

NYT fra REF-LAB, december 2021

Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften

NYT fra REF-LAB indeholder information om Referencelaboratoriets arbejde og emner, der er relateret til måling og regulering af emissioner til luften. NYT fra REF-LAB er så vidt muligt forsynet med direkte links til relevante rapporter og hjemmesider, så det er muligt at indhente yderligere information.

Referencelaboratoriets hjemmeside (www.ref-lab.dk).

Tilmelding af NYT fra REF-LAB.

Afmelding af NYT fra REF-LAB.

Indholdsfortegnelse:

1	Revideret metodeblad (MEL-19, HCl og HF) er udgivet.	2
1.1	Tekniske specifikationer	2
2	Ny version af Miljøstyrelsens metodeliste	3
2.1	Alternativ metode for O ₂ og CO tilføjet.....	3
2.2	Præcisering i note 5 om SO ₃ måling.....	3
3	Præstationsprøvninger	4
3.1	Præstationsprøvning 2021	4
3.2	Præstationsprøvning 2022.....	4
4	Workshop for emissionslaboratorier 2021.....	5
4.1	Volumenstrømsberegning på baggrund af målt O ₂ -indhold, gassammensætning og gasforbrug.....	5
4.2	"Kalibrering" af AMS for O ₂ og H ₂ O i MEL-16.	5
4.3	MEL-26, FTIR som alternativ metode.....	6
5	Konferencer, møder, nyhedsbreve mv.	7



1 Revideret metodeblad (MEL-19, HCl og HF) er udgivet.

Metodebladet har været i høring i efteråret 2021 og er udgivet i slutningen af november 2021.

Metodebladet kan ses på dette [link](#), hvor også høringssvar samt en version af metodebladet med rettelser fra høringen er synlige.

Revisionen af metodebladet giver ikke anledning til, at måleresultater vil ændres væsentligt i forhold til den forrige version af metodebladet.

Metodebladet udkom første gang i 2003 og er blevet revideret i 2007 og 2013. Ved denne revision er der sket følgende:

- Hele metodebladet er opdateret og præciseret, så det i form og opbygning følger fx MEL-24 (NH₃) der har samme prøvetagningsprincip som HCl og HF. MEL-24 udkom i 2019.
- Der er udkommet en ny europæisk teknisk specifikation (se afsnit 1.1) for HF, som i opbygning og indhold følger andre nyere europæiske standarder.
 - Emissionslaboratorierne bør hurtigst muligt sørge for at skifte metode for HF i deres akkreditering.
- På prøvetagnings siden er der ikke betydende ændringer i fremgangsmåden og det forventes ikke at ændringerne har indflydelse på måleresultatet.
- På analysesiden er der både i HCl- og HF-standarderne mulighed for tre forskellige analysemetoder.
 - Den ene analysemetode for HCl (kviksølv-thiocyanat spektrofotometri) anbefales ikke af arbejdsmiljøhensyn i laboratoriet.
 - For HF blev der tidligere benyttet ionometri (ionselektiv elektrode), men nu er der også mulighed for at anvende ionbytningskromatografi eller spektrofotometri.
 - Det er altid problematisk at have mulighed for flere metoder i samme standard, da de principielt kan give forskellige resultater. Der er derfor udført sammenlignende prøver med de forskellige metoder og det er fundet at metoderne er ligeværdige. Det forventes at dette vil blive endeligt bekræftet ved valideringen.
 - Ved metodeskift kan et akkrediteret laboratorium med fordel i en periode udføre analyser med både den gamle og den nye analysemetode på prøverne.

1.1 Tekniske specifikationer

Som nævnt er standarden for HF udgivet som en teknisk specifikation, som er en standard der endnu ikke er valideret. Så snart den er valideret bliver den ophævet til EN (valideret standard). Det er normal praksis i EU at følge tekniske specifikationer når de udkommer. Valideringen kan godt tage flere år.

Kontaktperson: [Lars K. Gram](#).

2 Ny version af Miljøstyrelsens metodeliste

Der er udgivet en ny udgave af Miljøstyrelsens metodeliste. Metodelisten har ikke været i høring.

2.1 Alternativ metode for O₂ og CO tilføjet.

De fleste FTIR målesystemer (MEL-26) omfatter en opvarmet zirconiumoxid detektor til O₂-bestemmelse, da FTIR ikke kan bestemme O₂.

Metodelistens anbefalede metode for måling af O₂ er kold (tør) måling med en paramagnetisk detektor (MEL-05 / DS/EN 14789), men nu er zirconiumoxid metoden (DS/ISO 12039) tilføjet som alternativ metode. At zirconiumoxid metoden ikke blev tilføjet som alternativ metode dengang MEL-26 (FTIR) blev tilføjet var en forglemmelse.

