EMISSIONSMÄTHANDBOK 2015

RAPPORT 2015:142

BRÄNSLEBASERAD EL- OCH VÄRMEPRODUKTION

Energiforsk

Emissionsmäthandbok 2015

Förbränningsanläggningar

LENNART GUSTAVSSON, MAGNUS ANDREAS HOLMGREN

ISBN 978-91-7673-142-0 | © 2015 ENERGIFORSK

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekt A 37789 Emissionsmätningar i förbränningsanläggningar (Energimyndighetens projektnummer P 37786-1), som faller under teknikområde anläggnings- och förbränningsteknik inom SEBRA, samverkansprogrammet för bränslebaserad el- och värmeproduktion.

Projektets huvudsyfte har varit att uppdatera Värmeforsks Mäthandbok, som är ett etablerat och väl använt referensverk inom kraftvärmevärlden. Korrekta mätningar bidrar till bättre resursutnyttjande och låga emissioner.

Projektet har följts av en referensgrupp bestående av Håkan Kassman (Vattenfall) och Henrik Lindståhl (Tekniska verken i Linköping).

SEBRA, samverkansprogrammet för bränslebaserad el- och värmeproduktion, är efterföljaren till Värmeforsks Basprogram och startade som ett samarbetsprogram mellan Värmeforsk och Energimyndigheten 2013. All forskningsverksamhet som bedrevs inom Värmeforsk ingår sedan den 1 januari 2015 i Energiforsk. Därför ges denna rapport ut som en Energiforskrapport.

Programmets övergripande mål är att bidra till långsiktig utveckling av effektiva miljövänliga energisystemlösningar. Syftet är att medverka till framtagning av flexibla bränslebaserade anläggningar som kan anpassas till framtida behov och krav. Programmet är indelat i fyra teknikområden: anläggnings- och förbränningsteknik, processtyrning, material- och kemiteknik samt systemteknik.

Stockholm augusti 2015

Helena Sellerholm
Områdesansvarig

Bränslebaserad el- och värmeproduktion, Energiforsk AB

Författarnas förord

Detta är den fjärde utgåvan av Värmeforsks Mäthandbok sedan 1996. Till följd av att verksamheten i Värmeforsk upphörde vid årsskiftet 2014/2015 och numer inlemmas under det nybildade Energiforsk, har mäthandboken från och med denna utgåva bytt namn till Emissionsmäthandbok 2015 – Förbränningsanläggningar.

Under de nästan 20 år som gått sedan den första utgåvan har utvecklingen inom emissionsmätningsområdet varit snabb. Nya mättekniker har etablerats på marknaden, och allt fler komponenter har blivit aktuella att mäta. Inte minst har också ett stort antal Europastandarder utarbetats och fastställts. Flera EU-direktiv för förbränningsanläggningar har också antagits som anger att emissionsmätningar skall ske enligt etablerad Europastandard.

I föreliggande utgåva har samtliga metodkapitel omarbetats för att bättre harmonisera med de krav som ställs i europeiska och internationella standardmetoder. Metodbeskrivningarna har också omarbetats, där generella delar rörande exempelvis våtkemisk provtagning har flyttats till ett generellt kapitel, vilket minskar upprepningarna i varje metodkapitel samt gör metodkapitlen mer fokuserade. De generella kapitlen möjliggör också en hel del fördjupningar inom respektive område.

De generella kapitlen är:

5.1 Instrumentell provtagning och analys

5.10 Våtkemisk provtagning

5.22 Gravimetriska metoder, isokinetisk provtagning

I kapitel 5 har dessutom följande metodbeskrivning tillkommit:

5.21 Andelen koldioxid (CO2) av biogent resp. fossilt ursprung

Dessutom har metodbeskrivningen för SOx i tidigare utgåvor delats upp i SO2 (våtkemisk) (5.13) respektive SO3 (5.14).

Projektgruppen har bestått av Lennart Gustavsson, Magnus Andreas Holmgren och Hans Schmidt på SP Energi och Bioekonomi i Borås.

Referensgrupp i projektet har varit Håkan Kassman, Vattenfall och Henrik Lindståhl, Tekniska Verken i Linköping. Tack Håkan och Henrik för synpunkter i de stora frågorna och i detaljerna!

Författarna vill även tacka följande personer för viktiga bidrag till mäthandbokens revidering, stora som små:

- Magnus Andersson, Miljömätarna i Linköping
- Douglas Baxter, ALS
- Christian Blomster, Miljömätarna i Linköping
- Per Forsberg, SIS
- Henrik Harnevie, Vattenfall
- Inge Johansson, SP Energi och Bioekonomi
- Tomas Lejergård, Alfakomp
- Malin Magounakis, Alcontrol
- Fredrik Niklasson, SP Energi och Bioekonomi
- Karin Nordqvist, ALS
- Lars Rosengren, Eurofins
- Ingemar Schüssler, SP Energi och Bioekonomi
- Örjan Tornberg, Metlab Miljö
- Tomas Öhrström, Bergström & Öhrström

Innan denna handbok färdigställts har vi nåtts av beskedet att Jan Bergström avlidit. Jan har med sina stora kunskaper inom mätteknik gett värdefulla bidrag till denna uppdatering av handboken och för detta är vi mycket tacksamma.

Slutligen vill vi även rikta ett speciellt tack till Gunnar Nyquist som med de tidigare utgåvorna av Värmeforsks Mäthandbok, sitt långvariga engagemang inom SIS och sina uppdrag mot Naturvårdsverket och Swedac har lämnat ett stort avtryck inom området mätning av emissioner till luft i Sverige. Tack Gunnar!

Summary

The purpose of this Handbook of Emission Measurements is to give advice and guidance on how emission measurements on combustion plants should be implemented, in order to achieve the most relevant and comparable results possible. The emission measurements referred to are temporary in nature, for example when performing emission control, survey measurements, investigations, experiments and research projects. Specific factors to consider for permanently installed measurement equipment at an incineration plant are not included in the scope of the handbook.

The aim of the handbook is that emission measurements are carried out in a more consistent manner and with better quality control than has sometimes been the case in the past. The need for this handbook was originally prompted by a study on how different emission measurements were performed in a number of Värmeforsk projects. The study showed that measurement were carried out in a variety of ways and with a variety of methods, which made it hard to compare obtained data. The handbook was therefore originally intended primarily to give instructions on emission measurements performed as part of a Värmeforsk Project. With time, however, the handbook has come to serve as a general reference book in the field, and with this current edition it also better reflects the international standard methods, and especially the European reference methods, in the area which were adopted over the last 5-10 years.

The methods recommended and described in this document reflects the current level of technology. Measuring technology is evolving rapidly, and to some extent also international standardization. This handbook cannot be considered as a static document, there is a need to continually revise and expand it. This is the fourth edition of the handbook.

Innehåll

Kapitel 1	Allmänt om mäthandboken	10
Kapitel 2	Planering och förberedelser	14
Kapitel 3	Praktiska råd för genomförande	29
Kapitel 4	EU-direktiv	36
Kapitel 5	Metodbeskrivningar	57

Haltbestämningar

5.1	Instrumentell provtagning och analys	58
5.2	Koldioxid (CO_2) och koloxid (CO)	75
5.3	Syrgas (O_2)	82
5.4	Kväveoxider ($NO/NO_2/NO_x$)	88
5.5	Dikväveoxid (N_2O)	98
5.6	Svaveldioxid (SO_2), instrumentell metod	105
5.7	Vätesulfid (H_2S)	111
5.8	Totalkolväte (TOC) och metan (CH_4)	118
5.9	Totalkvicksilver (Hg), instrumentell metod	128
5.10	Våtkemisk provtagning	133
5.11	Väteklorid (HCl)	147
5.12	Vätefluorid (HF)	155
5.13	Svaveldioxid (SO_2), våtkemisk metod	163
5.14	Svaveltrioxid (SO_3)	172
5.15	Ammoniak (NH_3)	190
5.16	Vätecyanid (HCN)	200
5.17	Totalkvicksilver (Hg), våtkemisk metod	208
5.18	Metaller (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl och V)	220
5.19	PAH (polycykliska aromatiska kolväten)	231
5.20	Dioxiner och furaner + PCB	241
5.21	Andelen koldioxid (CO_2) av biogent resp. fossilt ursprung	253
5.22	Gravimetriska metoder, isokinetisk provtagning	260
5.23	Stofthalt, manuell gravimetrisk metod	275
5.24	Stofthalt, instrumentell metod	287
5.25	PM_{10} och $PM_{2,5}$	294
5.26	Fukthalt, manuell gravimetrisk metod	305

Fysikaliska parametrar

5.27	Rökgasflöde, mätning	317
5.28	Rökgasflöde, beräkning	344
5.29	Rökgastemperatur	364
5.30	Eldstadstemperatur	372
5.31	Bränsleprover	380
5.32	Askprover	388

Kapitel 6	Kvalitetssäkring av automatiska mätsystem	395
Kapitel 7	Mätosäkerhet	409
Kapitel 8	Validering av alternativa mätmetoder	460

Kapitel 1

ALLMÄNT OM MÄTHANDBOKEN

Innehåll

1.1 Syfte

1.2 Uppbyggnad

1.3 Mäthandbokens status

ALLMÄNT OM MÄTHANDBOKEN

1.1 SYFTE

Denna handbok avser att ge råd och vägledning om hur emissionsmätningar på förbränningsanläggningar skall genomföras för att ge så relevanta och jämförbara resultat som möjligt. De emissionsmätningar som avses är tillfälliga till sin natur, exempelvis vid miljökontroller, besiktningsmätningar, utredningar, försök och forskningsprojekt. Speciella faktorer att ta hänsyn till för fast installerad mätutrustning vid en förbränningsanläggning ingår inte i mäthandbokens omfattning.

En emissionsmätning innefattar ett antal faktorer som var och en påverkar slutresultatet. Exempel på sådana faktorer är anläggningens driftstatus vid mätningen, provtagningsmetodik, analysmetodik samt bearbetning. Dessutom kan det vid det praktiska genomförandet vara svårt att hålla full kontroll över enskilda förhållanden, både vad gäller mätobjekt och mätutrustning. En viktig förutsättning för att minimera dessa osäkerheter är att mätningen planeras och förbereds noga.

För att slutresultaten skall bli relevanta och jämförbara är det nödvändigt att mätningarna genomförs på ett standardiserat sätt. Lika viktigt är att känna till och dokumentera vilken påverkan på resultaten som eventuella avvikelser från standardmetoden har.

Föreliggande handbok är ett försök att bidra till att emissionsmätningar genomförs på ett mera enhetligt och kvalitetssäkrat sätt än vad som ibland tidigare varit fallet. Behovet av det som ursprungligen hette *Värmeforsks mäthandbok* aktualiserades av en studie av hur emissionsmätningar inom ett antal Värmeforskprojekt genomförts. Studien visade att mätningarna genomförts på en rad olika sätt och med en rad olika metoder, vilket försvårar jämförelser av erhållna data. Handboken var därför ursprungligen avsedd att primärt ge anvisningar för hur emissionsmätningar skall genomföras då de ingår i Värmeforskprojekt. Med tiden har dock handboken kommit att fungera som en allmän uppslagsbok inom området, och med den aktuella utgåvan speglar den också på ett bättre sätt de internationella och framförallt europeiska referensmetoder inom området som antagits under de senaste 5-10 åren.

De metoder som rekommenderas och beskrivs i handboken speglar dagens tekniknivå. Mättekniken utvecklas snabbt, liksom i viss mån även internationell standardisering. Handboken kan därför inte anses vara ett statiskt dokument, utan behöver fortlöpande revideras och utökas. Denna utgåva av mäthandboken är den fjärde.

Då Värmeforsk upphörde som organisation vid årsskiftet 2014/2015 har denna utgåva fått ett nytt namn, *Emissionsmäthandbok 2015 – Förbränningsanläggningar*, och den utges av Energiforsk.

1.2 UPPBYGGNAD

Handboken är indelad i ett antal kapitel enligt följande

Kapitel 1 Allmänt om mäthandboken (detta kapitel)
Kapitel 2 Planering och förberedelser
Kapitel 3 Praktiska råd för mätningar
Kapitel 4 EU-direktiv
Kapitel 5 Metodbeskrivningar
Kapitel 6 Kvalitetssäkring av automatiska instrument
Kapitel 7 Mätosäkerhet
Kapitel 8 Validering av alternativa mätmetoder

Kapitel 2 avser att ge vägledning i hur en mätning skall planeras utgående från mätningens syfte och vilka frågor som skall besvaras.

Kapitel 3 ger praktiska råd och anvisningar för hur en mätning bör genomföras för att resultaten skall bli så relevanta som möjligt. Till stor del handlar detta om att ha kontroll över både mätutrustning och mätobjekt, och att gardera sig mot störningar och oförutsedda händelser av allehanda slag.

Kapitel 4 ger en sammanfattning av de viktigaste kraven i gällande EU-direktiv som styr lagstiftningen rörande utsläpp från förbränningsanläggningar.

Kapitel 5 utgörs av både generella och konkreta metodbeskrivningar för ett antal utsläppsparametrar. I varje metodbeskrivning finns syfte, tillämpningsområde, mätprincip, utrustning, genomförande, eventuella analyser samt prestandakrav, erfarenheter, begränsningar och mätosäkerhetshetsbedömningar beskrivna. Kapitlet kan sägas vara det centrala i handboken, men en fullödig mätinsats kräver också att innehållet i övriga kapitel tas i beaktande.

Kapitel 6 beskriver hur kvalitetssäkring skall ske av automatiska mätinstrument för kontinuerlig kontroll av utsläpp i enlighet med EU-direktiv för förbränningsanläggningar.

I Kapitel 7 redovisas metoder för att beräkna och ange mätosäkerheten för mätresultaten. Kapitlet inleds med en teoretisk genomgång. Det ges också ett antal exempel på praktisk tillämpning av mätosäkerhetsberäkningar.

Kapitel 8 behandlar hur alternativa mätmetoder kan valideras mot en referensmetod.

1.3 MÄTHANDBOKENS STATUS

Mätmetoder för de flesta av de behandlade mätstorheterna finns i dag som Internationell standard (ISO), Europeisk Standard (EN), Svensk Standard (SS) eller andra etablerade dokument. Handboken ersätter inte dessa dokument utan är avsedd att vara ett komplement och en vägledning i det praktiska arbetet. Standardmetoder skall alltid studeras i de fall sådana finns. Strävan har varit att beskriva metoderna på ett enhetligt och samlat sätt. Beskrivningarna i handboken är i vissa fall mera praktiskt inriktade än originalmetoderna.

Ett viktigt mål med mäthandboken är att ta till vara och dokumentera praktiska erfarenheter från användning av metoderna, samt erfarenheter av begränsningar och möjliga felkällor i olika tillämpningar. I några fall finns inte standardiserade metoder tillgängliga, varför de i handboken redovisade metoderna är att betrakta som originalmetoder (ex. ammoniak).

Kapitel 2

PLANERING OCH FÖRBEREDELSER

Innehåll

2.1 Mätningens syfte

2.2 Vad skall mätas?

2.3 Processanalys

2.4 Val av mätmetod

2.5 Provtagningstid och val av sondstorlek

2.6 Hälso- och säkerhetsrisker
- 2.6.1 Allmänt
- 2.6.2 Krav på mätplattformen
- 2.6.3 Risker för mätpersonalen
- 2.6.4 Risker för annan personal
- 2.6.5 Fara för processanläggningen

2.7 Mätplatsen

2.8 Driftdata

2.9 Uttag av bränsle- och askprover

2.10 Kommunikation

2.11 Förberedelser av mätutrustningen

2.12 Övriga förberedelser

2.13 Referenser

PLANERING OCH FÖRBEREDELSER

En framgångsrik emissionsmätning måste planeras noga på förhand. Detta gäller såväl val av metoder och utrustning som anläggningens driftförhållanden. Allmänt gäller att ju mera som är känt om mätobjektets egenskaper i fråga om t ex driftbetingelser, mätförutsättningar och förväntade halter, desto bättre är utsikterna för ett fullgott mätresultat.

2.1 MÄTNINGENS SYFTE

En emissionsmätning kan göras med olika syften:

- Klassiska syften är mätningar mot **myndighetskrav** (periodisk eller förstagångsbesiktning) eller mot **leverantörsgarantier** (prestandaprov). I dessa fall är förutsättningarna för mätningen normalt fastlagda i fråga om driftpunkter och vad som skall mätas. Under beteckningen myndighetskrav faller **EU-direktiv**, se vidare kapitel 4.

- Ett annat syfte för emissionsmätningen kan vara att ta fram underlag för framtida **driftstrategier** i en anläggning, eller att ta fram underlag för en **upphandling** av kompletterande utrustning.

- I samband med **FoU-projekt** har mätningarna ofta ett något annorlunda syfte, nämligen att dokumentera hur utsläppen beror på olika parametrar, inställningar etc. Syftet är att kartlägga hur en viss utrustning, ett visst bränsle eller en viss driftstrategi påverkar utsläppsnivåerna. Ofta handlar det dessutom om att finna optimala förhållanden för att en viss process skall fungera på bästa möjliga sätt. Detta innebär att mätningar utförs vid driftlägen och inställningar som fastställs med sikte på att ge mesta möjliga information om processamband. Dessa driftlägen är inte nödvändigtvis de som är mest relevanta ur normal driftsynpunkt, och är inte heller fastlagda i externa dokument såsom kontrollprogram, garantier eller dylikt.

2.2 VAD SKALL MÄTAS?

Det som skall mätas kan något godtyckligt indelas i **huvudstorheter** och **hjälpstorheter**. Med de förra avses sådana som direkt är syftet med mätningen, t ex CO-halt i rökgaserna vid bestämning av koloxidutsläpp. Med de senare avses storheter som är nödvändiga att känna till, antingen för att definiera driftbetingelserna eller för att utnyttjas för beräkningar i utvärderingsskedet. Exempel på sådana är O_2/CO_2-halt, fukthalt, rökgasflöde, rökgashastighet, rökgastemperatur, rökgastryck, bränsleflöde och/eller lastnivå. En tredje grupp storheter är sådana som inte är av primärt intresse, men som eventuellt kan tillföra ny information och öka förståelsen för den process eller anläggning som studeras, t ex eldstadsbelastning (kW/m^2) och bränslesammansättning. Detta är naturligtvis mest aktuellt i samband med FoU-projekt, men även i samband med besiktningar eller prestandaprov och framför allt vid "trouble-shooting".

Det är rent generellt av yttersta vikt att tidigt i planeringen exakt fastställa vilka storheter som skall ingå i mätningen. Projektledare/beställare och mätansvarig behöver här utnyttja sina kunskaper och erfarenheter och samverka så att ingen väsentlig storhet faller bort. Om någon storhet utesluts av t ex kostnadsskäl skall det vara ett medvetet val och konsekvenserna av detta klarlagda. Få saker är så frustrerande för en projektledare/beställare som att i efterhand upptäcka att någon för förståelse eller dokumentation väsentlig storhet inte beaktats vid mätningen. **Speciellt finns denna risk då inte alla hjälpstorheterna mäts**.

Vissa storheter bör **alltid** bestämmas för att driftbetingelser och eventuella variationer i dessa skall kunna dokumenteras. Främst gäller detta O_2- och/eller CO_2-halten som ett mått på luftöverskottet vilket används vid normering, CO-halten som ett mått på förbränningseffektiviteten samt rökgasflödet för att följa eventuella lastvariationer. Om möjligt bör också pannans last mätas kontinuerligt med hjälp av anläggningens egen mätutrustning.

2.3 PROCESSANALYS

Den process eller anläggning som mätningen gäller behöver studeras på förhand. En rad processfaktorer påverkar möjligheterna att göra relevanta mätningar. Exempel på frågor som bör besvaras är:

- Vilka begränsningar finns i möjliga driftsätt och kan önskade driftpunkter verkligen åstadkommas i praktiken?

- Kan processen hållas vid fastlagda driftpunkter under tillräckligt lång tid för mätning och provtagning?

- Är processen helt kontinuerlig eller finns det cykliska inslag, t ex sotning, filterrensning eller lågfrekventa rosterrörelser och skall hänsyn tas till dessa i mätningen?

- Vilka är de förväntade haltområdena eller t ex myndighetskrav för de storheter som skall mätas?

- Vilka är de förväntade haltområdena eller t ex myndighetskrav för de storheter som skall mätas?

- Hur stor är svarstiden? Det är speciellt viktigt att kartlägga eventuella skillnader i svarstider då en jämförande mätning mot anläggningens stationära instrument utförs, och att man kompenserar för denna skillnad vid utvärderingen av resultaten.

- Hur är driftansvaret organiserat och hur skall kommunikation med driftansvariga upprätthållas före, under och efter mätningen?

Svaren på dessa och liknande frågor ger anvisning om hur mätningen skall planeras.

2.4 VAL AV MÄTMETOD

Om inte speciella skäl föreligger bör de mätmetoder som föreskrivs i denna handboks kapitel 5 användas. Dessa metoder är standardiserade, väl beprövade och hanterbara. Likaså är begränsningarna i deras tillämpbarhet någorlunda väl kända och dokumenterade i beskrivningarna. Om någon faktor föreligger i processen som begränsar användbarheten får valet stå mellan att vara medveten om konsekvenserna av detta eller att välja någon av de alternativa metoder som anges.

Normalt är automatiska, kontinuerliga metoder att föredra framför manuella, då man erhåller tidsupplösta mätvärden och att man kan avläsa och digitalt lagra värdena under pågående mätning. Normalt blir också provtiderna kortare än för manuella metoder. Det krävs inte heller någon efterföljande laboratorieanalys. För vissa parametrar finns dock inte automatiska, direktvisande instrument tillgängliga, och i somliga fall föreskriver lagstiftning och/eller villkor att våtkemiska metoder skall användas. Detta gäller också i de fall då halterna är mycket låga och de direktvisande instrumenten inte har tillräcklig känslighet.

Vid val av mätmetod måste följande frågor besvaras:

- *Skall resultaten vara tidsupplösta, eller är ett medelvärde över provperioden tillräckligt?* I det förra fallet är en instrumentell metod nödvändig, medan det senare fallet tillåter att också en manuell metod kan användas.

- *Skall mätningen ske på torra eller våta (fuktiga) gaser?* Mätning på torra gaser är vanligast, medan ett antal parametrar, t.ex. NH_3 och THC (totalkolväte) kräver mätning på våta gaser eftersom kondensation medför att en del av mätkomponenten fälls ut eller löses i kondensatet. Vid utvärderingen av resultaten måste man beakta om mätningen skett på torra eller våta gaser. Normalt brukar halterna redovisas för torra gaser, bl a eftersom gränsvärden ofta anges för torr gas.

- *Finns vattendroppar i rökgasen?* I detta fall krävs extraktiv mätutrustning och provtagningen skall ske isokinetiskt. Sond och filterhållare skall vara uppvärmda så att vattendropparna förångas.

- *Vilka är de förväntade halterna i förhållande till detektionsnivån för den aktuella metoden?* Vid *instrumentella* mätmetoder är detta i första hand en fråga om att välja instrument med lämpligt mätområde. Vid manuella metoder är det frågan om att välja tillräckligt stor provgasvolym så att man erhåller tillräckligt hög halt av mätkomponenten i absorptionsvätskan eller tillräckligt stor stoftmängd på filtret. Den minsta nödvändiga provgasvolymen påverkar starkt provtiden, vilken i vissa fall kan bli orimligt lång. Provtagningstidens längd behandlas under separat rubrik nedan.

- *Finns det komponenter i rökgasen som interfererar med den aktuella mätmetoden?* Återigen är det en fördel att känna till så mycket som möjligt om processen. Kända interferenser framgår av metodbeskrivningarna i kapitel 5.

2.5 PROVTAGNINGSTID OCH VAL AV SONDSTORLEK

Mätperiodernas längd bestäms i första hand av mätvillkor och av processens möjlighet att hålla en stabil driftpunkt, men kan också bero av de använda metodernas krav på t ex utsugen provgasvolym, uppsamlad stoftmängd eller antal mätvärden från kontinuerliga instrument. Dessa faktorer vägs samman i ett tidsschema, där driftpunkter och mätperioder fastläggs. Här måste tillses att tillräcklig med tid läggs in både för processens stabilisering efter inställning av nya driftpunkter och för arbete med mätutrustningen, t ex filterbyte, byte av absorptionsflaskor och kalibreringskontroller.

Vid stoftprovtagning och våtkemisk provtagning skall provtagningstid och flöde väljas med hänsyn till hur mycket gas som måste tas ut för att erhålla ett analyserbart prov. Flödet kan begränsas av minsta sonddiameter, pumpkapacitet, tryckfall i filter, absorptionsflaskorna m m.

- Vid **stoftprovtagning** är det filterviktökningen som är dimensionerande för mätonoggrannheten. Vid omsorgsfullt utförande kan en osäkerhet i viktbestämningen på 1 mg uppnås. Enligt Svensk Standard SS-EN 13284-1 skall vägningsosäkerheten vara < 5 % av gränsvärdet. Massan av stoft på filtret skall alltså vara minst 20 gånger vägningsosäkerheten. T ex om gränsvärdet är 30 mg/m^3 får vägningsosäkerheten vara högst 1,5 mg. Vid en vägningsosäkerhet av 1 mg skall minst 20 mg stoft samlas in på filtret. Mängden stoft på filtret bestäms av produkten av provgasflöde, provtagningstid och stofthalt.

  Provtagningen skall ske under isokinetiska förhållanden, d v s att gashastigheten i sondspetsen är samma som hastigheten i gaskanalen. Det innebär att för en given gashastighet i kanalen bestämmer sondspetsdiametern vilket provgasflöde som uppnås. Sonden får naturligtvis inte väljas större än att pumpen klarar detta flöde. För inställningen är det nödvändigt att veta rökgastemperatur och fukthalt. Den minsta provtagningstiden kan därefter beräknas. Beräkningen görs för olika sonddiametrar så att rimliga provtagningstider, det vill säga 0,5 - 4 timmar, uppnås. I samband med mätningar gentemot myndighetskrav eller leverantörsgarantier skall dimensionerande stofthalt enligt aktuellt dokument användas vid beräkningen. I andra sammanhang utgår man från en uppskattad stofthalt, t ex från tidigare undersökningar.

- Vid **våtkemisk provtagning** är halten av mätkomponenter i absorptionsvätskan dimensionerande. För våtkemiska analyser anges detektionsgränsen vanligen till tre gånger "brusnivån" i nollprovet. Kravet bör vara att halten av mätkomponenten i absorptionsvätskan uppgår till minst 10 gånger denna detektionsgräns. Följande samband gäller:

$$V = \frac{10 \cdot C_{aq} \cdot V_{aq}}{C_g} \qquad (2.1)$$

där

V = minsta provgasvolym, m^3 (ntg); ntg = normal (101,3 kPa, 0 ^{o}C) torr gas
C_{aq} = detektionsgräns vid analys, mg/l
V_{aq} = absorptionsvätskans volym, l
C_g = halt i rökgasen, mg/m^3 (ntg)

Om det finns myndighetskrav eller garantivärden skall dessa värden användas vid beräkningen enligt ekvation 2.1 ovan. I andra fall kan en uppskattad halt användas, t ex från tidigare mätningar. När den minsta provgasvolymen beräknats, bestäms sonddiametern så att en rimlig provtagningstid uppnås.

- Mättiden för **instrumentell analys** är normalt inte dimensionerande men mättiden måste vara så lång att ett tillräckligt antal mätvärden för att bilda ett relevant medelvärde registreras.

  Om processen är stabil och mätvärdena utgörs av minutmedelvärden, kan 30 minuter anses vara en nedre gräns för mättiden. Om processen är cyklisk bör mättiden anpassas så att minst två hela cykler ingår i mätperioder. Om mätvärdena varierar på grund av oregelbundenheter i processen skall mättiden utsträckas. Ovanstående resonemang gäller då medelvärden för utsläppen är det intressanta. I detta fall är en lagring av minutmedelvärden som baseras på mätning var 5:e eller 10:e sekund fullt tillräckligt.

  Om syftet med mätningen är att studera förbränningsstabilitet eller liknande är problemet helt annorlunda. I sådana fall måste mätning och lagring ske betydligt oftare. En lagring av mätvärden i storleksordningen varje sekund är då nödvändig. Processen och problemställningen måste dock analyseras i varje enskilt fall för att lämpliga intervall skall kunna fastställas. Provtiden i sådana försök blir normalt i motsvarande mån kortare.

  Vid mätning med hög frekvens måste hänsyn tas till de olika mätsystemens svarstider för att samhörande värden skall erhållas.

2.6 HÄLSO- OCH SÄKERHETSRISKER

2.6.1 Allmänt

Provtagning av rökgaser innebär ett antal olika riskmoment. Säkerhetsfrågorna skall därför alltid beaktas redan vid planeringen av en mätning/provtagning. För att minimera riskerna skall gällande föreskrifter och lagstiftning noga följas. Anvisningar finns bl a i Arbetsmiljöverkets författningssamling, t ex AFS 2011:18 (”Hygieniska gränsvärden”) och AFS 2011:19 (”Kemiska arbetsmiljörisker”).

Innan mätningen påbörjas skall driftledning och driftoperatör informeras. Driftledningen skall ansvara för att nödvändiga säkerhetsåtgärder är vidtagna och att all berörd personal är informerad. Driftledningens ansvar innefattar att tillhandahålla en säker och ändamålsenlig mätplattform liksom att vid behov spärra av provtagningsområdet.

2.6.2 Krav på mätplattformen

I standarden SS-EN 15259:2007 finns krav på arbetsplattformens utformning. Jämför också AFS 2013:04 (”Ställningar”). Följande gäller:

- Av säkerhetsskäl skall en permanent eller temporär mätplattform
  - ha en tillräckligt stor arbetsyta, normalt minst 4 m^2;
  - ha räcken (ca 0,5 och 1 m upp) och vertikala sparkskydd (ca 0,25 m hög);
  - ha trappa eller fast stege som leder till plattformen. Där stegen/trappan når plattformen skall räcket ha losstagbara kedjor eller självstängande grindar;
  - vara försedd med elektrisk utrustning (uttag, kontakter etc) som tål fukt om plattformen är exponerad för väder och vind.

- För att underlätta arbetet och därmed bidra till att en hög mätkvalitet uppnås skall mätplattformen
  - vara placerad i förhållande till mätuttagen på sådant sätt att räckena inte är i vägen för den använda utrustningen. Det får heller inte finnas några hinder som försvårar insättningen och uttagningen av provtagningsutrustningen (vilken kan vara längre än 4 m vid stora kanaler);
  - ha en längd och bredd framför varje mätuttag av minst 1,5 m + kanaldimensionen. För att underlätta handhavande, service och underhåll av mätutrustningen bör plattformen omsluta gaskanalen;
  - ha god belysning och ventilation. Uttag för erforderlig eleffekt, vid behov också vatten och tryckluft, skall finnas. Lyftanordning för att hissa utrustning upp till och ned från plattformen kan behövas;
  - vid utomhusuppställningar kan ett permanent klimatskydd behövas mot regn, extrema temperaturer och vind.
  - vid inomhusuppställning bör skyddstak finnas mot nedfallande föremål samt damm, sot etc som kan påverka provet och utrustningen.

Mer om mätplattformens utformning beskrivs i kapitel 2.7 nedan.

2.6.3 Risker för mätpersonalen

- *Arbete på hög höjd eller på platser som kan vara svåra att nå*. Arbetsmiljöverkets definition på arbete på hög höjd är > 2 meter. Förebygg risk för fall genom att se till att det finns räcken och sockel. Sätt upp varningsskyltar. Var observant på korrosionsskador på fast monterade stegar och plattformar som enbart används för åtkomst av mätställen. **Ensamarbete bör inte förekomma**. Med ensamarbete avses arbete på egen hand utan överinseende av annan personal, vilket även kan vara anläggningens personal. Telekommunikation är att rekommendera om provtagningslokalen ligger avsides.

- *Explosiva och brandfarliga vätskor och gaser.*

- *Exponering för toxiska, korrosiva eller heta gaser och stoft*.

  Varning för utströmmande het gas, t ex rökgas

  Bedöm behovet av gasvarnare, personlig skyddsutrustning.

- *Anordna avledning av utsugen provgas eller andra förebyggande åtgärder*. Anordna utrymningsmöjligheter.

- *Elektrisk utrustning och/eller elektrostatisk urladdning.* Förebygg riskerna genom underhåll av utrustningen, jordning, etc.

- *Buller och värme från processanläggningen och mätutrustningen.* Förebygg riskerna genom att använda erforderlig skyddsutrustning.

- *Het utrustning.* Delar av utrustningen kan vara uppvärmd till hög temperatur. Förebygg riskerna för brännskador genom försiktighet och genom att använda erforderlig skyddsutrustning. Uppvärmd utrustning faller normalt inom definitionen för s.k. *heta arbeten*.

- *Tung och skrymmande utrustning.* Arrangera med lyftanordningar, bra transportvägar etc.

- *Automatiska brandvarningssystem.* Dessa kan behöva kopplas ur under provtagningen. I annat fall finns risk att larmet utlöses vilket kan medföra att dörrar stängs och sprinklersystem startas eller att rummet fylls med kvävgas, koldioxid, haloner eller någon annan brandsläckande gas. Om larm tillfälligtvis behöver kopplas ur för mätning ska utföraren ange när larmet åter ska kopplas på. Detta görs i samband med begäran om urkoppling.

2.6.4 Risker för annan personal

- *Fallande föremål från mätplattformen.* Skärma av riskzonen, gör fast utrustning (ex. gasflaskor), sätt upp varningsskyltar.

- *Tillfälliga ledningsdragningar och uppställd utrustning.* Sätt upp varningsskyltar, drag ledningar så att snubbelrisken minimeras.

2.6.5 Fara för processanläggningen

- *Antändning av brännbara gaser.* Använd gnistsäker utrustning, EX-skyddade motorer; täta mätuttag med packbox e dyl.

- *Förlust av utrustning in i kanalen.* Vidtag lämpliga förebyggande åtgärder, säkra utrustningen, informera.

- *Störningar på automatiska processtyrande instrument*, t ex genom inläckage av luft, brutna strålgångar, mekanisk påverkan e dyl. Uttag för manuella mätningar placeras efter permanent installerade instrument, vilka även skyddas mot yttre åverkan.

2.7 MÄTPLATSEN

Mätplatsens placering och utformning kan ha stor betydelse för kvaliteten på mätresultaten. Att undersöka detta och vidta nödvändiga åtgärder är en del av planeringen av mätinsatsen.

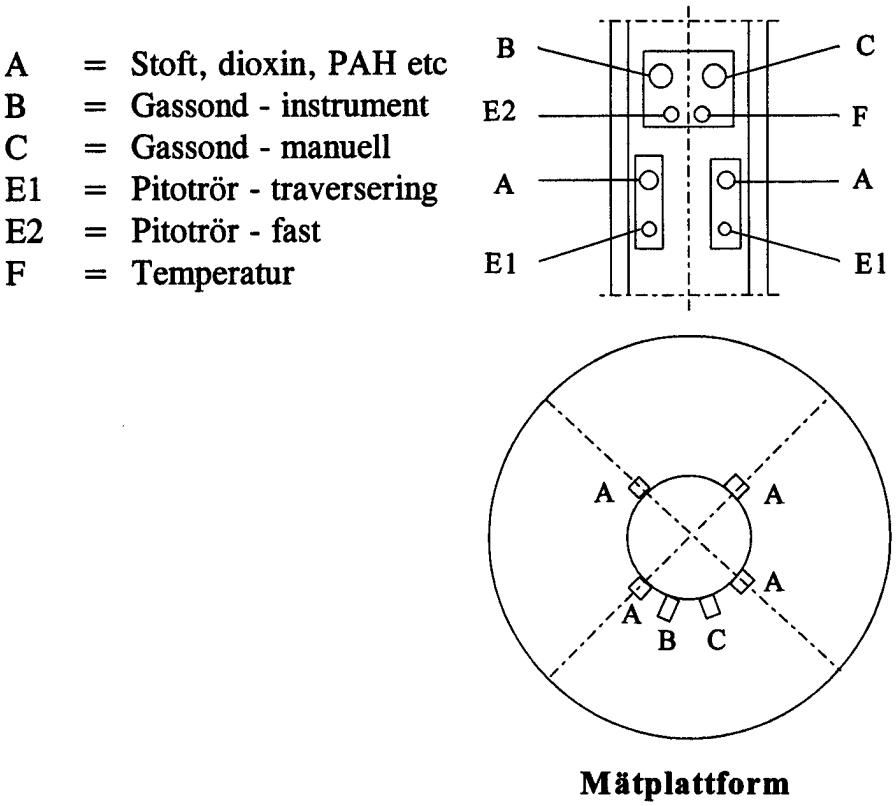
Normalt görs emissionsmätningar i rökgaskanalen efter filter eller i skorstenen. För särskilda ändamål, t ex utvärdering av filtereffektivitet, kan även mätningar före filter vara aktuella. Mätplanet skall vara placerat så att strömningen är ostörd och ingen stråkbildning förekommer (skall alltid verifieras, t ex genom pitotrörsmätning). Detta är *i regel* uppfyllt om den störningsfria raksträckan före mätplanet är minst fem hydrauliska diametrar och motsvarande raksträcka efter mätplanet är minst två hydrauliska diametrar (dock alltid minst fem diametrar från rökgaskanalens mynning till atmosfären). Exempel på störningskällor är kanalböjar, spjäll och fläktar. Definitionen av en kanals hydrauliska diameter är:

$$Hydraulisk\ diameter\ = \frac{4\ x\ arean}{omkretsen}$$

I Sverige är mätuttagen för gas- och stoftprovtagning vanligen utförda i form av R2,5" (R = rörgänga, " = tum), R3" eller R4" muffar med invändig gänga. För stoftprovtagning skall två uttag i 90° vinkel mot varandra finnas, vid mycket stora kanaler kan fyra uttag vara nödvändiga. För instrumentell gasanalys och manuell gasanalys krävs vardera ett mätuttag. För flödesmätning genom traversering med pitotrör i cirkulära kanaler krävs två stycken uttag i 90° vinkel mot varandra, vid mycket stora kanaler kan fyra uttag vara nödvändiga. För mätning med fast pitotrör krävs ytterligare ett uttag samt för temperaturmätning ett R½" uttag. En rekommendation för mätuttagens antal, storlek och placering i en vertikal cirkulär kanal ges i figur 2.1 och tabell 2.1.

Standarden SS-EN 15259:2007 ger också vägledning och rekommendationer rörande mätuttagens storlek och placering. För stora förbränningsanläggningar och avfallsförbränningsanläggningar finns krav på att ”provtagnings- och mätpunkter” skall fastställas och beslutas av tillsynsmyndigheten, och Naturvårdsverkets vägledning rörande dessa beslut hänvisar till bl.a. standarden SS-EN 15259:2007. Med ”provtagnings- och mätpunkter” avses här såväl platsen för den fast monterade mätutrustningen på anläggningen, som provuttag för periodiska mätningar.

Uttagen placeras **efter** fast installerade instrument för att inte orsaka störningar vid provtagning.



Figur 2.1 Rekommenderad utformning av mätplatsen.

Om befintliga mätuttag med annan placering än den beskrivna måste användas bör uttagen ske i följande ordning i strömningsriktningen: flödesmätning (traversering) → stoftmätning, dioxin/PAH → temperatur, fast pitotrör → instrumentell gasanalys → manuell gasanalys. Uttag för flödesmätning följt av uttag för stoftmätning bör placeras först för att undvika störningar från andra mätsonder. Uttag för manuell gasanalys bör placeras sist eftersom sonden då inte stör pitotrörsmätning och stoftprovtagning. Det kan dessutom vara svårt att täta runt dessa sonder och risken för inläckage är därmed större. Generellt gäller att om mätuttag på olika ställen används, måste man försäkra sig om att inget inläckage förekommer mellan mätplanen.

Förutom mätuttagens placering måste kanaldimensioner och förväntade rökgasflöden inhämtas i planeringsstadiet. Dessa uppgifter har betydelse för val av sonddiameter, sondlängd och antal mätpunkter vid t ex stoftmätning.

Mätprogrammets omfattning styr mätplatsutformningen ifråga om antalet mätuttag och utrymmesbehov. I tabell 2.1 anges för de olika typerna av mätningar det antal mätuttag som erfordras, lämplig hålstorlek samt elbehov.

