

**Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften**

<b>Titel</b>	<b>Undersøgelse af tab af NO<sub>2</sub> ved NO<sub>x</sub>-måling</b>
<b>Undertitel</b>	
<b>Forfatter(e)</b>	<b>Arne Oxbøl</b>
<b>Arbejdet udført, år</b>	<b>2019</b>
<b>Udgivelsesdato</b>	<b>November 2019</b>
<b>Revideret, dato</b>	<b>December 2020, marts 2023</b>

## Indholdsfortegnelse

1	Indledning .....	2
1.1	Formål.....	2
1.2	Hvad skal undersøges? .....	2
2	Beskrivelse af problematikken .....	2
2.1	Tab i kondens .....	2
2.2	Tab ved adsorption til prøveslanger .....	3
2.3	Konverteren .....	3
2.4	Hvilke processer er særligt problematiske?.....	3
3	Hvad siger standarden? .....	4
4	Slangemateriale og slangelængder .....	5
4.1	Laboratorieforsøg med plastikslange og Teflonslange .....	5
5	Test på affaldsforbrændingsanlæg .....	6
5.1	Resultater .....	7
6	Betydning af surhedsgraden, pH .....	9
7	Diskussion .....	9
8	Forslag til testmetode for NO <sub>2</sub> -tab .....	10
9	Referencer .....	11

## **1 Indledning**

Den ny NO<sub>x</sub>-standard tillader måling af NO<sub>x</sub> med kold måler og konditionering ved køling, når blot der anvendes opvarmet filter og opvarmet slange frem til køleren. Den skitserer dog samtidig, at NO<sub>2</sub>-tabet maksimalt må være 20% gennem hele prøvetagningssystemet og, at det skal testes hvert kvartal. Der mangler dog en vejledning i, hvordan det skal testes.

I Miljøstyrelsens metodeblad MEL-03 er kravet skærpet til maksimalt 10% NO<sub>2</sub>-tab, men til gengæld skal det kun testes én gang per år. Denne skærpelse/lempelse har til formål, at laboratorierne kan udføre den krævede test i forbindelse med andre årlige test, der skal udføres på NO<sub>x</sub>-monitører. For at kunne udføre en meningsfuld test har laboratorierne brug for viden om de kritiske forhold, der kan udløse et NO<sub>2</sub>-tab.

Ved Referencelaboratoriets workshop for emissionslaboratorier i oktober 2018 diskuterede vi tab af NO<sub>2</sub> ved NO<sub>x</sub>-måling. Alle laboratorierne bød ind med deres erfaringer, der mildest talt var forskellige. Et vigtigt udsagn var, at hvis kondensatet er surt, så mistes der stort set ikke noget NO<sub>2</sub> i prøvetagningssystemet. Slangelængder og -materiale osv. blev også diskuteret. Udkommet af diskussionen blev, at der er et behov for at undersøge NO<sub>2</sub>-tab nærmere og beskrive lidt mere præcise krav og løsninger i metodebladet for NO<sub>x</sub>.

### **1.1 Formål**

Formålet med denne undersøgelse er at finde en éntydig og brugbar metode til undgå NO<sub>2</sub>-tab ved kold måling med køleenhed. Det er desuden formålet at give en vejledning i, hvordan kravet til NO<sub>2</sub>-tab kan testes og overholdes.

### **1.2 Hvad skal undersøges?**

Dette projekt vil undersøge hvilke anlægstyper, der kan forventes at have basisk kondensat, og undersøge og beskrive hvilke anlægstyper og processer, der danner NO<sub>2</sub> i store mængder. Desuden skal det undersøges, om der er relevant viden om slangemateriale, længde mv. som påvirker NO<sub>2</sub>-tabet. Herunder om tilsætning af f.eks. syre til kondensatet (køleenheden) har en positiv virkning.

Projektet omfatter ikke laboratorieforsøg, men evt. foreslåede forsøg kan uddelegeres til emissionslaboratorierne som egenbetaling, hvorefter resultaterne kan indgå i projektet.