Det var også en forglemmelse at CO ikke havde MEL-26 (FTIR) som alternativ metode anført.

2.2 Præcisering i note 5 om SO₃ måling

Note 5 vedr. SO₃ måling er blevet præciseret og en formel til beregning af svovlsyredugpunktet er blevet tilføjet.

Gammel tekst i note 5:

Note 5: Bemærkninger vedr. SO₃ måling

På anlæg med røggaskondensering kan SO₃ ikke forekomme og skal dermed ikke måles.

Når SO₃ måles skal svovlsyredugpunktet beregnes. Hvis det er lavere end røggastemperaturen er SO₃ overestimeret pga. udkondenseret H₂SO₄ der er registreret som SO₃. Dette forhold skal kommenteres i målerapporten. Se endvidere referencelaboratoriets rapport nr- 91(www.ref-lab.dk).

Ny tekst i note 5:

Note 5: Bemærkninger vedr. SO₃ måling

På anlæg med røggaskondensering kan SO₃ ikke forekomme og skal dermed ikke måles.

Når SO₃ måles skal svovlsyredugpunktet beregnes. Hvis svovlsyredugpunktet er lavere end røggastemperaturen er der en risiko for at SO₃ er underestimeret pga. tab af udkondenseret H₂SO₄-dråber i filteret. Når dette er tilfældet, bør der måles isokinetisk. Derudover skal det kommenteres i målerapporten at der er risiko for underestimering af SO₃.

Beregning af svovlsyredugpunkt kan ske efter følgende formel (Pierce, 1977):

$$\text{H}_2\text{SO}_4: \frac{1000}{T} = 2,276 + 0,02943 \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) - 0,0858 \ln(p_{\text{SO}_3}) + 0,0062 \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) \ln(p_{\text{SO}_3})$$

Hvor: T = syredugpunkt [K] og p = partialtryk [mmHg]

Kontaktperson: Lars Piilmann Brorholt og Lars K. Gram.

3 Præstationsprøvninger

En af Referencelaboratoriets vigtigste opgaver er at gennemføre præstationsprøvninger blandt de danske laboratorier. Formålet med præstationsprøvninger er at teste og sikre, at danske akkrediterede laboratorier generelt set kan præstere ensartede måleresultater med miljøstyrelsens anbefalede metoder.

3.1 Præstationsprøvning 2021

Efter adskillige aflysninger og udskydelser pga. Coronasituationen blev præstationsprøvningen afholdt hos Vestforbrændingen d. 24. september 2021.

Program:

Der blev gennemført 5 halvtimes målinger om formiddagen og 5 halvtimes målinger om eftermiddagen:

Formiddag:

- Kviksølv, Hg MEL-8b
- Totalpartikler Isokinetisk med planfilter MEL-02
- Vand Gravimetrisk metode MEL-27

Eftermiddag:

- Kulmonoxid, CO MEL-06 - gerne suppleret med MEL-26
- Kvælstofoxider, NO_x MEL-03 - gerne suppleret med MEL-26
- Ilt, O₂ MEL-05
- Kuldioxid, CO₂ CEN/TS 17405: 2020 - gerne suppleret med MEL-26
- Lattergas, N₂O EN ISO 21258: 2010 gerne suppleret med MEL-26
- Vand Efter MEL-26 (hvis muligt)

Anlæggets AMS-data blev også opsamlet og indgår i diverse sammenligninger i rapporten. Rapporten forventes udgivet efter nytår.

Kontaktpersoner: [Lars Piilmann Brorholt](#) og [Lars K. Gram](#)

3.2 Præstationsprøvning 2022

Referencelaboratoriets præstationsprøvning i 2022 bliver:

- Lugt, prøvetagning og analyse
 - Hos Lactosan A/S d. 23. marts 2022
 - [Link til foreløbig indbydelse](#)
- Beregningsopgave vedr. QAL2 og AST for gasser, støv, Hg og flow
 - Gennemføres i foråret 2022



4 Workshop for emissionslaboratorier 2021

D. 23. september 2021 (dagen før præstationsprøvningen) blev der afholdt en workshop for emissionslaboratorierne hos Vestforbrændingen.

Workshoppen blev indledt med et fagligt indlæg, hvor Jacob Mønster fra FORCE Technology fortalte om fortyndingsmetoden til flowbestemmelse.

Herefter blev diverse måletekniske emner diskuteret. Uddrag fra diskussionsemner:

4.1 Volumenstrømsberegning på baggrund af målt O₂-indhold, gassammensætning og gasforbrug.

- Gassammensætningen kan hentes på Energinet.dk, men opmærksomheden henledes på, at der kan være en tilførsel af biogas til naturgassen efter Energinet.dk's målepunkt, hvorved gassammensætning og brændværdi ændres.