Tabell 2.1 Antal mätuttag som behövs för olika mätningar, lämplig hålstorlek samt elbehov. Mätuttagens beteckning är enligt figur 2.1.

Mätuttag	Typ av mätning	Antal hål	Hålstorlek [1)]	Elbehov
A	Stoft, dioxin/PAH	2 - 4	R3"	10 A
B	Instrumentell gasanalys	1	R3"	10 A
C	Manuell gasanalys	1	R3"	6 A
E1	Gasflöde, traversering	2 - 4	R1 - 1½" [2)]	
E2	Gasflöde, fast mätpunkt	1	R1"	
F	Temperatur	1	> R½"	

[1)] R = rörgänga; " = tum
[2)] Nödvändig diameter beror på kanaldiametern.

Godtagbara arbetsförhållanden vid mätningen är av stor vikt för att upprätthålla mätkvaliteten. Vid planeringen bör därför följande punkter kontrolleras:

- Mätuttagens antal, placering och dimension. Propparna i mätuttagen skall gå att demontera (smörjning alternativt gängtejp), och det skall vara hål i kanalväggen innanför muffen! Det skall vara fullstora hål i kanalväggen, dvs kanterna skall vara renskurna.

- Tillräckligt utrymme framför mätplatsen skall finnas för att hantera sonder och annan utrustning. Rekommenderat utrymme är 1,5 meter + kanaldiametern.

- Försörjning med el, kylvatten och tryckluft av lämplig kvalitet och kapacitet måste vara ordnad. Det är lämpligt att specificera behov av eleffekt, kylvattenflöde och -temperatur m m på förhand. Elförsörjningen bör vara separat så att inte befintliga vägguttag etc behöver utnyttjas med risk för strömavbrott under mätningen. Elförsörjning 3 x 400 V/16 A rekommenderas.

- Mätplatsen skall vara belyst, ventilerad och så dammfri som möjligt. Mätplatsen skall vara avstädad. Vid utomhusplacering skall klimatskydd mot regn, extrema temperaturer och vind anordnas.

- Instrument och annan utrustning skall kunna placeras stabilt på bord eller dylikt i skyddad miljö. Detta innebär ofta en placering en bit bort från själva mätplatsen. Även denna plats skall vara belyst, vara dammfri och ha en lämplig temperatur, stabil inom 5 - 30 °C. Platsen bör kunna "spärras av" under mätningen. Det är också en fördel att ha tillgång till ett låst utrymme, t ex korskopplingsrum, för att förvara känslig och stöldbegärlig materiel.

- Transportvägar till mätplatsen och eventuell instrumentuppställningsplats skall finnas.

Det kan inte nog betonas hur viktig en god arbetsmiljö är för en framgångsrik mätinsats. Goda förberedelser i detta avseende lönar sig alltid!

2.8 DRIFTDATA

Ofta är det nödvändigt och/eller praktiskt att i viss utsträckning utnyttja mätdata från anläggningens egen mätutrustning. Då det fastställts vilka storheter som behövs, kontrolleras status för de aktuella mätinstrumenten. Resultat från kalibrering (ex. QAL2), resultat från fortlöpande kontroll (ex. QAL3), en rimlighetsanalys av de mätvärden som erhålls och en bedömning av allmänt skick inklusive iakttagelser från driftpersonalen ger en bild av om acceptabel mätnoggrannhet kan erhållas. Tidsupplösningen i förhållande till övriga mätta storheter måste också vara tillräcklig. Notera vilka enheter utrustningen använder för att ange gaskoncentration, särskilt med avseende på torr eller fuktig gas.

Vid en sådan kontroll måste format, ansvar och dokumentation överenskommas. I många fall är det möjligt att "tappa av" mätdata från anläggningen till en datalogger. Hur detta skall ske måste avgöras på förhand. En noggrann kontroll av att en sådan "avtappning" inte stör vare sig datalogger eller funktioner i anläggningens mätsystem måste göras. Alternativt kan driftdatafiler hämtas direkt från anläggningens driftdator utan att mätdataloggern används. Vid inhämtning av datafiler måste det säkerställas att rätt signaler för ändamålet levereras av driftspersonalen.

Speciell uppmärksamhet bör fästas på potentialskillnader som kan uppträda och orsaka störningar på datainsamlingen. Inkoppling bör ske av anläggningens personal, eventuellt via skiljeförstärkare.

I undantagsfall kan manuell journalföring i kontrollrummet behöva utföras. Vilka storheter som skall avläsas med vilken frekvens, hur journalföringen skall ske och vem som har ansvaret måste beslutas på förhand.

2.9 UTTAG AV BRÄNSLE- OCH ASKPROVER

De övriga prover som det är aktuellt att ta ut är bränsle- och askprover, se kapitel 5.31 och 5.32. Bränsleprov och bränsleanalys kan behövas dels för dokumentation av driftfallet, dels för beräkningar vid utvärderingen. Prov av fasta bränslen skall tas ut så nära inmatningen till pannan som möjligt, helst i bränslestupet. Vid planeringen måste man försäkra sig om att detta är möjligt. Uttag skall ske med jämna tidsintervall under mätperioden enligt respektive standard. Hänsyn skall tas till eventuell tidsförskjutning mellan provtagningspunkt och förbränning i pannan.

Vid provtagning av fuktigt bränsle skall plastkärl användas, inte plåtkärl. Proverna skall omgående överföras till ett tätt kärl eller sluten plastsäck så att inte fukthalten förändras. Uttaget prov under en provperiod neddelas och samlas normalt i samma kärl till ett generalprov.

Askprover behövs i första hand för att fastställa halten oförbränt, men även andra analyser kan vara aktuella. Se till att askproverna har svalnat innan de överförs till plastkärl! De praktiska möjligheterna att ta ut prover av t ex flygaska och bottenaska som verkligen härstammar från provperioden måste fastställas på förhand. Hänsyn skall tas till eventuell tidsförskjutning mellan bränslets inmatning, rökgasanalys och askans utmatning.

2.10 KOMMUNIKATION

En god kommunikation mellan utförare av mätningen och anläggningens driftpersonal är viktig för att nå ett gott resultat. Följande punkter kan tjäna som vägledning:

- Informera på ett tidigt stadium anläggningens driftspersonal om att en mätkampanj kommer att genomföras under en bestämd tidsperiod.

- Klargör mätningens syfte tillsammans med ansvarig personal på anläggningen och peka på vad den kommer att innebära för anläggningens drift. De driftpunkter som är aktuella bör gås igenom liksom hur dessa skall åstadkommas. Vidare vad som är tillåtet och inte tillåtet i fråga om t ex omställningar och underhållsarbeten under den aktuella perioden.

- Nödvändiga förberedelser i fråga om t ex mätuttag, mediaförsörjning till mätplatsen, avstängning av brandlarm etc gås igenom och ansvaret fastställs, liksom ansvar för driftdatainsamling enligt ovan.

- Klarlägg hur informationen skall överföras mellan olika skiftlag.

- Klarlägg hur kommunikationen mellan mätansvarig och driftpersonal under mätningen ordnas på bästa möjliga sätt. Anläggningen bör utse en kontaktperson gentemot den mätansvarige.

2.11 FÖRBEREDELSER AV MÄTUTRUSTNING

Det bästa sättet att försäkra sig om att inget saknas vid mätningens genomförande är att upprätta en checklista för all utrustning som krävs. Denna skall innefatta såväl instrument, provtagningsutrustning, datainsamlingsutrustning, filter och annat förbrukningsmaterial, reservdelar som kringutrustning i form av kablar, slangar etc.

Val av **mätinstrument** skall ske med hänsyn till förväntade halter och eventuellt förekommande interferenser. Mätområdet skall normalt väljas så att registrerade värden inte understiger 20 % av fullt skalutslag. Instrumentets linjäritet skall vara kontrollerad. Funktionen

hos eventuella konvertrar och dylikt skall kontrolleras. **Mätinstrumenten skall provköras på hemmaplan!** Provkörningen skall göras med hela provtagnings- och gasbehandlingssystemet uppkopplat. Kontrollera att slangar, pumpar, instrument m m är väl rengjorda och att inga otätheter förekommer i systemet. Pumpkapaciteten skall vara avpassad till instrumentens angivna flödesbehov.

I vissa sammanhang, då mätningen är "enda chansen" med t ex ett specialbränsle, kan det vara nödvändigt med en reservuppsättning instrument.

Referensgaser skall ha halter som motsvarar 80-90 % av de använda mätområdena. Osäkerheten i haltangivelsen skall vara högst 2 % av angiven halt. Den av leverantören angivna hållbarhetstiden får inte ha gått ut. Som **nollgas** skall kvävgas eller teknisk luft användas, inte omgivningsluft. Observera att referensgas för ett instrument i vissa fall kan användas som nollgas och för att kontrollera tvärkänslighet hos andra instrument, t ex NO_x i N_2 för CO-, CO_2- och O_2-instrument. Vissa instrument, t ex FID-instrument för totalkolväteanalys, kräver bränngas (H_2) på flaska för sin funktion. **Kontrollera att tillräckligt tryck finns i alla flaskor!**

Våtkemisk provtagningsutrustning skall kontrolleras vad gäller renhet och täthet. Gasur skall vara renblåsta och kalibrerade. Utrustning för mätning i rågas (före filter) skall hållas åtskild från utrustning för mätning i rengas. Kontrollera att tillräckligt antal tvättflaskor etc finns. Glasutrustning är ömtålig och det är nödvändigt att reservutrustning finns tillgänglig. Absorptionsvätskor skall vara färdigspädda om så är lämpligt, färska och kontrollerade och finnas i tillräcklig mängd för det antal prover som planeras + viss reserv.

Filter för t ex stoftprovtagning skall väljas med hänsyn till lämpligt material och storlek. De skall konditioneras och vägas in och förvaras i slutna filteraskar. Reservfilter skall finnas förberedda.

Datainsamlingsutrustningen skall provköras och kontroll skall ske att signaler från aktuella driftinstrument kan registreras. Kontrollera att tillräckligt med minne finns och att lagringsmedia (ex. USB-minne) för backup av erhållna mätvärden finns tillgängliga.

Slangar måste finnas i tillräckliga längder och vara i gott skick utan sprickor eller dylikt. För gasanalys används normalt teflonslang och för stoftprovtagning gummislang. Kopplingar kontrolleras med avseende på gänggångar och täthet. Ett reservförråd av kopplingsdetaljer och slang bör finnas tillgängligt vid mätningen. Uppvärmda slangars temperaturreglering och renhet kontrolleras.

Ett visst mått av **reservdelar** bör finnas tillgängliga vid mätningen. Förutom glasdetaljer och kopplingar bör filter av olika slag, säkringar och pumpmembran eller hela pumpar finnas i reserv.

2.12 ÖVRIGA FÖRBEREDELSER

Förutom checklistor för mätningen bör även färdiga mätprotokoll upprättas. På så sätt är risken mindre att väsentliga data glöms bort under mätningen. Vidare bör aktuella laboratorier underrättas om att prover för analys kommer att levereras vid en viss tidpunkt, så att dessa kan analyseras utan dröjsmål.

2.13 REFERENSER

SS-EN 15259:2007 (Svensk Standard): Luftkvalitet – Utsläpp och utomhusluft – Strategi, planering, rapportering och utformning av mätplatser vid emissionsmätningar. (Utgåva 1, 2007-10-22)

Vägledning om placering av "provtagnings- och mätpunkter" under förordningen (2013:252) om stora förbränningsanläggningar och förordningen (2013:253) om förbränning av avfall. Naturvårdsverket. 2015-03-23

Kapitel 3

PRAKTISKA RÅD FÖR GENOMFÖRANDE

Innehåll

3.1 Orientering i anläggningen
3.2 Mätplatsen
3.3 Iordningställande av mätutrustning
3.4 Kalibrering
3.5 Förberedande mätningar
3.6 Övriga förberedelser
3.7 Mätningens start
3.8 Under mätningen
3.9 Avslutning av mätningen
3.10 Efterarbete
3.11 Dokumentation
3.12 Referenser

PRAKTISKA RÅD FÖR GENOMFÖRANDE

Detta kapitel behandlar det praktiska genomförandet av en emissionsmätning, från och med etablering vid anläggningen. I första hand ges här en del råd om hur arbetet skall läggas upp, men även konkreta tips för att undvika fallgropar och obehagliga överraskningar. Planering och förberedelser som bör utföras innan etablering vid anläggningen beskrivs i kapitel 2. För konkreta beskrivningar av användandet av enskilda mätmetoder hänvisas till kapitel 5.

3.1 ORIENTERING I ANLÄGGNINGEN

Följande "checklista" kan vara till god hjälp:

- Mätinsatsen inleds med att kontakt etableras mellan mätansvarig och projektledare/driftansvarig.

- Inhämta information om hur processen går och att inga speciella förhållanden föreligger som hindrar mätningen.

- Ge en förnyad information om mätningens syfte och vad den innebär för driften.

- Gå igenom tidplanen för mätningen. Driftpersonalens insatser i form av t ex uttag av fasta prover och driftdatainsamling bekräftas.

- Kontrollera att överenskomna förberedelser i anläggningen i form av t ex håltagning och framdragning av el och vatten är klara.

- Klargör hur kommunikationen mellan mätansvarig och driftpersonal under mätningen skall ske. Det är oerhört viktigt att ett gott samarbete kan upprättas från början.

- Kontrollera att processtyrning, **branddetektorer** m m inte påverkas av mätverksamheten.

3.2 MÄTPLATSEN

Inspektera mätplatsen och kontrollera att Arbetsmiljöverkets krav är uppfyllda. Kontrollera också

- att nödvändiga mätuttag finns på rätt ställen, att propparna kan demonteras och att hål i kanalväggen finns och är renskurna;

- att tillräckligt utrymme finns för hantering och uppställning av mätutrustning;

- att el, vatten och tryckluft av rätt kvalitet och tillräcklig kapacitet finns tillgängligt och att elförsörjningen är säker;

- att slangar och kablar kan förläggas så att dessa inte hindrar arbetet, och så att inte anläggningens elinstallationer stör signalerna.

Mätplatsen och dess omgivningar rengörs från damm och liknande. Mätuttagen borstas med stålborste och blåses rena. Om så är möjligt spärras mätplatsen av för övrig personal.

Kontrollera risken för utströmmande het gas p.g.a. övertryck i mätuttaget och vidtag om nödvändigt åtgärder.

3.3 IORDNINGSTÄLLANDE AV MÄTUTRUSTNING

Instrumentella mätsystem monteras ihop, instrumenten slås på och kylare, pumpar och eventuella uppvärmda slangar sätts i drift. Funktionen med avseende på temperaturer, flöden och tryck kontrolleras. Systemet i sin helhet täthetskontrolleras. Om allt fungerar som avsetts sugs därefter omgivningsluft genom systemet till dess att arbetstemperaturer för instrument och annan utrustning uppnåtts och stabilitet inträtt.

Manuell provtagningsutrustning monteras samman och täthetskontrolleras. Försiktighet skall iakttas vid hantering av glasdetaljer. Absorptionsflaskor förbereds för samtliga prov. Flaskor och även stoftfilter skall förvaras på skyddad plats. Provgasflödet justeras in till avsedd nivå. Eventuell värmning av uttagssond, filter etc startas.

Signalkablar ansluts till **datainsamlingssystemet** på rätt kanaler. Kablarna förläggs på ett skyddat sätt och förankras med tejp e dyl. Eventuell anslutning av från anläggningen "tappade" signaler görs med försiktighet enligt tidigare planering. Driftpersonalen informeras om när detta skall ske. Kontrollera att inkopplingen inte medför störningar vare sig i mätsystemet eller i anläggningens reglersystem. Kontrollera också att det inte förekommer skilda jordnivåer i olika delar av systemet. I så fall krävs skiljeförstärkare.

3.4 KALIBRERING

Kalibrering av automatiska gasanalysinstrument skall ske då systemet uppnått temperaturstabilitet. Kylaren skall ha antagit jämviktsfukthalt t ex genom att provgas sugits genom systemet. Fukthalten skall bibehållas under kalibreringen.

1) Först tillförs nollgas systemet under så lång tid att stabila mätvärden erhålls, varefter nollpunkten justeras in.

2) Därefter tillförs referensgas på motsvarande sätt, och instrumentutslaget justeras in till den halt analyscertifikatet anger.

3) Till sist kontrolleras nollpunkten på nytt. **Om justering krävs upprepas hela kalibreringsförfarandet.**

Under hela proceduren skall mätvärden avläsas på dataloggern eller motsvarande, ej direkt på instrumenten. Förhållandena med avseende på tryck, temperatur och flöde skall vara konstanta under hela kalibreringen och desamma som under mätningen.

3.5 FÖRBEREDANDE MÄTNINGAR

Homogeniteten i mätplanet skall vara kontrollerad och dokumenterad. Om tillräckligt underlag finns tillgängligt från tidigare utförd bestämning av homogeniteten så kan den användas. Rekommendationen är ändå att homogeniteten i mätplanet bör kontrolleras inför varje mättillfälle. Se utförlig beskrivning i SS-EN 15259:2007.

Flödesprofilen kartläggs genom traversering med pitotrör i två riktningar vinkelrätt mot varandra. Närmare detaljer ges i metodbeskrivning för rökgasflödesmätning i kapitel 5.27. Insticksdjupet för olika positioner skall i förväg markeras på pitotröret. Då flödesprofilen kartlagts, väljs en fast mätpunkt och ett pitotrör monteras i denna för kontinuerlig mätning under hela provperioden.

Då mätpunkten för gasanalys valts, monteras sonden fast i denna. De mätvärden som erhålls rimlighetskontrolleras mot förväntade värden. Om någon halt verkar osannolik, måste orsaken till detta utredas och eventuellt åtgärdas. En mätning får inte påbörjas om något mätvärde är orimligt.

3.6 ÖVRIGA FÖRBEREDELSER

Tidsangivelser är viktiga vid genomförandet av mätningar. Därför skall klockor hos mätansvarig, driftpersonal och i datainsamlingssystemet synkroniseras före mätningens start. Vidare skall avläsnings- och lagringsintervall läggas in i datainsamlingssystemet. Lämpliga kärl för förvaring av bränsle- och askprover skall finnas tillgängliga. Ett schema för flyttning av sonder, filterbyten och byten av absorptionsflaskor skall finnas klart före mätningens start. Automatiska brandlarm, sprinkler och andra brandsläckningssystem kan tillfälligtvis behöva stängas av.

3.7 MÄTNINGENS START

Då all utrustning är kontrollerad och driftpunkten är den avsedda kan mätningen påbörjas. Driftpersonalen informeras om att mätningen skall starta. Provtagningssonder monteras i avsedda positioner om detta inte gjorts tidigare. Datainsamlingen startas och gasurens ställningar antecknas, liksom temperaturer, tryck och flöden. Provtagningspumpar för våtkemisk analys och stoftprovtagning startas. Omedelbart efter mätningens start kontrolleras att flöden, tryck och temperaturer är de önskade.

3.8 UNDER MÄTNINGEN

Utrustningen bör hållas under kontinuerlig uppsikt under mätningen. Likaså bör kontinuerlig kontakt hållas med driftpersonalen så att händelser i driften under mätningens gång dokumenteras, och att driftdatainsamling och uttag av fast prover sker enligt plan. En journal bör föras under provet, där förutom drifthändelser även iakttagelser i fråga om mätutrustningen dokumenteras noga. Detta underlättar i hög grad utvärderingen av mätresultaten.

Positionsförändringar av sonder, filterbyten och byten av absorptionsflaskor görs enligt fastställd plan. Erhållna prover märks entydigt med beteckning, datum och tidsperiod. Temperaturer och tryck dokumenteras löpande. Följ anvisningarna i respektive metodbeskrivning.

Om mätningen består av ett antal delprover vid olika driftinställningar underrättas driftpersonalen då varje prov är avslutat, och nästa driftinställning bekräftas. Före nästa prov kontrolleras att den nya driftinställningen är den önskade och att driften är stabil.

3.9 AVSLUTNING AV MÄTNINGEN

Då alla delprover är klara görs följande:

- Driftpersonalen informeras om att mätningen är slutförd.
- Koppla in brandvarnare etc.
- Instrumenten kontrollkalibreras, och eventuella avvikelser dokumenteras noga.
- Kvarvarande vätskeprover och stoftfilter märks enligt ovan (kapitel 3.8) och förvaras på skyddat sätt.
- Uttagna bränsle- och askprover tas om hand och märks, om detta inte redan skett.
- Erhållna mätvärden kopieras till lagringsmedia (ex USB-minne) för backup. Läsbarheten hos filer kontrolleras. Driftdata hämtas in och kontrolleras.
- All utrustning plockas ned och grovrengörs. Trasig utrustning märks upp.
- Alla protokoll, mätdata etc samlas ihop. Uttagna prover för vidarebearbetning och analys packas på transportsäkert sätt.
- Städa upp på mätplatsen.

3.10 EFTERARBETE

Efter hemkomst till laboratoriet görs följande:

- Utrustningen rengörs och kontrolleras.
- Defekt utrustning märks tydligt och måste repareras och kalibreras innan förnyad användning.
- Uttagna prov som skall genomgå kemisk analys analyseras på eget laboratorium eller sänds iväg till externt laboratorium.

- Erhållna mätresultat bearbetas och utvärderas.

- Mätuppdraget rapporteras.

3.11 DOKUMENTATION

Efter avslutade mätningar sammanställs resultaten i en rapport. Innehållet i rapporten är beroende på syftet med undersökningen, hur omfattande mätprogrammet har varit samt antal mätta komponenter. I standarden SS-EN 15259:2007 anges detaljerade krav på rapportering från emissionsmätning. Nedan följer exempel på punkter som kan ingå i en rapport.

- Syftet med mätningen, t ex
  - myndighetskrav och dylikt
  - processuppföljning

- Datum, tid och plats

- Beskrivning av anläggning och process

- Beskrivning av anläggningens driftbetingelser under mätningen, innefattande t ex
  - last
  - bränsleslag
  - luftöverskott
  - temperatur
  - reningskemikalieflöde

- Beskrivning av reningsanläggningen, såsom
  - typ, fabrikat, flödesschema eller skiss
  - tekniska data, t ex avskiljningsgrad, tryckfall etc
  - kortfattad funktionsbeskrivning

- Beskrivning av mätutrustning, t ex
  - typ och fabrikat
  - principskiss
  - gasflödesmätutrustning
  - typ av stoftprovtagningsfilter
  - stoftfiltrens placering i provtagningsutrustningen (utanför eller inuti kanalen)
  - filterkonditionerings- och vägningsteknik
  - gasanalysatorer
  - referensgasernas tillverkningsdatum och koncentration samt tillverkare och utfärdare av certifikat

- Provtagningsförhållanden såsom
  - skiss över mätplanets placering i kanalen med angivande av raksträckor före och efter mätplanet
  - kanaldimension och antalet mätpunkter i mätplanet
  - provtagningsfiltrets temperatur under provtagningen (stoftmätning)
  - provgasledningens temperatur (gasanalyser)
  - mätperiodens längd
  - barometertryck
  - tryck i gasur (stoftmätning, flödesmätning)
  - temperatur i gasur (stoftmätning, flödesmätning)
  - sonddiameter (stoftmätning)
  - isokinetisk avvikelse (stoftmätning)
  - provgasvolym

- Kommentarer rörande observationer som kan inverka på mätresultaten, t ex
  - produktionsförhållanden, produktionsstörningar
  - driftstörningar i reningsanläggningen
  - mättekniska störningar

- Redovisning av mätdata och resultat såsom
  - temperatur i kanalen
  - fukthalt
  - tryck i kanalen
  - gashastighet
  - gasflöde
  - stoftkoncentration
  - stoftflöde
  - gaskoncentrationer
  - massflöden och specifika flöden av gasformiga komponenter, t ex NO_x och SO_2
  - osäkerhetsbedömningar
  - jämförelse mellan provresultat och fordran

3.12 REFERENSER

SS-EN 15259:2007 (Svensk Standard): Luftkvalitet – Utsläpp och utomhusluft – Strategi, planering, rapportering och utformning av mätplatser vid emissionsmätningar. (Utgåva 1, 2007-10-22)

Kapitel 4

EU-DIREKTIV

Innehåll

4.1 Allmänt

4.2 Industriemissionsdirektivet (IED)
- 4.2.1 Kvalitetssäkring
- 4.2.2 Provtagnings- och mätpunkter

4.3 Stora förbränningsanläggningar
- 4.3.1 Ålderskategorier hos anläggningar
- 4.3.2 Gränsvärden
- 4.3.3 Mätparametrar och mätintervall

4.4 Avfallsförbränning
- 4.4.1 Anläggningskategorier
- 4.4.2 Ålderskategorier hos anläggningar
- 4.4.3 Gränsvärden
- 4.4.4 Mätparametrar och mätintervall

4.5 Medelstora förbränningsanläggningar (MCPD)
- 4.5.1 Utsläppskrav

4.6 Standardreferensmetoder

4.7 Referenser

EU-DIREKTIV

4.1 ALLMÄNT

Syftet med detta kapitel är att ge en orientering i tillämpliga EU-direktiv och deras huvuddrag. Kraven som anges är inte nödvändigtvis fullständiga. Det understryks att för alla juridiska syften är det direktivens och den svenska implementeringens fullständiga text som gäller.

Sedan början av 2000-talet har EU:s s.k. IPPC-direktiv 1996/61/EG, ”Directive on Integrated Pollution and Prevention Control” reglerat hur tillstånd, utsläppskrav, övervakning och krav på mätning skall utformas för ”stora förbränningsanläggningar” och för avfallsförbränningsanläggningar inom EU. ”Stora förbränningsanläggningar” definieras som förbränningsanläggningar med en totalt installerad tillförd effekt på 50 MW eller mer för förbränning av fasta, flytande eller gasformiga bränslen. Utgående från detta utarbetades två direktiv som behandlar utsläpp från förbränningsanläggningar och implementerades i svensk lagstiftning:

a) Direktiv 2000/76/EG om förbränning av avfall; implementerat som NFS 2002:28
b) Direktiv 2001/80/EG om begränsning av utsläpp till luften av vissa föroreningar från stora förbränningsanläggningar; implementerat som NFS 2002:26.

För att förbättra möjligheten att på EU-nivå kontrollera hur reglerna efterlevs och därmed minska administrationen för myndigheter och verksamhetsutövare ersattes år 2013 dessa och flera andra direktiv av **Industriutsläppsdirektivet, IED** (2010/75/EU). I Sverige fanns redan en samlad lagstiftning genom miljöbalken. Införandet av IED har i Sverige har därför skett genom dels några mindre förändringar i Miljöbalken, dels genom två **nya förordningar om stora förbränningsanläggningar** (2013:252, förkortat **FSF**) **resp. avfallsförbränning** (2013:253, förkortat **FFA**). Dessa beskrivs närmare nedan i avsnitt 4.2 till 4.4.

Den nedre effektgränsen för förbränningsanläggningar som omfattas av IED är 50 MW. För anläggningar med en installerad effekt mellan 1 MW och 50 MW presenterade EU-kommissionen under 2013 ett förlag till ”direktiv om begräsning av utsläpp till luften av vissa föroreningar från medelstora förbränningsanläggningar”, det s.k. **Medium Combustion Plant Directive (MCPD).** Detta förslag och dess status (i skrivande stund) beskrivs kortfattat i avsnitt 4.5.

För mindre förbränningsanläggningar än 1 MW kommer utsläppskrav som har sin bas i det s.k. EcoDesign-direktivet att gälla. Detta behandlas inte här.

I avsnitt 4.6 finns en sammanställning över de standardreferensmetoder (SRM) som är antagna.

4.2 INDUSTRIEMISSIONSDIREKTIVET (IED)

Industriutsläppsbestämmelserna ersätter alltså det tidigare s.k. IPPC-direktivet m.fl. direktiv. Förändringen innebär bl.a. skärpningar i kraven på att tillämpa bästa tillgängliga teknik (BAT) och skärpningar på att redovisa föroreningar jämfört med det tidigare direktivet.

Krav på stora förbränningsanläggningar och avfallförbränningsanläggningar anges i separata kapitel i IED-direktivet, och dessa kapitel motsvarar med ett antal justeringar de tidigare direktiven för stora förbränningsanläggningar respektive avfallsförbränningsanläggningar, se kapitel 4.3 och kapitel 4.4.

För varje typ av verksamhet (bransch) har s,k. BAT-slutsatser tagits fram eller håller på att tas fram. Dessa BAT-slutsatser blir efter en viss övergångstid bindande. De kommer att gälla parallellt med de villkor och krav som fastställs vid en tillståndsprövning, dvs. verksamhetsutövaren måste följa både villkoren i sitt tillstånd och kraven som följer av BAT-slutsatserna. IED-direktivet spänner över alla möjliga industrigrenar och för de flesta industriverksamheter anges de specifika kraven enbart i BAT-slutsatserna. Det är dock värt att notera att trots att stora förbränningsanläggningar och avfallsförbränningsanläggningar redan hanteras i själva direktivtexten, så utarbetas även BAT-slutsatser för dessa verksamheter och **dessa BAT-slutsatser kan komma att ställa andra och hårdare krav än den befintliga direktivtexten**.

Införandet av IED innebär flera förändringar i fråga om underlag för tillståndsansökan, miljörapportering, tillsynsbesök, krav vid nedläggning samt tillåtna utsläppsnivåer. I det följande ges en översiktlig redovisning av det som berör utsläpp till luft dels för stora förbränningsanläggningar, dels för avfallsförbrännings- och samförbränningsanläggningar.

4.2.1 Kvalitetssäkring

FSF och FFA ger anvisningar för hur kvalitetssäkring av mätdata skall ske. I korthet ges anvisningar i följande avseenden:

- användning av CEN-standarder för alla mätparametrar, om sådana finns
- årlig kontroll av mätsystemet genom parallellmätningar med referensmätmetoder
- krav på mätsystemets konstruktion avseende tillåten mätosäkerhet
- användning av ”valideringsfaktorer” (<1) som genomsnittsvärdena skall multipliceras med vid jämförelse med gränsvärdena
- regler för hur bortfall av mätvärden pga felfunktion i eller underhåll av mätsystemet skall hanteras

Den tillåtna **mätosäkerheten** är olika beroende på vilken utsläppsparameter som avses. Kraven är formulerade så att mätosäkerheten, uttryckt som 95-procentigt konfidensintervall för enskilda mätvärden, vid ett begränsningsvärde som avser genomsnitt under ett dygn är följande:

1. kolmonoxid högst 10 % av begränsningsvärdet
2. svaveldioxid högst 20 % av begränsningsvärdet
3. kväveoxider högst 20 % av begränsningsvärdet
4. stoft högst 30 % av begränsningsvärdet
5. totalt organiskt kol högst 30 % av begränsningsvärdet
6. väteklorid högst 40 % av begränsningsvärdet
7. vätefluorid högst 40 % av begränsningsvärdet.

För att ytterligare säkerställa att osäkerheter i de uppmätta värdena inte felaktigt leder till att gränsvärdena anses ha överskridits skall s.k. **”valideringsfaktorer**” användas. Det innebär att genomsnittsvärden för timmar, dygn och månader skall ”valideras för mätosäkerhet” genom att multipliceras med följande faktorer:

1. kolmonoxid:	0,90
2. svaveldioxid:	0,80
3. kväveoxider:	0,80
4. stoft:	0,70
5. totalt organiskt kol:	0,70
6. väteklorid:	0,60
7. vätefluorid:	0,60.

Det är dessa validerade värden som skall jämföras med resp. gränsvärde.

4.2.2 Provtagnings- och mätpunkter

FSF och FFA ställer krav på att mätpunkter för utsläppsmätningar skall definieras och användas. Det innebär att om inte placeringen av provtagnings- och mätpunkter är bestämd i tillståndet för anläggningen så skall verksamhetsutövaren föreslå en placering och lämna förslaget till tillsynsmyndigheten. Myndigheten skall därefter besluta var provtagnings- och mätpunkter skall vara placerade och förelägga verksamhetsutövaren att följa beslutet.

Naturvårdsverket har i en vägledning publicerat råd och bedömningar om hur bestämmelserna i FSF och FFA avseende provtagnings- och mätpunkter skall tillämpas. Vägledningen hänvisar i stor utsträckning till standarderna EN 15259 och EN 14181, som behandlas i kapitel 2 och kapitel 3 respektive kapitel 6 i denna handbok. Vägledningen ger också vissa anvisningar för skälighetsbedömningar med referens till standarderna och till andra relevanta bestämmelser.

4.3 STORA FÖRBRÄNNINGSANLÄGGNINGAR

För stora förbränningsanläggningar innebär IED att minimikraven för utsläpp av SO_2, NO_x och stoft skärps. Utsläppskraven i FSF gäller till skillnad från utsläppskraven i enskilda tillstånd dock inte under start- eller stopperioder. För anläggningar som faller under FSF gäller utsläppskraven inte heller under perioder med störningar i reningsanläggningar eller under perioder då dispens getts för avbrott i gasförsörjning eller försörjning med lågsvavligt bränsle.

4.3.1 Ålderskategorier hos anläggningar

De gränsvärden som föreskrivs i FSF är i vissa fall olika beroende på hur gammal anläggningen är. I både FSF och FFA används begreppen *”2013-anläggning”* resp. *”2002-anläggning”*. I FSF används också begreppet *”1987-anlägggning”*. Begreppen omfattar de anläggningar som fick sitt första miljötillstånd före vissa datum under resp. år. Utöver detta har definitionerna också med idrifttagningsdatum att göra enligt följande:

- ”2013-anläggningar” är sådana anläggningar som har tagits i drift före den 7 januari 2014, om anläggningen före den 7 januari 2013 omfattades av ett tillstånd eller av en fullgjord och fullständig ansökan om tillstånd. Dessa anläggningar betecknas också ”befintliga anläggningar”.
- ”Inte-2013-anläggningar” är anläggningar som lämnar in en fullständig tillståndsansökan efter den 7 januari 2013 eller som tas i drift efter den 7 januari 2014. I FSF kallas de också ”ny förbränningsanläggning”.

För ytterligare uttolkning av innebörden av dessa ålderskategorier hänvisas till Naturvårdsverkets Vägledning till FSF och FFA.

4.3.2 Gränsvärden

I tabellerna ***4.1 – 4.12*** redovisas de viktigaste gränsvärdena för utsläpp till luft. Förutom de gränsvärden som här återges finns ytterligare antal som avser anläggningar med begränsad drifttid (oftast under 1500 h/år) och/eller som drivs med vissa flytande bränslen. Dessa gränsvärden återges inte här, utan det hänvisas till IED-direktivet. **Det understryks att för alla juridiska syften är det direktivets fullständiga text som gäller. Föreliggande sammanfattning är endast en orientering i direktivets huvuddrag.**

Alla gränsvärden är uttryckta på torra gaser vid STP-tillstånd och vid följande standardsyrehalter:

- 6 % för fasta bränslen
- 3 % för flytande och/eller gasformiga bränslen (ej i gasturbiner och gasmotorer)
- 15 % för gasturbiner och gasmotorer

Tabellerna 4.1 – 4.6 avser 2013-anläggningar (dvs. befintliga anläggningar), medan tabellerna 4.7 – 4.12 avser icke-2013-anläggningar (dvs. nya anläggningar).

2013-anläggningar (befintliga anläggningar)

Tabell 4.1: Gränsvärden för utsläpp av **SO_2** (mg/Nm^3) från 2002-anläggningar som använder fasta eller flytande bränslen (ej gasturbiner eller gasmotorer).

Sammanlagd installerad tillförd effekt (MW)	**Stenkol och brunkol och andra fasta bränslen**	**Biomassa**	**Torv**	**Flytande bränslen**
50 – 100	400	200	300	350
100 – 300	200	200	300 250 vid förbränning i fluidiserad bädd	200
> 300	150 250 vid förbränning i cirkulerande eller trycksatt fluidiserad bädd	150	150 200 vid förbränning i fluidiserad bädd	150

Tabell 4.2: Gränsvärden för utsläpp av **SO_2** (mg/Nm^3) från 2002-anläggningar som använder gasformiga bränslen (ej gasturbiner eller gasmotorer).

I allmänhet	35
Flytande gas	5
Gaser med lågt värmevärde från koksugn	400
Gaser med lågt värmevärde från masugn	200

Tabell 4.3: Gränsvärden för utsläpp av **NO_x** (mg/Nm^3) från 2002-anläggningar som använder fasta eller flytande bränslen (ej gasturbiner eller gasmotorer)

Sammanlagd installerad tillförd effekt (MW)	**Stenkol och brunkol och andra fasta bränslen**	**Biomassa och torv**	**Flytande bränslen**
50 -100	300 450 vid pulvereldning med brunkol	300	450
100 – 300	200	250	200
> 300	200	200	150

Tabell 4.4: Gränsvärden för utsläpp av **NO_x och CO** (mg/Nm^3) från 2002-anläggningar som använder gasformiga bränslen

	NO_x	**CO**
Förbränningsanläggningar som drivs med naturgas med undantag för gasturbiner och gasmotorer	100	100
Förbränningsanläggningar som drivs med andra med undantag för gasturbiner och gasmotorer gaser	200	--
Gasturbiner (inkl. gaskombiverk) som använder naturgas som bränsle	200	--
Gasturbiner (inkl. gaskombiverk) som använder andra gaser som bränsle	50	100
Gasmotorer	120	100

Tabell 4.5: Gränsvärden för utsläpp av **stoft** (mg/Nm^3) från 2002-anläggningar som använder fasta eller flytande bränslen (ej gasturbiner eller gasmotorer)

Sammanlagd installerad tillförd effekt (MW)	**Stenkol och brunkol och andra fasta bränslen**	**Biomassa och torv**	**Flytande bränslen**
50 -100	30	30	30
100 – 300	25	20	25
> 300	20	20	20

Tabell 4.6: Gränsvärden för utsläpp av **stoft** (mg/Nm^3) från 2002-anläggningar som använder gasformiga bränslen (ej gasturbiner eller gasmotorer).

Generellt	5
Masugnsgas	10
Gaser från stålindustrin som kan användas på annat ställe	30

Icke-2013-anläggningar (nya anläggningar)

Tabell 4.7: Gränsvärden för utsläpp av **SO_2** (mg/Nm^3) från 2013-anläggningar som använder fasta eller flytande bränslen (ej gasturbiner eller gasmotorer).

Sammanlagd installerad tillförd effekt (MW)	**Stenkol och brunkol och andra fasta bränslen**	**Biomassa**	**Torv**	**Flytande bränslen**
50 – 100	400	200	300	350
100 – 300	250	200	300	250
> 300	200	200	200	200

Tabell 4.8: Gränsvärden för utsläpp av **SO_2** (mg/Nm^3) från 2013-anläggningar som använder gasformiga bränslen (ej gasturbiner eller gasmotorer).

I allmänhet	35
Flytande gas	5
Gaser med lågt värmevärde från koksugn	400
Gaser med lågt värmevärde från masugn	200

Tabell 4.9: Gränsvärden för utsläpp av **NO_x** (mg/Nm^3) från 2013-anläggningar som använder fasta eller flytande bränslen (ej gasturbiner eller gasmotorer)

Sammanlagd installerad tillförd effekt (MW)	**Stenkol och brunkol och andra fasta bränslen**	**Biomassa och torv**	**Flytande bränslen**
50 -100	300 450 vid pulvereldning med brunkol	300	450
100 – 300	200	250	200
> 300	200	200	150

Tabell 4.10: Gränsvärden för utsläpp av **NO_x och CO** (mg/Nm^3) från 2013-anläggningar som använder gasformiga bränslen

	NO_x	**CO**
Förbränningsanläggningar som drivs med naturgas med undantag för gasturbiner och gasmotorer	100	100
Förbränningsanläggningar som drivs med andra gaser med undantag för gasturbiner och gasmotorer gaser	200	--
Förbränningsanläggningar som drivs med masugnsgas, gas från koksugn eller gaser med lågt värmevärde från förgasning av raffinaderirestprodukter, med undantag för gasturbiner och gasmotorer	200	--
Gasturbiner (inkl. gaskombiverk) som använder naturgas som bränsle	200	--
Gasturbiner (inkl. gaskombiverk) som använder andra gaser som bränsle	50	100
Gasmotorer	120	100

Tabell 4.11: Gränsvärden för utsläpp av **stoft** (mg/Nm^3) från 2013-anläggningar som använder fasta eller flytande bränslen (ej gasturbiner eller gasmotorer)

Sammanlagd installerad tillförd effekt (MW)	**Stenkol och brunkol och andra fasta bränslen**	**Biomassa och torv**	**Flytande bränslen**
50 -100	30	30	30
100 – 300	25	20	25
> 300	20	20	20

Tabell 4.12: Gränsvärden för utsläpp av **stoft** (mg/Nm^3) från 2013-anläggningar som använder gasformiga bränslen (ej gasturbiner eller gasmotorer).