## **2 Beskrivelse af problematikken**

Det fremgår af indledningen, at der er særlig fokus på to væsentlige risici for tab af NO<sub>2</sub> ved måling i røggas. Det er desuden ikke uvæsentligt at vurdere, hvor tabet har væsentlig betydning. Hvor der erfaringsmæssigt ikke er et tab af NO<sub>2</sub>, eller hvor der kun er et lille indhold af NO<sub>2</sub>, er der næppe behov for at tage evt. komplicerede forholdsregler.

### **2.1 Tab i kondens**

NO<sub>2</sub> reagerer med vand under dannelse af HNO<sub>3</sub> og er ikke som sådan opløseligt. Til sammenligning reagerer NO ikke med vand og er kun begrænset opløseligt. Opløseligheden af NO er 4,6 ml gas/100 ml vand /1/, hvilket svarer til ca. 0,06 g/liter vand.

Måling af NO<sub>2</sub> i våd røggas med kondensering af røggassens vandindhold inden måleren indebærer derfor en risiko for tab ved reaktionen mellem NO<sub>2</sub> og vand. Det er ikke muligt inden for dette projekts rammer at

kvantificere tabet ud fra teoretiske betragtninger. Dannelsen af HNO<sub>3</sub> kan f.eks. påvirkes af surheden i vandet, kontakttiden mellem vand og gas, temperatur og tryk.

På emissionslaboratoriernes workshop i oktober 2018 fortalte ét af de deltagende laboratorier om flere års målinger, som laboratoriet (Lab 1) havde udført samtidig med et andet laboratorium (Lab 2). Lab 2 havde gjort alt rigtigt – varm slange og varm måler – mens Lab 1 med egne ord havde gjort "alt forkert" – kolde lange slanger og kold måler. På trods af dette fandt laboratorierne meget ens resultater. Målingerne var udført på gasmotorer.

## **2.2 Tab ved adsorption til prøveslanger**

NO<sub>2</sub> kan adsorbere til overflader, og slangelængder og -materialer er derfor væsentlige parametre. I en test af tre materialer og tre slangelængder og tre forskellige diametre /2/ er det fundet, at for alle materialer øges tiden til registrering af 90% af koncentration med større slangelængde og -diametere. Tiden øges med en faktor ca. 5 ved at øge slangelængden fra 2,5 meter til 10 meter og med en faktor ca. 4 ved at øge indre diameter fra 3,4 mm til 6,35 mm. Det er ikke væsentlig forskel på PTFE, FEP og Tygon. Undersøgelsen omfatter ikke f.eks. almindelig plastikslinge.

## **2.3 Konverteren**

Man kan underestimere koncentrationen af NO<sub>x</sub>, hvis konverteren ikke fungerer tilfredsstillende og ikke omdanner alt NO<sub>2</sub> til NO. Det kan betragtes som en NO<sub>2</sub>-tab, men er dog ikke omfattet af betragtningerne i denne rapport. Det forudsættes, at konverteren altid er kontrolleret og fundet i orden i henhold til standardens krav om procentvis omdannelse af NO<sub>2</sub>.

## **2.4 Hvilke processer er særligt problematiske?**

Det formodes, at reaktionen mellem NO<sub>2</sub> og vand accelereres, hvis kondensatet er basisk, og i et vist omfang kan begrænses, hvis kondensatet er surt. Derfor er processer med en basisk røggas formodentlig særligt kritiske ved måling af NO<sub>2</sub>.

Indholdet af NO<sub>2</sub> udgør i de fleste røggasser ikke mere end ca. 10% af den samlede mængde NO<sub>x</sub>. Måling i disse røggasser vil derfor kun give et begrænset reduceret indhold af NO<sub>x</sub>, og det kan diskuteres, om det er væsentligt. Fejlen på måling i røggasser med højt indhold af NO<sub>2</sub> er derimod ikke til at negligere.