4.2 "Kalibrering" af AMS for O₂ og H₂O i MEL-16.

- I MEL-16 afsnit 10.5.7 Beregning af variabilitet fremgår bla. følgende:
 - En AMS måler normalt ikke ved referencetilstand (korrektion for O₂ mangler), og det er derfor nødvendigt at omregne både de kalibrerede AMS- og SRM-resultaterne til referencetilstand:
 - AMS omregnes vha. af de målinger af eller værdier for perifere parametre, der normalt anvendes i forbindelse med anlæggets beregning af emission ved referencetilstand. Standarden anbefaler, at de perifere parametre O₂ og H₂O "kalibreres" vha. af data fra parallelmålingerne inden omregning af forureningsparametrene til referencetilstand. Denne anbefaling er skrevet i afsnittet om variabilitetstesten og omfatter derfor KUN variabilitetstesten. Det er således IKKE en anbefaling i standarden at kalibreringsfunktionen for perifere parametre skal implementeres i SRO.
 - SRM omregnes vha. målinger af SRM målte perifere parametre.
 - Emnet blev diskuteret og det blev fremhævet, at den specifikke ordlyd forhindrer at samme data kan benyttes til at beregne det gyldige kalibreringsinterval. Endvidere er muligheden ikke til stede ved en AST.
 - Referencelaboratoriet vurderer at afgrænsningen til variabilitetstesten ved QAL2 er for specifik og ikke særlig logisk, da problemstillingen også vedrører det gyldige kalibreringsinterval og AST, som vil gælde længe efter at AMS for O₂ eller H₂O er bragt i orden. Vi anbefaler derfor at "kalibrering" af AMS for O₂ og H₂O kan anvendes ved udregning af gyldigt kalibreringsinterval samt ved test af kalibreringsfunktion og variabilitetstest ved AST, med følgende generelle tilføjelse:
 - Hvis fejlvisningen på O₂ eller H₂O er væsentlig, skal det nævnes i rapporten at anlægget hurtigst mulig skal sørge for at bringe O₂ eller H₂O AMS til at måle korrekt.
 - AMS for O₂ og H₂O benyttes til korrektion af primær AMS til grænseværditilstand og har dermed indflydelse på de rapporterede AMS-værdier.
- Ved næstkommende revision af MEL-16 vil ovenstående anbefaling blive implementeret.



4.3 MEL-26, FTIR som alternativ metode.

MEL- 26 indeholder følgende formulering og modifikation:

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.

Der er så vidt vides ikke FTIR på markedet der er certificeret efter EN 15267-4 (certificeringsstandard for transportable monitorer). En del af de transportable FTIR anvendes også som AMS og er dermed certificeret i henhold til EN 15267-3 (certificeringsstandard for AMS).

En FTIR der er certificeret i henhold til EN 15267-3 vil i den forbindelse have gennemgået de nødvendige ækvivalenstests i henhold til TS 14793, som nævnes i modifikation 2.

Der er Referencelaboratoriets vurdering at en FTIR der er certificeret i henhold til EN 15267-3 kan anvendes som alternativ metode uden yderligere test i henhold til TS 14793.

Referencelaboratoriet anbefaler dog, at laboratorierne gennemfører parallelmålinger med henholdsvis FTIR og udvalgte SRM-metoder, bla. med henblik på at teste FTIR samplesystemet.

Kontaktpersoner: [Jacob Mønster](#), [Lars Piilmann Brorholt](#) og [Lars K. Gram](#)



5 Konferencer, møder, nyhedsbreve mv.

Dato	Beskrivelse, emne, sted	Tilmelding
Udkommer flere gange pr. år	Her er et link til <u>gamle udgaver af Acid News</u> , der er et nyhedsbrev fra "Air Pollution & Climate Secretariat". Nyhedsbrevet har til formål at informere om luftforurening og dens effekter på sundhed og miljø.	http://www.airclim.org/subscribe-acid-news
Forår 2022	IGAS-møde, Emne: Emissioner af lattergas og metan: Fremtidens vigtigste klimagasser?. Tidspunkt for næste møde er ikke planlagt pt.	http://igas.dk/arrangementer/
Marts – april 2022	Møde i S-154 (dansk spejlkomite for standardisering på luftområdet). Hos FORCE Technology, Brøndby, eller virtuelt.	www.ds.dk – ls@ds.dk
2. – 4. marts 2022	CEM 2022 - Conference and Exhibition on Emissions Monitoring, Kraków, Polen Udskudt fra 2020 til 2021 og igen til 2022 pga. corona	https://www.ilmexhibitions.com/cem/