Generellt	5
Masugnsgas	10
Gaser från stålindustrin som kan användas på annat ställe	30

4.3.3 Mätparametrar och mätintervall

Grundkravet är att halterna av **svaveldioxid**, **kväveoxider och stoft** i rökgasen från en stor förbränningsanläggning skall mätas kontinuerligt om anläggningseffekten är 100 MW eller större. Detta krävs dock inte om den återstående livslängden är kortare än 10 000 timmar, och inte heller i fråga om svaveldioxid från förbränning av naturgas, olja eller biomassa under vissa förutsättningar, olika för varje bränsle.

Halten av **kolmonoxid** i rökgasen skall mätas kontinuerligt om gasformigt bränsle används och anläggningseffekten är 100 MW eller större.

Om kontinuerlig mätning krävs enligt ovan, skall mätningen också omfatta följande hjälpparametrar:

- rökgasens syrehalt
- rökgastemperatur,
- rökgasens tryck
- rökgasens fukthalt.

Det senare behöver dock inte mätas kontinuerligt om den rökgasen som går till mätning torkas innan den analyseras.

I det fall kontinuerlig mätning enligt ovan inte krävs gäller följande:

1. halterna av svaveldioxider, kväveoxider och stoft i rökgasen skall mätas minst en gång var sjätte månad
2. halten av kolmonoxid i rökgasen skall mätas minst en gång var sjätte månad om bränslet är gasformigt
3. utsläppen av totalkvicksilver via rökgasen skall mätas minst en gång varje år om bränslet är stenkol.

4.4 AVFALLSFÖRBRÄNNING

Utsläppskraven i FSF resp. FFA gäller till skillnad från utsläppskraven i enskilda tillstånd inte under start- eller stopperioder. Enligt FFA gäller dock kraven vid start eller stopp då avfall förbränns.

4.4.1 Anläggningskategorier

Förordningen om avfallsförbränning (FSF) innebär att begreppet avfallsförbränningsanläggning utvidgas i jämförelse med vad som tidigare varit fallet i svensk lagstiftning. Begreppet omfattar nu även anläggningar där det förbränns obehandlat hushållsavfall eller där mer än 40 procent av den utvecklade värmen kommer från förbränning av farligt avfall. Följande definitioner gäller:

- En ***avfallsförbränningsanläggning*** är en förbränningsanläggning

1. som är avsedd för avfallsförbränning med eller utan energiåtervinning
2. där förbränning av avfall sker på ett sådant sätt att det huvudsakliga ändamålet med anläggningen inte kan anses vara produktion av energi eller material,
3. där mer än 40 procent av den alstrade värmen kommer från förbränning av farligt avfall, eller
4. där det förbränns annat hushållsavfall än avfall som enligt bilaga 4 till avfallsförordningen(2011:927) omfattas av någon av avfallstyperna i underkapitel 20 01 och är källsorterat eller omfattas av någon av avfallstyperna i underkapitel 20 02.

- En ***samförbränningsanläggning*** är en förbränningsanläggning som
    1. huvudsakligen är avsedd för produktion av energi eller material men där avfall används som normalt bränsle eller tillskottsbränsle eller värmebehandlas i syfte att kunna bortskaffas, och
    2. inte är en avfallsförbränningsanläggning.

- En ***energianläggning*** är en samförbränningsanläggning som huvudsakligen producerar energi.

- En ***industrianläggning*** är en samförbränningsanläggning som inte är en energianläggning eller cementugn.

4.4.2 Ålderskategorier hos anläggningar

I FFA definieras två ålderskategorier; ”2002-anläggningar” och ”2013-anläggningar”. De senare definieras på samma sätt som i FSF (se kapitel 4.3.1), medan en ”2002-anläggning” får en något utvidgad definition jämfört med i FSF. Definitionen är här följande:

”Med ***2002-anläggning*** avses i denna förordning en förbränningsanläggning som
1. före den 28 december 2002 var i drift och omfattades av ett tillstånd,
2. före den 28 december omfatades av ett tillstånd eller av en anmälan enligt föreskrifter som meddelats med stöd av 9 kap. 6§ miljöbalken och var i drift senast den 28 december 2003,
3. före den 28 december 2002 omfattades av en fullgjord och fullständig ansökan om tillstånd och var i drift senast den 28 december 2004, eller
4. är en samförbränningsanläggning där avfallsförbränning påbörjades före den 28 december 2004, om anläggningen då var i drift som en stationär eller mobil anläggning avsedd för produktion av energi eller material och omfattades av de tillstånd som krävdes för anläggningen innan förbränningen av avfall påbörjades

4.4.3 Gränsvärden

I tabellerna 4.13 – 4.28 nedan redovisas de viktigaste gränsvärdena för utsläpp till luft. Alla gränsvärden nedan är uttryckta på torra gaser vid STP-tillstånd och normerat till syrehalten 11 %, utom vid förbränning av spillolja (närmare villkor anges i direktivet) då de anges vid 3 % syre. **Det understryks också här att för alla juridiska syften är det direktivets fullständiga text som gäller. Föreliggande sammanfattning är endast en orientering i direktivets huvuddrag.**

<u>Gränsvärden för avfallsförbränningsanläggningar</u>

I Tabell 4.13 nedan anges gränsvärden som dygnsmedelvärden, och i Tabell 4.14 anges gränsvärden som halvtimmesmedelvärden. I Tabell 4.15 anges medelvärden för tungmetaller med en provtagningsperiod på minst 30 minuter och högst åtta timmar. I Tabell 4.16 anges gränsvärden för utsläpp av kolmonoxid, och i Tabell 4.17 anges gränsvärdet för summan av dioxiner och furaner.

Tabell 4.13: Gränsvärden för utsläpp som dygnsmedelvärde (mg/Nm^3)

Totalstoft	10
Organiska ämnen i gas- och ångform uttryckt som totalt organiskt kol (TOC)	10
Väteklorid (HCl)	10
Vätefluorid (HF)	1
Svaveldioxid (SO_2)	50
Kvävemonoxid (NO) och kvävedioxid (NO_2) uttryckt som NO_2. Gäller befintliga avfallsförbränningsanläggningar med en nominell kapacitet på över 6 ton/h samt nya avfallsförbränningsanläggningar	200
Kvävemonoxid (NO) och kvävedioxid (NO_2) uttryckt som NO_2. Gäller befintliga avfallsförbränningsanläggningar med en nominell kapacitet på högst 6 ton/h	400

Tabell 4.14: Gränsvärden för utsläpp som halvtimmesmedelvärden (mg/Nm^3)

	(100 %) A	(97 %) B
Totalstoft	30	10
Organiska ämnen i gas- och ångform uttryckt som totalt organiskt kol (TOC)	20	10
Väteklorid (HCl)	60	10
Vätefluorid (HF)	4	2
Svaveldioxid (SO_2)	200	50
Kvävemonoxid (NO) och kvävedioxid (NO_2) uttryckt som NO_2. Gäller befintliga avfallsförbränningsanläggningar med en nominell kapacitet på över 6 ton/h samt nya avfallsförbränningsanläggningar	200	50
Kvävemonoxid (NO) och kvävedioxid (NO_2) uttryckt som NO_2. Gäller befintliga avfallsförbränningsanläggningar med en nominell kapacitet på högst 6 ton/h	400	200

Tabell 4.15: Gränsvärden för utsläpp som medelvärden (mg/Nm^3) för tungmetaller med en provtagningsperiod på minst 30 minuter och högst åtta timmar

Cd och Cd-föreningar uttryckt som Cd	Totalt: 0,05
Tl och Tl-föreningar uttryckt som Tl	
Hg och Hg-föreningar uttryckt som Hg	0,05
Sb och Sb-föreningar uttryckt som Sb	Totalt: 0,5
As och As-föreningar uttryckt som As	
Pb och Pb-föreningar uttryckt som Pb	
Cr och Cr-föreningar uttryckt som Cr	
Co och Co-föreningar uttryckt som Co	
Cu och Cu-föreningar uttryckt som Cu	
Mn och Mn-föreningar uttryckt som Mn	
Ni och Ni-föreningar uttryckt som Ni	
V och V-föreningar uttryckt som V	

Tabell 4.16: Gränsvärden för utsläpp av kolmonoxid (CO) i rökgaserna

Dygnsmedelvärde	50
Halvtimmesmedelvärde	100
Tiominutersmedelvärde	150

Tabell 4.17: Gränsvärde för utsläpp av dioxiner och furaner under en provtagningsperiod på minst sex och högst åtta timmar

Total koncentration av dioxiner och furaner beräknad med ekvivalensfaktorer enligt Bilaga VI, del 2 i direktivet	0,1

Gränsvärden för samförbränning av avfall

För anläggningar som samförbränner avfall beräknas gränsvärdena (K) som en sammanviktning av gränsvärdet för förbränning av avfall (K_{avfall}) och gränsvärdet som anges för förbränning av icke-avfallsbränslet enligt direktivet (K_{proc}). Viktningen sker mot rökgasvolymen från avfallsbränslet respektive icke-avfallsbränslet enligt följande:

$$K = (V_{avfall} * K_{avfall} + V_{proc} * K_{proc})/V_{avfall} + V_{proc} \quad (4.1)$$

där V_{avfall} = rökgasvolymen från förbränning av enbart avfall
K_{avfall} = gränsvärdet för utsläpp från avfallsförbränningsanläggningar
V_{proc} = rökgasvolymen från anläggningens process inbegripet förbränningen av de godkända bränslen som normalt används i anläggningen, avfall undantaget
K_{proc} = gränsvärdet som anges för förbränning av icke-avfallsbränslet enligt direktivet (se tabeller nedan)

Alla gränsvärden nedan är uttryckta på torra gaser vid STP-tillstånd.

Befintliga anläggningar

I tabellerna 4.18 – 4.20 nedan anges K_{proc} uttryckta som dygnsmedelvärden för befintliga anläggningar (gällande till 31 december 2015).

Tabell 4.18: K_{proc} för fasta bränslen utom biomassa (normsyrehalt 6 %) i befintliga anläggningar (gällande till 31 december 2015).

Förorenade ämne	<50 MWth	50 – 100 MWth	100 – 300 MWth	>300 MWth
SO_2	--	850	200	200
NO_x	--	400	200	200
Stoft	50	50	30	30

Tabell 4.19: K_{proc} för biomassa (normsyrehalt 6 %) i befintliga anläggningar (gällande till 31 december 2015).

Förorenade ämne	<50 MWth	50 – 100 MWth	100 – 300 MWth	>300 MWth
SO_2	--	200	200	200
NO_x	--	350	300	200
Stoft	50	50	30	30

Tabell 4.20: K_{proc} för flytande bränslen (normsyrehalt 3 %) i befintliga anläggningar (gällande till 31 december 2015).

Förorenade ämne	<50 MWth	50 – 100 MWth	100 – 300 MWth	>300 MWth
SO_2	--	850	400 – 200 (linjär minskning från 100 till 300 MWth)	200
NO_x	--	400	200	200
Stoft	50	50	30	30

I tabellerna 4.21 – 4.23 nedan anges K_{proc} uttryckta som dygnsmedelvärden för befintliga anläggningar (gällande från 1 januari 2016), utom gasturbiner och gasmotorer.

Tabell 4.21: K_{proc} för fasta bränslen utom biomassa (normsyrehalt 6 %) i befintliga anläggningar (gällande från 1 januari 2016), utom gasturbiner och gasmotorer.

Förorenade ämne	<50 MWth	50 – 100 MWth	100 – 300 MWth	>300 MWth
SO_2	--	400 för torv; 300	200	200
NO_x	--	300, för brunkolspulver 400	200	200
Stoft	50	30	25; för torv 20	20

Tabell 4.22: K_{proc} för biomassa (normsyrehalt 6 %) i befintliga anläggningar (gällande från 1 januari 2016), utom gasturbiner och gasmotorer.

Förorenade ämne	<50 MWth	50 – 100 MWth	100 – 300 MWth	>300 MWth
SO_2	--	200	200	200
NO_x	--	300	250	200
Stoft	50	30	32	30

Tabell 4.23: K_{proc} för flytande bränslen (normsyrehalt 3 %) i befintliga anläggningar (gällande från 1 januari 2016), utom gasturbiner och gasmotorer.

Förorenade ämne	<50 MWth	50 – 100 MWth	100 – 300 MWth	>300 MWth
SO_2	--	350	250	200
NO_x	--	400	200	150
Stoft	50	30	25	20

Nya anläggningar

I tabellerna 4.24 – 4.26 nedan anges K_{proc} uttryckta som dygnsmedelvärden för nya anläggningar, utom gasturbiner och gasmotorer.

Tabell 4.24: K_{proc} för fasta bränslen utom biomassa (normsyrehalt 6 %) i nya anläggningar utom gasturbiner och gasmotorer

Förorenade ämne	<50 MWth	50 – 100 MWth	100 – 300 MWth	>300 MWth
SO_2	--	400 för torv: 300	200 för torv: 300*	150 200**
NO_x	--	300 för torv 250	200	150 för pulvereldning av brunkol: 200
Stoft	50	20	20	10 för torv: 20

Tabell 4.25: K_{proc} för biomassa (normsyrehalt 6 %) i nya anläggningar utom gasturbiner och gasmotorer

Förorenade ämne	<50 MWth	50 – 100 MWth	100 – 300 MWth	>300 MWth
SO_2	--	200	200	200
NO_x	--	250	200	150
Stoft	50	20	20	20

Tabell 4.26: K_{proc} för flytande bränslen (normsyrehalt 3 %) i nya anläggningar utom gasturbiner och gasmotorer

Förorenade ämne	<50 MWth	50 – 100 MWth	100 – 300 MWth	>300 MWth
SO_2	--	350	200	150
NO_x	--	300	150	100
Stoft	50	20	20	10

I tabell 4.27 anges gränsvärden för totala utsläpp av tungmetaller.

Tabell 4.27: Gränsvärden för totala utsläpp av tungmetaller (mg/Nm^3) uttryckta som medelvärden under en provtagningsperiod på minst 30 minuter och högst åtta timmar (syrehalt 6 % för fasta bränslen och 3 % för flytande bränslen)

Förorenande ämne	K
Cd + Tl	0,05
Hg	0,05
Sb+ As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V	0,5

I Tabell 4.28 anges gränsvärde för totala utsläpp av dioxiner och furaner.

Tabell 4.28: Gränsvärde för totala utsläpp (ng/Nm^3) av dioxiner och furaner uttryckt som medelvärden under en provtagningsperiod på minst 30 minuter och högst åtta timmar (syrehalt 6 % för fasta bränslen och 3 % för flytande bränslen)

Förorenande ämne	K
Dioxiner och furaner	0,1

4.4.4 Mätparametrar och mätintervall

Grundkravet är att halterna av **svaveldioxid**, **kväveoxider, stoft, koloxid, totalkolväte, väteklorid och vätefluorid** i rökgasen från en avfallsförbränningsanläggning skall mätas kontinuerligt. Undantag kan sökas för svaveldioxid, väteklorid och vätefluorid under vissa förutsättningar.

Om kontinuerlig mätning krävs enligt ovan, skall mätningen också omfatta följande hjälpparametrar:

- rökgasens syrehalt
- rökgastemperatur,
- rökgasens tryck
- rökgasens fukthalt.

Det senare behöver dock inte mätas kontinuerligt om den rökgasen som går till mätning torkas innan den analyseras.

I det fall kontinuerlig mätning enligt ovan inte krävs gäller följande:

1. halterna av svaveldioxider, väteklorider och vätefluorid i rökgasen skall mätas minst två gånger per år,
2. halterna av totalkvicksilver, metaller och dioxiner och furaner skall mätas minst två gånger per år.

4.5 MEDELSTORA FÖRBRÄNNINGSANLÄGGNINGAR (MCPD)

Medelstora förbränningsanläggningar definieras i detta sammanhang som anläggningar med en tillförd effekt mellan 1 och 50 MW. Direktivet är i nuläget [november 2015] beslutat men ännu ej fastslaget och publicerat. Förslaget innehåller krav på utsläpp av stoft, kväveoxider och svaveloxid till luft. Dessutom föreslås ett enkelt anmälningsförfarande, kontrollmätning genom stickprov och krav på tillsyn.

Den redovisning som ges nedan utgår från det beslutade direktivet. Kraven som anges är inte fullständiga, i den meningen att alla föreslagna undantag och specialfall inte redovisas.

Det är alltså av största vikt att beakta att endast den slutliga publicerade direktivtexten samt dess tillämpning i svensk lagstiftning, när den senare föreligger, har någon juridisk giltighet.

4.5.1 Utsläppskrav

Kraven på maximala utsläpp är olika för vad som kallas ”befintliga anläggningar” resp. ”nya anläggningar”. Begreppen definieras som följer:

- Befintlig anläggning är en anläggning som tas i drift senast ett år efter direktivets ikraftträdande, eller för vilken tillstånd beviljats enligt nationell lagstiftning före direktivets ikraftträdande, förutsatt att anläggningen tas i drift senast ett år efter direktivets ikraftträdande,
- Ny anläggning är varje annan anläggning som inte är en befintlig anläggning.

Det föreslås att kraven på befintliga anläggningar införs i två steg enligt följande:

- för anläggningar med en effekt över 5 MW skall kraven gälla fr.o.m. den 1 januari 2025,
- för anläggningar med en effekt på högst 5 MW skall kraven gälla fr.o.m. den 1 januari 2030.

Kraven på nya anläggningar föreslås däremot gälla från och med ett år efter direktivets införlivande i medlemsstatens lagstiftning. Införlivandet skall i sin tur ske senast två år efter direktivets ikraftträdande.

Undantag från utsläppskraven föreslås fram till den 1 januari 2030 kunna beviljas för befintliga anläggningar med en tillförd effekt över 5 MW, förutsatt att minst 50 % av den nyttiga producerade energin från anläggningen levereras som ånga eller hetvatten till ett fjärrvärmenät. Procentsatsen skall beräknas som ett rullande medelvärde över fem år.

I tabellerna 4.29 – 4.34 redovisas de föreslagna gränsvärdena för utsläpp till luft. I likhet med IED uttrycks alla gränsvärden på torra gaser vid STP-tillstånd och vid följande standardsyrehalter:

- 6 % för fasta bränslen
- 3 % för flytande och/eller gasformiga bränslen (ej i gasturbiner och gasmotorer)
- 15 % för gasturbiner och gasmotorer.

Befintliga anläggningar

Tabell 4.29: Föreslagna gränsvärden för utsläpp (mg/Nm^3) från befintliga medelstora förbränningsanläggningar med en tillförd effekt mellan 1 och 5 MW. Gränsvärdena gäller ej för anläggningar med motorer och/eller gasturbiner.

	Bränsle					
Förorenande ämne	Fast biomassa	Övriga fasta bränslen	Lätt eldningsolja	Flytande bränslen utom lätt eldningsolja	Naturgas	Andra gasformiga bränslen än naturgas
SO_2	200(1)(2)	1100	--	350	-	200(3)
NO_x	650	650	200	650	250	250
Partiklar	50	50	--	50	-	-

(1) Gäller ej för anläggningar som endast eldar träbränslen.
(2) För anläggningar som eldar halm gäller 300 mg/Nm^3.
(3) 400 mg/Nm^3 då lågvärdesgaser från koksugnar i järn- och stålindustri eldas.

Tabell 4.30: Föreslagna gränsvärden för utsläpp (mg/Nm^3) från befintliga medelstora förbränningsanläggningar med en tillförd effekt över 5 MW. Gränsvärdena gäller ej för anläggningar med motorer och/eller gasturbiner.

	Bränsle					
Förorenande ämne	Fast biomassa	Övriga fasta bränslen	Lätt eldningsolja	Flytande bränslen utom lätt eldningsolja	Naturgas	Andra gasformiga bränslen än naturgas
SO_2	200(1)(2)	400(3)	--	350(4)	-	35 (5) (6)
NO_x	650	650	200	650	200	250
Partiklar	30(7)	30(7)	--	30	-	-

(1) Gäller ej för anläggningar som endast eldar träbränslen.
(2) För anläggningar som eldar halm gäller 300 mg/Nm^3.
(3) 1100 mg/Nm^3 för anläggningar med en totalt tillförd effekt mellan 5 och 20 MW
(4) För anläggningar med en totalt tillförd effekt mellan 5 och 20 MW som eldar tung eldningsolja föreslås 850 mg/Nm^3 gälla fram till 1 januari 2030.
(5) 400 mg/Nm^3 då lågvärdesgaser från koksugnar och 200 mg/Nm^3 då lågvärdesgaser från masugnar i järn- och stålindustri eldas.
(6) 170 mg/Nm^3 vid eldning av biogas.
(7) 50 mg/Nm^3 för anläggningar med en totalt tillförd effekt mellan 5 och 20 MW.

Tabell 4.31: Föreslagna gränsvärden för utsläpp (mg/Nm^3) från befintliga medelstora förbränningsanläggningar med motorer och gasturbiner.

Förorenande ämne	Typ av anläggning	Lätt eldningsolja	Flytande bränslen utom lätt eldningsolja	Naturgas	Andra gasformiga bränslen än naturgas
SO_2	Motorer och gasturbiner	--	120	--	15(-1) (-1a)
NO_x	Motorer	190(1)(1a)	190(1)(1b)	190(2)	190(2)
	Gasturbiner(3)	200	200	150	200
Partiklar	Motorer och gasturbiner	--	10(3a)	-	-

(-1) 60 mg/Nm^3 vid eldning av biogas.
(-1a) 130 mg/Nm^3 då lågvärdesgaser från koksugnar och 65 mg/Nm^3 då lågvärdesgaser från masugnar i järn- och stålindustri eldas.
(1) 1850 mg/Nm^3 i följande fall:
(i) dieselmotorer vars konstruktion påbörjats före 18 maj 2006,
(ii) tvåbränslemotorer när de använder flytande bränsle.
(1a) 250 mg/Nm^3 för motorer med en totalt tillförd effekt mellan 1 och 5 MW
(1b) 250 mg/Nm^3 för motorer med en totalt tillförd effekt mellan 1 och 5 MW;
225 mg/Nm^3 för motorer med en totalt tillförd effekt mellan 5 och 20 MW
(2) 380 mg/Nm^3 för tvåbränslemotorer när de använder gas.
(3) Gränsvärden för utsläpp är endast tillämpliga när belastningen överstiger 70 %.
(3a) 20 mg/Nm^3 för anläggningar med en totalt tillförd effekt mellan 1 och 20 MW

Nya anläggningar

Tabell 4.32: Föreslagna gränsvärden för utsläpp (mg/Nm^3) från befintliga medelstora förbränningsanläggningar. Gränsvärdena gäller ej för anläggningar med motorer och/eller gasturbiner.

	Bränsle					
Förorenande ämne	Fast biomassa	Övriga fasta bränslen	Lätt eldningsolja	Flytande bränslen utom lätt eldningsolja	Naturgas	Andra gasformiga bränslen än naturgas
SO_2	200(1)	400	--	350	-	35(3)(4)
NO_x	300(5)	300(5)	200	300	100	200
Partiklar	20(7)	20(7)	--	20(8)	-	-

(1) Gäller ej för anläggningar som endast eldar träbränslen.
(3) 400 mg/Nm^3 då lågvärdesgaser från koksugnar och 200 mg/Nm^3 då lågvärdesgaser från masugnar i järn- och stålindustri eldas
(4) 100 mg/Nm^3 vid eldning av biogas.
(5) 500 mg/Nm^3 för anläggningar med en totalt tillförd effekt mellan 1 och 5 MW.(7) 50 mg/Nm^3 för anläggningar med en totalt tillförd effekt mellan 1 och 5 MW;
30 mg/Nm^3 för anläggningar med en totalt tillförd effekt mellan 5 och 20 MW.
(8) 50 mg/Nm^3 för anläggningar med en totalt tillförd effekt mellan 1 och 5 MW;

Tabell 4.33: Föreslagna gränsvärden för utsläpp (mg/Nm^3) från nya medelstora förbränningsanläggningar med motorer och/eller gasturbiner.

Förorenande ämne	Typ av anläggning	Lätt eldningsolja	Flytande bränslen utom lätt eldningsolja	Naturgas	Andra gasformiga bränslen än naturgas
SO_2	Motorer och gasturbiner	-	120	-	15(-1a)
NO_x	Motorer	190(1)	190(1)	95(2)	190
	Gasturbiner(3)	75	75	50	75
Partiklar	Motorer och gasturbiner	-	10	-	-

(-1a) 40 mg/Nm^3 vid eldning av biogas

(1) 225 mg/Nm^3 för tvåbränslemotorer när de använder flytande bränsle.

(2) 190 mg/Nm^3 för tvåbränslemotorer när de använder gas.

(3) Gränsvärden för utsläpp är endast tillämpliga när belastningen överstiger 70 %.

Undantag för reserv- och spetsanläggningar

Direktivet föreslår att medlemsstaterna skall kunna undanta anläggningar som endast används i undantagsfall, dvs. i praktiken reserv- och spetsanläggningar, från utsläppskraven. Gränsen för denna möjlighet sätts vid en maximal drifttid på 500 timmar per år, beräknat som ett rullande medelvärde över fem/tre år, och detta gäller både nya och befintliga anläggningar. Även för dessa anläggningar föreslås dock gränsvärden för partikelutsläpp gälla enligt tabell 4.34.

Tabell 4.34: Gränsvärden för utsläpp av partiklar (mg/Nm3) för anläggningar med en drifttid på högst 500 timmar per år, som eldas med fasta bränslen.

Typ av anläggning	**Gränsvärde**
Befintlig anläggning	200
Ny anläggning	100

Övervakning av utsläppen

Enligt direktivförslaget skall periodiska mätningar av SO_2, NO_x och partiklar göras minst vart tredje år, eller alternativt efter 3 gånger det maximala årliga antalet drifttimmar, för anläggningar med en installerad tillförd effekt på minst 1 MW men mindre än 20 MW. För anläggningar med en installerad tillförd effekt som är större än eller lika med 20 MW men mindre än 50 MW skall periodiska mätningar göras minst varje år, eller alternativt efter det maximala årliga antalet drifttimmar. Periodiska mätningar skall oavsett utföras minst vart femte år. Den första mätningen skall göras inom fyra månader från registeringen av anläggningen. Som alternativ till mätning av SO_2 kan andra metoder, som verifierats och godkänts av den behöriga myndigheten, användas för att fastställa SO_2-utsläppen.

Mätningar av förorenande ämnen och av driftparametrar skall göras med metoder som ger tillförlitliga, representativa och jämförbara resultat. Metoder som uppfyller EN-standarder förutsätts uppfylla detta krav.

Det föreslås också att medelemsstateran som ett alternativ till periodiska mätningar skall kunna föreskriva kontinuerliga mätningar. I detta fall skall de automatiska mätsystemen kontrolleras minst en gång per år genom jämförelsemätningar med referensmetoder.

4.6 STANDARDREFERENSMETODER

I Tabell 4.35 listas de standardreferensmetoder (SRM) som är antagna.

Tabell 4.35 Standardreferensmetoder (SRM).

Parameter	Standard
Stoft	SS-EN 13284-1:2001 *
TOC	SS-EN 12619:2013
HCl	SS-EN 1911:2010
SO_2	SS-EN 14791:2005 *
NO_x	SS-EN 14792:2005 *
CO	SS-EN 15058:2006 *
Metaller	SS-EN 14385:2004 *
Hg	SS-EN 13211/AC:2005 *
Dioxiner	SS-EN 1948-1,2,3:2006
O_2	SS-EN 14789:2005 *
H_2O	SS-EN 14790:2005 *
Flöde	SS-EN ISO 16911-1:2013
CH_4	SS-EN ISO 25139:2011
N_2O	SS-EN ISO 21258:2010

* Under revidering

Referensmetod för HF saknas, men SS-ISO 15713:2006 används som praxis.

Referensmetod för CO_2 är under framtagande inom CEN.

4.7 REFERENSER

EUROPAPARLAMENTETS OCH RÅDETS DIREKTIV 2010/75/EU av den 24 november 2010 om industriutsläpp (samordnade åtgärder för att förebygga och begränsa föroreningar), industriutsläppsdirektivet (IED).

Förordning (2013:252) om stora förbränningsanläggningar, SFS 2013:252.

Förordning (2013:253) om förbränning av avfall, SFS 2013:253.

Vägledning till förordning (2013:252) om stora förbränningsanläggningar och förordning (2013:253) om förbränning av avfall, Version 1, 2013-06-19. Naturvårdsverket, Stockholm.

Vägledning om placering av ”provtagnings- och mätpunkter” under förordningen (2013:252) om stora förbränningsanläggningar och förordningen (2013:253) om förbränning av avfall, 2015-03-23. Naturvårdsverket, Stockholm.

DIRECTIVE (EU) 2015/... OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from medium combustion plants (beslutad direktivtext 2015)

EUROPAPARLAMENTETS OCH RÅDETS DIREKTIV 2009/125/EG av den 21 oktober 2009 om upprättande av en ram för att fastställa krav på ekodesign för energirelaterade produkter, ekodesigndirektivet.

Lag (2008:112) om ekodesign, SFS 2008:112.

Kapitel 5

METODBESKRIVNINGAR

Innehåll

Haltbestämningar

5.1 Instrumentell provtagning och analys
5.2 Koldioxid (CO_2) och koloxid (CO)
5.3 Syrgas (O_2)
5.4 Kväveoxider ($NO/NO_2/NO_x$)
5.5 Dikväveoxid (N_2O)
5.6 Svaveldioxid (SO_2), instrumentell metod
5.7 Vätesulfid (H_2S)
5.8 Totalkolväte (TOC) och metan (CH_4)
5.9 Totalkvicksilver (Hg), instrumentell metod

5.10 Våtkemisk provtagning
5.11 Väteklorid (HCl)
5.12 Vätefluorid (HF)
5.13 Svaveldioxid (SO_2), våtkemisk metod
5.14 Svaveltrioxid (SO_3)
5.15 Ammoniak (NH_3)
5.16 Vätecyanid (HCN)
5.17 Totalkvicksilver (Hg), våtkemisk metod
5.18 Metaller (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl och V)
5.19 PAH (polycykliska aromatiska kolväten)
5.20 Dioxiner och furaner + PCB
5.21 Andelen koldioxid (CO_2) av biogent resp. fossilt ursprung

5.22 Gravimetriska metoder, isokinetisk provtagning
5.23 Stofthalt, manuell gravimetrisk metod
5.24 Stofthalt, instrumentell metod
5.25 PM_{10} och $PM_{2,5}$
5.26 Fukthalt, manuell gravimetrisk metod

Fysikaliska parametrar

5.27 Rökgasflöde, mätning
5.28 Rökgasflöde, beräkning
5.29 Rökgastemperatur
5.30 Eldstadstemperatur
5.31 Bränsleprover
5.32 Askprover

Kapitel 5.1

INSTRUMENTELL PROVTAGNING OCH ANALYS

Innehåll

5.1.1 Syfte och tillämpningsområde

5.1.2 Princip

5.1.2.1 Extraktiv provtagning
5.1.2.2 Instrumentell analys med ljusabsorption
5.1.2.3 Instrumentell analys med övriga analysmetoder

5.1.3 Utrustning

5.1.3.1 Alternativa gasberedningssystem

5.1.4 Genomförande

5.1.4.1 Kalibrering och täthetskontroll
5.1.4.2 Mätning
5.1.4.3 Kontroll efter mätning

5.1.5 Prestandakontroller

5.1.5.1 Linjäritetskontroll
5.1.5.2 Kontroll av repeterbarhet
5.1.5.3 Interferenskontroll
5.1.5.4 Kontroll av svarstid

5.1.6 Bedömning av mätosäkerheten

5.1.7 Beräkningar

5.1.7.1 Korrigering för instrumentdrift
5.1.7.2 Omräkning från våt gas till torr gas
5.1.7.3 Omräkning från ppm till mg/Nm^3
5.1.7.4 Korrigering för syre
5.1.7.5 Korrigering för koldioxid
5.1.7.6 Specifikt utsläpp

5.1.8 Praktiska råd

5.1.9 Referenser

INSTRUMENTELL PROVTAGNING OCH ANALYS

5.1.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

I detta kapitel ges en introduktion till instrumentell provtagning och analys. Kapitlet är referens till samtliga metodbeskrivningar i de kapitel som anges i tabell 5.1.1. Vidare ges fördjupningar kring instrumentell provtagning och analys, ex. avseende instrumentell analys med ljusabsorption, alternativa gasberedningssystem, prestandakontroller, mätosäkerhet och beräkningar.

Tabell 5.1.1 Metodbeskrivningar instrumentell provtagning och analys.

Kapitel	Titel
5.2	Koldioxid (CO_2) och kolmonoxid (CO)
5.3	Syrgas (O_2)
5.4	Kväveoxider ($NO/NO_2/NO_x$)
5.5	Dikväveoxid (N_2O), lustgas
5.6	Svaveldioxid (SO_2), instrumentell metod
5.7	Vätesulfid (H_2S)
5.8	Totalkolväte (TOC) och metan (CH_4)
5.9	Totalkvicksilver (Hg), instrumentell metod

5.1.2 PRINCIP

Instrumentell provtagning och analys kan göras på två principiellt olika sätt:

- Extraktiva metoder innebär att ett litet delflöde sugs ut ur kanalen och att analys sker i fristående instrument. Provet tas normalt i en punkt i mätplanet;

- In situ-metoder (in situ = på plats) innebär att gasen analyseras inuti gaskanalen utan att gasprov uttages. I normalfallet innebär detta genomsiktsmätningar som registrerar en form av medelhalt längs mätsträckan. Det finns dock även in situ-utrustning som mäter i en punkt (kort sträcka) eller i en delsträcka i gaskanalen.

I det följande inriktas beskrivningen enbart mot extraktiva system då dessa system är de idag dominerande, och dessutom de enda som är mobila med rimlig arbetsinsats.

5.1.2.1 Extraktiv provtagning

Principen för extraktiva metoder är att ett gasprov uttages och leds in i ett analysinstrument där den eller de eftersökta ämnena analyseras.

Gasprovet filtreras alltid för att fånga upp partiklar. Provtagningssonden och provgasledningen är uppvärmd för att förhindra kondensation. Provgasen torkas vanligen i ex. en gaskylare innan den leds in i analysinstrumentet, men analys på varma och fuktiga gaser förekommer också, ex. vid TOC-mätning med FID-instrument (se kapitel 5.8).

Om rökgasens sammansättning bestämts vara homogen i provtagningspunkten så kan mätning genomföras i en punkt i tvärsnittet, i annat fall så sker provtagning genom traversering i en eller flera bestämda punkter i tvärsnittet (se kapitel 5.22.4.2).

5.1.2.2 Instrumentell analys med ljusabsorption

Den vanligast förekommande analysmetoden vid rökgasmätning är ljusabsorption, där ljus i både IR- och UV-området kan användas. Grundprincipen är i båda fallen lika även om de tekniska lösningarna varierar beroende på våglängdsområde och fabrikat. Tekniken bygger på att en ljusstråle som passerar genom en mätkyvett fylld med provgas delvis absorberas av gasmolekylerna. Olika molekyler absorberar ljus vid olika våglängder. Absorptionen som uppmäts är proportionell mot gasmolekylernas förmåga att absorbera ljus vid den aktuella våglängden och antalet molekyler. Det ljus som sänds genom kyvetten våglängdsanpassas därför med hjälp av filter för att uppnå bästa möjliga selektivitet för de eftersökta molekylerna. Intensiteten av det mottagna ljuset jämförs med intensiteten av ljus som gått genom en referenskyvett.

Ljusabsorptionen i gaskyvetten uttrycks med hjälp av Lambert - Beers lag

$$I = I_o \cdot e^{-\beta L c}$$

där I_o är intensiteten av det utsända ljuset (= intensiteten efter referenskyvetten), I är intensiteten på den mottagna strålningen efter absorption längs sträckan L, β är ett mått på den analyserade gasens absorptionsförmåga vid den aktuella våglängden och c är gasens koncentration.

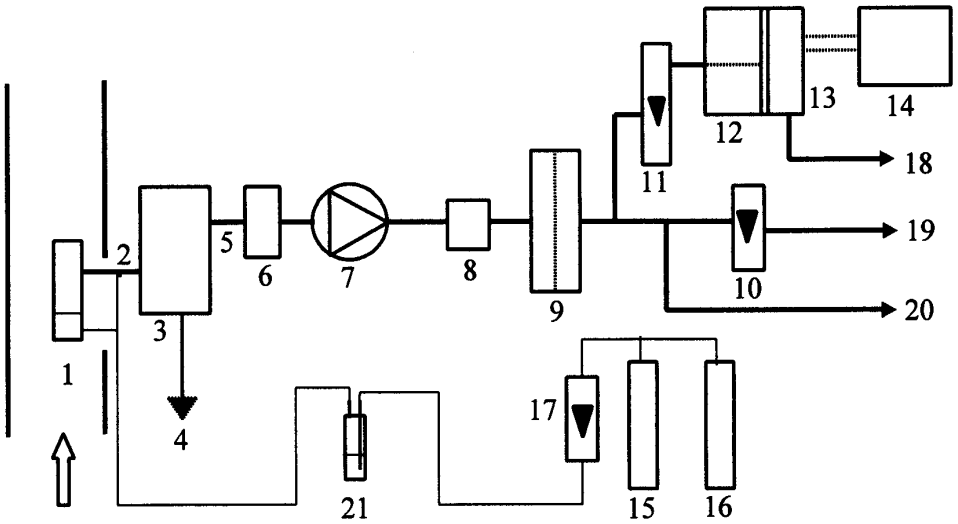
IR-instrument är normalt uppbyggda av en IR-strålkälla, en roterande bländare (chopper), en mät- och en referenskyvett samt en detektor med efterföljande förstärkare. En stråldelare ger två parallella IR-strålar som genomlyser de båda kyvetterna. Strålarna avskärmas periodiskt och alternerande av den roterande bländaren. Referenskyvetten är som regel fylld med en elementär, icke IR-absorberande gas medan absorptionen i mätkyvetten enligt ovan är beroende av den genomströmmande mätgasens sammansättning.

5.1.2.3 Instrumentell analys med övriga analysmetoder

Övriga analysmetoder beskrivs närmare i respektive metodbeskrivningskapitel.

5.1.3 UTRUSTNING

Mätsystemet för instrumentell provtagning och analys består av ett provtagnings- och gasberedningssystem kopplat till en eller flera analysatorer. Gasberedningssystemet skall leda provgasen till instrumenten utan att påverka dess sammansättning. Det skall skydda analysatorn mot fasta föroreningar, interfererande gaser och kondensbildning samt åstadkomma konstanta förhållanden med avseende på tryck, temperatur och flöde. Mätsystemet kan vara varmt, d v s mäta på filtrerade varma rökgaser, eller kallt, d v s fukten i rökgasen kyls ut och den analyserade rökgashalten refereras till "torr" gas. I figur 5.1.1 nedan visas hur ett kallt mätsystem kan vara uppbyggt.



1. Sond med grovfilter
2. Uppvärmd provgasledning
3. Gastork
4. Kondensatavtappning
5. Provgasledning
6. Fuktvakt
7. Pump
8. Droppavskiljare
9. Finfilter
10. Rotameter
11. Rotameter
12. Konverter (ev.)
13. Analysinstrument
14. Datainsamling
15. Nollgas
16. Referensgas
17. Rotameter
18. Gasavledning
19. Gasavledning
20. Provgasledning
21. Gastvättflaska

Figur 5.1.1 Exempel på mätsystem för instrumentell provtagning och analys

Systemet är uppbyggt av ett stort antal komponenter. Systemet är generellt användbart för extraktiv provtagning och analys. I följande beskrivning av respektive komponent hänvisas till figur 5.1.1 och dess sifferbeteckningar.