På emissionslaboratoriernes workshop i marts 2019 blev det diskuteret på hvilke typer anlæg, man kan forvente NO<sub>2</sub> tab og en betydelig konsekvens af dette. Tabel 1 viser en oversigt.

**Tabel 1 Erfaringsbaseret oversigt over anlægstyper og forventet NO<sub>2</sub>-andel**

Anlæg	Vurdering af NO <sub>2</sub> -andel
Gasmotorer, naturgas	15-50% NO <sub>2</sub> -andel
Gasmotorer, biogas	op til 70% NO <sub>2</sub> -andel
Gasturbiner, naturgas	5-15% NO <sub>2</sub> -andel
Gasturbiner, olie	5-10% NO <sub>2</sub> -andel
Alle motorer	Dannelse af NO <sub>2</sub>
Kedler, gas	5-15% NO <sub>2</sub> -andel
Kedler, olie	ca. 5% NO <sub>2</sub> -andel

Da NO<sub>2</sub> reagerer med vand under dannelse af HNO<sub>3</sub>, er det nærliggende at tænke på, om surt kondensat vil begrænse dannelsen og dermed tabet. De i afsnit 2.1 nævnte sammenlignende målinger var udført på gasmotorer, hvor der dannes relativ høj andel af NO<sub>2</sub>, og hvor en indledende syredannelse evt. kan begrænse dannelsen efter nogen tid. Anlæg med basisk røggas, dvs. i praksis med NH<sub>3</sub> i røggassen kan evt. give anledning til et større tab, fordi en evt. ligevægt mellem NO<sub>2</sub> og HNO<sub>3</sub> skubbes mod syredannelse pga. saltdannelse.

Anlæg, der anvender SNCR eller SCR med indsprøjtning af NH<sub>3</sub> eller ureaopløsning, kan derfor tænkes at være i særlig risiko for NO<sub>2</sub>-tab.

Omdannelser mellem NO og NO<sub>2</sub> under varierende forhold kan evt. give anledning til forkerte resultater. F.eks. kan det ikke udelukkes, at lang opholdstid og højt indhold af ilt eller ozon kan omdanne NO til NO<sub>2</sub>. Det dannede NO<sub>2</sub> kan herefter tabes i større omfang end det NO, det er dannet af.

### **3 Hvad siger standarden?**

Til undgåelse af dannelse af kondens skriver standarden /3/ følgende konfigurationer:

1. Fjernelse af vand ved kondensering i et kølesystem
2. Fjernelse af vand med en permeationstørrer
3. Fortynding af gassen med ren, tør omgivende luft eller nitrogen
4. Opvarmning af hele systemet fra prøvetagningsstedet til måleren til en temperatur over gassens dugpunkt

Det er vigtigt, at alle dele af prøvetagningssystemet er lavet af materialer, der ikke reagerer med eller adsorberer/absorberer NO<sub>x</sub>.

Dimensionerne af prøvetagningsudstyret (probe og slanger) skal optimeres primært for at reducere responstiden.

Filter og filterholder skal udføres af inert materiale. Overbelastning af filteret skal undgås, fordi dette kan betyde tab af NO<sub>2</sub> ved adsorption til partikler på filteret.

Probe og slanger opvarmes frem til konditioneringsystemet (f.eks. en køler) og skal være lavet af korrosionsbestandigt materiale (rustfrit stål, borosilikat, keramisk materiale, PTFE eller PFA ved temperaturer under

## Rapport nr. 89

### Undersøgelse af tab af NO<sub>2</sub> ved NO<sub>x</sub>-måling

200°C). Ved temperaturer over 250° kan der i rustfrit stål ske omdannelse mellem NO<sub>2</sub>/NO, hvorfor f.eks. titanium skal anvendes.

En køler skal udføres således, at absorptionen af NO<sub>2</sub> i kondensat minimeres. Det betyder i praksis, at kondensat skal ledes væk så hurtigt, at NO<sub>2</sub> ikke kommer i kontakt med kondensatet. Der må ikke være overtryk i systemet, da det kan presse NO<sub>2</sub> over i kondensatet. Pumpen skal derfor placeres mellem konditioneringsystemet og måleren.

