: 2017 Air quality - Certification of automated measuring systems - Part 4: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for periodic measurements of emissions from stationary sources
- /11/ EN 14181: 2014. Emissioner fra stationære kilder - Kvalitetssikring af automatiske målere.