1. **Sond med grovfilter.** Av korrosionshärdigt material. Grovfiltrets uppgift är att skilja av tillräckligt mycket fasta partiklar så att efterföljande utrustning ej skadas. Filtret kan monteras direkt i kanalen och behöver då normalt inte värmas upp separat. Monteras filtret utanför kanalen måste filtret värmas till en temperatur väl över rökgasens daggpunkt, vanligtvis 180 °C. Filtermaterialet kan vara kvarts, glasfiber, keramiskt eller sintrad metall. Avskiljningsgraden skall vara i storleksordningen 2-10 µm.

2. **Uppvärmd provgasledning.** Provgasledningens uppgift är att transportera provgasen från grovfiltret till kylaren. Provgasledningen skall vara uppvärmd till en temperatur väl över rökgasens daggpunkt. Materialet i ledningen bör vara av PTFE (teflon) om

rökgastemperaturen är under 200 °C, eller rostfritt stål. Anslutningen mot filter och kylare bör vara förskruvning av skärringstyp, t ex Swagelok. Teflonledning bör ha stödhylsor eller utvändiga skarvar av silikongummislang.

3. **Gastork.** Gastorkens uppgift är att avskilja vattenånga från provgasen. Gastorken kan vara en gaskylare av kompressortyp eller en termoelektrisk Peltiertork. Alternativt kan vatten, om temperaturen är tillräckligt låg och stabil, användas som kylmedium i en gaskylare.

4. **Kondensatavtappning.** Vattenånga som kondenserats ut dräneras via denna avtappning. Avtappningen kan vara manuell eller kontinuerlig med slangpump.

5. **Provgasledning.** För transport av den kylda provgasen, utförd i teflon eller stål. I den mån ledningen dras utomhus bör den frostskyddas om temperaturen är lägre än kylartemperaturen. Teflonledning bör ha stödhylsor.

6. **Fuktvakt** för att avbryta provtagningen om vattendroppar passerar kylaren. Fuktvakten kopplas så att den bryter pumpen (7). Alternativt kan hydrofobfilter användas.

7. **Pump.** Gastät pump av membrantyp. Pumpen bör lämpligen dimensioneras för 1,5 till 2 ggr nödvändigt gasflöde för att säkerställa att rätt flöde kan upprätthållas även då gasfiltret börjar bli igensatt. Membranpumpen kan orsaka pulsationer, volymen i provtagningssystemet kan behöva en avstämning för att utjämna detta.

8. **Droppavskiljare.** Ett tomt kärl för uppsamling av eventuella droppar härrörande från efterkondensering p g a tryck- eller temperaturförändringar i provgasen.

9. **Finfilter.** Filter för att avskilja finpartikulärt stoft. Lämpligt material är PTFE (teflon).

10. **Rotameter** eller bubbelrör med ventil i bypassledning för att indikera ett stabilt gasflöde.

11. **Rotameter** med ventil som indikerar lämpligt stabilt provgasflöde till instrumentet. Normalt gasflöde är ca 30 - 60 l/h.

12. **Konverter** används i vissa metoder för att konvertera mellan olika analyserbara ämnen, vanligen med en katalytisk reaktion. Ett exempel är konverter som används vid mätning av kväveoxider för att reducera NO_2 till NO. Konvertern kan vara inbyggd i analysatorn eller vara en separat enhet. Konverterns prestanda ska kontrolleras periodiskt.

13. **Analysinstrument** för bestämning av halt i provgasen. Analysinstrumenten har ofta en inbyggd pump. I de fall som konverter används före analysen så används ibland ett instrument med dubbla analysatorer, där den ena analysatorn tillförs provgas via konverter och den andra direkt. Instrumentets prestanda ska kontrolleras periodiskt enligt kapitel 5.1.5.

14. **Datainsamling.** Mätvärden samlas in med datalogger.

15. **Nollgas.** Kvävgas eller teknisk luft för justering av mätsystemets nollpunkt. Flödet skall vara större än det som sugs in till instrumentet.

16. **Referensgas** med kända halter av analyserad gas, med kväve eller teknisk luft som bärgas. Halterna väljs utifrån de mätområden som utnyttjas för instrumenten. Referensgasen väljs normalt så att halten motsvarar cirka 80 % av det mätområde som används. Referensgasen bör ha en osäkerhet < ± 2 %.

17. **Rotameter** för kontroll av att referens- och nollgasflödena överstiger summan av utsugen gas.

18. **Gasavledning** till ventilation.

19. **Gasavledning** till ventilation.

20. **Provgasledning** till parallella gasinstrument.

21. Vid behov **gastvättflaska** med vatten för uppfuktning av nollgas och referensgas.

5.1.3.1 Alternativa gasberedningssystem

Vissa extraktiva metoder använder en alternativ gasberedning jämfört med vad som tidigare beskrivits. De metoder som förekommer är:

- **Våtextraktion = varmextraktion,** vilket innebär att inget kondensat kyls ut utan gasen leds via ett helt uppvärmt system direkt till instrumentet som också är uppvärmt. Analysatorn anger koncentrationen i våt gas.

- **Utspädning,** vilket innebär att provgasen späds ut med ren och torr luft redan i provtagningssonden med hjälp av kritisk strömning i dysor. Gasen späds därvid så mycket att ingen risk för kondensation föreligger i systemet. Metoden kräver analysinstrument med lägre mätområden än konventionella extraktiva system. Daggpunkten ska bestämmas i utloppet från analysatorn och mätresultaten ska korrigeras till torr gas om daggpunkten är högre än 4 °C.

- **Permeationstork (diffusionstork),** vilket innebär att provgasen leds in i ett rör av ett hygroskopiskt, jonbytande membran som selektivt avlägsnar vattenånga från gasströmmen. Den drivande kraften för borttransporten av vatten är skillnaden i vattenångans partialtryck på ömse sidor om membranet. I en permationstorkare strömmar den våta provgasen genom permeationsröret samtidigt som torr gas strömmar i motsatt riktning utanför permeationsröret. Membranet släpper igenom vattenmolekyler medan andra komponenter som t ex SO_2, NO, N_2O och CO_2 blir kvar i provgasen. Permeationstork ska undvikas om rökgasen innehåller NH_3 eftersom ammoniumsalter sätter igen permeationsröret.

För de två första gasberedningsteknikerna gäller att bestämningen utförs i våt gas (ingen fukt har tagits bort). Analysmetoderna är i samtliga fall desamma som då kondenserande provtagningssystem utnyttjas.

5.1.4 GENOMFÖRANDE

Systemet monteras samman enligt figur 5.1.1. Mätsystemet startas och kontroller görs att temperaturen i grovfilter, provgaskylare, provgasledningar och instrument nått önskad nivå. Temperaturen i grovfilter och provgasledningar skall med säkerhet överstiga rökgasens vattendaggpunkt. Övriga komponenter såsom kylare och instrument skall ha nått de drifttillstånd som rekommenderas av leverantören i driftinstruktionen. Systemet ansluts sedan till rökgaskanalen och får gå med rökgas under cirka en timme så att termiska och kemiska jämvikter uppnås.

5.1.4.1 Kalibrering och täthetskontroll

Kalibrering av hela mätsystemet med hjälp av nollgas och referensgas påbörjas därefter. Kalibreringsgas bör tillföras direkt på analysatorn. Avläsning av erhållna värden under kalibrering skall göras från registreringsmediet, dvs. vanligen från datorn.

Välj lämpliga mätområden på instrumenten. Kalibreringen startas genom att nollgas tillförs systemet. När stabilt värde erhållits justeras nollpunkten in. Därefter tillförs referensgas och instrumentet justeras in enligt gasens analyscertifikat. Slutligen kontrolleras åter instrumentets nollpunkt med hjälp av nollgasen. Om justering krävs upprepas hela kalibreringsproceduren. Inställda kalibreringspunkter skall dokumenteras.

Mätsystemet täthetskontrolleras sedan med någon av följande metoder:

1. Jämför avläst värde på referensgas då den ansluts direkt till analysatorn och i början av provtagningssystemet, skillnaden får ej överstiga 2,0 % av referensgasens värde (rekommenderas);

2. Tillslut provtagningssondens mynning och starta provtagningspumpen. Det avlästa läckflödet får ej överstiga 2,0 % av det förväntade provgasflödet.

5.1.4.2 Mätning

Provtagning genomförs i en bestämd representativ punkt eller i en valfri punkt i mätplanet, om rökgasens homogenitet har bekräftats. I annat fall skall provtagning genomföras i flera punkter i mätplanet enligt kapitel 5.22.4.2.

Under mätningens gång kontrolleras att provgastryck, provgasflöde samt temperaturer i filter, provgasledning och instrument är konstanta.

Om mätningen pågår under längre tid kan upprepade kontroller av kalibrering och täthet behöva utföras. Kontroll av kalibrering skall utföras minst en gång per dag.

5.1.4.3 Kontroll efter mätning

Efter avslutad mätning kontrolleras kalibreringen med nollgas och referensgas, och avvikel-

ser mot inställda värden dokumenteras. De krav som finns angivna i referensmetoder på maximalt tillåtna avvikelser vid kontroll efter mätning anges i tabell 5.1.2. Stora avvikelser vid kontroll efter mätning kan bero på läckage, varvid en förnyad täthetskontroll kan utföras.

Tabell 5.1.2 Tillåtna avvikelser vid kontroll efter mätning, relativt referensgasens värde.

	Mätresultaten korrigeras	Mätresultaten förkastas
CO_2	> 2,0 %	> 5,0 %
CO	> 2,0 %	> 5,0 %
O_2	> 2,0 %	> 5,0 %
NO_x	> 2,0 %	> 5,0 %
N_2O	> 2,0 % *	> 5,0 % *
SO_2	> 2,0 %	> 5,0 %
H_2S	> 2,0 %	> 5,0 %
TOC	> 2,0 %	> 5,0 %
CH_4	> 2,0 %	> 5,0 % *

* Kravet skiljer från det som anges i referens-/standardmetoden

Erhållna mätvärden korrigeras för eventuella avvikelser vid kontroll efter mätning. Krav på korrigering föreligger för vissa metoder, se tabell 5.1.2. Instrumentens avdrift antas ske linjärt över tiden mellan inledande kalibrering och kontroll efter mätning. Variationer i lufttryck kan ibland ha påverkan på instrumentdrift. Korrigering beräknas enligt formel i kapitel 5.1.7.1.

5.1.5 PRESTANDAKONTROLLER

5.1.5.1 Linjäritetskontroll

Linjäritetskontroll innebär att instrumentets avvikelse från det ideala linjära förhållandet mellan verklig halt och analyserad halt bestäms. Kontrollen kan utföras på två olika sätt, enligt CEN-metod beskriven i prEN 15267-4:2015 eller enligt ISO-metod beskriven i SS-EN ISO 9169:2006.

Avvikelsen skall vara mindre än 2 % av mätområdet. Linjäritetskontroll skall utföras för alla metoder och instrument minst 1 ggr/år och efter reparation av ett instrument. Linjäritetskontroll skall betraktas som en kalibrering.

CEN-metod

I denna metod skapas först en regressionslinje mellan avlästa värden på instrumentet och referensmaterialens halter. Sedan beräknas avvikelsen (residualen) mellan avlästa värden och regressionslinjen, och varje sådan residual måste uppfylla prestandakravet.

Metoden kräver minst tre avläsningar per referensnivå, där minst sju olika referensmaterial

(inklusive nollgasnivå) skall användas. Förfarandet skall upprepas 3 gånger, men om prestandakravet innehålls med en faktor 2 eller större vid första kontrollen så behövs inga fler upprepningar. Testgaserna kan baseras på certifierade gasblandningar och blandningar av dessa med massflödesregulatorer.

Regressionslinjen bestäms enligt följande:

$$\mathbf{x_i = A + B \cdot c_i}$$

där

x_i = det i:te uppmätta värdet
c_i = det i:te referensvärdet
A = $x_{medel} - B \cdot c_{medel}$
x_{medel} = medelvärdet av alla uppmätta värden ($x_1 \ldots x_n$)
c_{medel} = medelvärdet av alla referensvärden ($c_1 \ldots c_n$)
B = Summa [$x_i \cdot (c_i - c_{medel})$] / Summa [$(c_i - c_{medel})^2$] (i = 1 till n)
n = Antalet totala avläsningar

Residualen i varje referensnivå beräknas sedan enligt följande:

$$\mathbf{d_c = x_{medel,c} - (A + B \cdot c)}$$

där

d_c = residualen vid referensnivå c
$x_{medel,c}$ = medelvärdet av alla uppmätta värden i referensnivå c
c = referensvärdet i referensnivå c

ISO-metod

I denna metod beräknas avvikelserna (residualerna) mellan avlästa värden och referensmaterialens halter direkt, och varje sådan residual måste uppfylla prestandakravet.

Metoden kräver minst tio avläsningar per referensnivå, där minst fem olika referensmaterial (inklusive nollgasnivå) skall användas. Testgaserna kan baseras på certifierade gasblandningar och blandningar av dessa med massflödesregulatorer.

Residualen i varje referensnivå beräknas enligt följande:

$$\mathbf{d_c = c - x_{medel,c}}$$

där

d_c = residualen vid referensnivå c
$x_{medel,c}$ = medelvärdet av alla uppmätta värden i referensnivå c
c = referensvärdet i referensnivå c

5.1.5.2 Kontroll av repeterbarhet

Kontroll av repeterbarhet innebär att variationen i instrumentets utslag för nollgas och referensgas bestäms. Kontrollen finns beskriven i prEN 15267-4:2015 och SS-EN ISO 9169:2006, där CEN-metoden kräver minst 20 avläsningar och ISO-metoden kräver minst 10 avläsningar.

Den beräknade standardavvikelsen för repeterbarheten skall vara mindre än 2 % av mätområdet. Kontroll av repeterbarhet skall utföras minst 1 ggr/år och efter reparation av instrument för N_2O, TOC och CH_4 (FID-instrument). Kontroll av repeterbarhet skall betraktas som en kalibrering.

Beräkning av standardavvikelsen för repeterbarheten görs enligt följande:

$$\mathbf{s_r = ROT\ [\ (Summa\ (x_i - x_{medel})^2\ )\ /\ (n - 1)\ ]}$$

där

s_r = standardavvikelsen för repeterbarhet
x_i = det i:te uppmätta värdet
x_{medel} = medelvärdet av alla uppmätta värden
n = antalet uppmätta värden

5.1.5.3 Interferenskontroll

Interferenskontroll innebär att instrumentets utslag för andra ämnen (interfererande ämnen, påverkande ämnen) bestäms. Kontrollen finns beskriven i prEN 15267-4:2015 och SS-EN ISO 9169:2006. Metoderna överensstämmer i sak men CEN-metoden är något mer detaljerad i utförandet, se nedan.

Avvikelsen ska vara mindre än 4 % av mätområdet enligt CEN-metod och mindre än 6 % av mätområdet enligt ISO-metod. Interferenskontroll skall normalt sett utföras minst 1 gång för varje instrumentmodell, och resultat från certifiering av instrument kan användas för kontrollen, dvs. det enskilda laboratoriet behöver inte utföra kontrollen själv och det enskilda instrumentet behöver inte kontrolleras. Några undantag finns dock gällande metoderna för N_2O, TOC och CH_4. För N_2O-instrument krävs att kontrollen görs när ett enskilt instrument tas i drift och efter stora reparationer av det enskilda instrumentet. För TOC och CH_4 (FID-instrument) gäller att kontrollen skall utföras av laboratoriet minst en gång varje år och efter reparation av instrumentet, se vidare kapitel 5.8.5.3. För alla instrument som bygger på mätprincipen elektrokemiska celler så kräver Swedac att interferenskontroll skall utföras minst 1 ggr/år för varje instrument. Interferenskontroll skall betraktas som en kalibrering.

Fyra stycken testgaser används för varje enskild interferent:

- Nollgas
- Nollgas med interferent
- Referensgas
- Referensgas med interferent

Testgaserna kan baseras på certifierade gasblandningar och blandningar av dessa med massflödesregulatorer.

För varje interferent beräknas avvikelsen mellan instrumentutslag med interferent och instrumentutslag utan interferent, vid både nollgas- och referensgasnivå. Alla positiva avvikelser över 0,5 % av referensgasens värde summeras. Alla negativa avvikelser under -0,5 % av referensgasens värde summeras. Dessa summeringar görs separat för nollgas- och referensgasnivå.

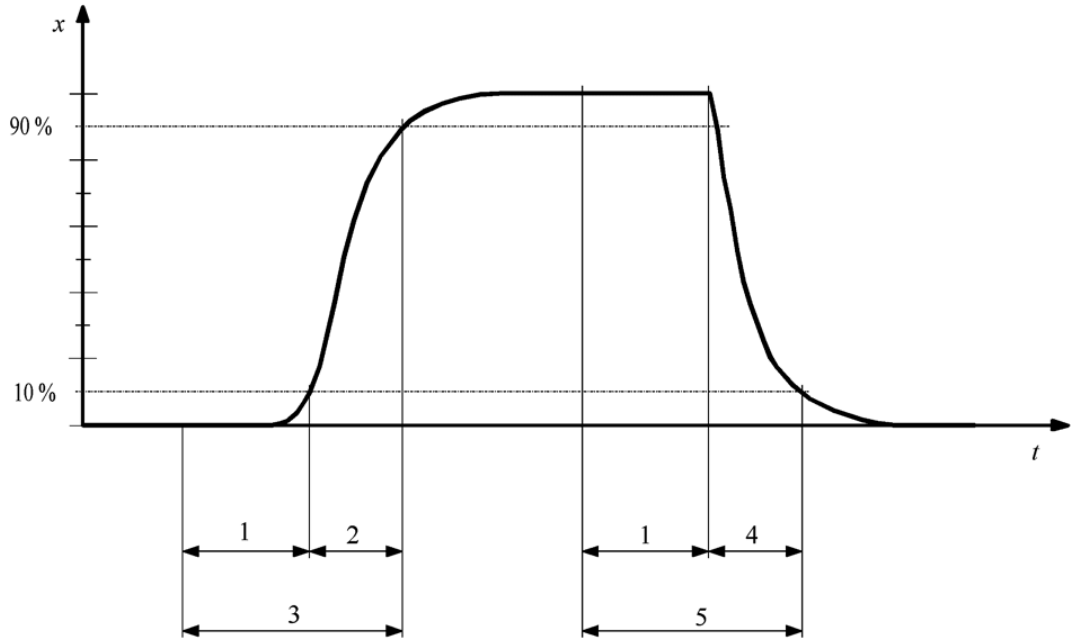
Det största absolutvärdet av dessa fyra enskilda summeringar används som resultat från interferenskontrollen, och skall uppfylla prestandakravet.

5.1.5.4 Kontroll av svarstid

Kontroll av svarstid innebär att bestämma tiden från det att gas tillförs i mynningen på provtagningssonden, till det att instrumentet registrerar 90 % av slutvärdet (t_{90}). Kontrollen finns beskriven i prEN 15267-4:2015 och SS-EN ISO 9169:2006. Metoderna överensstämmer i sak men CEN-metoden är något mer detaljerad i utförandet, se nedan.

Svarstiden skall vara ≤ 200 sekunder (≤ 400 sekunder för NH_3, HCl och HF). Kontroll av svarstid skall normalt sett utföras minst 1 gång för varje instrumentmodell, och resultat från certifiering av instrument kan användas för kontrollen, dvs. det enskilda laboratoriet behöver inte utföra kontrollen själv och det enskilda instrumentet behöver inte kontrolleras. Några undantag finns dock gällande metoderna för N_2O, TOC och CH_4. För N_2O-instrument krävs att kontrollen görs när ett enskilt instrument tas i drift och efter stora reparationer av det enskilda instrumentet. För TOC gäller att kontrollen skall utföras vid varje mätserie. För CH_4 gäller att kontrollen skall utföras av laboratoriet minst en gång varje år, se vidare kapitel 5.8.5.4. Kontroll av svarstid skall betraktas som en kalibrering.

Svarstiden skall bestämmas både vid stigande halt (från nollgas till referensgas) och vid sjunkande halt (från referensgas till nollgas), se figur 5.1.2. Förfarandet skall upprepas 4 gånger, men om prestandakravet innehålls med en faktor 2 eller större vid första kontrollen så behövs inga fler upprepningar. Separata medelvärden av svarstid vid stigande halt och sjunkande halt beräknas, och det högsta medelvärdet av dessa två används som resultat från kontrollen.



Figur 5.1.2 Kontroll av svarstid, intervallen 3 och 5 indikerar svarstiderna.

5.1.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Bedömningen av mätosäkerheten omfattar hela mätsystemet enligt figur 5.1.1. Variationer över mätplanet inkluderas således inte.

En utförlig presentation av hur man går tillväga vid bedömning av mätosäkerheter finns i kapitel 7. Förutom grundläggande begrepp innehåller kapitlet också beskrivning av hur utvärdering av mätosäkerheten går till och exempel på praktiska tillämpningar. I detta sammanhang bör **kapitel 7.4.4** och särskilt exempel 3 studeras.

Vissa förtydliganden och kompletteringar till kapitel 7.4.4 skall göras här. Om mätsystemet kalibrerats enligt vad som tidigare föreskrivits återstår bl a följande felkällor:

- Osäkerhet i referensgasens halt;
- Variationer i provgasens restfukthalt;
- Förluster och läckor i provtagningssystemet;
- Interfererande gaskomponenter;
- Osäkerhet i instrumentets linjäritet;
- Osäkerhet i instrumentets repeterbarhet vid noll- och referensgasnivå;
- Instrumentets drift vid noll- och referensgasnivå;
- Övriga osäkerhetskomponenter.

I det följande kvantifieras respektive felkälla resonemangsmässigt.

- **Referensgasen** tillhandahålls vanligen med analystoleransen ± 2 %. Leverantörens certifikat brukar i allmänhet betraktas som konventionellt sant värde. Referensgasens koncentration väljs så att utslaget motsvarar cirka 80 - 90 % av instrumentets mätområde. Felet kan betraktas som systematiskt.

- Efter kylning av gasen återstår alltid en liten andel **restfukt** i provgasen. Halten vattenånga uppgår till 1-2 vol-% av den totala gasvolymen under förutsättning att man har ett väl fungerande kylsystem. Variationer i gasens tryck och temperatur leder till en tillfällig variation i restfukthalten. Denna tillfälliga variation uppgår i normalfallet till som mest 1 vol-% restfukt, vilket påverkar mätosäkerheten med 1 % p g a volymvariationen. Restfukthaltens interfererande effekt beskrivs nedan. Felet kan betraktas som slumpmässigt.

- Provtagningssystemet skall testas för **läckage** före och efter provtagning och analys, vilket minimerar osäkerheten. **Förluster** i provtagningssystemet kan dock förekomma för vissa parametrar. Se vidare diskussioner i respektive metodkapitel.

- Inverkan av **interfererande ämnen** är komplex och varierar kraftigt beroende på mätprincip och instrumentfabrikat. Se vidare diskussioner i respektive metodkapitel. Felet kan betraktas som både systematiskt och tillfälligt. Vid mätning vid t ex en förbränningsanläggning med konstant rökgassammansättning är inverkan av interfererande ämnen konstant, dvs felet är systematiskt men om rökgassammansättningen varierar under mätningen eller mätresultaten från flera anläggningar jämförs, kommer mätresultatet också att innehålla ett slumpmässigt felbidrag.

  - IR- och UV-instrument är känsliga för bl a olika typer av kolväten, IR-instrument även för restfukt där interferensen kan uppgå till 10 - 20 ppm per volym-% fukt beroende på komponent och våglängd, där IR-instrument för komponenten NO är det typiska exemplet. En förutsättning för att bidraget till mätosäkerheten p g a interferens från kolväten hålls inom villkoren är att provgasen tas efter en väl fungerande förbränningsanläggning med låga halter av kolväten och andra produkter från ofullständig förbränning.

- **Mätsystemets linjäritet.** Osäkerheten i mätsystemets linjäritet fås från den årliga linjäritetskontrollen, se kapitel 5.1.5.1. Felet kan betraktas som ett tillfälligt fel. **OBS!** Om mätområdet är 0 - 500 ppm innebär ett fel på 2 % en osäkerhet på ± 10 ppm även i låga haltområden. Vid god överensstämmelse mellan kalibrergasens och rökgasens koncentration "kalibreras" detta fel till stor del bort. Därför kan mer än en kalibrergashalt erfordras. I annat fall kan osäkerhetsbidraget bli betydligt större än 2 % vid bestämning av låga koncentrationer.

- **Mätsystemets repeterbarhet.** Osäkerheten i mätsystemets repeterbarhet fås vanligen från provningsresultat vid certifiering av instrument, men laboratoriet kan också utföra bestämningen själva enligt prEN 15267-4:2015. Felet kan betraktas som ett tillfälligt fel.

- **Instrumentets drift** skall bestämmas vid varje mättillfälle och får okorrigerat vanligen uppgå till maximalt 2 % av referensgasens värde, vilket då också blir osäkerhetsbidraget. Om korrigering utförs kvarstår ändå ett osäkerhetsbidrag på 0,5 % till följd av antagandet att avdriften har skett linjärt över tid. Felet kan betraktas som ett tillfälligt fel.

- **Övriga osäkerhetskomponenter.** Se vidare diskussioner i respektive metodkapitel.

Följande punkter som kan orsaka osäkerheter i mätresultatet skall också beaktas:

- Variationer i **lufttryck** påverkar mätresultaten såvida inte instrumenten är kompenserade för sådana variationer. En ändring på 10 mbar medför en ändring på ca 1 % i mätvärdet. Observera att tryckändringar kan erhållas när t ex dörrar till mätutrymmet öppnas och stängs.

- Variationer i **provgasflöde** och tryck.

- Variationer i **omgivningstemperatur**.

- **Spänningsvariationer** i elanslutning.

5.1.7 BERÄKNINGAR

5.1.7.1 Korrigering för instrumentdrift

Korrigering beräknas enligt följande:

$$\mathbf{C_{korr} = C / [A(t_0) + Drift(A) \cdot t] - [B(t_0) + Drift(B) \cdot t] / [A(t_0) + Drift(A) \cdot t]}$$

där

C_{korr} = korrigerade koncentrationen av mätstorheten (ppm,mg/Nm^3)
C = koncentrationen av mätstorheten (uppmätt) (ppm,mg/Nm^3)

$A(t_0)$ = (avläst referensgas – avläst nollgas) / (referensgas – nollgas)
$B(t_0)$ = avläst nollgas
avläst vid inledande kalibrering $t = t_0$

Drift(A) = [(avläst ref.gas – avläst nollgas) / (ref.gas – nollgas) - $A(t_0)$] / (t_{end}-t_0)
avläst vid kontroll efter mätning $t = t_{end}$

Drift(B) = [avläst nollgas(t_{end}) – avläst nollgas(t_0)] / (t_{end}-t_0)

Exempel:

Tabell 5.1.3. Indata för beräkningsexempel, korrigering för instrumentdrift

	Värde	t_0	t_{end}
Tid		0 min	300 min
Nollgas	0 ppm	3 ppm	1 ppm
Referensgas	90 ppm	89,8 ppm	90 ppm

$A(t_0)$ = (89,8 – 3) / (90 – 0) = 0,9644
$B(t_0)$ = 3

Drift(A) = [(90 – 1) / (90 – 0) – 0,9644] / (300 – 0) = 0,000081
Drift(B) = [1 – 3] / (300 – 0) = -0,006667

Om koncentrationen 30,8 ppm uppmätts vid tiden 12 min så beräknas den korrigerade koncentrationen enligt följande:

C_{korr} = 30,8 / [0,9644 + 0,000081 · 12] – [3 + (-0,006667) · 12] / [0,9644 + 0,000081 · 12] = 28,88 ppm

5.1.7.2 Omräkning från våt gas till torr gas

Då resultat erhålls på våt gas, beräknas koncentrationen på torr gas enligt följande ekvation:

$$C_{torr} = C_{våt} \cdot 100 / (100\text{-}H_2O)$$

där

C_{torr}	=	koncentrationen av mätstorheten på torr gas	(ppm,mg/Nm^3)
$C_{våt}$	=	uppmätta koncentrationen av mätstorheten på våt gas	(ppm,mg/Nm^3)
H_2O	=	uppmätta innehållet av vattenånga i gasen	(vol-%)

5.1.7.3 Omräkning från ppm till mg/Nm^3

Analysinstrument anger vanligen halter i enheten ppm (parts per million). Omräkning från enheten ppm till enheten mg/Nm3 görs enligt följande:

$$C_{gas} = C_{ppm} \cdot M_{gas}/22,414$$

där

C_{gas}	=	koncentrationen av mätstorheten	(mg/Nm^3)
C_{ppm}	=	koncentrationen av mätstorheten (uppmätt)	(ppm)
M_{gas}	=	molmassan för mätstorheten	(g/mol)
22,414	=	molvolymen för en ideal gas vid 1 atm tryck	(l/mol)

Molmassorna för respektive ämnen finns angivna i tabell 5.1.4. Det rekommenderas att molvolymen för en ideal gas används i förbränningsberäkningar eftersom de gasblandningar som är aktuella bör kunna jämställas med en ideal gas.

Tabell 5.1.4 Molmassor.

	M_{gas}	$M_{gas}/22,414$
CO	28	1,25
NO	30	1,34
NO_2/NO_x	46	2,05
N_2O	44	1,96
SO_2	64	2,86
H_2S	34	1,52
TOC (C_3H_8)	36	1,61
CH_4	16	0,714

5.1.7.4 Korrigering för syre

Ofta efterfrågas halten av ämnet korrigerad till en viss syrehalt eller koldioxidhalt, härvid blir mätresultatet oberoende av eventuell utspädning av rökgaserna med luft (i anläggningen). Korrektion till en viss syrehalt beräknas på följande vis:

$$\mathbf{C_{gas,O2} = C_{gas} \cdot (21 - O_{2,ref}) / (21 - O_{2,mät})}$$

där

$C_{gas,O2}$	=	korrigerade koncentrationen av mätstorheten	(mg/Nm^3)
C_{gas}	=	koncentrationen av mätstorheten (uppmätt)	(mg/Nm^3)
$O_{2,ref}$	=	referenshalt för syre	(vol-%)
$O_{2,mät}$	=	uppmätt syrehalt i rökgasen	(vol-%)

5.1.7.5 Korrigering för koldioxid

Korrektion till en viss koldioxidhalt beräknas på följande vis:

$$\mathbf{C_{gas,CO2} = C_{gas} \cdot CO_{2,ref} / CO_{2,mät}}$$

där

$C_{gas,CO2}$	=	korrigerade koncentrationen av mätstorheten	(mg/Nm^3)
C_{gas}	=	koncentrationen av mätstorheten (uppmätt)	(mg/Nm^3)
$CO_{2,ref}$	=	referenshalt för koldioxid	(vol-%)
$CO_{2,mät}$	=	uppmätt koldioxidhalt i rökgasen	(vol-%)

5.1.7.6 Specifikt utsläpp

Det specifika utsläppet kan beräknas på följande vis:

$$\mathbf{C_{spec} = C_{gas} \cdot q_{ntg} / P_b}$$

där

C_{spec}	=	specifikt utsläpp	(mg/MJ)
C_{gas}	=	koncentrationen av mätstorheten	(mg/Nm^3)
q_{ntg}	=	det torra rökgasflödet vid normaltillstånd	(Nm^3/s)
P_b	=	tillförd effekt med bränslet	(MW)

5.1.8 PRAKTISKA RÅD

Vid instrumentell provtagning och analys i rågas krävs speciella åtgärder för att skydda instrumenten. Ett alternativ kan vara ett stort partikelfilter därefter kylsteg och tjärutfällning med isopropanol. Andra metoder kan vara att man späder ut gasen med t. ex kvävgas för att kunna hantera de höga halterna i rågaskanalen. Efter att gasen passerat instrumenten bör den ledas ut ur byggnaden på lämpligt sätt, så att det inte uppstår något mottryck i instrumenten då detta påverkar mätresultatet.

Vid all mätning i rågaskanaler är det speciellt viktigt att tänka på arbetsmiljön och göra riskbedömningar, då rågasen kan vara både väldigt giftig och explosiv.

5.1.9 REFERENSER

SS-EN ISO 9169:2006 (Svensk Standard): Luftkvalitet – Definition och bestämning av prestandakarakteristika för ett automatiskt mätsystem. Utgåva 1, 2006-07-07.

SS-ISO 10396 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Provtagning för automatisk bestämning av koncentrationer av gasemissioner med fast installerade mätsystem. Utgåva 2, 2007-08-13.

prEN 15267-4:2015 (preliminär Europastandard): 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. Version #04, januari 2015.

Swedac: Kalibreringsintervall för instrumentering använd inom ackrediterade rökgas/luftanalyser. Beteckning 02-693-59, 2002-03-08.

Naturvårdsverket, f.d. AR 98:1 (Allmänna Råd): Kväveoxider från förbränning. Miljöavgifts- och anläggningskontroll. (1997)

Kapitel 5.2

KOLDIOXID (CO_2) OCH KOLOXID (CO)

Innehåll

5.2.1 Syfte och tillämpningsområde

5.2.2 Princip

5.2.3 Utrustning

5.2.4 Genomförande

5.2.4.3 Kontroll efter mätning

5.2.5 Prestandakontroller

5.2.5.1 Linjäritetskontroll

5.2.6 Bedömning av mätosäkerheten

5.2.7 Beräkningar

5.2.8 Alternativa metoder

5.2.8.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning
5.2.7.2 Manuella metoder
5.2.7.3 DOAS-teknik
5.2.7.6 Indirekt bestämning av CO_2

5.2.9 Referenser

KOLDIOXID (CO_2) OCH KOLOXID (CO)

5.2.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser instrumentell extraktiv provtagning och analys av halten koldioxid (CO_2) och/eller koloxid (CO) i rökgaser från förbränningsanläggningar. Metoden är kontinuerlig och lämpar sig väl för processtudier, processkontroll, bestämning av faktiska utsläpp, villkorskontroll och för driftövervakning samt för att beskriva driftbetingelserna vid en anläggning.

Det primära användningsområdet för CO-mätningar är att bestämma halten i rökgaser efter förbränningsanläggningar. Metoden kan även utnyttjas för utsläppskontroller från andra typer av processanläggningar. CO_2-halten används främst som hjälpparameter för utsläppsberäkningar eller för driftövervakning, men kan även användas som underlag för mätningar i systemet med handel med utsläppsrätter. I det senare fallet kan det även vara aktuellt att bestämma andelen biogent och fossilt CO_2, se kapitel 5.21.

Referensmetod för bestämning av koloxid (CO) är Svensk Standard SS-EN 15058:2006. Det är denna standard som skall följas vid koloxidbestämning enligt tillämpliga EU-direktiv. Standarden är vid handbokens framtagande under slutfasen av att revideras, det slutgiltiga utkastet som cirkulerats för kommentarer är benämnt prEN 15058:2014, och det är denna version som ligger till underlag för den metod som beskrivs här.

Arbete pågår inom CEN med att ta fram en referensmetod för koldioxid (CO_2). Det arbetsutkast som ligger till grund för den metod som beskrivs här är benämnt CEN/TC 264/WG 16/N 266. Svensk Standard SS-ISO 12039 beskriver också bl.a. bestämning av koldioxid.

Mätområdet i referensmetoden för CO är 0 – 740 mg/m^3 CO (uttryckt som m^3 i torrt tillstånd, normerat till 0 °C och 101,3 kPa och vid referensvärdet för volymsandelen O_2).

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.2.2 PRINCIP

Generella principer rörande instrumentell extraktiv provtagning och analys finns angivna i kapitel 5.1.2.

För bestämning av halten CO och CO_2 används mätprincipen **ljusabsorption i IR-området**, se kapitel 5.1.2.2.

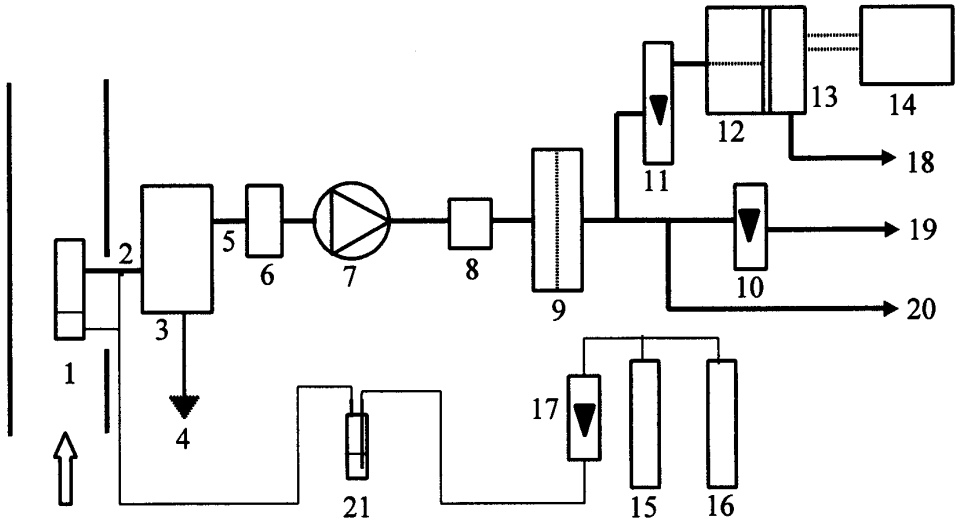
5.2.3 UTRUSTNING

Referensmetoderna beskriver fyra olika provtagnings- och provkonditioneringssystem:

1. Torkning av gasen genom kondensation i gaskylare
2. Torkning av gasen med permeationstork
3. Utspädning av gasen med torr luft eller nitrogen
4. Varm provtagning och analys (mätning på fuktig gas)

Konfigurationerna nr 1 och 2 omfattas av beskrivningen nedan. För en utförligare beskrivning av de alternativa konfigurationerna hänvisas till kapitel 5.1.3.1 och SS-EN 15058:2006.

Mätsystemets principiella uppbyggnad framgår av figur 5.2.1.



1. Sond med grovfilter
2. Uppvärmd provgasledning
3. Gastork
4. Kondensatavtappning
5. Provgasledning
6. Fuktvakt
7. Pump
8. Droppavskiljare
9. Finfilter
10. Rotameter
11. Rotameter
12. -
13. Analysinstrument
14. Datainsamling
15. Nollgas
16. Referensgas
17. Rotameter
18. Gasavledning
19. Gasavledning
20. Provgasledning
21. Gastvättflaska

Figur 5.2.1 Exempel på uppbyggnad av mätsystem för koldioxid och koloxid.

Generella utföranden och krav för varje del i mätsystemet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys anges i kapitel 5.1.3. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av koldioxid och koloxid, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.2.1.

3. **Gastork.** Referensmetoden tillåter både traditionell kylare och permeationstork i den beskrivna uppställningen (se kapitel 5.1.3.1). Permeationstork ska undvikas om rökgasen innehåller NH_3 eftersom ammoniumsalter sätter igen permeationsröret. Maximalt tillåten daggpunkt i utloppet från gastorken är 4 °C.

9. **Finfilter**. Exempel på material är glasfiber, sintrat keramiskt, rostfritt stål eller PTFE.

Porstorleken ska vara mellan 1 μm och 2 μm.

12. **Konverter**. Inte tillämpligt.

13. **Analysinstrument.** Prestanda ska kontrolleras enligt kapitel 5.2.5.

16. **Referensgas** för CO_2 skall enligt arbetsutkastet CEN/TC 264/WG 16/N 266 ha en osäkerhet på max ±1 %.

5.2.4 GENOMFÖRANDE

Det generella tillvägagångssättet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.4. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av koldioxid och koloxid.

5.2.4.1 Kalibrering och täthetskontroll

CO_2: Enligt arbetsutkastet CEN/TC 264/WG 16/N 266 gäller kraven max 1,0 % avvikelse vid täthetskontroll enligt de två metoderna som beskrivs i kapitel 5.1.4.1.

5.2.4.3 Kontroll efter mätning

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 2,0 % av referensgasens värde så skall erhållna mätvärden korrigeras för nollgas- och referensgasdrift. Metod för korrigering finns angiven i kapitel 5.1.4.3.