Ved højt indhold af NO<sub>2</sub> og/eller vand kan det være vanskeligt helt at undgå tab i systemer, der bruger køler.

Ved anvendelse af permeationstørrer skal det sikres, at dugpunktet efter tørreren er tilstrækkeligt langt under omgivelsernes temperatur. Ved højt indhold af NH<sub>3</sub> i gassen kan deposition af ammoniumsalte i permeationsrøret udgøre et problem.

## 4 Slangemateriale og slangelængder

Som tidligere nævnt i afsnit 2.2 er der en klar afhængighed af slangens længde og diameter, dvs. det areal som røggassen er i kontakt med på sin vej fra afkast til monitor. For de tre omtalte materialer er der i princippet ikke tale om et tab, men om en forsinkelse. NO<sub>2</sub> adsorberes til overfladen og efter en relativt kort tid (sekunder til ét minut) indtræffer en ligevægt, hvorefter den korrekte koncentration kan registreres. I processer med relativt konstant koncentration af NO<sub>2</sub> betyder det ikke så meget, om resultatet indledningsvis forsinkes. I processer med variationer kan man til gengæld ikke regne med, at en koncentrationsændring registreres korrekt, men over tid vil gennemsnittet af de registrerede værdier nok være korrekt.

Ét af de nævnte materialer er PTFE (Teflon), som er bredt anvendt og betragtet som et næsten inert materiale. Tygon er et blødt silikoneprodukt. Umiddelbart er silikone ikke særlig anvendeligt, hvor adsorption til overfladen ikke kan accepteres. Men i det aktuelle tilfælde viste Tygon sig at have næsten samme egenskaber som Teflon. Tygon er ikke nævnt i standarden som et acceptabelt materiale.

### 4.1 Laboratorieforsøg med plastislange og Teflonslange

FORCE Technology har udført orienterende forsøg på laboratoriet til belysning af tab i forskellige slangetyper. Forsøgene og deres resultater er vist i Tabel 2.

**Tabel 2 Oversigt over forsøg med to slangetyper**

NO <sub>2</sub> tør 40,8 ppm	Længde	Direkte	Konditioneringsenhed
Varmeslange	10	40,0 ppm	-
Varmeslange	10	-	37,5 ppm
Blød plastslange	50	-	32,8 ppm
PELD-slange	100	-	35,3 ppm
Teflonslange	50	-	37,8 ppm

Resultaterne viser et tab i konditioneringsenheden. Det er ikke nærmere undersøgt i denne sammenhæng. Testen indikerer tydeligt, at teflonslange ikke adsorberer NO<sub>2</sub> i væsentlig grad, hvorimod blød plastslange er

## Rapport nr. 89

### Undersøgelse af tab af NO<sub>2</sub> ved NO<sub>x</sub>-måling

helt uanvendeligt og slange af PolyEthylenLowDensity også giver et væsentligt tab. Testen understøtter således, at standardens krav om varm slange hhv. teflonslange er berettiget.

## 5 Test på affaldsforbrændingsanlæg

I forbindelse med Referencelaboratoriets work-shop for emissionslaboratorier og præstationsprøvning for bl.a. NO<sub>x</sub> blev der udført fem test med forskellige matricer og næsten samme NO<sub>2</sub>-indhold. De deltagende laboratorier repræsenterede forskellige opstillinger for målingerne. Formålet var at vurdere, om genfindingen af NO<sub>2</sub> var forskellig for tør, våd, våd sur og våd basisk luft med ca. 50 ppm NO<sub>2</sub>.

Testen blev udført ved, at en repræsentant for Referencelaboratoriet, som ikke deltog i analysen, fremstillede fire forskellige testgasser ved hjælp af en Hovacal<sup>1</sup> og ud fra en referencegas med kendt indhold. De fire gasblandinger var tilstræbt at indeholde:

- 50 ppm NO<sub>2</sub> tør
- 55 ppm NO<sub>2</sub> tør og 10 vol% vand
- 55 ppm NO<sub>2</sub> tør, 10 vol% vand og 10 mg NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>
- 55 ppm NO<sub>2</sub> tør, 10 vol% vand og 10 mg HCl/m<sup>3</sup>
- 250 ppm NO<sub>2</sub> tør

Testgassen blev ledt til en manifold i en isoleret kasse med mulighed for at tilslutte seks monitorer – se figur Figur 1.



<sup>1</sup> Hovacal: Hot-Vapor-Calibration, der bruges til fremstilling af præcise gasblandinger.

### Figur 1 Manifold til NO<sub>2</sub>-testgas

Den anvendte gas viste sig ved den efterfølgende test af koncentrationen kun at indeholde 95% af det forventede, og de tilstræbte koncentrationer blev justeret i henhold hertil.

Det viste sig desuden, at der skete en delvis omdannelse af NO<sub>2</sub> til NO i reduktionsventilen. Årsagen kendes ikke, og ventilen er lavet af det rigtige materiale og udviste ingen synlige fejl. Det betyder imidlertid, at indholdet af NO<sub>2</sub> i gasblandingerne skal korrigeres yderligere. Det er valgt at korrigere ud fra det forhold, som ét af de deltagende laboratorier opnåede med en varm måler og 5 meter varm slange fra levering af testgassen til monitor.

Tre laboratorier/metoder rapporterede både NO<sub>x</sub> og NO<sub>2</sub>, mens det sidste laboratorium kun rapporterede NO<sub>x</sub>.

## 5.1 Resultater

Som nævnt i afsnit 5 indeholdt testgassen noget NO og det ene laboratorium rapporterede kun NO<sub>x</sub>. Derfor er det nødvendigt at se på både genfindingen af NO<sub>x</sub> og NO<sub>2</sub>. Tabel 3 viser beregnede genfindinger af NO<sub>x</sub> for de forskellige metoder og betingelser.

**Tabel 3 Resultater af test med forskellige betingelser – genfinding af NO<sub>x</sub>**

Parameter	Kode	Metode	Tør	Våd	Våd, sur	Våd, basisk	250 ppm tør
			% genfinding				
NO <sub>x</sub>	1	20 meter varm slange, køler, kold måler, stålkonverter	98,6	97,0	97,2	95,9	> 97,5
	2	5 meter varm slange til 1. køler, 40 meter kold slange efter 1. køler, kold måler	90,3	87,3	80,1	79,9	59,5
	3, metode 1	5 meter varm slange, varm måler	93,0	98,0	98,0	98,8	101,4
	3, metode 2	10 m kold slange, udkondensering, varm måler	97,3	94,1	89,8	89,5	83,9

Varm slange, køler og kold måler og varm slange og varm måler giver generelt god genfinding. Det er lidt overraskende at kode 3, metode 1, kun giver en genfinding på 93%, mens genfindingen i øvrige forsøg er tæt på 100%.

Det var forventet at kode 2, der kun adskiller sig fra kode 1 ved en lang kold slange mellem køler og måler, ville få nogenlunde identiske resultater. Standarden foreskriver blot, at der skal være varm slange frem til køleren. Den registrerede forskel kan evt. skyldes tab ved adsorption til den lange slange, eller det kan ikke udelukkes, at køleren ikke har kondenseret alt vand. Kode 2 anvender en sidste køler lige før måleren.

Kode 3, metode 2's 10 meter kolde slange efterfulgt af kondensering giver dårligere resultater end med 5 meter varm slange, hvilket ikke er overraskende.

Der er ingen væsentlige forskelle på, om gassen er våd, våd/sur eller våd basisk – se herom i afsnit 6.