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 5,0 % av referensgasens värde så skall mätresultaten förkastas.

5.2.5 PRESTANDAKONTROLLER

5.2.5.1 Linjäritetskontroll

Linjäritetskontroll ska enligt referensmetoderna utföras minst en gång varje år och efter reparation av instrumentet. Kontroll enligt referensmetoderna ska utföras enligt CEN-metod beskriven i kapitel 5.1.5.1. Kravet på linjäritet är att avvikelsen ska vara ≤ 2 % av mätområdet. För CO_2 bör dock istället motsvarande krav som för O_2 gälla, dvs $\leq 0{,}30$ vol-% (absolutvärde).

5.2.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Generella bedömningar av mätosäkerhet för instrumentell provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.6. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av koldioxid och koloxid.

- Inverkan av **interfererande ämnen** är komplex och varierar kraftigt beroende på mätprincip och instrumentfabrikat.

    - IR-instrument är känsliga för bl. a. olika typer av kolväten och för restfukt. En förutsättning för att bidraget till mätosäkerheten p.g.a. interferens från kolväten hålls inom villkoren är att provgasen tas efter en väl fungerande förbränningsanläggning med låga halter av kolväten och andra produkter från ofullständig förbränning. Inverkan av höga halter CO vid mätning av CO_2 skall kontrolleras liksom eventuell inverkan av CO_2 på CO-instrumentets utslag. I det fall CO-instument används i rökgaser som innehåller signifikanta halter av N_2O (lustgas) måste tvärkänsligheten för denna vara klarlagd.

För CO gäller att när metoden tillämpas som standardreferensmetod får den utvidgade mätosäkerheten inte överstiga 6,0 % vid emissionsgränsvärdet (ELV).

För CO_2 bör motsvarande krav som för O_2 gälla, dvs när metoden tillämpas som standardreferensmetod får den utvidgade mätosäkerheten inte överstiga 6,0 % av mätvärdet (relativt) eller 0,3 vol-% (absolutvärde).

5.2.7 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.1.7 i det generella kapitlet om instrumentell provtagning och analys.

5.2.8 ALTERNATIVA METODER

5.2.8.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning

FTIR-teknik (Fourier Transform InfraRed) innebär att absorbansen bestäms för varje våglängd för sig över hela IR-området. Genom att välja lämpliga våglängder för utvärdering kan därmed ett stort antal ämnen kvantifieras samtidigt. CO- och CO_2-halter kan bestämmas på detta sätt. Interferenser från främst vatten och kolväten kan hanteras dels genom att välja tillräckligt hög spektralupplösning hos instrumentet, dels genom tvär-kompensering i utvärderingsalgoritmerna. Mätmetoden är tillförlitlig om användaren är förtrogen med tekniken. Nackdelar är relativt höga utrustningskostnader samt att den tidsmässiga upplösningen begränsas av att mätningen normalt sker på en innesluten gasmängd som måste bytas ut mellan mätningarna. Inom CEN pågår ett arbete med standardisering av FTIR-teknik vid rökgasmätning.

På marknaden finns instrument utrustade med **elektrokemiska celler** både för fast installation och i form av portabla instrument för mätning av CO och CO_2. Principen i en elektrokemisk cell är att den aktuella gaskomponenten i provgasen diffunderar genom ett semipermeabelt membran till en elektrolyt, där en elektrokemisk oxidation eller reduktion sker, vilket resulterar i en strömförändring som är direkt proportionell mot gaskomponentens koncentration. Vid användning av elektrokemiska celler bör man vara medveten om att cellen gradvis förändras. Risk finns även för förgiftning av cellerna. Mätcellerna förbrukas genom att föroreningar lagras i membranen. Dessutom minskar känsligheten successivt genom att cellen åldras. Detta medför att cellen måste bytas efter en viss användandetid.

För mätning av CO och CO_2 kan laserdiodsystem (**TDLS**) användas, såväl för extraktiv provtagning som för in-situ analys.

5.2.8.2 Manuella metoder

CO_2-halten i rökgaser kan bestämmas genom absorption i lut. Metoden har tidigare använts frekvent i form av olika typer av s.k. Orsatapparater (se EPA Method 3B). Metoden ger endast momentanvärden, men är förhållandevis enkel att använda och ger tillförlitliga resultat. Metoden används idag mest vid enklare kontroller, injustering av oljebrännare, bestämning av CO_2-halten i rötgas och andra biogaser, m m. Se även kapitel 5.21.

5.2.8.3 DOAS-teknik

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) är en kontinuerlig optisk analysmetod i UV- eller IR-området. Principen för DOAS-tekniken är att ljus med ett brett spektralt område sänds genom provgasen. Eftersom olika gaser har olika specifika absorptionsband så analyseras det infallande ljuset i små våglängdsintervall för att ge tillförlitliga resultat.

Med DOAS-tekniken kan man analysera flera gaskomponenter samtidigt. Med konventionell UV/IR-teknik är varje instrument avstämt för endast en komponent. I motsats till konventionella UV/IR-mätningar jämförs vid DOAS-mätningar inte absorptionen av ljus genom en mätkyvett med en referenskyvett utan utför spektralanalys av endast en ljussträcka. Detta gör tekniken väl lämpad för *in situ*-applikationer. Skillnaden mellan att mäta i UV och IR är att instrumentet utrustas med en annan detektor, eventuellt också annan ljuskälla.

Mätning av koldioxid och koloxid sker i IR-området.

5.2.8.4 Indirekt bestämning av CO_2-halten

CO_2-halten beräknas med hjälp av uppmätt O_2-halt och kännedom om bränslets art. De flesta enklare handmätinstrument använder sig av denna princip.

5.2.9 REFERENSER

SS-EN 15058:2006 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen av kolmonoxid (CO) – Referensmetod: Icke-dispersiv infraröd spektroskopi. Utgåva 1, 2006-05-29.

prEN 15058:2014 (preliminär Europastandard): Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of carbon monoxide – Standard reference method: non-dispersive infrared spectrometry. Oktober 2014.

CEN/TC 264/WG 16 N 266 (arbetsutkast): Stationary source emissions – Determination of the mass concentration and mass emission of carbon dioxide (CO2). (CO2 standard version 2.5a, december 2013)

SS-ISO 12039 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av kolmonoxid, koldioxid och oxygen – Prestandakrav och kalibrering av automatiska mätsystem. Utgåva 1, 2001-09-21.

EPA Method 3B: CO_2, O_2– Orsat (Gas analysis for the determination of emission rate correction factor or excess air). Code of Federal Regulations, Vol. 40, Part 60, Appendix A.

Kapitel 5.3

SYRGAS (O_2)

Innehåll

5.3.1 Syfte och tillämpningsområde

5.3.2 Princip

5.3.3 Utrustning

5.3.4 Genomförande

5.3.4.1 Kalibrering och täthetskontroll
5.3.4.2 Kontroll efter mätning

5.3.5 Prestandakontroller

5.3.5.1 Linjäritetskontroll

5.3.6 Bedömning av mätosäkerheter

5.3.7 Beräkningar

5.3.8 Alternativa metoder

5.3.8.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning
5.3.8.2 Manuella metoder

5.3.9 Referenser

SYRGAS (O_2)

5.3.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser instrumentell extraktiv provtagning och analys av halten syrgas (O_2) i rökgaser från förbränningsanläggningar. O_2-halten används främst som hjälpparameter för utsläppsberäkningar och driftövervakning, samt för att beskriva driftsbetingelserna i en anläggning.

Referensmetod för bestämning av syrgas är Svensk Standard SS-EN 14789:2005. Det är denna standard som skall följas vid syrgasbestämning enligt tillämpliga EU-direktiv. Standarden är vid handbokens framtagande under slutfasen av att revideras, det slutgiltiga utkastet som cirkulerats för kommentarer är benämnt prEN 14789:2014, och det är denna version som ligger till underlag för den metod som beskrivs här.

Mätområdet i referensmetoden är 3 – 21 vol-% O_2.

I tillämpliga EU-direktiv finns det angivet till vilken syrgashalt de uppmätta föroreningarna skall omräknas. Följande referensvärden gäller för O_2:

- 11 % för avfallsförbränningsanläggningar,
- 3 % vid förbränning av gas och flytande bränslen,
- 6 % vid förbränning av fasta bränslen,
- 15 % för gasturbiner.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.3.2 PRINCIP

Generella principer rörande instrumentell extraktiv provtagning och analys finns angivna i kapitel 5.1.2.

För bestämning av halten O_2 används mätprincipen **paramagnetism**. Principen för dessa instrument är att syremolekylen är paramagnetisk, d v s syremolekyler påverkas av ett magnetfält vilket gör det möjligt att i ett magnetfält selektivt avböja dessa molekyler till en detektor. Flera olika principer för detektion finns.

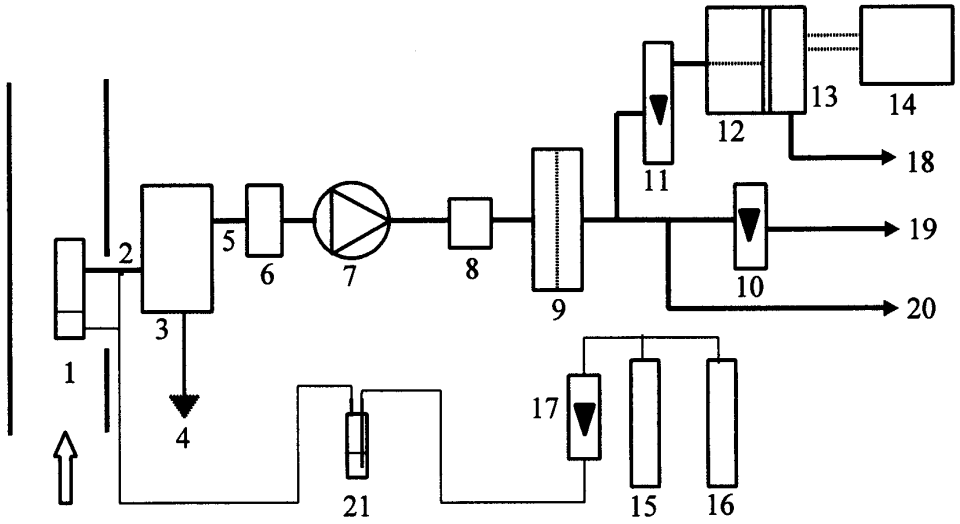
5.3.3 UTRUSTNING

Referensmetoden beskriver två olika provtagnings- och provkonditioneringssystem:

1. Torkning av gasen genom kondensation i gaskylare
2. Torkning av gasen med permeationstork

Båda konfigurationerna omfattas av beskrivningen nedan. För en utförligare beskrivning av permeationstork hänvisas till kapitel 5.1.3.1 och SS-EN 14789:2005.

Mätsystemets principiella uppbyggnad framgår av figur 5.3.1.



1. Sond med grovfilter
2. Uppvärmd provgasledning
3. Gastork
4. Kondensatavtappning
5. Provgasledning
6. Fuktvakt
7. Pump
8. Droppavskiljare
9. Finfilter
10. Rotameter
11. Rotameter
12. -
13. Analysinstrument
14. Datainsamling
15. Nollgas
16. Referensgas
17. Rotameter
18. Gasavledning
19. Gasavledning
20. Provgasledning
21. Gastvättflaska

Figur 5.3.1 Exempel på uppbyggnad av mätsystem för syrgas.

Generella utföranden och krav för varje del i mätsystemet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys anges i kapitel 5.1.3. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av syrgas, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.3.1.

3. **Gastork.** Referensmetoden tillåter både traditionell kylare och permeationstork i den beskrivna uppställningen (se kapitel 5.1.3.1). Permeationstork ska undvikas om rökgasen innehåller NH_3 eftersom ammoniumsalter sätter igen permeationsröret. Maximalt tillåten daggpunkt i utloppet från gastorken är 4 °C.

9. **Finfilter.** Tillåtna material är glasfiber, sintrat keramiskt, rostfritt stål eller PTFE. Porstorleken ska vara mellan 1 μm och 2 μm.

12. **Konverter.** Inte tillämpligt för syrgasbestämning.

15. **Nollgas.** Kvävgas.

16. **Referensgas** med känd halt av O_2 med kväve som bärgas. Omgivningsluft kan användas.

5.3.4 GENOMFÖRANDE

Det generella tillvägagångssättet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.4. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av syrgas.

5.3.4.1 Kalibrering och täthetskontroll

Referensgasen kan bestå av omgivningsluft i vilket fall värdet 20,9 vol-% med osäkerhet ± 0,5 % (relativt) ska användas.

5.3.4.3 Kontroll efter mätning

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 2,0 % av referensgasens värde så skall erhållna mätvärden korrigeras för nollgas- och referensgasdrift. Metod för korrigering finns angiven i kapitel 5.1.4.3.

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 5,0 % av referensgasens värde så skall mätresultaten förkastas.

5.3.5 PRESTANDAKONTROLLER

5.3.5.1 Linjäritetskontroll

Linjäritetskontroll ska enligt referensmetoden utföras minst en gång varje år och efter reparation av instrumentet. Kontroll enligt referensmetoden ska utföras enligt CEN-metod beskriven i kapitel 5.1.5.1. Kravet på linjäritet är att avvikelsen ska vara ≤ 0,30 vol-% (absolutvärde).

5.3.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Generella bedömningar av mätosäkerhet för instrumentell provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.6. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av syrgas.

- **Referensgas.** Om omgivningsluft används som referensgas skall osäkerhetsbidraget sättas till 0,5 % av värdet (20,9 vol-%). Om omgivningsluft används som referensgas så bör man ge akt på att eventuella läckage från rökgaskanaler kan påverkar syrgashalten i ”referensgasen”.

- Inverkan av **interfererande ämnen** är normalt liten för paramagnetiska instrument. De ämnen som främst kan inverka är kväveoxider och koldioxid. NO ger per molekyl knappt hälften så stort utslag som O_2 men eftersom NO-halten är mycket lägre än O_2-halten blir interferensen försumbar. CO_2 kan p g a den höga halten däremot ge interferenser på i storleksordningen 1 % av mätvärdet.

När metoden tillämpas som standardreferensmetod får den utvidgade mätosäkerheten inte överstiga 6,0 % av mätvärdet (relativt) eller 0,3 vol-% (absolutvärde).

5.3.7 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.1.7 i det generella kapitlet om instrumentell provtagning och analys.

5.3.8 ALTERNATIVA METODER

5.3.8.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning

Zirkoniumoxidceller används oftast som *in situ*-instrument (*in situ* = på plats), men extraktiva tillämpningar är inte ovanliga. Samtliga *in situ*-applikationer baseras på ZrO_2-cellen. Vid *in situ*-mätning fås den "våta" O_2-halten. Zirkoniumoxidcellen bygger på att syrejoner vid temperaturer över 600 °C är mycket lättrörliga i ZrO_2, vilken är en fast elektrolyt. Cellen uppvärms av ett inbyggt uppvärmningselement och konstanthålls vid 850 °C. Till cellens "insida" tillförs referensgas medan cellens "utsida" omges av rökgasen som skall analyseras. Om en skillnad föreligger mellan O_2-koncentrationen på cellens in- och utsida uppstår en jonvandring av syre genom zirkoniumoxiden som alstrar en elektrisk spänning. Genom att mäta spänningen bestäms halten av O_2. Zirkoniumoxidceller är känsliga för höga halter av oförbrända gaser. P g a hög temperatur och katalysator (platinaelektroder) i sensorn kan CO och kolväten oxideras vilket ger en negativ interferens. En CO-halt på 1 % (d v s 10 000 ppm) ger ca 0,5 % för lågt värde på O_2-halten.

På marknaden finns instrument utrustade med **elektrokemiska celler**. Principen i en elektrokemisk cell är att den aktuella gaskomponenten i provgasen diffunderar genom ett semipermeabelt membran till en elektrolyt, där en elektrokemisk oxidation eller reduktion sker, vilket resulterar i en strömförändring som är direkt proportionell mot gaskomponentens koncentration. Vid användning av elektrokemiska celler bör man vara medveten om att cellen gradvis förändras. Risk finns även för förgiftning av cellerna. Mätcellerna förbrukas genom att föroreningar lagras i membranen. Dessutom minskar känsligheten successivt genom att cellen åldras. Detta medför att cellen måste bytas efter en viss användandetid.

För mätning av O_2 kan laserdiodsystem (**TDLS**) användas, såväl för extraktiv provtagning som för in-situ analys.

5.3.8.2 Manuella metoder

O_2-koncentrationen i rökgasen kan även bestämmas manuellt med en Orsat-apparat (se t ex EPA Method 3B) i vilken provgasens O_2 absorberas i en pyrogallol-lösning. Förutom O_2 bestäms samtidigt också CO_2 och CO i Orsat-analysen och analysresultaten används främst för att beräkna rökgasens täthet.

5.3.9 REFERENSER

SS-EN 14789:2005 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av volymkoncentrationen oxygen (O2) – Referensmetod – Paramagnetism. Utgåva 1, 2005-11-18.

prEN 14789:2014 (preliminär Europastandard): Stationary source emissions – Determination of volume concentration of oxygen – Standard reference method: Paramagnetism. October 2014.

SS-ISO 12039 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av kolmonoxid, koldioxid och oxygen – Prestandakrav och kalibrering av automatiska mätsystem. Utgåva 1, 2001-09-21.

EPA Method 3B: CO_2, O_2– Orsat (Gas analysis for the determination of emission rate correction factor or excess air). Code of Federal Regulations, Vol. 40, Part 60, Appendix A.

Kapitel 5.4

KVÄVEOXIDER ($NO/NO_2/NO_x$)

Innehåll

5.4.1 Syfte och tillämpningsområde

5.4.2 Princip

5.4.3 Utrustning

5.4.4 Genomförande

5.4.4.1 Kalibrering och täthetskontroll
5.4.4.3 Kontroll efter mätning

5.4.5 Prestandakontroller

5.4.5.1 Linjäritetskontroll
5.4.5.2 Konverterkontroll

5.4.6 Bedömning av mätosäkerheten

5.4.7 Beräkningar

5.4.8 Alternativa metoder

5.4.8.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning
5.4.8.2 Manuella metoder
5.4.8.3 DOAS-teknik

5.4.9 Referenser

KVÄVEOXIDER ($NO/NO_2/NO_x$)

5.4.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser instrumentell extraktiv provtagning och analys av halten kväveoxider i rökgaser från förbränningsanläggningar. Med kväveoxider avses NO, NO_2 och NO_x (summan av NO och NO_2, räknat som NO_2). Metoden är kontinuerlig och lämpar sig väl för processtudier, processkontroll, bestämning av faktiska utsläpp, villkorskontroll och för driftövervakning samt för att beskriva driftbetingelserna vid en anläggning. Metoden innefattar **ej** N_2O, lustgas. Denna bestäms separat, se kapitel 5.5.

Det primära tillämpningsområdet är kontroll av fast installerade instrument. Metoden kan också användas för tillfälliga kontroller och undersökningar av utsläpp av kväveoxider från förbränningsanläggningar eller andra typer av processanläggningar.

I rökgaser från konventionella förbränningsanläggningar består kväveoxider till mer än 95 % av NO, bland resterande kväveoxider är NO_2 helt dominerande. I andra processer kan fördelningen mellan NO, NO_2 och övriga kväveoxider vara annorlunda.

Referensmetod för bestämning av kväveoxider är Svensk Standard SS-EN 14792:2005. Det är denna standard som skall följas vid kväveoxidbestämning enligt tillämpliga EU-direktiv. Standarden är vid handbokens framtagande under slutfasen av att revideras, det slutgiltiga utkastet som cirkulerats för kommentarer är benämnt prEN 14792:2014, och det är denna version som ligger till underlag för den metod som beskrivs här.

Mätområdet i referensmetoden är 0 – 1300 mg/m^3 NO_x (uttryckt som mg/m^3 NO_2 i torrt tillstånd, normerat till 0 °C och 101,3 kPa och vid referensvärdet för volymsandelen O_2).

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.4.2 PRINCIP

Generella principer rörande instrumentell extraktiv provtagning och analys finns angivna i kapitel 5.1.2.

För bestämning av halten NO används mätprincipen **kemiluminescens**. Kemiluminescens innebär att provgas innehållande NO leds in i en reaktionskammare. I kammaren oxideras NO till NO_2 med ozon som oxidationsmedel. Ca 10 % av de bildade NO_2-molekylerna intar ett exciterat tillstånd. Excitering innebär att molekylerna tillförs energi och hamnar på en högre energinivå. När dessa återgår till normaltillståndet avges en del av energin i form av ljus i våglängdsområdet 600 - 3200 nm. Ljusintensiteten är proportionell mot den ursprungliga NO-koncentrationen i provgasen och kan därför utnyttjas för haltbestämning. En svaghet med metoden är att energi även kan avges till andra molekyler genom kollisioner, s.k. "quenching" (utsläckning).

Om den totala halten kväveoxider (NO_x) skall mätas med ett sådant system måste kvävedioxiden (NO_2) i gasprovet först reduceras till kvävemonoxid (NO) med hjälp av en konverter. En konverter kan utgöra en separat del av utrustningen eller vara inbyggd i instrumentet. Provgasen kan normalt ledas förbi konvertern med hjälp av en trevägsventil, varvid analysinstrumentet mäter NO-halten i provet. Om provgasflödet leds genom konvertern, erhålls däremot den totala NO_x-halten (NO + NO_2). NO_2-halten beräknas ur skillnaden mellan NO_x och NO.

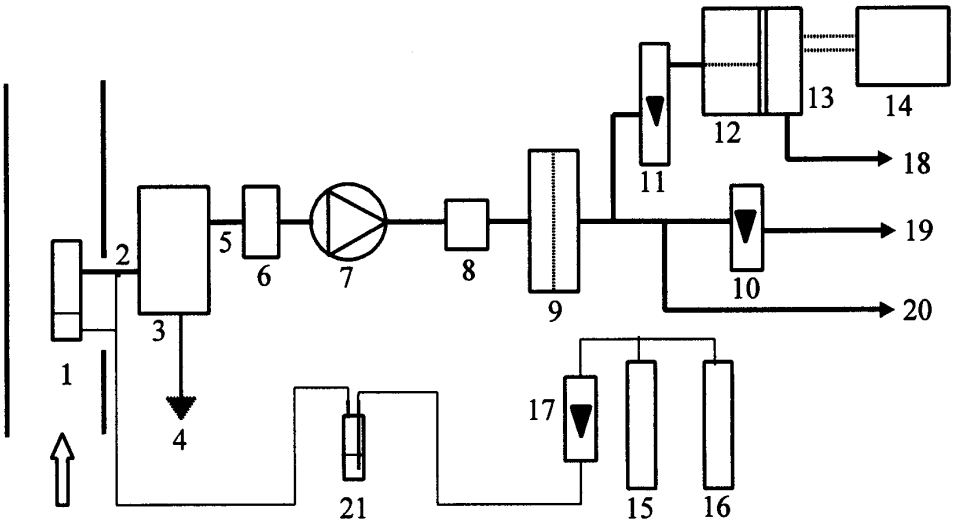
5.4.3 UTRUSTNING

Referensmetoden beskriver fyra olika provtagnings- och provkonditioneringssystem:

1. Torkning av gasen genom kondensation i gaskylare
2. Torkning av gasen med permeationstork
3. Utspädning av gasen med torr luft eller nitrogen
4. Varm provtagning och analys (mätning på fuktig gas)

Konfigurationerna nr 1 och 2 omfattas av beskrivningen nedan. För en utförligare beskrivning av de alternativa konfigurationerna hänvisas till kapitel 5.1.3.1 och SS-EN 14792:2005.

Mätsystemets principiella uppbyggnad framgår av figur 5.4.1.



1. Sond med grovfilter
2. Uppvärmd provgasledning
3. Gastork
4. Kondensatavtappning
5. Provgasledning
6. Fuktvakt
7. Pump
8. Droppavskiljare
9. Finfilter
10. Rotameter
11. Rotameter
12. Konverter
13. Analysinstrument
14. Datainsamling
15. Nollgas
16. Referensgas
17. Rotameter
18. Gasavledning
19. Gasavledning
20. Provgasledning
21. Gastvättflaska

Figur 5.4.1 Exempel på uppbyggnad av mätsystem för kväveoxider.

Generella utföranden och krav för varje del i mätsystemet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys anges i kapitel 5.1.3. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av kväveoxider, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.4.1.

1. **Sond med grovfilter.** Vid temperaturer > 250 °C kan rostfritt stål påverka fördelningen NO/NO_2. Även vid temperaturer < 250 °C kan reduktion av NO/NO_2 med NH_3, CO eller kolväten katalyseras av rostfritt stål.

2. **Uppvärmd provgasledning.** Materialet i ledningen bör vara av PTFE (teflon) vid rökgastemperaturer under 200 °C. Vid temperature högre än 250 °C kan rostfritt stål påverka fördelningen NO/NO_2, i detta fall skall keramiskt, glas, kvartsglas eller titan användas.

3. **Gastork.** Referensmetoden tillåter både traditionell kylare och permeationstork i den beskrivna uppställningen (se kapitel 5.1.3.1). Traditionell kylare ska undvikas om koncentrationen av NO_2 överstiger 20 mg/Nm^3 (10 ppm) eller förhållandet NO_2/NO_x överstiger 25 %, såvida man inte kan visa att förlusten av NO_2 i kylaren ej överstiger 10 %. Permeationstork ska undvikas om rökgasen innehåller NH_3 eftersom ammoniumsalter sätter igen permeationsröret. Maximalt tillåten daggpunkt i utloppet från gastorken är 4 °C.

12. **Konverter** för att reducera NO_2 till NO. Olika typer av konvertrar finns. Vanligast är kol- eller kol/molybden-konvertrar. Konvertern kan vara inbyggd i analysatorn eller vara en separat enhet. Prestanda ska kontrolleras enligt kapitel 5.4.5.

13. **Analysinstrument**. Prestanda ska kontrolleras enligt kapitel 5.4.5.

18. **Gasavledning** till ventilation. Försedd med enhet för ozondestruktion om sådan inte finns i instrumentet.

5.4.4 GENOMFÖRANDE

Det generella tillvägagångssättet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.4. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av kväveoxider.

5.4.4.1 Kalibrering och täthetskontroll

Referensgasen kan bestå av antingen ren NO eller av en blandning av NO och NO_2. Om man har NO_2-innehåll i referensgasen så behöver konvertern vara syresatt för att kalibreringen skall fungera, detta är ovanligt på externa konvertrar. Både NO- och NO_x-kanalen justeras in enligt gasens analyscertifikat.

Vid täthetskontroll med metod 1 (se kapitel 5.1.4.1) skall det beaktas att förluster av NO_2 kan förekomma i kylaren.

5.4.4.3 Kontroll efter mätning

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 2,0 % av referensgasens värde så skall erhållna mätvärden korrigeras för nollgas- och referensgas-drift. Metod för korrigering finns angiven i kapitel 5.1.4.3.

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 5,0 % av referensgasens värde så skall mätresultaten förkastas.

5.4.5 PRESTANDAKONTROLLER

5.4.5.1 Linjäritetskontroll

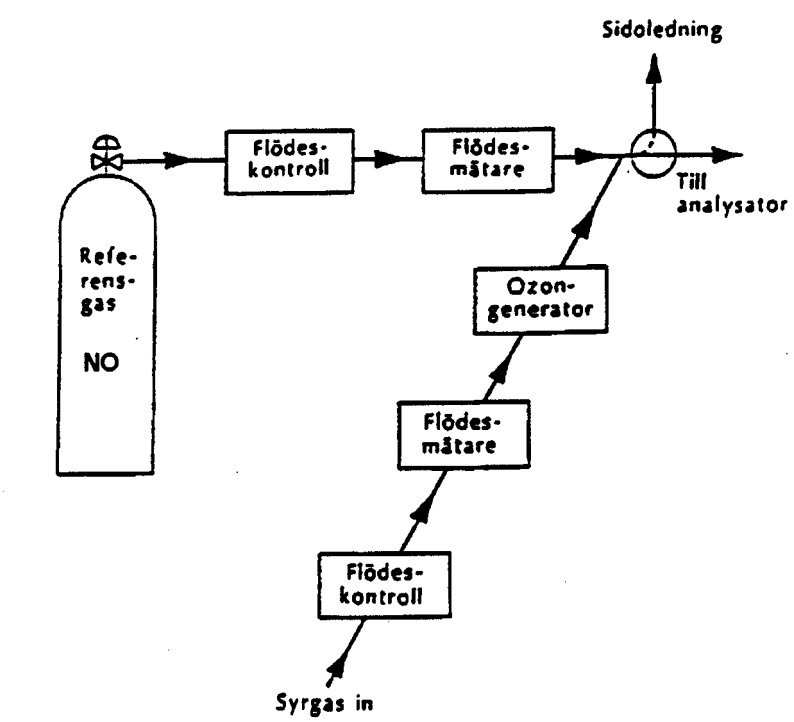
Linjäritetskontroll ska enligt referensmetoden utföras minst en gång varje år och efter reparation av instrumentet. Kontroll enligt referensmetoden ska utföras enligt CEN-metod beskriven i kapitel 5.1.5.1. Kravet på linjäritet är att avvikelsen ska vara ≤ 2 % av mätområdet.

5.4.5.2 Konverterkontroll

Konverterns funktion och verkningsgrad ska enligt referensmetoden kontrolleras minst en gång varje år. Kravet är att verkningsgraden ska vara ≥ 95 %.

Referensmetoden anger två olika metoder att kontrollera verkningsgraden på konvertern, se SS-EN 14792:2005 annex B. Den andra metoden, gasfastitrering, är den som rekommenderas och den beskrivs här. Kontrollen utförs lämpligen på laboratoriet. Det kan vara lämpligt att bestämma verkningsgraden för olika halter av NO_2 och därigenom bestämma upp till vilken halt av NO_2 som konvertern uppfyller prestandakravet.

Gasfastitrering innebär att NO omvandlas till NO_2 genom reaktion med ozon, vilken alstras i en ozongenerator (UV-bestrålning av O_2). Principen för verkningsgradsbestämningen är att instrumentets utslag för totala NO_x-halten inte förändras även om mätningen sker på varierande blandningsförhållanden mellan NO och NO_2 förutsatt att NO_x-halten är konstant. Ett exempel på ett testsystem för att bestämma konverterns verkningsgrad visas i figur 5.4.2.



Figur 5.4.2 Exempel på ett testsystem för att bestämma konverterns verkningsgrad genom gasfastitrering.

Kontrollera först att det totala flödet av NO och O_2 (eller luft) är större än gasflödet genom analysatorn. Överskottet leds via en sidoledning till ventilationen.

I vart och ett av de följande stegen registreras instrumentets utslag för både NO och NO_x. Den producerade NO_2-halten skall ligga i området 10 - 90 % av den totala NO_x-halten.

a) Registrera NO_x-halten (R_1) och NO-halten (P_1) då UV-lampan i ozongeneratorn är släckt (ingen ozon producerad).

b) Tänd UV-lampan. Ozon bildas vilket reagerar med NO och NO_2 bildas innan provgasen leds in i analysatorn. Registrera NO_x-halten (R_2) och NO-halten (P_2).

c) Beräkna konverterns verkningsgrad (η, i %) enligt

$$\eta = \left(\frac{(R_2 - P_2) - (R_1 - P_1)}{P_1 - P_2} \right) \cdot 100 \quad (\%)$$

där

R_1 och R_2 är NO_x-halten då ozongeneratorn är av- resp. påslagen
P_1 och P_2 är NO-halten då ozongeneratorn är av- resp. påslagen

5.4.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Generella bedömningar av mätosäkerhet för instrumentell provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.6. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av kväveoxider.

- **Förluster** av NO_2 kan förekomma i provgaskylare. I praktiken sker detta dock i liten utsträckning.

- Inverkan av **interfererande ämnen** är komplex och varierar kraftigt beroende på mätprincip och instrumentfabrikat.

  - Kemiluminescensinstrument är t ex känsliga för CO_2-quenching, dvs mätvärdet blir för lågt beroende på att CO_2 absorberar utsänd kemiluminescensstrålning. Vid användandet av kemiluminescensinstrument för NO-mätningar är det viktigt att ta hänsyn till detta, annars blir mätresultaten för låga. Effekten av CO_2-quenching kan i normalfallet påverka mätresultatet med i storleksordningen 5 % av mätresultatet, men variationen mellan olika fabrikat och modeller kan vara stora. Viss inverkan finns även från O_2 och restfukt. För vissa instrumentfabrikat ges korrektionskurvor för quenchingeffekten i dokumentationen. Det är dock tillrådligt att någon gång kontrollera inverkan av CO_2 på det enskilda instrumentets utslag. Detta kan ske genom att tillföra en referensgas innehållande både NO och CO_2. En jämförelse mellan mätsignalen för NO i kvävgas utan CO_2 och med denna gas ger ett mått på quenchingeffekten.

- **Övriga osäkerhetskomponenter.** Vid användande av denna analysmetod bör man i övrigt också **beakta** följande punkter som kan orsaka osäkerheter i mätresultatet:

  - **Förekomst av ammoniak** i provgasen kan medföra både reduktion och bildning av kväveoxid i analyssystemet. Särskilt gäller detta i närvaro av järn, t ex vid uppvärmda sintrade rostfria stålfilter och i stålkonvertrar. Bättre prestanda har konvertrar av kol/molybdentyp. Vid NH_3-halter understigande 5 ppm NH_3 i provgasen är inverkan dock försumbar. Höga halter av NH_3 (50-100 ppm) skulle teoretiskt kunna ge ett stort fel i mätvärdet, men i praktiken är felet troligen litet bl a beroende på en betydande avskiljning av NH_3 i kylaren.

  - **Dålig konverterverkningsgrad** kan ge felaktiga resultat avseende halt NO_2. Verkningsgraden kontrolleras minst en gång per år eller tidigare om det finns anledning att misstänka dålig konverteringsgrad eller om antalet drifttimmar är stort.

När metoden tillämpas som standardreferensmetod får den utvidgade mätosäkerheten inte överstiga 6,0 % vid emissionsgränsvärdet (ELV).

5.4.7 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.1.7 i det generella kapitlet om instrumentell provtagning och analys.

Koncentrationen NO_x rapporteras definitionsmässigt som massan av NO_2 per volymsenhet, vanligtvis mg NO_2/Nm^3. Detta har sin grund i att NO oxideras till NO_2 i atmosfären.

Beräkningsmässigt gäller följande samband:

$$\mathbf{NO_x = NO + NO_2} \quad \textbf{(ppm)}$$
$$\mathbf{NO_x \neq NO + NO_2} \quad \textbf{(mg/Nm}^3\textbf{)}$$

Om NO och NO_2 har uppmätts separat i enheten mg/Nm^3 så måste man alltså först omvandla till enheten ppm (med respektive molmassa) innan addition kan utföras. Det resulterande NO_x-värdet i enheten ppm kan sedan omvandlas tillbaka till enheten mg/Nm^3, och då ska molmassan för NO_2 användas i beräkningen (se tabell 5.1.4 i kapitel 5.1.7).

Kemiluminescens-instrument bestämmer halten NO i gasprovet. Om en konverter är inkopplad bestäms halten NO_x (NO + NO_2). Halten NO_2 i provet beräknas därmed enligt:

$$\mathbf{NO_2 = NO_x - NO} \quad \textbf{(ppm)}$$

5.4.8 ALTERNATIVA METODER

5.4.8.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning

Förutom kemiluminescens-teknik så kan även **IR- och UV-instrument** användas vid extraktiv provtagning. Metoden är standardiserad i SS 02 84 25 och ISO 10849:1996. Halten NO_2 kan bestämmas direkt med instrument baserade på UV- eller IR-teknik. Vid detta förfarande krävs inga konvertrar.

FTIR-teknik (Fourier Transform InfraRed) innebär att absorbansen bestäms för varje våglängd för sig över hela IR-området. Genom att välja lämpliga våglängder för utvärdering kan därmed ett stort antal ämnen kvantifieras samtidigt. NO- och NO_2-halter kan bestämmas på detta sätt. Interferenser från främst vatten och i NO-fallet även CO_2 kan hanteras dels genom att välja tillräckligt hög spektralupplösning hos instrumentet, dels genom tvärkompensering i utvärderingsalgoritmerna. Mätmetoden är tillförlitlig om användaren är förtrogen med tekniken. Nackdelar är relativt höga utrustningskostnader samt att den tidsmässiga upplösningen begränsas av att mätningen normalt sker på en innesluten gasmängd som måste bytas ut mellan mätningarna. Inom CEN pågår ett arbete med standardisering av FTIR-teknik vid rökgasmätning.

På marknaden finns instrument utrustade med **elektrokemiska celler** både för fast installation och i form av portabla instrument för mätning av NO och NO_2. Principen i en elektrokemisk cell är att den aktuella gaskomponenten i provgasen diffunderar genom ett semipermeabelt membran till en elektrolyt, där en elektrokemisk oxidation eller reduktion sker,

vilket resulterar i en strömförändring som är direkt proportionell mot gaskomponentens koncentration. Vid användning av elektrokemiska celler bör man vara medveten om att cellen gradvis förändras. Risk finns även för förgiftning av cellerna. Mätcellerna förbrukas genom att föroreningar lagras i membranen. Dessutom minskar känsligheten successivt genom att cellen åldras. Detta medför att cellen måste bytas efter en viss användandetid.

För mätning av NO och NO_2 kan laserdiodsystem (**TDLS**) användas, såväl för extraktiv provtagning som för in-situ analys.

5.4.8.2 Manuella metoder

I Naturvårdsverkets f.d. Allmänna Råd 91:6 beskrivs en manuell våtkemisk metod för bestämning av NO_x-halt i rökgaser. Provtagningen sker med gaspipetter. Metoden bygger på oxidation och absorption i en lösning av väteperoxid och svavelsyra. Metoden kan användas för kväveoxidhalter i intervallet 20 - 4000 mg/m^3 NO_2. Provtagningstiden är mycket kort varför resultatet enbart speglar en momentan halt i rökgasen. För att bilda ett medelvärde över en längre period krävs ett relativt stort antal prov.

En Internationell Standard för manuell bestämning av NO_x i rökgaser har publicerats (ISO 11564:1998). Principen är att kväveoxiderna i provgasen absorberas i en alkalisk väteperoxidlösning i närvaro av kopparjoner varvid nitritjoner bildas. Nitritjonkoncentrationen bestäms genom att mäta absorbansen av den färgade lösning som bildas då nitritjonerna får reagera med sulfanilamid och naftyletylendiamin (NEDA). Metoden är avsedd för koncentrationsintervallet 5 - 1000 mg/m^3 NO_2 vid en provgasvolym av 1000 ml. Provtagningstiden är kort, normalt mellan 5 och 12 min, varför resultatet enbart speglar en momentan halt i rökgasen.

OBS! Vid uttag av gasprover genom direkt provtagning (t ex i gastäta pipetter, speciella plastpåsar eller behållare i rostfritt stål) är det viktigt att veta att oönskad nedbrytning av NO kan ske under inverkan av UV-ljus från dagsljus, lysrör etc.

5.4.8.3 DOAS-teknik

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) är en kontinuerlig optisk analysmetod i UV- eller IR-området. Principen för DOAS-tekniken är att ljus med ett brett spektralt område sänds genom provgasen. Eftersom olika gaser har olika specifika absorptionsband så analyseras det infallande ljuset i små våglängdsintervall för att ge tillförlitliga resultat.

Med DOAS-tekniken kan man analysera flera gaskomponenter samtidigt. Med konventionell UV/IR-teknik är varje instrument avstämt för endast en komponent. I motsats till konventionella UV/IR-mätningar jämförs vid DOAS-mätningar inte absorptionen av ljus genom en mätkyvett med en referenskyvett utan spektralanalys utförs av endast en ljusstråcka. Detta gör tekniken väl lämpad för *in situ*-applikationer. Skillnaden mellan att mäta i UV och IR är att instrumentet utrustas med en annan detektor, eventuellt också annan ljuskälla.

Med DOAS-tekniken kan både NO och NO_2 bestämmas direkt från spektralanalyser (utan konverter).

5.4.9 REFERENSER

SS-EN 14792:2005 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen kväveoxider (NOx) – Referensmetod – Kemiluminescens. Utgåva 1, 2005-11-24.

prEN 14792:2014 (preliminär Europastandard): Stationary source emissions – Determination of mass concentration of nitrogen oxides – Standard reference method: chemiluminescence. Oktober 2014.

SS 02 84 25 (Svensk Standard): Luftundersökningar –Utsläpp till luft – Halten kväveoxider (NO_x) bestämd med automatiska mätsystem. Utgåva 1, 1991-12-04.

ISO 10849:1996 (Internationell Standard): Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Performance characteristics and calibration of automated measuring systems. Utgåva 1, 1996-04-04.

ISO 11564:1998 (Internationell Standard): Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Naphtylethylenediamine photometric method.

Naturvårdsverket, f.d. AR 91:6 (Allmänna Råd): Mätmetoder för kväve- och svaveloxidutsläpp vid kontroll enligt miljöskyddslagen av utsläpp från förbränning. (1991)

Kapitel 5.5

DIKVÄVEOXID (N_2O), lustgas

Innehåll

5.5.1 Syfte och tillämpningsområde

5.5.2 Princip

5.5.3 Utrustning

5.5.4 Genomförande

5.5.4.3 Kontroll efter mätning

5.5.5 Prestandakontroller

5.5.5.1 Linjäritetskontroll
5.5.5.2 Kontroll av repeterbarhet
5.5.5.3 Interferenskontroll
5.5.5.4 Kontroll av svarstid

5.5.6 Bedömning av mätosäkerheten

5.5.7 Beräkningar

5.5.8 Alternativa metoder

5.5.8.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning
5.5.8.2 Gaskromatografi

5.5.9 Referenser

DIKVÄVEOXID (N_2O), lustgas

5.5.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Dikväveoxid (lustgas) är en stabil molekyl med lång livslängd i atmosfären. Dikväveoxid bildas huvudsakligen vid mikrobiologiska processer i mark men kan i vissa fall också bildas i förbränningsanläggningar, direkt i förbränningsprocessen eller vid NO_x-reduktion. Vid anläggningar som använder sig av SNCR-teknik (icke-katalytisk reduktion av NO_x) kan N_2O bildas om urea används som reduktionsmedel, men om ammoniak används som reduktionsmedel bildas i princip ingen N_2O. Vid förbränning är det kvävet i bränslet som kan omvandlas till N_2O om förbränningstemperaturen är låg, t ex vid förbränning i fluidiserande bädd.

Metoden avser instrumentell extraktiv provtagning och analys av halten dikväveoxid i rökgaser från förbränningsanläggningar. Metoden är kontinuerlig och lämpar sig väl för processtudier, processkontroll, bestämning av faktiska utsläpp, villkorskontroll och för driftövervakning samt för att beskriva driftbetingelserna vid en anläggning.

Metoden kan användas för tillfälliga kontroller och undersökningar av utsläpp av dikväveoxid från förbränningsanläggningar eller andra typer av processanläggningar.

Referensmetod för bestämning av dikväveoxid är Svensk Standard SS-EN ISO 21258:2010.

Mätområdet i referensmetoden är 0 – 200 mg/m^3 N_2O (uttryckt som m^3 i torrt tillstånd, normerat till 0 °C och 101,3 kPa).

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

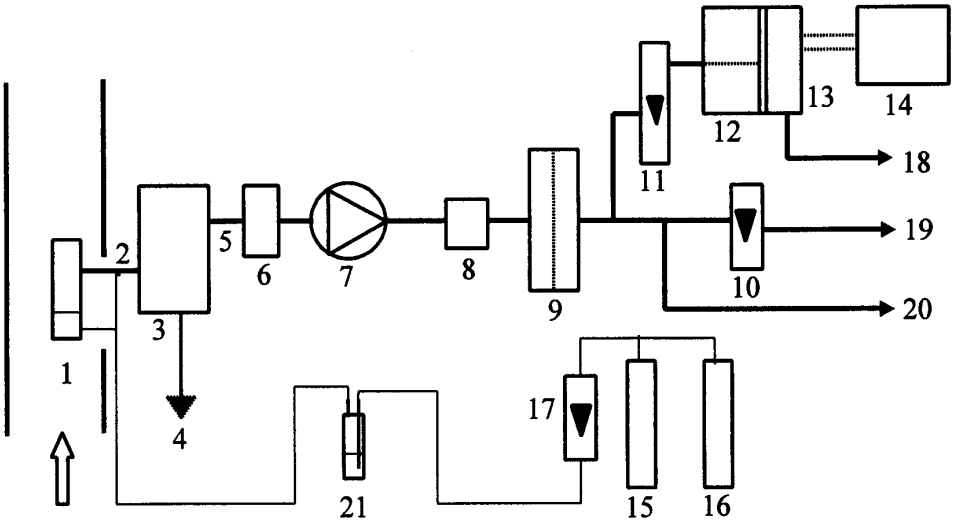
5.5.2 PRINCIP

Generella principer rörande instrumentell extraktiv provtagning och analys finns angivna i kapitel 5.1.2.

För bestämning av halten N_2O används mätprincipen **ljusabsorption i IR-området**, se kapitel 5.1.2.2.

5.5.3 UTRUSTNING

Mätsystemets principiella uppbyggnad framgår av figur 5.5.1.



1. Sond med grovfilter
2. Uppvärmd provgasledning
3. Gastork
4. Kondensatavtappning
5. Provgasledning
6. Fuktvakt
7. Pump
8. Droppavskiljare
9. Finfilter
10. Rotameter
11. Rotameter
12. Konverter (ev.)
13. Analysinstrument
14. Datainsamling
15. Nollgas
16. Referensgas
17. Rotameter
18. Gasavledning
19. Gasavledning
20. Provgasledning
21. Gastvättflaska

Figur 5.5.1 Exempel på uppbyggnad av mätsystem för dikväveoxid.

Generella utföranden och krav för varje del i mätsystemet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys anges i kapitel 5.1.3. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av dikväveoxid, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.5.1.

1. **Sond med grovfilter.** Filtermaterialet skall vara keramiskt eller sintrad metall med 10 µm porstorlek.

2. **Uppvärmd provgasledning.** Materialet i ledningen skall vara av PTFE (teflon), PFA eller rostfritt stål.

3. **Gastork.** En kyltemperatur på 2 °C till 5 °C rekommenderas. En väl fungerande kylning är nödvändig för att förhindra bildandet av N_2O från NO_2 och SO_2 som löst sig i kondensatet.

9. **Finfilter.** Tillåtna material är PTFE (teflon) och borosilikatglas. Porstorlek 1 µm rekommenderas.

12. **Konverter** (valfri) för oxidation av CO till CO_2. Med konvertern undviks interferens från CO helt. Korrektion för interferens med CO_2 finns ofta inbyggd i analysatorn.

13. **Analysinstrument.** Prestanda ska kontrolleras enligt kapitel 5.5.5.

Option (ej angiven i referensmetoden): NO_2 och SO_2 kan påverka mätningen av N_2O genom adsorption inuti analysatorn (NO_2) eller genom interferens (SO_2). Därför kan det vara önskvärt att avlägsna dessa ämnen från provgasen innan analysatorn. Det kan ske genom att bubbla provgasen genom tvättflaskor med lösningar av natriumsulfit och natriumkarbonat vilket effektivt avlägsnar NO_2 respektive SO_2 från provgasen men inte påverkar N_2O-halten.

5.5.4 GENOMFÖRANDE

Det generella tillvägagångssättet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.4. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av dikväveoxid.

5.5.4.3 Kontroll efter mätning

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 2,0 % av referensgasens värde så skall erhållna mätvärden korrigeras för nollgas- och referensgasdrift. Metod för korrigering finns angiven i kapitel 5.1.4.3.

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 5,0 % av referensgasens värde så skall mätresultaten förkastas.

Ovanstående krav är praxis. Referensmetoden anger andra krav (2 % respektive 10 % av uppmätt värde) men dessa krav anses vara orealistiska eftersom uppmätta halter vanligen är låga, och kraven på maximal tillåten avvikelse därmed blir mycket svåra att innehålla. De här angivna kraven (2,0 % respektive 5,0 % av referensgasens värde) harmoniserar med övriga CEN referensmetoder.

5.5.5 PRESTANDAKONTROLLER

5.5.5.1 Linjäritetskontroll

Linjäritetskontroll ska enligt referensmetoden utföras minst en gång varje år och efter reparation av instrumentet. Kontroll enligt referensmetoden ska utföras enligt ISO-metod beskriven i kapitel 5.1.5.1. Kravet på linjäritet är att avvikelsen ska vara ≤ 2 % av det lägsta mätområdet.

5.5.5.2 Kontroll av repeterbarhet

Kontroll av repeterbarhet vid noll- och referensgasnivå ska enligt referensmetoden utföras minst en gång varje år och efter reparation av instrumentet. Kontroll enligt referensmetoden ska utföras enligt ISO-metod beskriven i kapitel 5.1.5.2. Kravet på repeterbarhet är att avvikelsen ska vara ≤ 2 % av det lägsta mätområdet.

5.5.5.3 Interferenskontroll

Interferenskontroll ska enligt referensmetoden utföras när ett enskilt instrument tas i drift och efter stora reparationer av det enskilda instrumentet. Kontroll enligt referensmetoden ska utföras enligt ISO-metod beskriven i kapitel 5.1.5.3. Kravet på interferen är att avvikelsen ska vara ≤ 6 % av det lägsta mätområdet.

De interferenter som minst måste ingå i en interferenskontroll är CO_2 (14 vol-%), CO (300 mg/m3), SO_2 (200 mg/m3) och NO (250 mg/m3).

5.5.5.4 Kontroll av svarstid

Kontroll av svarstid ska enligt referensmetoden utföras när ett instrument tas i drift och efter stora reparationer av instrumentet. Kontroll enligt referensmetoden ska utföras enligt ISO-metod beskriven i kapitel 5.1.5.4. Kravet på svarstid är ≤ 200 sekunder.

5.5.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Generella bedömningar av mätosäkerhet för instrumentell provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.6. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av dikväveoxid.

- N_2O kan **bildas** i kondensatet i rökgaskylaren av NO_2 och SO_2, om rökgaskylaren har dålig prestanda.

- Inverkan av **interfererande ämnen** är komplex och varierar kraftigt beroende på mätprincip och instrumentfabrikat.

    - Vid mätning av N_2O skall instrumentets tvärkänslighet för CO_2 bestämmas eftersom CO_2-halten kan påverka mätutslaget kraftigt. Vanligen kompenserar instrumentet automatiskt för denna interferens, om det är ett flerkanaligt IR-instrument som också mäter CO_2. I annat fall bör en sådan kompensering göras manuellt.

5.5.7 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.1.7 i det generella kapitlet om instrumentell provtagning och analys.

5.5.8 ALTERNATIVA METODER

5.5.8.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning

FTIR-teknik (Fourier Transform InfraRed) innebär att absorbansen bestäms för varje våglängd för sig över hela IR-området. Genom att välja lämpliga våglängder för utvärdering kan därmed ett stort antal ämnen kvantifieras samtidigt. Dikväveoxidhalter kan bestämmas på detta sätt. Interferenser från främst vatten och kolväten kan hanteras dels genom att välja tillräckligt hög spektralupplösning hos instrumentet, dels genom tvärkompensering i utvärderingsalgoritmerna. Mätmetoden är tillförlitlig om användaren är förtrogen med tekniken. Nackdelar är relativt höga utrustningskostnader samt att den tidsmässiga upplösningen begränsas av att mätningen normalt sker på en innesluten gasmängd som måste bytas ut mellan mätningarna. Inom CEN pågår ett arbete med standardisering av FTIR-teknik vid rökgasmätning.

För mätning av N_2O kan laserdiodsystem (**TDLS**) användas, såväl för extraktiv provtagning som för in-situ analys.

5.5.8.2 Gaskromatografi

Gaskromatografi kan användas för att bestämma halten N_2O i rökgaser antingen direkt (online) eller i uttagna gasprover. Separation av de olika komponenterna i provgasen sker i en kromatografisk kolonn och dikväveoxidhalten bestäms med en electron capture (EC)-detektor. För en närmare metodbeskrivning hänvisas till VDI-metoden 2469 part 1 där provtagningen sker med hjälp av plastpåsar och insamlad N_2O sedan analyseras gaskromatografiskt med EC-detektor.

OBS! Vid uttag av gasprover genom direkt provtagning (t ex i gastäta pipetter, speciella plastpåsar eller behållare i rostfritt stål) är det viktigt att veta att oönskad bildning av N_2O kan ske under inverkan av UV-ljus från dagsljus, lysrör etc. N_2O kan under vissa andra betingelser också bildas genom reaktioner i den provtagna gasen, t.ex.om fuktig provgas som innehåller tillräcklig mängd SO_2 och NO förvaras i provtagningsbehållaren en tid innan analys. Ett sätt att undvika sådana reaktioner är att innan provtagningen tillsätta några ml 10 M NaOH i provtagningsbehållaren för att öka pH-halten i provet. Alternativt kan gasen torkas genom att leda den genom ampull innehållande kalciumklorid eller fosforpentoxid. Gaspipetter eller genomskinliga plastpåsar för uppsamling av provgas bör förvaras mörkt och svalt och inte utsättas för solljus eller lysrörsljus.

5.5.9 REFERENSER

SS-EN ISO 21258:2010 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen av dikväveoxid (N2O; lustgas) – Standardmetod: Icke-dispersiv infraröd metod. Utgåva 1, 2010-06-29.

VDI 2469: Gaseous emission measurements – Measurement of dinitrogen monoxide.
Part 1: Manual gas chromatography method.
Part 2: Automated infrared spectrometric method.
Verein Deutscher Ingenieure, 2002-08.

Recommended operating procedure NO. 45: Analysis of nitrous oxide from combustion sources. EPA-600/8-90-053, June 1990. (GC-analys)

Montgomery, T.A., G.S Samuelsen and L.J Muzio: Continuous infrared analysis of N_2O in combustion products. **JAPCA 39**: 721-726 (1989)

Kapitel 5.6

SVAVELDIOXID (SO_2), INSTRUMENTELL METOD

Innehåll

5.6.1 Syfte och tillämpningsområde

5.6.2 Princip

5.6.3 Utrustning

5.6.4 Genomförande

5.6.4.3 Kontroll efter mätning

5.6.5 Prestandakontroller

5.6.5.1 Linjäritetskontroll

5.6.6 Bedömning av mätosäkerheten

5.6.7 Beräkningar

5.6.8 Alternativa metoder

5.6.8.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning
5.6.8.2 Manuella metoder
5.6.8.3 DOAS-teknik

5.6.9 Referenser

SVAVELDIOXID (SO_2), INSTRUMENTELL METOD

5.6.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser instrumentell extraktiv provtagning och analys av halten svaveldioxid (SO_2) i rökgaser från förbränningsanläggningar. Metoden är kontinuerlig och lämpar sig väl för processtudier, processkontroll, bestämning av faktiska utsläpp, villkorskontroll och för driftövervakning samt för att beskriva driftbetingelserna vid en anläggning.

Metoden kan användas för tillfälliga kontroller och undersökningar av utsläpp av svaveldioxid från förbränningsanläggningar eller andra typer av processanläggningar.

Arbete pågår inom CEN med att ta fram en alternativ referensmetod för svaveldioxid (SO_2). Det arbetsutkast som ligger till grund för den metod som beskrivs här är benämnt CEN/TC 264 N 2303. Svensk Standard SS-ISO 7935 beskriver också bestämning av svaveldioxid.

Referensmetod för svaveldioxid (SO_2) är den manuella våtkemiska metoden beskriven i SS-EN 14791:2005, se kapitel 5.13.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.6.2 PRINCIP

Generella principer rörande instrumentell extraktiv provtagning och analys finns angivna i kapitel 5.1.2.

För bestämning av halten SO_2 används vanligen mätprincipen **ljusabsorption i IR- eller UV-området**, se kapitel 5.1.2.2. Den alternativa referensmetoden ställer inte krav på vilken mätprincip som skall användas, övriga exempel på mätprinciper som nämns är FTIR, UV fluorescens och elektrokemiska celler, se kapitel 5.6.8.1.

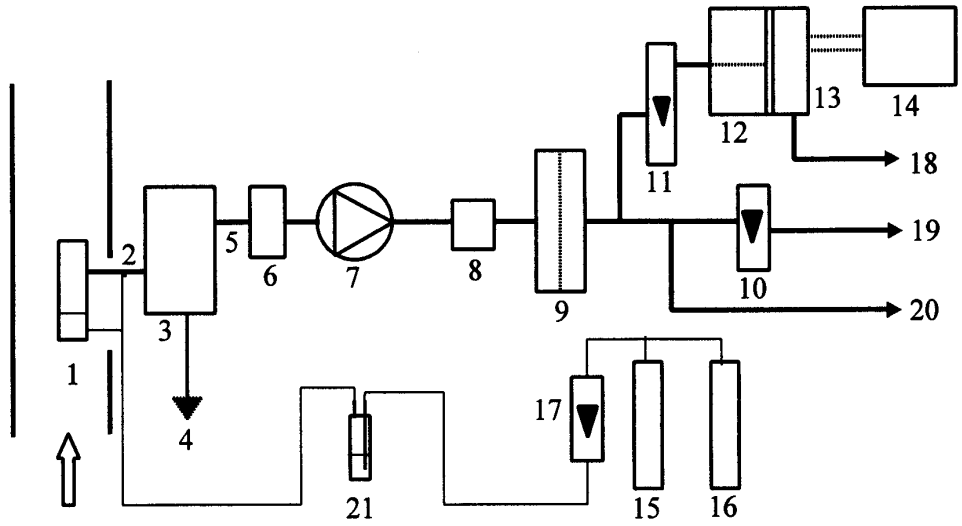
5.6.3 UTRUSTNING

Den alternativa referensmetoden beskriver fyra olika provtagnings- och provkonditioneringssystem:

1. Torkning av gasen genom kondensation i gaskylare
2. Torkning av gasen med permeationstork
3. Utspädning av gasen med torr luft eller nitrogen
4. Varm provtagning och analys (mätning på fuktig gas)

Konfigurationerna nr 1 och 2 omfattas av beskrivningen nedan. För en utförligare beskrivning av de alternativa konfigurationerna hänvisas till kapitel 5.1.3.1 och CEN/TC 264 N 2303.

Mätsystemets principiella uppbyggnad framgår av figur 5.6.1.



1. Sond med grovfilter
2. Uppvärmd provgasledning
3. Gastork
4. Kondensatavtappning
5. Provgasledning
6. Fuktvakt
7. Pump
8. Droppavskiljare
9. Finfilter
10. Rotameter
11. Rotameter
12. -
13. Analysinstrument
14. Datainsamling
15. Nollgas
16. Referensgas
17. Rotameter
18. Gasavledning
19. Gasavledning
20. Provgasledning
21. Gastvättflaska

Figur 5.6.1 Exempel på uppbyggnad av mätsystem för svaveldioxid.

Generella utföranden och krav för varje del i mätsystemet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys anges i kapitel 5.1.3. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av svaveldioxid, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.6.1.

1. **Sond med grovfilter.** Uppvärmd sond och filter måste hålla en temperatur på minst 160 °C.

2. **Uppvärmd provgasledning** måste hålla en temperatur på minst 160 °C.

3. **Gastork.** Den alternativa referensmetoden tillåter både traditionell kylare och permeationstork i den beskrivna uppställningen (se kapitel 5.1.3.1). Om rökgasen innehåller NH_3 finns risk för förluster av SO_2 genom att ammoniumsulfat bildas i kylaren. Permeationstork ska undvikas om rökgasen innehåller NH_3 eftersom ammoniumsalter sätter igen permeationsröret. Maximalt tillåten daggpunkt i utloppet från gastorken är 4 °C.

9. **Finfilter**. Exempel på material är glasfiber, sintrat keramiskt, rostfritt stål eller PTFE. Porstorleken ska vara mindre än 5 μm.

12. **Konverter**. Inte tillämpligt.

13. **Analysinstrument.** Prestanda ska kontrolleras enligt kapitel 5.6.5.

5.6.4 GENOMFÖRANDE

Det generella tillvägagångssättet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.4. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av svaveldioxid.

Enligt arbetsutkastet CEN/TC 264 N 2303 skall man alltid vänta minst 4 gånger t_{90} svarstiden innan avläsning av kalibreringsvärden sker.

5.6.4.3 Kontroll efter mätning

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 2,0 % av referensgasens värde så skall erhållna mätvärden korrigeras för nollgas- och referensgasdrift. Metod för korrigering finns angiven i kapitel 5.1.4.3.

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 5,0 % av referensgasens värde så skall mätresultaten förkastas.

5.6.5 PRESTANDAKONTROLLER

5.6.5.1 Linjäritetskontroll

Linjäritetskontroll ska enligt den alternativa referensmetoden utföras minst en gång varje år och efter reparation av instrumentet. Kontroll enligt den alternativa referensmetoden ska utföras enligt CEN-metod beskriven i kapitel 5.1.5.1. Kravet på linjäritet är att avvikelsen ska vara $\leq$ 2 % av mätområdet.

5.6.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Generella bedömningar av mätosäkerhet för instrumentell provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.6. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av svaveldioxid.

- Inverkan av **interfererande ämnen** är komplex och varierar kraftigt beroende på mätprincip och instrumentfabrikat.
  IR- och UV-instrument är känsliga för bl a olika typer av kolväten, IR-instrument även för restfukt där interferensen kan uppgå till 10 - 20 ppm per volym-% fukt. En förutsättning för att bidraget till mätosäkerheten p g a interferens från kolväten hålls inom villkoren är att provgasen tas efter en väl fungerande förbränningsanläggning med låga halter av kolväten och andra produkter från ofullständig förbränning.

- Om rökgasen innehåller NH_3 finns risk för förluster av SO_2 genom att ammoniumsulfat bildas i provtagningskylaren.

När metoden tillämpas som en alternativ standardreferensmetod får den utvidgade mätosäkerheten inte överstiga 15 % vid emissionsgränsvärdet (ELV).

5.6.7 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.1.7 i det generella kapitlet om instrumentell provtagning och analys.

5.6.8 ALTERNATIVA METODER

5.6.8.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning

I instrument baserade på **UV-fluorescens** exciteras SO_2-molekyler genom absorption av pulsad UV-strålning. Excitering innebär att molekylerna tillförs energi och hamnar på en högre energinivå. Då molekylerna återgår till sitt grundtillstånd, utsänds den absorberade energin i form av ljus, s k fluorescensstrålning. Provgasen bestrålas med UV-ljus i form av ljusblixtar med våglängden 190 - 230 nm, varvid svaveldioxidmolekylerna exciteras. Vid återgången till grundtillståndet utsänder molekylerna fluorescensstrålning vid våglängden 350 nm. Intensiteten av denna strålning mäts med en fotomultiplikator och är direkt proportionell mot koncentrationen av svaveldioxid. UV-fluorescensmetoden är mycket specifik för svaveldioxid. Med denna typ av instrument kan i princip halter mellan 1 och 5000 ppm bestämmas.

FTIR-teknik (Fourier Transform InfraRed) innebär att absorbansen bestäms för varje våglängd för sig över hela IR-området. Genom att välja lämpliga våglängder för utvärdering kan därmed ett stort antal ämnen kvantifieras samtidigt. Interferenser från främst vatten och kolväten kan hanteras dels genom att välja tillräckligt hög spektralupplösning hos instrumentet, dels genom tvärkompensering i utvärderingsalgoritmerna. Mätmetoden är tillförlitlig om användaren är förtrogen med tekniken. Nackdelar är relativt höga utrustningskostnader samt att den tidsmässiga upplösningen begränsas av att mätningen normalt sker på en innesluten gasmängd som måste bytas ut mellan mätningarna. Inom CEN pågår ett arbete med standardisering av FTIR-teknik vid rökgasmätning.

På marknaden finns instrument utrustade med **elektrokemiska celler** både för fast installation och i form av portabla instrument för mätning av SO_2. Principen i en elektro-kemisk cell är att den aktuella gaskomponenten i provgasen diffunderar genom ett semi-permeabelt membran till en elektrolyt, där en elektrokemisk oxidation eller reduktion sker, vilket resulterar i en strömförändring som är direkt proportionell mot gaskomponentens koncentration. Vid användning av elektrokemiska celler bör man vara medveten om att cellen gradvis förändras. Risk finns även för förgiftning av cellerna. Mätcellerna förbrukas genom att föroreningar lagras i membranen. Dessutom minskar känsligheten successivt genom att cellen åldras. Detta medför att cellen måste bytas efter en viss användandetid.

5.6.8.2 Manuella metoder

Manuell bestämning av halten SO_2 i rökgaser, se kapitel 5.13.

5.6.8.3 DOAS-teknik

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) är en kontinuerlig optisk analysmetod i UV- eller IR-området. Principen för DOAS-tekniken är att ljus med ett brett spektralt område sänds genom provgasen. Eftersom olika gaser har olika specifika absorptionsband så analyseras det infallande ljuset i små våglängdsintervall för att ge tillförlitliga resultat.

Med DOAS-tekniken kan man analysera flera gaskomponenter samtidigt. Med konventionell UV/IR-teknik är varje instrument avstämt för endast en komponent. I motsats till konventionella UV/IR-mätningar jämför vid DOAS-mätningar inte absorptionen av ljus genom en mätkyvett med en referenskyvett utan utför spektralanalys av endast en ljussträcka. Detta gör tekniken väl lämpad för *in situ*-applikationer. Skillnaden mellan att mäta i UV och IR är att instrumentet utrustas med en annan detektor, eventuellt också annan ljuskälla.

5.6.9 REFERENSER

CEN/TC 264 N 2303 (arbetsutkast, teknisk specifikation): Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of sulphur dioxide. (Automatic SO2 version 2.5, februari 2015)

SS-ISO 7935 (Svensk Standard): Utsläpp till luft – Bestämning av halten svaveldioxid – Prestandakrav för automatiska mätsystem. Utgåva 1, 1993-08-31.

Kapitel 5.7

VÄTESULFID (H_2S)

Innehåll

5.7.1 Syfte och tillämpningsområde

5.7.2 Princip

5.7.3 Utrustning

5.7.4 Genomförande

5.7.4.3 Kontroll efter mätning

5.7.5 Prestandakontroller

5.7.5.1 Linjäritetskontroll
5.7.5.2 Konverterkontroll

5.7.6 Bedömning av mätosäkerheten

5.7.7 Beräkningar

5.7.8 Alternativa metoder

5.7.8.1 Manuella metoder
5.7.8.2 Instrumentella metoder

5.7.9 Referenser

VÄTESULFID (H_2S)

5.7.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser instrumentell extraktiv provtagning och analys av halten vätesulfid i rökgaser från framför allt pappers- och massaindustrin. Utsläppsnivåerna av H_2S från massaindustrins sodapannor är normalt 1 - 10 ppm medan halten från mesaugnar kan uppgå till omkring 50 ppm. Metoden är kontinuerlig och lämpar sig väl för processtudier, processkontroll, bestämning av faktiska utsläpp, villkorskontroll och för driftövervakning samt för att beskriva driftbetingelserna vid en anläggning.

Det primära tillämpningsområdet är tillfälliga kontroller och undersökningar av utsläpp av svavelväte i process- eller rökgaser. Metoderna kan även användas vid utsläppsmätningar från andra typer av processanläggningar.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.7.2 PRINCIP

Generella principer rörande instrumentell extraktiv provtagning och analys finns angivna i kapitel 5.1.2.

För bestämning av vätesulfidhalten i utsläpp används främst följande tre kontinuerliga mätprinciper:

a) Oxidation av H_2S till SO_2 med hjälp av konverter och efterföljande analys med kontinuerligt SO_2 -instrument,

b) Detektion av H_2S -halten med halvledarcell,

c) Kolorimetrisk bestämning av H_2S.

a) Oxidation av H_2S till SO_2 med konverter, analys med kontinuerligt SO_2-instrument

Metoden innebär att vätesulfiden i ett gasprov först konverteras till SO_2, varefter halten bildad svaveldioxid bestäms. Konvertern utgör oftast en separat del av analysinstrumentet. Om endast den i provet ingående halten H_2S skall mätas måste all SO_2 i provet avlägsnas med hjälp av en skrubber före analysatorn. Utan skrubber (skrubbern förbikopplas med hjälp av en trevägsventil) fås totalhalten $SO_2 + H_2S$.

b) Detektion av H_2S -halten med halvledarcell

Metoden fungerar enligt följande: Vätesulfid i provgasen diffunderar genom en sintrad stålplatta som sitter framför detektorn och adsorberas därefter tillfälligt på detektorns yta. Ledningsförmågan hos detektorn, som består av ett halvledarmaterial, ändras då. En ström som flyter genom detektorn kommer att ändras proportionellt mot H_2S -koncentrationen i provgasen. Temperaturen i halvledarcellen avkänns med en termistor och hålls på en konstant nivå med hjälp av en temperaturkontrollenhet och ett värmeelement.

c) Kolorimetrisk bestämning av H_2S

Metoden utnyttjar den färgförändring som uppkommer vid reaktion mellan en gaskomponent och ett fast material. Färgförändringen är ett mått på koncentrationen av den aktuella komponenten i provgasen.

Genom instrumentets referens- och mätkammare passerar stegvis en pappersremsa som är impregnerad med blyacetat eller silvernitrat. Referenskammaren är oftast fylld med luft medan mätkammaren genomströmmas av provgas. När den bit av pappersremsan som befinner sig i mätkammaren kommer i kontakt med vätesulfiden som finns i provgasen uppkommer en svärtning. P g a svärtningen reflekteras olika mycket ljus från papperet i de två kamrarna. Skillnaden i den reflekterade ljusintensiteten mäts med hjälp av två fotoceller och är ett mått på vätesulfidhalten i provgasen. Eftersom frammatningen av pappersremsan sker stegvis blir mätresultatet medelvärdet under provtagningstiden.

Kolorimetrisk mätning av H_2S finns beskrivet i VDI 3486:3

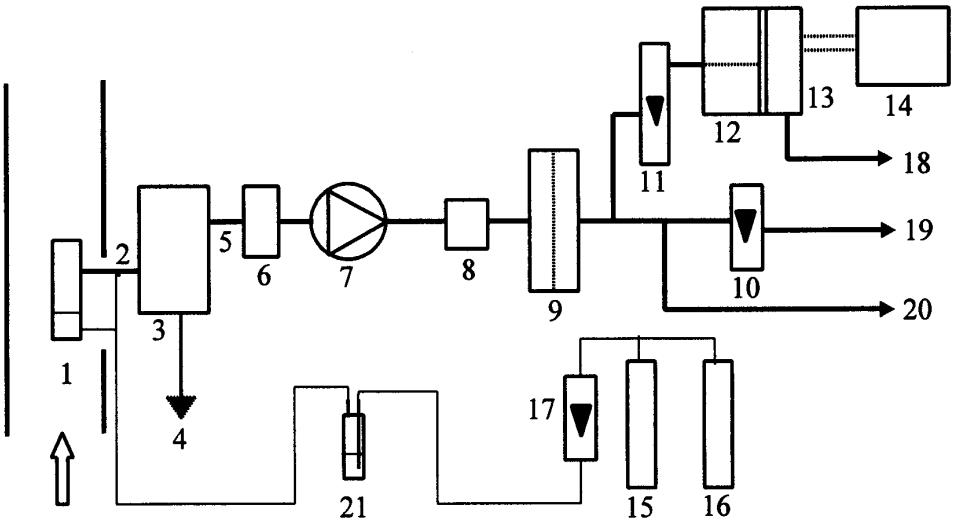
5.7.3 UTRUSTNING

Det finns fyra olika provtagnings- och provkonditioneringssystem:

1. Torkning av gasen genom kondensation i gaskylare
2. Torkning av gasen med permeationstork
3. Utspädning av gasen med torr luft eller nitrogen
4. Varm provtagning och analys (mätning på fuktig gas)

Konfigurationerna nr 1 och 2 omfattas av beskrivningen nedan. För en utförligare beskrivning av de alternativa konfigurationerna hänvisas till kapitel 5.1.3.1.

Mätsystemets principiella uppbyggnad framgår av figur 5.7.1.



1. Sond med grovfilter
2. Uppvärmd provgasledning
3. Gastork
4. Kondensatavtappning
5. Provgasledning
6. Fuktvakt
7. Pump
8. Droppavskiljare
9. Finfilter
10. Rotameter
11. Rotameter
12. Konverter (ev.)
13. Analysinstrument
14. Datainsamling
15. Nollgas
16. Referensgas
17. Rotameter
18. Gasavledning
19. Gasavledning
20. Provgasledning
21. Gastvättflaska

Figur 5.7.1 Exempel på uppbyggnad av mätsystem för vätesulfid.

Generella utföranden och krav för varje del i mätsystemet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys anges i kapitel 5.1.3. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av vätesulfid, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.7.1.

12. **Skrubber samt konverter**. Gäller endast för **mätprincip a)**. Före konvertern får provgasen passera en skrubber där SO_2 och SO_3 tas bort. Provgasen leds sedan in i konvertern. Där oxideras varje H_2S-molekyl till en SO_2-molekyl. I viss utsträckning konverteras även andra svavelföreningar till SO_2. Två typer av konvertrar dominerar:

    Katalytisk oxidation enligt följande reaktion: $2\ H_2S + 3\ O_2 \rightarrow SO_2 + 2\ H_2O$. Konverteringen från H_2S till SO_2 sker vid cirka 300 °C.

    Termisk oxidation. Konverteringstemperatur cirka 800 - 925 °C. Oxidationen är inte lika specifik för H_2S som vid katalytisk oxidation utan även andra svavelföreningar kan oxideras.

5.7.4 GENOMFÖRANDE

Det generella tillvägagångssättet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.4. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av vätesulfid.

5.7.4.3 Kontroll efter mätning

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 2,0 % av referensgasens värde så skall erhållna mätvärden korrigeras för nollgas- och referensgas-drift. Metod för korrigering finns angiven i kapitel 5.1.4.3.

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 5,0 % av referensgasens värde så skall mätresultaten förkastas.

5.7.5 PRESTANDAKONTROLLER

5.7.5.1 Linjäritetskontroll

Linjäritetskontroll ska utföras minst en gång varje år och efter reparation av instrumentet. Kontroll ska utföras enligt CEN-metod beskriven i kapitel 5.1.5.1. Kravet på linjäritet är att avvikelsen ska vara ≤ 2 % av mätområdet.

5.7.5.2 Konverterkontroll

Gäller endast för **mätprincip a)**. Konverterns funktion och verkningsgrad ska kontrolleras minst en gång varje år. Kravet är att verkningsgraden ska vara ≥ 95 %.

Testgasen är vätesulfid (H_2S) i kvävgas, med en koncentration på ca 70 % av det högsta mätområdet eller 50 ppm (välj det högsta värdet). SO_2-instrumentet kalibreras med nollgas och referensgas, sedan leds testgasen genom konvertern och in i SO_2-instrumentet och avläst värde för testgas noteras. Det avlästa värdet skall vara ≥ 95 % av testgasens angivna referensvärde.

5.7.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Generella bedömningar av mätosäkerhet för instrumentell provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.6. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av vätesulfid.

- **Övriga osäkerhetskomponenter.** Vid användande av **mätprincip a)** bör man i övrigt också beakta följande punkter som kan orsaka osäkerheter i mätresultatet:

  - **Dålig skrubberverkningsgrad** ger störning av SO_2.
  - **Dålig konverterverkningsgrad** kan ge felaktiga resultat avseende halt H_2S. Verkningsgraden kontrolleras minst en gång per år eller tidigare om det finns anledning att misstänka dålig konverteringsgrad eller om antalet drifttimmar är stort.
  - Ifall ett gasprov innehåller **andra svavelföreningar**, t ex metyl- och etylmerkaptaner eller karbonylsulfid (COS), kommer dessa till viss del också att konverteras till SO_2 i konvertern men i avsevärt mindre omfattning. Felet är därför oftast försumbart.

5.7.7 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.1.7 i det generella kapitlet om instrumentell provtagning och analys.

5.7.8 ALTERNATIVA METODER

5.7.8.1 Manuella metoder

Utöver den beskrivna kontinuerliga analysmetoden kan även manuell bestämning av H_2S -halt ske. Bestämningen ger endast momentanvärden. Bl a följande manuella metoder finns:

- Provgas sugs via kylare till en silversulfatimpregnerad kiselkolonn. Gasvolymen registreras med gasur. H_2S bildar silversulfid som svärtar kolonnen. H_2S -halten bestäms ur svärtningslängd och genomsugen gasvolym.

- EPA Metod 15. Med ett extraktivt provtagningssystem tas ett prov ut ur kanalen och späds med ren, torr luft. En bestämd del av det utspädda provet uppsamlas i glaspipett och analyseras med avseende på vätesulfid (H_2S), karbonylsulfid (COS) och koldisulfid (CS_2) med gaskromatograf utrustad med fotojonisationsdetektor.

- EPA Metod 16A. Denna metod är avsedd för analys av totalhalten reducerat svavel, dvs vätesulfid, metylmerkaptan, dimetylsulfid och dimetyldisulfid. Principen är att provgas sugs ut ur kanalen med ett extraktivt provtagningssystem. SO_2 avlägsnas selektivt ur gasströmmen genom att ledas genom tvättflaskor innehållande citratbuffertlösning. De reducerade svavelföreningarna oxideras termiskt till SO_2 och insamlas i form av sulfat i tvättflaskor med väteperoxid. Analys enligt thorinmetoden, se Svensk Standard SS 02 84 21. För att oxidationen skall fungera måste provgasen innehålla minst 1 % O_2.

- VDI 3486:1. Manuell provtagning och potentiometrisk titrering.

- VDI 3486:2. Manuell provtagning och jodometrisk titrering.

- ASS Metod 1025. Provgas sugs igenom ett adsorptionsrör (glasrör fyllt med kadmiumacetatbehandlad kiselgel) varvid svavelväte adsorberas. Efter urlakning med utspädd saltsyra tillsätts 4-amino-N,N-dimetylanilindihydroklorid samt järnklorid varvid metylenblått bildas. Absorbansen mäts efter 30 minuter vid 670 nm.

5.7.8.2 Instrumentella metoder

På marknaden finns analysatorer som analyserar H_2S direkt i provgasen med UV-spektroskopi. Utvärderingen av mätdata sker med Fourier Transform Least Square (FTLS) vilket möjliggör specifik analys av H_2S.

5.7.9 REFERENSER

SS 02 84 21 (Svensk Standard): Utsläpp till luft. Bestämning av svaveldioxidhalten med väteperoxid – bariumperklorat/thorinmetod. Utgåva 1, 1990-03-14.

ASS Metod 1025 (Arbetarskyddsstyrelsen): Bestämning av svavelväte i luft – Kolorimetrisk metod. Utgåva 1, 1980.

EPA Method 15: Determination of hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide emissions from stationary sources. Code of Federal Regulations, Vol. 40, Part 60, Appendix A.

EPA Method 16A: Determination of total reduced sulfur emissions from stationary sources (impinger technique). Code of Federal Regulations, Vol. 40, Part 60, Appendix A.

VDI 3486:1. Messen gasförmiger Emissionen – Messen der Schwefelwasserstoff-Konzentration – Potentiometrisches Titrationsverfahren. Verein Deutscher Ingenieure, 1979.

VDI 3486:2. Messen gasförmiger Emissionen – Messen der Schwefelwasserstoff-Konzentration – Jodometrisches Titrationsverfahren. Verein Deutscher Ingenieure, 1979.

VDI 3486:3. Messen gasförmiger Emissionen – Messen der Schwefelwasserstoff-Konzentration – Colorimetrisches Verfahren (Monocolor-analysator). Verein Deutscher Ingenieure, 1980.