Konklusionen er, at

**Rapport nr. 89****Undersøgelse af tab af NO<sub>2</sub> ved NO<sub>x</sub>-måling**

---

- varm slange bringer gassen frem til køler/måler uden kondensering
- kondensering i køler lige før måler giver ikke anledning til tab, sandsynligvis fordi den hurtige køling og fjernelse af kondens giver ikke tilstrækkelig opholdstid til reaktionen mellem NO<sub>2</sub> og vand
- varm og kold måler giver samme, acceptable resultater, når gassen er behandlet korrekt i henhold til standarden på vejen til måleren

Tabel 4 viser genfindingen af NO<sub>2</sub> for de tre laboratorier, der har rapporteret dette.



**Tabel 4 Resultater af test med forskellige betingelser – genfindning af NO<sub>2</sub>**

Parameter	Kode	Metode	Tør	Våd	Våd, sur	Våd, basisk	250 ppm tør
			% genfindning				
NO <sub>2</sub>	1	20 meter varm slange, køler, kold måler, stålkonverter	-	-	-	-	-
	2	5 meter varm slange til 1. køler, 40 meter kold slange efter 1. køler, kold måler	87,8	83,6	76,8	76,2	47,1
	3, metode 1	5 meter varm slange, varm måler	93,0	96,4	98,8	99,2	103,4
	3, metode 2	10 m kold slange, udkondensering, varm måler	95,5	92,8	88,6	88,4	80,5

Genfindingsprocenterne for NO<sub>2</sub> er lidt mindre end for NO<sub>x</sub>, hvilket kan tilskrives, at hele tabet er på NO<sub>2</sub>. Indholdet af NO<sub>x</sub> tabes ikke og derfor er genfindning på NO<sub>x</sub> lidt højere.

De fleste observerede genfindinger svarer til tab på op til 15%.

## 6 Betydning af surhedsgraden, pH

I forbindelse med standardiseringsarbejdet med EN 14792 i WG16 har det franske Afnor sendt en kort tekst om problematikken omkring test af NO<sub>2</sub>-tab /4/. Afnor fremhæver, at foreslåede test med opfugtet NO<sub>2</sub>-gas er dyre og, at en sådan gas ikke er repræsentativ for gas i afkast fra kraftværker og lignende. Sådanne gasser indeholder altid sure komponenter, hvorfor kondensatet bliver surt. Det anføres, at NO<sub>2</sub> kun er begrænset opløseligt i sure medier. Derfor er der ikke den store risiko for tab af NO<sub>2</sub> i kondensatet, hvilket Afnors erfaringer understøtter.

Afnor beskriver en test, hvor en testgas med ca. 0,5 ppm NO<sub>2</sub> bobles gennem en vaskeflaske med ca. 80 ml deioniseret vand. Det gav efter en vis responstid et tab på ca. 30%, og tabet faldt, efterhånden som kondensatet blev mere og mere surt. Ved pH 4-5 var tabet mindre end 10% /4/.

I forbindelse med måling af SO<sub>2</sub> er der erfaringer for, at sænkning af pH reducerer tabet af en anden sur gas, SO<sub>2</sub> /5/. Oplysningen omfatter ingen information om evt. effekt på NO<sub>2</sub>, men der udtrykkes en tvivl om, at lavt pH kan reducere NO<sub>2</sub>-tabet.

Workshoppens forsøg havde bl.a. det formål at vurdere, om tabet er forskelligt ved forventet surt hhv. neutralt hhv. basisk kondensat. Testblandingen med 10 mg HCl/m<sup>3</sup> vil, hvis alt vand kondenserer, og alt HCl opløses heri, resultere i et kondensat med pH på 2-3. Tilsvarende vil testblandingen med 10 mg NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> resultere i et kondensat med pH på ca. 12.

Hvis de teoretiske pH-værdier faktisk er opnået, er resultaterne ikke i overensstemmelse med f.eks. Afnors erfaringer. Kondensaternes faktiske pH-værdier blev ikke målt, hvorfor det er svært at konkludere éntydigt.

## 7 Diskussion

Testforsøgene, der blev udført i samarbejde mellem tre laboratorier, viste, at dannelse af kondensat i kontakt med gassen giver NO<sub>2</sub>-tab. Det er helt i overensstemmelse med standardens krav til undgåelse af

kondensat. Forsøgene viste ikke, at pH-forhold påvirker tabet, men det er en mangel ved disse forsøg, at pH ikke blev målt. Det er nødvendigt at lave tilsvarende forsøg til bedre belysning af dette.

Laboratorieforsøg med forskellige slangetyper viste, at plastslanger giver et større NO<sub>2</sub>-tab end teflonslange og varmeslange (som består af en teflonslange i en varmekappe). Dette er i overensstemmelse med standardens anbefalede materialer. Laboratorieforsøgene indikerede et mindre tab i konditioneringsenheden. Det blev ikke undersøgt nærmere, men understreger, at alle dele i prøvetagningsystemet er væsentlige.

Erfaringer og formodninger fra andre kilder er ikke éntydige. Der er angiveligt erfaringer for, at lavt pH giver mindre NO<sub>2</sub>-tab. Tabet blev mindre og mindre, jo længere målingerne varede, dvs. jo mere surt kondensatet blev. Hvis denne erfaring kan bekræftes, er der en reel mulighed for at reducere tabet gennem en kontrolleret pH-styring. Det er sandsynligt, at der i testforsøgene ikke blev opnået tilstrækkeligt lavt pH, idet den i gassen tilsatte HCl ikke blev absorberet i kondensatet. Derfor kan disse forsøg ikke tages som udtryk for, at lavt pH ikke virker. Tilsvarende kan forsøget med NH<sub>3</sub> ikke tages som udtryk for, at et basisk kondensat ikke forøger NO<sub>2</sub>-tabet.

Når én kilde anfører, at lavt pH måske ikke vil have samme effekt på NO<sub>2</sub>-tab som på SO<sub>2</sub>-tab, kan det skyldes, at reaktionsforholdene NO<sub>2</sub>/vand ikke kan sammenlignes med reaktionsforholdene SO<sub>2</sub>/vand. SO<sub>2</sub> har både en opløselighed /1/ og reagerer med vand. Opløseligheden er en ligevægt mellem vand og gas, som påvirkes af, om opløst SO<sub>2</sub> "fjernes" fra opløsningen evt. gennem reaktion med vand eller ved saltdannelse.

Hvis NO<sub>2</sub> reagerer med vand mere, end det "opløses", er der tale om en anden ligevægt, hvor NO<sub>2</sub> "fjernes" hurtigt fra vandet. Derfor kan surheden måske spille en mindre rolle.

Udkommet af de i denne rapport samlede erfaringer og forsøg er, at standardens krav er velbegrundede og bør følges. Derved undgås de fleste problemer. Det bør undersøges, om der er en sikker effekt af at syrne et evt. kondensat for derved at reducere NO<sub>2</sub>-tabet yderligere.

Referencelaboratoriet foreslår, at opgaven med test af surhedsgradens effekt på NO<sub>2</sub>-tabet overdrages til ét af de tre laboratorier, der deltog i testen ved Referencelaboratoriets workshop. Testen skal munde ud i en klar anbefaling om, hvorvidt syretilsætning skal anvendes evt. under hvilke forhold det særligt bør anvendes.

## **8 Forslag til testmetode for NO<sub>2</sub>-tab**

EN 14792 foreskriver i afsnit 10.1 /3/, at NO<sub>2</sub>-tabet i en bærbar NO<sub>x</sub>-monitor (UP-AMS) skal kontrolleres hvert kvartal. Kontrollen skal foretages ved – efter indstilling af monitoren – at tilsætte NO<sub>2</sub>-kalibreringsgas. Tabet skal være mindre end 20%. At der foreskrives kalibreringsgas betyder i praksis, at der er tale om tør gas.