Naturvårdsverket, AR 91:6 (Allmänna Råd): Mätmetoder för kväve- och svaveloxidutsläpp vid kontroll enligt miljöskyddslagen av utsläpp från förbränning. (1991)

Kapitel 5.8

TOTALKOLVÄTE (TOC) OCH METAN (CH_4)

Innehåll

5.8.1 Syfte och tillämpningsområde

5.8.2 Princip

5.8.3 Utrustning

5.8.4 Genomförande

- 5.8.4.1 Kalibrering och täthetskontroll
- 5.8.4.2 Mätning
- 5.8.4.3 Kontroll efter mätning

5.8.5 Prestandakontroller

- 5.8.5.1 Linjäritetskontroll
- 5.8.5.2 Kontroll av repeterbarhet
- 5.8.5.3 Interferenskontroll
- 5.8.5.4 Kontroll av svarstid
- 5.8.5.5 Kontroll av syresynergism
- 5.8.5.6 Konverterkontroll (Cutter)

5.8.6 Bedömning av mätosäkerheten

5.8.7 Beräkningar

5.8.8 Erfarenheter

5.8.9 Alternativa metoder

- 5.8.9.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning
- 5.8.9.2 Manuella metoder

5.8.10 Referenser

TOTALKOLVÄTE (TOC) OCH METAN (CH_4)

5.8.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser instrumentell extraktiv provtagning och analys av halten totalkolväte och metan i rökgaser från förbränningsanläggningar. Metoden är kontinuerlig och lämpar sig väl för processtudier, processkontroll, bestämning av faktiska utsläpp, villkorskontroll och för driftövervakning samt för att beskriva driftbetingelserna vid en anläggning.

Metoden kan användas för tillfälliga kontroller och undersökningar av utsläpp av totalkolväte och metan från förbränningsanläggningar eller andra typer av processanläggningar. Det är vanligt att metoden används för mätning av utsläpp av t ex lösningsmedel från industrier och processer, samt på biogasanläggningar (CH_4).

Metoden beskriver ett instrument utrustat med flamjonisationsdetektor (FID). Resultatet erhålls uttryckt som en halt referenssubstans, vanligen propan, vilket sedan räknas om till totalhalt organiskt kol. Metoden ger ingen information om vilka ämnen som ingår i provgasen. Det är endast en relativ total kolvätehalt, uttryckt som propanekvivalenter, som mäts.

Referensmetod för bestämning av totalkolväte är Svensk Standard SS-EN 12619:2013.

Mätområdet i referensmetoden är upp till 1000 mg/m^3 totalkolväte (uttryckt som m^3 i torrt tillstånd, normerat till 0 °C och 101,3 kPa).

CH_4-metoden beskriver ett FID-instrument som är utrustat med en s.k. NMHC (*Non Methane Hydrocarbon Cutter*, eller *Cutter*) som avlägsnar samtliga kolväten större än metan före analys med FID.

Standardmetod för bestämning av metan är Svensk Standard SS-EN ISO 25140:2010.

Svensk Standard SS 02 84 27 beskriver mätprinciper, mätutrustning och analysmetodik för bestämning av totala halten kolväteföreningar (aerosolform + gasform) i ventilationsluft från i första hand industriella tillverkningsprocesser som genererar oljeemissioner.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.8.2 PRINCIP

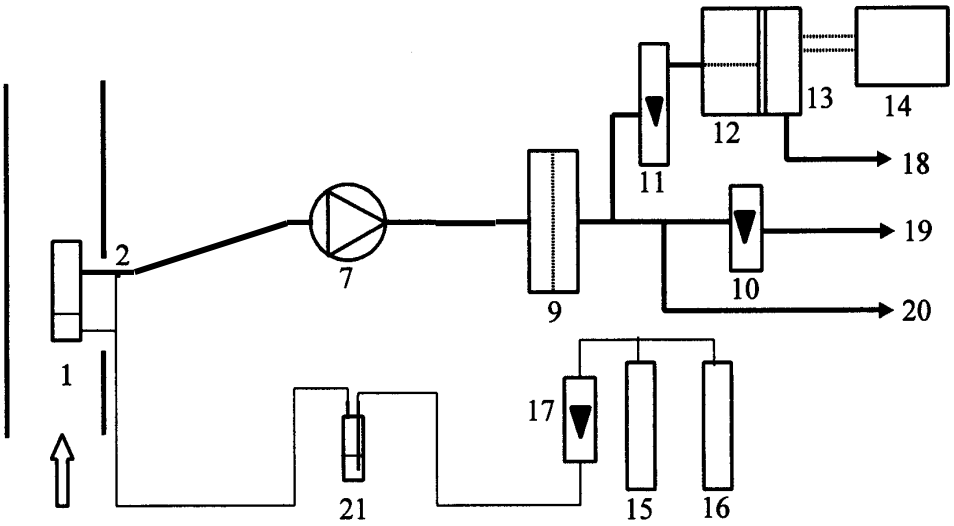
Generella principer rörande instrumentell extraktiv provtagning och analys finns angivna i kapitel 5.1.2. Mätning med FID sker på fuktig gas eftersom den uppvärmda gasen leds direkt in i analysatorn utan torkning.

Principen för en **flamjonisationsdetektor (FID)** är att provgasen leds in i en vätgaslåga, varvid en sönderdelning av ingående kolföreningar sker och joner bildas. De bildade jonerna vandrar mellan ett elektrodpar och den resulterande strömmen registreras. Bidraget till instrumentutslaget är för mättade kolväten i stort sett proportionellt mot antalet organiskt bundna kolatomer i provet. Kolatomer bundna till andra atomer som syre, kväve eller halogener, liksom i dubbel- eller trippelbindningar, ger ett lägre utslag. Aromatiska kolväten ger en något lägre signal än alifatiska. Klorsubstituerade aromater ger större utslag än referenssubstansen. Den varierande känsligheten uttrycks som respektive ämnes responsfaktor. Responsfaktorn för den referenssubstans som används (propan) är lika med 1,00. Responsfaktorn för samma ämne kan variera beroende på vilken instrumenttyp som används. Den kan också variera något mellan olika instrumentindivider och t o m mellan olika mättillfällen. Responsfaktorerna är vanligen i storleksordningen 0,7 till 1,2. Moderna instrument kompenserar i viss mån för dessa effekter, vilket gör mätresultatet mindre beroende av provets sammansättning.

Principen för en **Cutter** är att provgasens innehåll av kolväten oxideras i en katalytisk konverter, men metan passerar Cuttern opåverkad och kan därmed analyseras i en efterföljande FID. Den katalytiska konvertern består vanligen av en rostfri cylinder fylld med katalytiskt material. Cutter säljs vanligen inbyggd i ett FID-instrument, men fristående modeller finns också på marknaden.

5.8.3 UTRUSTNING

Mätsystemets principiella uppbyggnad framgår av figur 5.8.1. Numreringen av komponenter är lika som i figur 5.1.1 som beskriver ett extraktivt system med gastork.



1. Sond med grovfilter
2. Uppvärmd provgasledning
3. -
4. -
5. -
6. -
7. Pump
8. -
9. Finfilter
10. Rotameter
11. Rotameter
12. Konverter (ev.)
13. Analysinstrument
14. Datainsamling
15. Nollgas
16. Referensgas
17. Rotameter
18. Gasavledning
19. Gasavledning
20. Provgasledning
21. Gastvättflaska

Figur 5.8.1 Exempel på uppbyggnad av mätsystem för totalkolväte och metan.

Generella utföranden och krav för varje del i mätsystemet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys anges i kapitel 5.1.3. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av totalkolväte och metan, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.8.1.

1. **Sond med grovfilter.** Sonden skall vara tillverkad av rostfritt stål, PTFE eller polypropylenfluorid.

2. **Uppvärmd provgasledning** tillverkad av rostfritt stål, PTFE eller polypropylenfluorid. Provgasledningen skall vara uppvärmd till minst 180 °C enligt referensmetoden för totalkolväte och vara minst 20 °C varmare än provgastemperaturen enligt standardmetoden för metan.

12. **Cutter.** Används vid mätning av metan (CH_4). Prestanda ska kontrolleras enligt kapitel 5.8.5.

13. **Analysinstrument, FID.** Prestanda ska kontrolleras enligt kapitel 5.8.5.

15. **Nollgas**. Teknisk luft eller renad omgivningsluft kan användas, observera att kvävgas inte är tillåtet som nollgas. Om syresynergismen påverkar mätresultaten (störst påverkan sker vid syrehalter på ca 10 vol-%) kan en annan blandning av kvävgas/syrgas användas som nollgas.

16. **Referensgas** med teknisk luft som bärgas, observera att kvävgas inte är tillåtet som bärgas. Referensgasen skall innehålla samma blandning av kvävgas/syrgas som nollgasen, se ovan. Referensgasen vid mätning av totalkolväte skall vara propan. Referensgasen vid mätning av metan skall vara metan.

5.8.4 GENOMFÖRANDE

Det generella tillvägagångssättet vid instrumentell extraktiv provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.4. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av totalkolväte och metan.

5.8.4.1 Kalibrering och täthetskontroll

Metan: Kalibrering sker vanligen utan att Cutter är inkopplad, se tillverkarens instruktioner.

5.8.4.2 Mätning

Metan: Kontroll av kalibrering skall enligt standardmetoden utföras minst var 3 h.

5.8.4.3 Kontroll efter mätning

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 2,0 % av referensgasens värde så skall erhållna mätvärden korrigeras för nollgas- och referensgasdrift. Metod för korrigering finns angiven i kapitel 5.1.4.3.

Om avvikelsen för nollgas eller referensgas vid kontroll efter mätning är större än 5,0 % av referensgasens värde så skall mätresultaten förkastas.

Ovanstående krav ges i referensmetoden för totalkolväte och är praxis vid mätning av metan. Standardmetoden för metan anger ett annat krav då mätresultaten skall förkastas (2 % av det lägsta mätområdet) men detta krav anses vara orealistiskt eftersom det lägsta mätområdet vanligen är 10 ppm, och kravet på maximal tillåten avvikelse därmed blir mycket svårt att innehålla. De här angivna kraven (2,0 % respektive 5,0 % av referensgasens värde) harmoniserar med referensmetoden för totalkolväte samt med övriga CEN referensmetoder.

5.8.5 PRESTANDAKONTROLLER

5.8.5.1 Linjäritetskontroll

Linjäritetskontroll ska enligt referensmetoden för totalkolväte och standardmetoden för metan utföras minst en gång varje år och efter reparation av instrumentet. Standardmetoden för metan hänvisar till både CEN-metod och ISO-metod som finns beskrivna i kapitel 5.1.5.1, referensmetoden för totalkolväte saknar hänvisning men CEN-metod bör följas. Kravet på linjäritet är att avvikelsen ska vara ≤ 2 % av (det lägsta) mätområdet.

5.8.5.2 Kontroll av repeterbarhet

Kontroll av repeterbarhet vid noll- och referensgasnivå ska enligt referensmetoden för totalkolväte och standardmetoden för metan utföras minst en gång varje år. Kontroll ska utföras enligt metod beskriven i kapitel 5.1.5.2, men kravet i referensmetoden för totalkolväte är att det ska göras minst 30 stycken avläsningar (standardmetoden för metan kräver 20 stycken avläsningar). Kravet på repeterbarhet är att den beräknade standardavvikelsen för repeterbarhet ska vara ≤ 2 % av (det lägsta) mätområdet (specialfall: ≤ 1 % av det lägsta mätområdet för nollgasnivå enligt standardmetoden för metan).

Totalkolväte: Referensmetoden för totalkolväte anger att kravet skall jämföras med det dubbla värdet av standardavvikelsen för repeterbarhet, men detta antas vara ett tryckfel.

5.8.5.3 Interferenskontroll

Interferenskontroll ska enligt referensmetoden för totalkolväte och standardmetoden för metan utföras minst en gång varje år (och efter reparation av instrumentet). Kontroll ska utföras enligt ISO-metod beskriven i kapitel 5.1.5.3. Observera dock att kravet på interferens enligt referensmetoden för totalkolväte är att avvikelsen ska vara ≤ 2 % av mätområdet och enligt standardmetoden för metan att avvikelsen ska vara ≤ 4 % av det lägsta mätområdet.

Totalkolväte: De interferenter som minst måste ingå i en interferenskontroll enligt referensmetoden för totalkolväte är de komponenter som bestämts vara relevanta vid instrumentets typgodkännande.

Metan: De interferenter som minst måste ingå i en interferenskontroll enligt standardmetoden för metan är SO_2 (250 mg/m^3), NO (800 mg/m^3), CO (400 mg/m^3), CO_2 (18 vol-%) och H_2O (25 vol-%). Interferenterna behöver bara tillföras vid nollgasnivå enligt standardmetoden.

5.8.5.4 Kontroll av svarstid

Totalkolväte: Kontroll av svarstid ska enligt referensmetoden för totalkolväte utföras vid varje mätserie. Kontroll enligt referensmetoden ska utföras enligt ISO-metod beskriven i kapitel 5.1.5.4. Kravet på svarstid är ≤ 200 sekunder.

Metan: Kontroll av svarstid ska enligt standardmetoden för metan utföras minst en gång varje år. Kontroll enligt standardmetoden ska utföras enligt ISO-metod beskriven i kapitel 5.1.5.4. Kravet på svarstid är ≤ 60 sekunder.

5.8.5.5 Kontroll av syresynergism

Kontroll av syresynergism ska enligt referensmetoden för totalkolväte och standardmetoden för metan utföras minst en gång varje år (och efter reparation av instrumentet). Kontroll ska utföras enligt CEN-metod beskriven i SS-EN 15267-3:2007, vilken återges här nedan. Kravet på syresynergismen är att avvikelsen ska vara ≤ 2 % av (det lägsta) mätområdet.

Följande testgaser skall användas:

1. Nollgas
    a. 10 vol-% syrgas och 90 vol-% kvävgas
    b. 20 vol-% syrgas och 80 vol-% kvävgas

2. Referensgas (propan för totalkolvätemetod, metan för metanmetod)
    a. Referensgas med bärgas: 10 vol-% syrgas och 90 vol-% kvävgas
    b. Referensgas med bärgas: 20 vol-% syrgas och 90 vol-% kvävgas

Avvikelsen i instrumentutslag mellan de två testgaserna för nollgas samt avvikelsen i instrumentutslag mellan de två testgaserna för referensgas skall bestämmas. Båda dessa avvikelser skall uppfylla prestandakravet ≤ 2 % av (det lägsta) mätområdet.

5.8.5.6 Konverterkontroll (Cutter)

Metan: Konverterkontroll (Cutter) ska enligt standardmetoden för metan utföras vid varje mätserie. Kontroll ska utföras enligt metod beskriven i SS-EN ISO 25140:2010, vilken återges här nedan. Kravet på Cutterns effektivitet är att den ska avskilja ≥ 98 % av testgasen (etan).

Testgasen är etan (C_2H_6) i syntetisk luft, med en koncentration på ca 70 % av det högsta mätområdet eller 50 mg/m^3 (välj det högsta värdet). FID kalibreras med nollgas och testgas, sedan aktiveras Cutter och avläst värde för testgas noteras. Det avlästa värdet (med Cutter) skall understiga 2,0 % av det kalibrerade värdet (utan Cutter).

5.8.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Generella bedömningar av mätosäkerhet för instrumentell provtagning och analys beskrivs i kapitel 5.1.6. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av totalkolväte och metan.

- Beräkning av osäkerheten i **fuktbestämningen** beskrivs i kapitel 5.25.

- Inverkan av **interfererande ämnen** anges vara störst för syrgas och koldioxid. Den s.k. syresynergismen är utredd för varje instrument, men vid mätning på ex. biogasanläggningar kan delströmmar med höga eller mycket höga halter av koldioxid finnas. I dessa fall bör instrumentets ”koldioxidsynergism” vara utredd på motsvarande sätt.

5.8.7 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.1.7 i det generella kapitlet om instrumentell provtagning och analys.

Resultaten från mätningar med FID-instrument erhålls alltid relaterat till den referenssubstans som använts vid kalibreringen, dvs. "ppm propanekvivalenter" vid mätning av totalkolväte och ”ppm metanekvivalenter” vid mätning av metan.

5.8.8 ERFARENHETER

Generellt kan sägas att ju flyktigare kolvätekomponenterna i provgasen är, desto bättre fungerar metoden. Bestämning av höga halter av kolföreningar med höga kokpunkter är inte möjlig. Vid mätning på rökgaser med höga halter oförbränt kan problem uppstå med tjärutfällning, igensättningar och kontaminering av mätsystemet. Även i detta fall är metoden emellertid mycket lämplig för att studera nivåer, relativa förändringar och förlopp för utsläpp av oförbränt.

Risken för igensättningar i mätsystemet kan i vissa fall avsevärt reduceras om ett utspädningssystem används vid mätningen. I detta fall späds provgasen ut ett antal gånger med luft så att partialtrycken av kolvätekomponenterna sjunker i motsvarande mån och risken för kondensation minskar, se kapitel 5.1.3.1. Spädluften måste dock vara fri från kolväten.

Olika ämnen har som tidigare nämnts (se avsnitt 5.8.2) olika responsfaktorer relativt den referenssubstans som används. Responsfaktorn för ett ämne kan i viss mån variera mellan instrumenttyp, instrumentindivid och t o m i tiden för samma instrument. Metoden ger därför i regel ingen absolut "sann" kvantifiering av organiskt bundet kol, speciellt inte i förbränningstillämpningar där sammansättningen av "oförbränt" normalt är okänd, men i de flesta fall kan provgasens innehåll av totalt organiskt kol fastställas med nödvändig noggrannhet.

5.8.9 ALTERNATIVA METODER

5.8.9.1 Alternativa analysmetoder vid extraktiv provtagning

En i Sverige relativt oprövad metod är att **katalytiskt oxidera** de organiska föreningarna i provgasen till CO_2, varefter koldioxidhalten bestäms med ett IR-instrument. CO_2-halten är direkt proportionell mot antalet kolatomer i provet oberoende av vilken förening kolatomerna ingår i. Den relativa känsligheten är lika för alla föreningar. En eventuell felkälla kan vara att oxidationen inte sker till 100 %. Tvärkänslighet för CO kan även förekomma. I förbränningsgaser måste CO_2 först avskiljas, vilket ger låg känslighet. Metoden är främst tillämpbar i ventilationsluft. Metoden är standardiserad i Svensk Standard SS-EN ISO 13199:2012.

Ljusabsorption i IR-området är en vanlig metod för kvantitativ och kvalitativ bestämning av organiska föreningar, se kapitel 5.1.2.2. Våglängder mellan 3,0 och 3,7 μm ger utslag för alla kolväten. Olika organiska föreningar kan ge olika stort relativt utslag vilket gör det viktigt att mätresultaten verifieras med annan mätmetod. IR-instrument för CH_4 finns tillgängliga på marknaden, med ovanstående begränsningar.

FTIR-teknik (Fourier Transform InfraRed) innebär att absorbansen bestäms för varje våglängd för sig över hela IR-området. Genom att välja lämpliga våglängder för utvärdering kan därmed ett stort antal ämnen kvantifieras samtidigt. Interferenser från främst vatten kan hanteras dels genom att välja tillräckligt hög spektralupplösning hos instrumentet, dels genom tvärkompensering i utvärderingsalgoritmerna. Mätmetoden är tillförlitlig om användaren är förtrogen med tekniken. Nackdelar är relativt höga utrustningskostnader samt att den tidsmässiga upplösningen begränsas av att mätningen normalt sker på en innesluten gasmängd som måste bytas ut mellan mätningarna. Inom CEN pågår ett arbete med generell standardisering av FTIR-teknik vid rökgasmätning. Inom ISO pågår ett arbete med standardisering av FTIR-teknik vid mätning av kolväten.

Instrument för **fotojonisation** har UV-lampor som energikällor för att jonisera organiska molekyler. Provgasen leds in i en kammare där den belyses. De bildade jonerna samlas på en negativt laddad elektrod vilket ger upphov till en ström som är proportionell mot jonkoncentrationen. Ett stort antal organiska och ett antal oorganiska föreningar kan mätas med denna teknik. Analyskänsligheten är proportionell mot effektiviteten med vilken UV-strålningen joniserar provet. Mätsignalen från ett prov beror dels på vilka föreningar som finns i provet, dels på joniseringsenergin. Utslaget är inte proportionellt mot vare sig antalet molekyler eller kolatomer, varför ett instrumentutslag inte ger särskilt mycket information om ett helt okänt prov.

För mätning av CH_4 kan laserdiodsystem (**TDLS**) användas, såväl för extraktiv provtagning som för in-situ analys.

5.8.9.2 Manuella metoder

Svensk Standard SS-EN ISO 25139:2011 beskriver manuell provtagning och analys av metan. Analysen sker på laboratorium med gaskromatografi. Den är standardreferensmetod för bestämning av metan.

Teknisk Specifikation SIS-CEN/TS 13649:2015 beskriver manuell provtagning och analys av enskilda kolväten. Provtagning sker i aktivt kol, och analysen sker på laboratorium.

5.8.10 REFERENSER

SS-EN 12619:2013 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen av totalt gasformigt organiskt kol – Kontinuerlig analys med flamjonisationsdetektor. (Utgåva 2, 2013-01-21)

SS-EN ISO 25140:2010 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Automatisk metod för bestämning av metankoncentrationen med flamjonisationddetektor (FID). (Utgåva 1, 2010-08-23)

SS-EN ISO 25139:2011 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Manuell metod för bestämning av metankoncentration med gaskromatografi. (Utgåva 1, 2011-05-16)

SIS-CEN/TS 13649:2015 (Teknisk specifikation): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen av enskilda gasformiga organiska föreningar – Metod med aktivt kol följt av lösningsmedelsextraktion eller termisk desorption. (Utgåva 1, 2015-02-16)

SS 02 84 27 (Svensk Standard): Luftundersökningar – Utsläpp till luft – Bestämning av koncentration och massflöde av kolväteföreningar (aerosol- och gasform) i gaskanaler. (Utgåva 1, 1999-03-12)

SS-EN 15267-3:2007 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Certifiering av automatiska mätsystem – Del 3: Prestandakrav och testförfaranden för automatiska mätsystem för övervakning av emissioner från fasta förbränningsanläggningar. (Utgåva 1, 2007-12-27)

SS-EN ISO 13199:2012 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av flyktigt organiskt kol (TVOC) i avgaser från processer som använder lösningsmedel – Icke-dispersiv infraröd analysator utrustad med katalytisk konverter. (Utgåva 1, 2012-11-08)

EPA Method 25: Determination of total gaseous nonmethane organic emissions as carbon. Code of Federal Regulations, Vol. 40, Part 60, Appendix A.

EPA Method 25A: Determination of total gaseous organic concentration using a flame ionization analyzer. Code of Federal Regulations, Vol. 40, Part 60, Appendix A.

EPA Method 25B: Determination of total gaseous organic concentration using a nondispersive infrared analyzer. Code of Federal Regulations, Vol. 40, Part 60, Appendix A.

Nyquist G: Industriemissioner av organiska ämnen till luft. Utsläppta mängder samt analysmetoder. Naturvårdsverket Rapport 3120, 69 sid. (1986)

Kapitel 5.9

TOTALKVICKSILVER (Hg), INSTRUMENTELL METOD

Innehåll

5.9.1 Syfte och tillämpningsområde

5.9.2 Princip

5.9.3 Utrustning

5.9.4 Genomförande

5.9.5 Prestandakontroller

5.9.6 Bedömning av mätosäkerheten

5.9.7 Referenser

TOTALKVICKSILVER (Hg), INSTRUMENTELL METOD

5.9.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser att med ett (i huvudsaklig tillämpning) stationärt mätsystem instrumentellt bestämma halten av kvicksilver (Hg) i rökgaser. Det primära tillämpningsområdet är utsläpp av kvicksilver från förbränningsanläggningar, framför allt för avfall. Metoden kan även utnyttjas för utsläppskontroller från andra typer av processanläggningar.

På marknaden finns ett flertal instrument för kontinuerlig mätning av kvicksilver. De bygger alla på att metalliskt kvicksilver, (Hg^0), absorberar UV-ljus. Det som bestäms vid dessa mätningar är halten metalliskt kvicksilver. Totalkvicksilverhalten kan bestämmas genom att provgasen först får passera genom en reaktor varvid kvicksilverföreningar och partikelbundet kvicksilver i provgasen reduceras till metalliskt kvicksilver.

Standardmetod för bestämning av totalkvicksilver med automatiska mätsystem är Svensk Standard SS-EN 14884:2006. Standardmetoden beskriver inga tekniska krav på analyssystemet utan berör bara hur kalibrering av ett sådant system skall genomföras. Kalibrering sker med hjälp av den manuella referensmetoden SS-EN 13211:2001 med tillägg SS-EN 13211/AC:2005, se kapitel 5.17.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.9.2 PRINCIP

Kontinuerlig bestämning av kvicksilverhalten kan göras på följande sätt:

- Efter extraktion av rökgasen och reduktion av Hg^{2+}-föreningar till gasformigt metalliskt kvicksilver (Hg^0) mäts totalhalten kvicksilver (som kvicksilverånga) genom spektrofotometrisk analys vid våglängden 253,7 nm (UV-linjen för Hg);

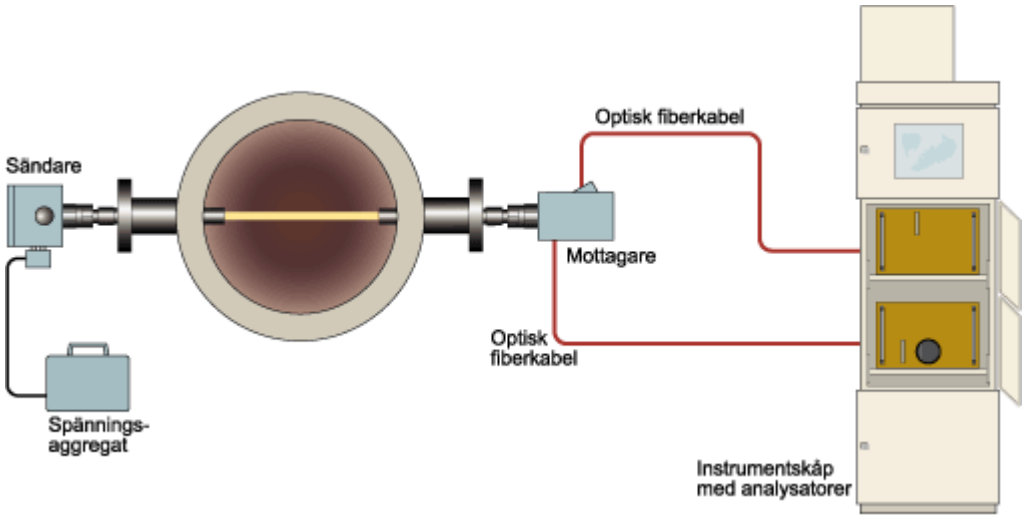
- Om endast metalliskt kvicksilver (Hg^0) skall bestämmas är det möjligt att utföra kontinuerliga *in situ*-mätningar direkt i gaskanalen. *In situ*-metoder (*in situ* = på plats) innebär att gasen analyseras inuti gaskanalen utan att gasprov uttages. I normalfallet innebär detta genomsiktsmätningar som registrerar en medelhalt längs mätsträckan. Det finns dock även *in situ*-utrustning som mäter i en punkt i gaskanalen.

I det följande inriktas beskrivningen mot system som mäter endast metalliskt kvicksilver, (Hg^0).

5.9.3 UTRUSTNING

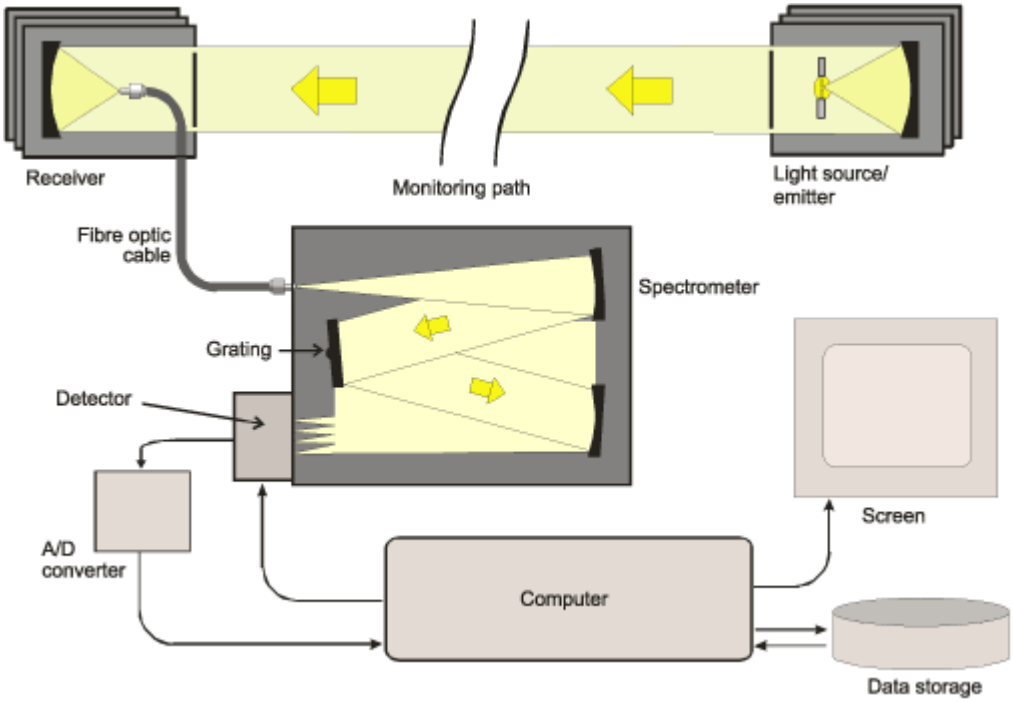
Tillgänglig teknik för mätning av metalliskt gasformigt kvicksilver (Hg^0):

A) För mätning av metalliskt gasformigt kvicksilver (Hg^0) kan DOAS-tekniken användas (DOAS = Differential Optical Absorbtion Spectroscopy) som del i ett system för multikomponentanalys. En ljuskälla monterad på ena sidan av rökgaskanalen sänder en ljusstråle av UV-, synligt och IR-ljus till en mottagare på andra sidan kanalen, se figur 5.9.1.



Figur 5.9.1 Principen för mätning med DOAS-system.

Rökgasen absorberar ljus av olika våglängder varvid ljusintensiteten reduceras. I mottagaren fokuseras ljuset till en glasfiberkabel och signalen transporteras till en spektrofotometer/dator. Ljuset delas där upp i intervall om 40 nm med ett gitter och fokuseras på en detektor. Spektra registreras under en av användaren definierad tidsperiod, och jämförs efter denna period med ett stort antal spektra i datorn efter att ha korrigerats för variationer i ljusintensitet, omgivningstemperatur m m, jfr figur 5.9.2.



Figur 5.9.2 Exempel på utformning av ett DOAS-system.

B) Ett annat sätt att bestämma metalliskt, gasformigt kvicksilver (Hg^0) är dubbelstrålig UV-spektrofotometri. Två ljusstrålar av olika våglängder sänds genom en provkyvett. Ljuset från den första våglängden absorberas av metalliskt gasformigt kvicksilver medan ljuset från den andra inte gör det. Skillnaden i absorption mellan de två våglängderna är ett mått på koncentrationen av gasformigt metalliskt kvicksilver.

Denna mätprincip kan användas för kontinuerliga extraktiva mätningar av halten totalkvicksilver i rökgasen. Genom att låta provgasen först gå genom en reaktor kan kvicksilverföreningar och partikelbundet kvicksilver i provgasen reduceras till Hg^0, metalliskt kvicksilver. Provtagningen sker då i princip enligt kapitel 5.17 (manuell våtkemisk metod). Därefter leds provgasen in i spektrofotometern och resultatet av mätningen blir totalhalt Hg.

För att omvandla icke gasformigt kvicksilver till gasformigt kvicksilver finns en rad olika tekniker tillgängliga.

5.9.4 GENOMFÖRANDE

I SS-EN 14181:2014 definieras tre olika nivåer av kvalitetssäkring vid användandet av automatiska mätsystem. Dessa nivåer, benämnda QAL (Quality Assurance Levels) anger hur lämpligt ett mätsystem är får mätuppgiften, hur validering av mätsystemet skall utföras efter installationen och hur fortlöpande kontroll av mätsystemets funktion skall ske. En årlig funktionstest (AST = Annual Surveillance Test) beskrivs också. En mer detaljerad beskrivning finns i kapitel 6.

Kvalitetssäkringen bygger helt på jämförande mätningar mellan det automatiska mätsyste-

met och referensmetoden. Det automatiska mätsystemet skall installeras så att provpunkten innehåller en representativ koncentration av totalhalt kvicksilver. Mätsignalerna från det automatiska mätsystemet jämförs med resultaten från mätningarna med referensmetoden och en kalibreringsfunktion beräknas för den aktuella mätplatsen.

5.9.5 PRESTANDAKONTROLLER

Generella prestandakrav för AMS enligt QAL1 ges i standardmetoden SS-EN 15267-3:2007.

5.9.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Bedömningen av mätosäkerheten för fast installerade mätsystem skall utföras enligt SS-EN 14181:2014, se vidare kapitel 6.

5.9.7 REFERENSER

SS-EN 14884:2006 (Svensk Standard): Luftkvalitet – Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av totalkvicksilver: automatiska mätsystem. Utgåva 1, 2006-12-06.

SS-EN 13211 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Manuell metod för bestämning av totalkoncentrationen kvicksilver. (Utgåva 1; 2001-03-23)

SS-EN 13211/AC:2005 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Manuell metod för bestämning av totalkoncentrationen kvicksilver. (Utgåva 1; 2005-03-18)

SS-EN 14181:2014 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Kvalitetssäkring av automatiska mätsystem. Utgåva 2, 2014-12-02.

SS-EN 15267-3:2007 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Certifiering av automatiska mätsystem – Del 3: Prestandakrav och testförfaranden för automatiska mätsystem för övervakning av emissioner från fasta förbränningsanläggningar. Utgåva 1, 2007-12-27.

Kapitel 5.10

VÅTKEMISK PROVTAGNING

Innehåll

5.10.1 Syfte och tillämpningsområde

5.10.2 Princip

5.10.3 Kemikalier och lösningar

5.10.4 Utrustning

- 5.10.4.1 Provtagningsutrustning
- 5.10.4.2 Sidoströmsuppkoppling
- 5.10.4.3 Samtidig provtagning av flera komponenter

5.10.5 Provtagning

- 5.10.5.1 Bestämning av provtagningstid m m
- 5.10.5.5 Fältblank
- 5.10.5.6 Absorptionseffektivitet

5.10.6 Analys

5.10.7 Bedömning av mätosäkerheten

5.10.8 Beräkningar

- 5.10.8.1 Rökgashalt
- 5.10.8.2 Provtagen gasvolym
- 5.10.8.3 Korrigering för syre
- 5.10.8.4 Korrigering för koldioxid
- 5.10.8.5 Specifikt utsläpp

5.10.9 Praktiska råd

5.10.10 Referenser

VÅTKEMISK PROVTAGNING

5.10.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

I detta kapitel ges en introduktion till våtkemisk provtagning. Kapitlet är referens till samtliga metodbeskrivningar i de kapitel som anges i tabell 5.10.1. Vidare ges fördjupningar kring våtkemisk provtagning, ex. avseende flera olika provtagningsuppställningar samt vad man ska tänka på vid samtidig provtagning av flera olika parametrar.

Tabell 5.10.1 Metodbeskrivningar våtkemisk provtagning.

Kapitel	Titel
5.11	Väteklorid (HCl)
5.12	Vätefluorid (HF)
5.13	Svaveldioxid (SO_2), våtkemisk metod
5.14	Svaveltrioxid (SO_3)
5.15	Ammoniak (NH_3)
5.16	Vätecyanid (HCN)
5.17	Totalkvicksilver (Hg), våtkemisk metod
5.18	Metaller
5.19	PAH (polycykliska aromatiska kolväten)
5.20	Dioxiner och furaner + PCB
5.21	Andelen koldioxid (CO_2) av biogent resp. fossilt ursprung
5.26	Fukthalt, manuell gravimetrisk metod

5.10.2 PRINCIP

Principen vid all våtkemisk provtagning är att ett gasprov uttages och leds ned i en absorptionslösning där den eller de eftersökta ämnena absorberas. Absorptionslösningen analyseras sedan på laboratorium. Mängden uttaget gasprov mäts med ett gasur vilket gör att koncentrationen av ämnena i rökgasen kan beräknas.

Gasprovet filtreras alltid för att fånga upp partiklar, och för några metoder analyseras också filtrets innehåll av de eftersökta ämnena. Provtagningssonden är uppvärmd för att förhindra kondensation samt för att uppnå korrekt filtreringstemperatur i de fall som filtret är monterat utanför gaskanalen.

Provtagning skall ske isokinetiskt i de fall som partiklarnas innehåll skall analyseras. Vidare skall isokinetisk provtagning även utföras om provgasens sammansättning kräver det, exempelvis om den innehåller droppar eller om halogenider och ammoniak förekommer samtidigt i provgasen. För isokinetisk provtagning se kapitel 5.22.

Om rökgasens sammansättning bestämts vara homogen i provtagningspunkten så kan mätning genomföras i en punkt i tvärsnittet, i annat fall (och alltid vid isokinetisk provtagning) så sker provtagning i en eller flera bestämda punkter i tvärsnittet (se kapitel 5.22.4.2).

Tabell 5.10.2 Kemikalier vid våtkemisk provtagning.

	Absorptionslösning	Sköljlösning för slangar	Sköljlösning för sond	Sköljlösning för absorptionsflaskor
HCl	Avjoniserat vatten	Avjoniserat vatten	-	Avjoniserat vatten
HF (+HCl/HBr)	0,1 M NaOH	Avjoniserat vatten	-	Avjoniserat vatten
SO_2 (+HCl) SO_2 (hög konc)	0,3 % H_2O_2 3 % H_2O_2	0,3 % H_2O_2 3 % H_2O_2	-	0,3 % H_2O_2 3 % H_2O_2
NH_3	0,005 M H_2SO_4	0,005 M H_2SO_4	-	0,005 M H_2SO_4
HCN	0,5 M NaOH	0,5 M NaOH	-	0,5 M NaOH
Hg	Alternativ I 2 % $KMnO_4$ 10 % H_2SO_4 Alternativ II 4 % $K_2Cr_2O_7$ 20 % HNO_3	Alternativ I 3 % H_2O_2 (el. 10 % $HONH_3Cl$) Alternativ II 5 % HNO_3	5 % HNO_3	Alternativ I 3 % H_2O_2 (el. 10 % $HONH_3Cl$) Alternativ II 5 % HNO_3
Metaller	3,3 % HNO_3 1,5 % H_2O_2	25 % HNO_3 (5 % HNO_3 *)	25 % HNO_3 (5 % HNO_3 *)	5 % HNO_3

* Av arbetsmiljöskäl rekommenderas 5 % HNO_3 som sköljlösning, kravet i referensmetoden är 25 % HNO_3 (se kapitel 5.18)

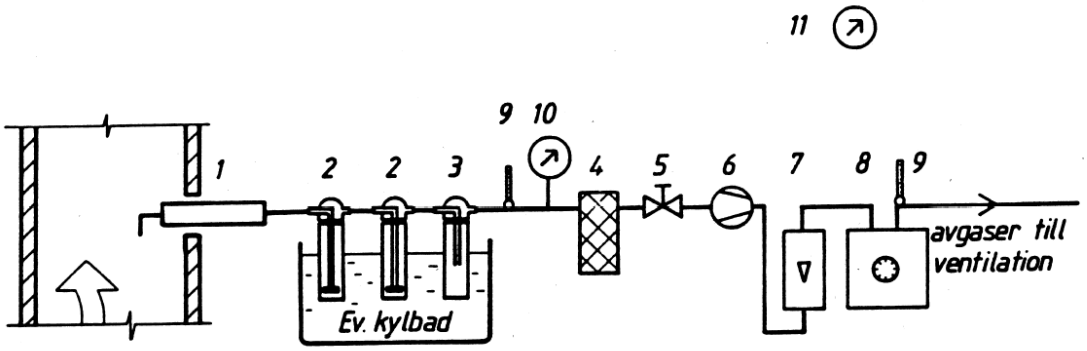
5.10.3 KEMIKALIER OCH LÖSNINGAR

De kemikalier som ska användas redovisas i detalj i respektive metodkapitel. En sammanställning redovisas här i tabell 5.10.2.

5.10.4 UTRUSTNING

5.10.4.1 Provtagningsutrustning

Provtagningsutrustningens principiella uppbyggnad framgår av figur 5.10.1.