Det fremgår ikke eksplicit, at testen skal udføres i forbindelse med en måling, hvilket ville give god mening, da man derved tester det aktuelle prøvetagningsystem med de aktuelle slangelængder og valg af konverter og evt. konditioneringsystem. Den danske miljøstyrelses Referencelaboratorium har underforstået teksten i standarden således, at testen skal udføres på et aktuelt målested.

Af praktiske årsager har Referencelaboratoriet foreslået, at testen kun udføres én gang om året med et til gengæld skærpet krav på 10% tab og, at testen udføres på laboratoriet.

## Rapport nr. 89

### Undersøgelse af tab af NO<sub>2</sub> ved NO<sub>x</sub>-måling

I forbindelse med udviklingen af EN 14792 har CEN WG16 diskuteret denne problematik, bl.a. en metode med test af både tør og våd gas. ISO 8178-1 foreskriver en test med både tør og våd gas, og det er klart en bedre test af prøvetagningssystemet også at teste med våd gas. En betydelig årsag til tab af NO<sub>2</sub> er netop opløselighed i vand.

Som beskrevet tidligere i afsnit 5, er der ved test på et affaldsforbrændingsanlæg opnået gode genfindinger, når standardens foreskrevne metoder og materialer anvendes. Det er også vist i afsnit 4.1, at plasticslanger (ikke omfattet af standardens foreskrevne materialer) giver et betydeligt tab. Det forekommer derfor indlysende, at korrekt håndtering af standardens beskrivelser giver tilfredsstillende resultater.

Omfanget af problemet ved tab af NO<sub>2</sub> er i de fleste tilfælde begrænset, da NO<sub>2</sub>-andelen i de fleste røggasser ikke overstiger 10%, og et tab på f.eks. 30% heraf kun udgør 3% af den totale NO<sub>x</sub>-mængde.

Test af både tør og våd gas kræver, at det enkelte laboratorium anskaffer en Hovacal til fremstilling af den våde gas. Det er en stor investering, som næppe står mål med problemets mulige omfang, og EN 14792 foreskriver ingen præcis metode, men anvender tør gas. Det foreslås derfor, at testen udføres som følger:

#### Forslag til NO<sub>2</sub>-tabstest

Efter justering af analysatoren med NO tilføres NO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> gennem et komplet prøvetagningssystem med så lange slanger, som laboratoriet kan komme ud for at skulle anvende. Der anvendes en tør NO<sub>2</sub>-gas med en koncentration svarende til det højeste niveau, laboratoriet kommer ud for, eller lidt højere. NO<sub>2</sub>-gassen skal have en usikkerhed på maksimalt 2% ( $k=2$ )<sup>2</sup>. Gassen ledes til prøvetagningssystemet, og efter indtræden af ligevægt opsamles 30 femsekunders værdier. Middelværdien heraf beregnes og må ikke repræsentere et større tab end 20%<sup>3</sup> af NO<sub>2</sub>-gassens værdi.

Hvis laboratoriet anvender forskellige konfigurationer af prøvetagningssystem og monitorer, udføres en tilsvarende test for hver konfiguration.

## 9 Referencer

- /1/ The Merck Index, An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals, 10. Udgave, 1983
- /2/ K. P. Dowker & K. Hardwick: Effect of tubing type on gas detector sampling systems, Health and safety laboratory, Harpur Hill, 2008
- /3/ DS/EN 14792:2017: Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af massekoncentration af nitrogenoxider (NO<sub>x</sub>) – Standardreferencemetode: kemiluminescens. 2. udgave, 2017-01-16.
- /4/ WG16, dokument N 299: EN 14792, Finalization of draft for formal vote, møde Paris 12. og 13. november 2015
- /5/ Personlig oplysning fra Tomas Öhrström, Bokonsult, Sverige, oktober 2019.

<sup>2</sup> Denne test er et krav i standarden. Da testen er ganske grov kan gasser med større usikkerhed anvendes (fx 5% ( $k=2$ )).

<sup>3</sup> MEL-03 tillader en reduceret hyppighed af testen ved en reduceret kravværdi på 10%.