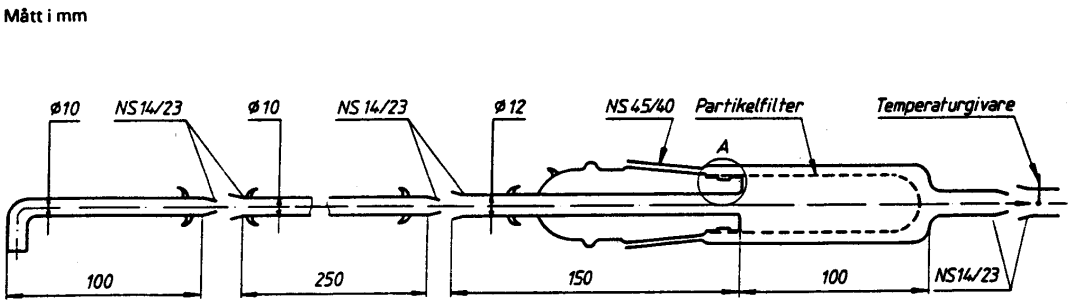


1. Sond med filterhållare
2. Provtagningsflaskor
3. Stänkavskiljningsflaska
4. Torktorn
5. Ventil
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur
9. Termometer
10. Tryckmätare
11. Barometer

Figur 5.10.1 Exempel på provtagningssystem för våtkemisk provtagning.

Nedan redovisas utförande och krav för varje del i provtagningsutrustningen. Siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.10.1.

1. **Provtagningssond med filterhållare.** Ett exempel på provtagningssondens utseende framgår av figur 5.10.2.



Figur 5.10.2 Exempel på provtagningssond och partikelfilter med filterhållare.

Sonden utgörs av ett rör tillverkat av ett material som är motståndskraftigt mot den eller de parametrar som ska bestämmas, exempelvis glasrör av borosilikat eller kvarts alternativt titan. Sonden ska vara försedd med hållare för filter ex. enligt figur 5.10.2. Rörets längd uppströms filtret avpassas så att det når den önskade mätpunkten. Den del av provtagningssondens innerrör som befinner sig före filtret skall vara tillräckligt lång för att provgasen skall få erforderlig temperatur vid filtret men så kort som möjligt med tanke på partikelavsättningar.

Röret och partikelfiltret omges av en värmeslinga eller omspolas med hetluft som kan ge nödvändig temperatur. Temperaturen efter partikelfiltret kontrolleras med ett termoelement och skall uppfylla temperaturkraven enligt tabell 5.10.3. Om filtret är monterat inne i gaskanalen (s.k. *in-stack* filtrering) måste rökgastemperaturen uppfylla kravet, och det får ej heller finnas några droppas i rökgasen.

Tabell 5.10.3 Filtreringstemperaturer vid våtkemisk provtagning.

	Filtreringstemperatur (krav)
HCl	≥20 °C över daggpunkt (rekommendation ≥180 °C)
HF	≥20 °C över daggpunkt, och ≥150 °C
SO_2	≥20 °C över syradaggpunkt, och ≥120 °C
NH_3	≥20 °C över daggpunkt, och ≥175 °C
HCN	≥20 °C över daggpunkt, och ≥175 °C
Hg	≥20 °C över rökgastemperatur, och ≥180 °C om sonden är i titan
Metaller	≥20 °C över rökgastemperatur, och ≥20 °C över daggpunkt
Fukthalt	≥20 °C över syradaggpunkt, och ≥120 °C

OBS! Iakttag försiktighet med värmeslingans strömförande delar.

Partikelfilter. Filter av lämpligt material, vanligen kvartsfiber (se tabell 5.10.4). Avskiljningsgraden skall vara minst 99,5 % med en testaerosol där partiklarnas medeldiameter är 0,3 μm vid det maximala förväntade flödet. Avskiljningsgraden skall kunna garanteras av filtertillverkaren.

Effektregulator eller hetluftspistol. Används för att reglera temperaturen runt sondröret så att lämplig filtreringstemperatur uppnås.

2. **Provtagningsflaskor.** Två eller tre gastvättflaskor av lämpligt material kopplas i serie. Tvättflaskorna bör vara försedda med glasfilterplatta eller "sockerbit" vars porer är tillräckligt fina för att ge en absorptionsverkningsgrad på minst 95 % utan att ett alltför stort tryckfall uppstår. Absorptionsverkningsgrad är den andel av ett tillfört ämne som absorberas. Filterplattor med pordiameter 40 - 90 μm är lämpliga. Med sintrade glasfilter, "sockerbitar", kan flöden på upptill 1-2 m^3/h uppnås. Provtagningsflaskorna bör klara ett provgasföde på upp till 2,5-5 l/min.

3. **Stänkavskiljningsflaska.** En tom tvättflaska som kopplas in direkt efter absorptionsflaskorna för att fånga upp stänk av absorptionslösning.

   Kylbad, vid behov med is.

4. **Torktorn.** Glasrör eller flaskor, t ex gastvättflaska 250 - 500 ml, som packats med kiselgel (kornstorlek 1 - 3 mm). Torktornet används för att torka provgasen och skydda gasmätare och pump. Begagnad kiselgel regenereras.

   Anmärkning: *Tidigare användes kiselgel med blå indikator men pga indikatorns skadliga egenskaper (innehåller kobolt(II)klorid) används numera kiselgel med gul indikator (järnsalter). Torktemperaturen för kiselgel med gul indikator(gulgel) får inte överskrida 175 ^oC, annars förstörs indikatorn.*

5 **Reglerventil.** Nålventil som kan reglera gasflöden inom området 0,05 till ca 1,0 m^3/h.

6. **Provtagningspump.** Pump som klarar att suga gasvolymer inom området 0,1 till ca 1,0 m^3/h under provtagningsperioden med ett mottryck av 10 till 30 kPa.

   Dämpanordning. Används i de fall pumpen ger ett så pulserande flöde att flödesmätaren inte ger ett stabilt utslag.

7. **Flödesmätare.** Rotameter eller motsvarande som kan visa volymflöden med en osäkerhet mindre än 10 % vid flödet 1 l/min.

8. **Gasur.** Torrgasur med en kapacitet för att mäta gasflöden inom området 0,05 till ca 1,0 m^3/h. Osäkerheten skall vara mindre än 2 % och det skall vara försett med en termometer (se 9). Gasuret skall vara kalibrerat och kalibrering utförs minst 1 ggr/år (rekommenderat 2 ggr/år) för bruksinstrument och minst 1 ggr/3 år för referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering. Mätvärden för bruksinstrument skall korrigeras för funna avvikelser vid användning.

9. **Termometer 1 och 2.** För mätning av gastemperatur efter provtagningsflaskor och i gasur. Mätområdet bör vara − 5 till + 50 °C, osäkerhet < 2,5 K. Termometen skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/2 år för digitala referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering. Termoelement ska kalibreras tillsammans med detektorn i hela mätområdet, minimum i 3 punkter som skall vara linjära.

10. **Tryckmätare.** Vakuummanometer för att kontrollera undertrycket i provgasledningen.

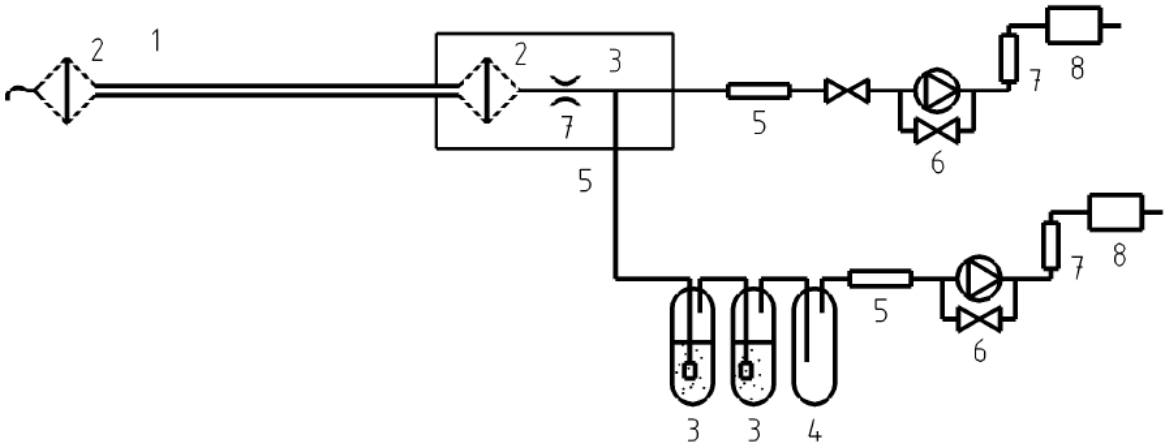
    Skarvslang. Polyeten, silikongummi eller teflonslang av lämplig längd och diameter.

11. **Barometer.** För mätning av atmosfärstrycket vid gasuret. Osäkerhet < 1 %. Barometern skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/5 år för referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering.

    Provflaskor, polyeten, polypropylen eller teflon (250 ml).

5.10.4.2 Sidoströmsuppkoppling

Ett exempel på sidoströmsuppkoppling ses i figur 5.10.3. Med detta förfarande finns möjligheten att nå ett stort provtagningsflöde genom filtret, vilket förbättrar mätosäkerheten och detektionen i den analysen. Samtidigt kan flödet genom provtagningståget hållas tillräckligt lågt för att möjliggöra att kravet på absorptionseffektivitet kan uppfyllas. Vidare finns möjligheten att koppla på fler enskilda provtagningståg på samma sond. Nackdelen, speciellt i fallet med flera olika provtagningståg, är att det kan vara svårt att justera flödet genom respektive provtagningståg för att åstadkomma isokinetisk provtagning.



1. Uppvärmd provtagningssond
2. Uppvärmt partikelfilter (alt.)
3. Provtagningsflaskor
4. Stänkavskiljningsflaska
5. Torkmedel alt. torktorn
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur

Figur 5.10.3 Exempel på sidoströmsuppkoppling.

5.10.4.3 Samtidig provtagning av flera komponenter

Detta avsnitt avser samtidig provtagning enligt referensmetodernas för HCl, HF, SO_2, metaller och kvicksilver, och baseras på ett dokument som Swedacs tekniska bedömare sammanställde år 2012 (Bergström, Holmgren, Öhrström). Beskrivningarna i referensmetoderna är utformade så att samtidig provtagning formellt kräver flera separata provtagningståg.

Detta kan dock förenklas något genom samtidig provtagning med sidoströmsuppkoppling, som baseras på följande tolkningar av standarderna.

Sondmaterial

Samtliga referensmetoder förutsätter en uppvärmd provtagningssond utförd i något av de material som anges i standarderna och med termostaterat filter med viss avskiljningsförmåga för små partiklar. Vissa standarder anger materialkrav, vissa ger några exempel (se tabell 5.10.4). Det är möjligt att använda en och samma provtagningssond vid samtidig provtagning av flera komponenter. Vid provtagning av HF accepteras utrustning av borosilikatglas under förutsättning att inte eventuell stödplatta under filter är av detta material.

Tabell 5.10.4 Tillåtna material vid våtkemisk provtagning. Uppgifterna i tabellen anger de krav eller exempel som framgår av respektive referensmetod.

	Provtagningssond	Provtagningsflaskor	Filter
HCl	Borosilikatglas (ex.) Titan (ex.)	Borosilikatglas PTFE PE	Borosilikatglas (ex.) Kvartsglas (ex.)
HF	Kvartsglas (ex.) Borosilikatglas (se ovan) Monel-legering (ex.)	Kvartsglas PP PE	
SO_2	Borosilikatglas (ex.) Kvartsglas (ex.) PTFE (ex.) Titan (ex.)		Keramiskt (ex.) Kvartsglas (ex.) PTFE (ex.)
Hg	Std. laboratorieglas Borosilikatglas Kvartsglas PTFE Titan	Std. laboratorieglas Borosilikatglas Kvartsglas	Glasfiber Kvartsfiber PTFE *
Metaller	Borosilikatglas Kvartsglas PTFE Titan	Borosilikatglas Kvartsglas PTFE Titan	Glasfiber * Kvartsfiber * PTFE *

* Planfilter krävs för alla typer av filtermaterial vid metallprovtagning samt för PTFE-filter vid kvicksilverprovtagning.

Traversering och isokinetik

Metallstandarden kräver traversering och isokinetik vid provtagningen, i kvicksilverstandarden krävs det som huvudregel men undantag finns. För provtagning med de övriga metoderna krävs ibland isokinetik (ex. vid droppar i kanalen). Även om isokinetisk provtagning inte krävs, så kan det aldrig vara fel att utföra en provtagning isokinetiskt. Med samtidig provtagning med isokinetik uppfylls således alltid kraven för samtliga metoder.

Filtreringstemperatur
Se tabell 5.10.3 för krav på lägsta filtreringstemperatur för respektive metod.

Fältblankar
Alla metoder kräver att fältblank skall tas ut med utrustningen uppkopplad vid mätplatsen och sedan rengjord enligt varje standards rutin. Syfte och mål är lika men det uttrycks med något skild detaljeringsgrad (för detaljer se SS-EN 1911:2010 p.5.3.3.3.) Notera att för HCl och SO_2 krävs fältblank både före och efter provserien i det fall absorptionsflaskorna renas i fält och återanvänds. Samma tankegång tillämpas för alla metoder.

Täthetskontroll
Kontroll av att provutrustningen inte läcker så att luft kommer med provgasen måste företas för varje enskilt prov. Med flera parallella provtagningståg kan det vara praktiskt komplicerat. För provtagning av HCl, HF och SO_2 krävs inte att sonden/filter tas ut/isär mellan varje prov. Då kan det accepteras att täthetskontrollen för det andra och följande prov begränsas till flasktåget. En periodisk kontroll av O_2 vid varje gasur jämfört med O_2 i mätplanet under hela provtiden är ett bra hjälpmedel.

Provtagningstid
Vid samtidig provtagning gäller alltid sidoströmsuppkoppling av utrustningen. Provtagningsperioden skall vara densamma för filter och delflödena till absorptionstågen för kvicksilver och metaller. Man kan emellertid köra flera enskilda kortare prov (minst 30 min) med HCl, HF och SO_2. För dessa metoder är det enbart de ouppvärmda delarna av utrustningen som skall rensas och sköljvätskan ledas ner till absorptionsflaskorna.

Rengöring av de ouppvärmda slangarna
Efter varje avslutat prov skall den ouppvärmda slangen från filterhållaren och till första absorptionsflaskan sköljas ner i denna. Sköljlösning väljs enligt tabell 5.10.2.

Rengöring av sond och filterhållare
Då filterhuset svalnat överförs det använda filtret till transportask (välj med omsorg plats för arbetet). Avser provtagningen enbart kvicksilver så kan ett nytt filter appliceras och nästa prov förberedas. Rengöring av sond/filterhållare kan då utföras efter dagens provserie. Under vissa betingelser kan det också vara acceptabelt att ta fler prov med samma filter, se 5.17.9.

Vid samtidig provtagning av kvicksilver och metaller behöver rutinen från metallstandarden följas. Det innebär att efter varje prov skall sond och filterhus sköljas med sköljlösning. Tillräcklig mängd sköljvätska skall användas för att väta alla gasberörda ytor. Se rekommenderat förfarande vid sköljning i kapitel 5.17.9 och 5.18.9.1. Den använda sköljvätskan från sond/filterhus förvaras i separat provflaska.

För att undvika denna rengöring på fältet kan man ha tillräckligt antal sonder/filterhållare för provserien och utföra rengöringen efter hemkomsten på labbet. Provlösningen från rengöringen av sond/filterhållare behöver inte analyseras separat. På analyslabbet kan uppslutningslösningarna från filter och rengöringen blandas och analyseras gemensamt.

Isokinetisk avvikelse
För att kunna redovisa isokinetisk avvikelse krävs att gashastigheten vid sondspetsen mäts kontinuerligt med ett pitotrör under hela provtagningen. Vid användning av nolltryckssond

anses kravet på isokinetik vara uppfyllt om 0-trycket kontrolleras och provtagningsflödet justeras minst var 5:e minut.

Validering av avvikelser
Om avsteg görs från aktuell standard som avviker från minimikraven ovan så ska ändringarna vara validerade.

5.10.5 PROVTAGNING

5.10.5.1 Bestämning av provtagningstid m m

Före provtagningens början skall mängden absorptionsvätska, provtagningstid och provtagningsflöde anpassas till förväntad halt i gaskanalen. Provtagningen skall resultera i en halt som överstiger analysmetodens lägsta detekterbara halt med minst 10 gånger (rekommendation). Halten av analyten i absorptionsvätskan beräknas enligt följande:

$$\mathbf{C_{abs} = C_{gas} \cdot M_{abs}/M_{gas} \cdot t/V \cdot q \cdot T_n/(T_n + T) \cdot p/p_n \cdot M_{gas}/22{,}414}$$

där

C_{abs}	=	(erhållen) koncentration av analyten i absorptionslösningen	(mg/l)
C_{gas}	=	(förväntad) halt av den sökta gasen i rökgasen	(ppm)
M_{abs}	=	molmassan för analyten (jonen) i absorptionslösningen	(g/mol)
M_{gas}	=	molmassan för den sökta gasen i rökgasen	(g/mol)
q	=	provgasflödet	(l/min)
t	=	provtagningstiden	(min)
V	=	volym absorptionslösning	(ml)
T	=	temperaturen i gasuret	(^oC)
p	=	atmosfärstrycket	(kPa)
p_n	=	normaltrycket = 101,3	(kPa)
T_n	=	referenstemperatur = 273,2	(K)

Molmassorna för respektive ämnen finns angivna i tabell 5.10.5.

Tabell 5.10.5 Molmassor.

	M_{gas}	Analyt	M_{abs}
HCl	36,5	Cl^-	35,5
HF	20	F^-	19
SO_2	64	SO_4^{2-}	96
NH_3	17	$NH4^+$	18
HCN	27	CN^-	26

Om provtagningen består av flera delprover skall filtreringsförhållandena vid varje prov ske på ett så likvärdigt sätt som möjligt för att undvika skillnader i delprovsresultat orsakade av eventuella gasfas/fastfasreaktioner vid provtagningen. Man skall därför eftersträva att använda lika långa provtagningstider samt ha samma temperatur i filterhållaren.

5.10.5.5 Fältblank

Syftet med att analysera fältblank är att säkerställa att utrustningen inte är kontaminerad. Källorna till kontamination kan vara (bristfällig) diskning/sköljning, transport och/eller miljön vid provtagningsplatsen eller laboratoriet. Fältblank tas normalt sett före varje mätserie och åtminstone en gång per dag och mätpunkt.

Värden på fältblank ska normalt sett inte subtraheras från de analyserade halterna för proven. Istället jämförs värden på fältblank med kvalitetskrav som anges i respektive standardmetod, exempelvis är kravet max 10 % av gränsvärdet vanligt förekommande.

En s.k. kemiblank (metodblank) ska också analyseras för varje batch med kemikalier som tillverkas/inhandlas, ex. absorptionslösning eller sköljlösning. Värdet på kemiblanken kan hanteras lite olika i analysmetoderna, ibland subtraheras värdet från varje analyserat värde och ibland ingår det i kalibreringsförfarandet för analysutrustningen. På motsvarande sätt ska också blankvärden tas för varje batch av filter i de fall som partiklarna ska analyseras.

5.10.5.6 Absorptionseffektivitet

Absorptionseffektiviteten bestäms på följande sätt. För ett valfritt prov, som provtagits enligt det normala förfarandet, skall absorptionslösningen från provtagningsflaska 2 hällas i en separat provflaska (provflaska 2). Om stänkavskiljningsflaska har använts så ska dess innehåll också samlas i provflaska 2. Provtagningsflaskorna sköljs var för sig och innehållet hälls på respektive provflaska. Sköljvätskan vid sköljning av filterhållare och slang samlas i provflaska 1. Innehållet i provflaska 1 och provflaska 2 analyseras separat och jämförs med det kvalitetskrav som är angivet i respektive metod. Notera att kravet är annorlunda utformat vid metallprovtagning, då ska innehållet i provtagningsflaska 3 jämföras med summan av innehållet i provtagningsflaska 1+2, filter och sondskölj.

Om kvalitetskravet ej är uppfyllt så är den enskilda mätningen eller provuppställningen ogiltig. För att förbättra absorptionseffektiviteten kan man försöka minska flödet genom systemet, exempelvis genom att tillämpa sidoströmsuppkoppling (se 5.10.4.2). En annan möjlighet att förbättra absorptionseffektiviteten är att lägga till en extra provtagningsflaska i uppställningen.

Kraven på hur ofta detta test ska genomföras varierar kraftigt mellan olika standardmetoder, ex. vid varje prov (metaller), vid varje mätkampanj, periodiskt eller en gång för provtagningsuppställningen.

5.10.6 ANALYS

Analys av absorptionsvätskor, samt i förekommande fall filter och sköljvätskor, genomförs vanligen av ett kemiskt analyslaboratorium. Metodbeskrivningarna i handboken fokuserar på provtagningen. En kort beskrivning av förekommande analysmetoder finns i respektive metodbeskrivning, men för djupare information om analyserna hänvisas till de underliggande referens- eller standardmetoderna.

5.10.7 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

En utförlig presentation av hur man går tillväga vid bedömning av mätosäkerheter finns i kapitel 7. Förutom grundläggande begrepp innehåller kapitlet också beskrivning av hur utvärdering av mätosäkerheten går till och exempel på praktiska tillämpningar. I detta sammanhang bör **kapitel 7.4.4** och särskilt exempel 4 studeras. Vissa förtydliganden och kompletteringar till kapitel 7.4.4 skall göras nedan.

Den viktigaste faktorn för att erhålla en låg mätosäkerhet är att halten i absorptionslösningen är tillräckligt hög, d v s minst 10 ggr analysmetodens detektionsgräns. Detektionsgränserna varierar mellan olika analysmetoder och även mellan olika laboratorier. Det är därför nödvändigt att på förhand inhämta uppgifter från det laboratorium som skall utföra analyserna.

Till osäkerheten i analysresultatet skall också osäkerheten i bestämningen av provgasvolymen läggas, se kapitel 7.4.4, exempel 2.

5.10.8 BERÄKNINGAR

5.10.8.1 Rökgashalt

Halten av den sökta gasen i rökgasen beräknas enligt följande:

$$\mathbf{C_{gas} = m_{prov}/V_{ntg} \cdot M_{gas}/M_{abs}}$$

där

C_{gas}	=	koncentrationen av mätstorheten	(mg/Nm^3)
M_{abs}	=	molmassan för analyten (jonen) i absorptionslösningen	(g/mol)
M_{gas}	=	molmassan för mätstorheten	(g/mol)
m_{prov}	=	analyserad massa av analyten (jonen) i provet	(mg)
V_{ntg}	=	den torra provtagna gasvolymen vid normaltillstånd	(Nm^3)

Molmassorna för respektive ämnen finns i tabell 5.10.5.

Det förekommer att analyslaboratorier rapporterar resultaten omräknade till massan av den sökta gasen i rökgasen, varvid följande beräkningsformel istället ska användas:

$$\mathbf{C_{gas} = m_{prov*}/V_{ntg}}$$

där

C_{gas} = koncentrationen av mätstorheten (mg/Nm^3)
m_{prov*} = analyserad massa av analyten i provet, omräknat till mätstorheten (mg)
V_{ntg} = den torra provtagna gasvolymen vid normaltillstånd (Nm^3)

5.10.8.2 Provtagen gasvolym

Den torra provtagna gasvolymen vid normaltillstånd beräknas enligt följande:

$$\mathbf{V_{ntg} = V_{gasur} \cdot (273{,}2 / T_{gasur}) \cdot (B / 101{,}3)}$$

där

V_{ntg} = den torra provtagna gasvolymen vid normaltillstånd (Nm^3)
V_{gasur} = uppmätt provtagningsvolym i gasur (torr) (m^3)
T_{gasur} = temperaturen i gasuret (medelvärde) (K)
B = barometertrycket (kPa)

5.10.8.3 Korrigering för syre

Ofta efterfrågas halten av ämnet korrigerad till en viss syrehalt eller koldioxidhalt, härvid blir mätresultatet oberoende av eventuell utspädning av rökgaserna med luft (i anläggningen). Korrektion till en viss syrehalt beräknas på följande vis:

$$\mathbf{C_{gas,O2} = C_{gas} \cdot (21 - O_{2,ref}) / (21 - O_{2,mät})}$$

där

$C_{gas,O2}$ = korrigerade koncentrationen av mätstorheten (mg/Nm^3)
C_{gas} = koncentrationen av mätstorheten (uppmätt) (mg/Nm^3)
$O_{2,ref}$ = referenshalt för syre (vol-%)
$O_{2,mät}$ = uppmätt syrehalt i rökgasen (vol-%)

5.10.8.4 Korrigering för koldioxid

Korrektion till en viss koldioxidhalt beräknas på följande vis:

$$\mathbf{C_{gas,CO2} = C_{gas} \cdot CO_{2,ref} / CO_{2,mät}}$$

där

$C_{gas,CO2}$ = korrigerade koncentrationen av mätstorheten (mg/Nm^3)
C_{gas} = koncentrationen av mätstorheten (uppmätt) (mg/Nm^3)
$CO_{2,ref}$ = referenshalt för koldioxid (vol-%)
$CO_{2,mät}$ = uppmätt koldioxidhalt i rökgasen (vol-%)

5.10.8.5 Specifikt utsläpp

Det specifika utsläppet kan beräknas på följande vis:

$$\mathbf{C_{spec} = C_{gas} \cdot q_{ntg} / P_b}$$

där

C_{spec}	=	specifikt utsläpp	(mg/MJ)
C_{gas}	=	koncentrationen av mätstorheten	(mg/Nm^3)
q_{ntg}	=	det torra rökgasflödet vid normaltillstånd	(Nm^3/s)
P_b	=	tillförd effekt med bränslet	(MW)

5.10.9 PRAKTISKA RÅD

Det kan förekomma att samma provtagningsutrustning skall användas för mätning både före och efter reningsutrustning (rågas- och rengasmätning). Om inte noggrann diskning (helst på laboratorium) kan utföras mellan mätningarna så bör mätning på rengas utföras först och därefter mätning på rågas. I annat fall föreligger en stor risk för kontamination från kvarvarande material från rågasmätningen.

5.10.10 REFERENSER

Bergström, J., Holmgren, M.A. och T. Öhrström: Rimlig nivå vid praktisk provtagning för att uppfylla ackrediteringens krav. PM 12-28, 2012-08-23.

Swedac: Kalibreringsintervall för instrumentering använd inom ackrediterade rök-gas/luftanalyser. Beteckning 02-693-59, 2002-03-08.

Kapitel 5.11

VÄTEKLORID (HCl)

Innehåll

5.11.1 Syfte och tillämpningsområde

5.11.2 Princip

5.11.3 Kemikalier och lösningar

5.11.4 Utrustning

5.11.4.1 Provtagningsutrustning
5.11.4.2 Analysutrustning

5.11.5 Provtagning

5.11.5.1 Bestämning av provtagningstid m m
5.11.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor
5.11.5.3 Genomförande
5.11.5.4 Efter provtagningstidens slut
5.11.5.5 Fältblank
5.11.5.6 Absorptionseffektivitet

5.11.6 Analys

5.11.7 Bedömning av mätosäkerheten

5.11.8 Beräkningar

5.11.9 Alternativa metoder

5.11.10 Referenser

VÄTEKLORID (HCl)

5.11.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av halten väteklorid (HCl) i rökgaser från förbränningsanläggningar. Metoden innebär manuell provtagning under en bestämd tidsperiod varvid ett medelvärde av halten väteklorid (HCl) erhålls för den undersökta perioden.

Metoden är främst avsedd för mätningar i rökgaser från förbränningsanläggningar i samband med besiktningar och utsläppskontroller. Metoden kan även användas för mätningar i gasformiga utsläpp från andra tekniska processer.

Mätprincipen bygger på våtkemisk absorption, varför uttagna prover fordrar analys vid laboratorium. Detta gör metoden mindre lämplig för driftövervakning.

Referensmetod för bestämning av väteklorid (HCl) är Svensk Standard SS-EN 1911:2010. Det är denna standard som skall följas vid vätekloridbestämning enligt tillämpliga EU-direktiv.

Mätområdet i referensmetoden är 1 – 5000 mg/m^3 HCl (uttryckt som m^3 i torrt tillstånd, normerat till 0 °C och 101,3 kPa och vid 11 % (volymsandel) O_2).

Precis som namnet på referensmetoden säger; *Bestämning av masskoncentrationen av gasformiga klorider uttryckt som HCl*, så ingår samtliga gasformiga klorider som passerar filtret i denna metod, och de uttrycks sedan som varande HCl. Det är också möjligt att aerosoler innehållande klorider kan passera filtret och nå absorptionslösningen. För att bestämma HCl specifikt krävs en optisk metod, se avsnittet om alternativa metoder nedan. Det faktum att referensmetoden och automatiska system inte alltid mäter samma sak, gör att det i vissa processer är svårt att använda referensmetoden vid kalibrering av automatiska mätsystem på en anläggning.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.11.2 PRINCIP

En provtagningssond införs i gaskanalen. Sonden ska vara uppvärmd och försedd med ett partikelfilter. Genom sonden uttages ett gasprov, vars innehåll av gasformiga klorider absorberas i en absorptionslösning. Väteklorid är mycket lättlösligt i vatten och protolyseras fullständigt till kloridjoner. Vid bestämning av HCl enligt referensmetoden används därför avjoniserat vatten som absorptionslösning.

Vid samtidig bestämning av HCl, HBr och HF används istället en basisk absorptionslösning, 0,1 M NaOH. Svenska Intresseföreningen för Luftlaboratorier – SIL har också validerat användningen av 0,3 % H_2O_2 som absorptionslösning, vilket möjliggör samtidig provtagning av HCl och SO_2. Båda dessa alternativa absorptionslösningar överenstämmer dock ej med kraven i referensmetoden för HCl.

Bestämning av HCl som kloridjoner i provet görs med en av följande tre metoder (beskrivna i SS-EN 1911:2010):

- Potentiometrisk titrering med silvernitrat
- Spektrofotometri med kvicksilvertiocyanat
- Jonkromatografi

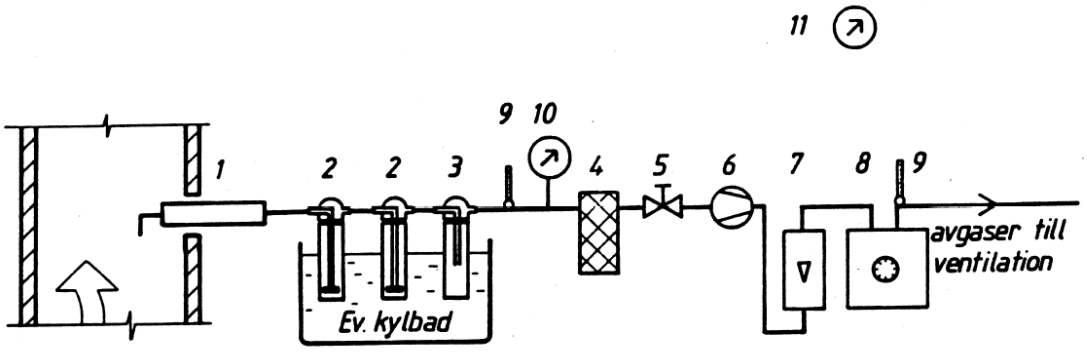
5.11.3 KEMIKALIER OCH LÖSNINGAR

- **Absorptionslösning för HCl.** Avjoniserat vatten (enligt referensmetoden). 0,1 M NaOH vid samtidig provtagning av HCl, HBr och/eller HF. 0,3 % H_2O_2 vid samtidig provtagning av HCl och SO_2.
- **Sköljlösning.** Avjoniserat vatten (om absorptionslösningen är avjoniserat vatten eller 0,1 M NaOH). 0,3 % H_2O_2 (om absorptionslösningen är 0,3 % H_2O_2, enligt SS-EN 14791:2005).

5.11.4 UTRUSTNING

5.11.4.1 Provtagningsutrustning

Provtagningsutrustningens principiella uppbyggnad framgår av figur 5.11.1.



1. Sond med filterhållare
2. Provtagningsflaskor
3. Stänkavskiljningsflaska (option)
4. Torktorn (option)
5. Ventil
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur
9. Termometer
10. Tryckmätare
11. Barometer

Figur 5.11.1 Exempel på provtagningssystem för HCl.

Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid våtkemisk provtagning anges i kapitel 5.10.4.1. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av HCl, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.11.1.

1. **Provtagningssond med filterhållare.** Sonden utgörs av exempelvis ett rör av borosilikatglas eller titan försett med hållare för filter.

   Temperaturen efter partikelfiltret kontrolleras med ett termoelement och skall alltid vara minst 20 °C över gasens daggpunkt. Erfarenhetsmässigt ska filtreringstemperaturen vara minst 180 °C. Filtret kan vara placerat utanför skorstenen (som på figur 5.11.1) men s.k. *in-stack* filtrering är också tillåten enligt referensmetoden. För att uppfylla kravet på filtreringstemperatur måste då rökgastemperaturen vara minst 20 °C över gasens daggpunkt och det får ej finnas några droppar i rökgasen.

   Partikelfilter. Filter av kvartsfiber eller borosilikat.

2. **Provtagningsflaskor.** Två gastvättflaskor av borosilikatglas, polytetrafluoreten (PTFE) eller polyeten (PE) kopplas i serie.

3. **Stänkavskiljningsflaska.** Detta är en option enligt referensmetoden för HCl.

4. **Torktorn.** Detta är en option enligt referensmetoden för HCl, men rekommenderas starkt för att skydda efterföljande provtagningsutrustning.

   Anslutningar. Borosilikatglas och polytetrafluoreten (PTFE) är godkända material enligt referensmetoden.

5.11.4.2 Analysutrustning

Utrustningen framgår av SS-EN 1911:2010 kapitel 6 samt SS-EN ISO 10304-1 (jonkromatografi).

5.11.5 PROVTAGNING

5.11.5.1 Bestämning av provtagningstid m m

Före provtagningens början skall mängden absorptionsvätska, provtagningstid och provtagningsflöde anpassas till förväntad vätekloridhalt i gaskanalen. Provtagningen skall resultera i en halt som överstiger analysmetodens lägsta detekterbara halt med minst 10 gånger (rekommendation). Se kapitel 5.10.5.1 för beräkningar.

OBS! När halogenider (HCl, HBr eller HF) och NH_3 förekommer samtidigt i provgasen bör provtagningen ske **isokinetiskt**. Isokinetisk provtagning krävs enligt referensmetoden då droppar kan finnas i rökgasen (ex. efter våtskrubber), se kapitel 5.22

OBS! Om rökgasens sammansättning bestämts vara **homogen** i provtagningspunkten så kan mätning genomföras i en punkt i tvärsnittet, i annat fall sker provtagning i flera punkter i tvärsnittet (se kapitel 5.22.4.2).

5.11.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor

Cirka 40 ml av absorptionslösningen överförs med pipett eller dispenser till vardera av de två gastvättflaskorna.

5.11.5.3 Genomförande

Nedan angivna volymer, flöden och tider kan tjäna som riktvärden. En kontrollberäkning måste dock göras så att tillräcklig halt i absorptionsvätskan kan förväntas uppnås. Provgasvolymen måste vara så stor att ett satt gränsvärde kan kontrolleras.

- Koppla samman provtagningsflaskorna och den övriga utrustningen så att ett provtagningssystem enligt figur 5.11.1 erhålls.

- Sätt en propp i inloppet på provtagningssonden och starta provtagningspumpen. Kontrollera att systemet är läckagefritt (läckflödet får ej överskrida 2 % av det förväntade provtagningsflödet). Som alternativ kan ex. O_2 mätas parallellt i rökgaskanalen och efter provtagningssystemet för HCl. Avvikelser mellan dessa parallella mätningar indikerar läckage.

- Avlägsna försiktigt proppen från provtagningssonden och stäng av provtagningspumpen. Montera sondspetsen. Om isokinetisk provtagning tillämpas, beräkna lämplig diameter på sondspetsen.

- Koppla på värmesystemet och justera uppvärmningsanordningen så att den ger en sådan temperatur på de uppvärmda delarna att kondensatbildning undviks under provtagningsperioden och att temperaturen i provgasen vid filtret blir 20 °C över gasens daggpunkt (erfarenhetsmässigt ska filtreringstemperaturen vara minst 180 °C).

- För in provtagningssonden i gaskanalen och placera spetsen på sonden i den önskade mätpunkten. Fyll igen eventuellt utrymme runt sonden med lämpligt tätningsmaterial så att omgivande luft inte når mätpunkten eller gas läcker ut.

- Läs av och anteckna tidpunkt samt gasurets mätarställning.

- Starta provtagningspumpen och ställ in reglerventilen.

- Kontrollera periodiskt under provtagningen att temperaturen vid filtret är minst 20 °C över gasens daggpunkt (rekommendation minst 180 °C) och att temperaturen efter provtagningsflaskorna är lägre än 20 °C. Justera uppvärmningsanordningen vid behov.

- Provtagningstiden bör vara minst 30 min.

- Läs av och anteckna värdena på gasuret och dess termometer var 10:e minut tills stabil temperatur erhållits. Läs också av barometern. Kontrollera med flödesmätaren att gasflödet är korrekt under hela provtagningsperioden.

Om gasuret är placerat före pumpen ska avläsning av trycket i detta ske var 10:e minut under hela provet.

5.11.5.4 Efter provtagningstidens slut

Provtagningen avslutas på följande sätt:

- Tag ut provtagningssonden, stäng av provtagningspumpen, anteckna tidpunkten, gasurets ställning och värdet på gasurstermometern.

- Koppla bort de båda provtagningsflaskorna från provtagningssystemet och överför båda provlösningarna till en provflaska.

- Montera därefter ihop provtagningssystemet fr o m hylsan för partikelfiltret. Starta provtagningspumpen. Skölj systemet med ca 20 ml sköljlösning.

- Överför sköljlösningen frånprovtagningsflaska 1 till provtagningsflaska 2, t ex genom att luta på flaskan. Stäng av pumpen. Överför sköljlösningen till provflaskan.

- Skall ytterligare gasprov insamlas, upprepas förfarandet som beskrivits ovan.

Efter provperiodens slut: Töm kylbad, rengör utrustning, kör pump och gasur minst 5 minuter med ren luft.

Mängden (volymen) prov skall bestämmas med en osäkerhet < 1 %.

5.11.5.5 Fältblank

Fältblank skall enligt referensmetoden tas före varje mätserie och åtminstone en gång per dag och mätpunkt. Notera att referensmetoden kräver fältblank både före och efter provserien i det fall absorptionsflaskorna renas i fält och återanvänds. Dock så är det tillåtet att fältblanken efter föregående provserie kan användas också som värde på fältblanken före den påföljande provserien. Läs mer om fältblank i kapitel 5.10.5.5.

För fältblanksanalys skall provtagning ske enligt 5.11.5.2 - 5.11.5.4 men utan att rökgas sugs genom provtagningsutrustningen, dvs pumpen skall ej startas. Den genomsnittliga provtagningsvolymen under mätserien skall användas för att räkna ut fältblankens värde i enheten mg/m^3. Detta värde får enligt referensmetoden ej överskrida 10 % av det tillämpliga gränsvärdet (ELV), och alla eventuella provresultat som underskrider värdet skall rapporteras som mindre än eller lika med fältblanken. I det senare fallet anger alltså fältblanken metodens detektionsgräns.

5.11.5.6 Absorptionseffektivitet

Absorptionseffektiviteten för systemet skall enligt referensmetoden bestämmas minst en gång per mätkampanj. Läs mer om absorptionseffektivitet i kapitel 5.10.5.6.

Mängden klorider i provflaska 2 får ej överskrida 5 % av mängden i provflaska 1. Vid låga halter ersätts detta krav med kravet att koncentrationen i provflaska 2 ej får överskrida 5 gånger analysens detektionsgräns.

5.11.6 ANALYS

Halten väteklorid i absorptionslösningen bestäms på laboratorium enligt någon av nedanstående metoder:

- Potentiometrisk titrering med silvernitrat (SS-EN 1911:2010)
- Spektrofotometri med kvicksilvertiocyanat (SS-EN 1911:2010)
- Jonkromatografi (SS-EN 1911:2010 och SS-EN ISO 10304-1)

5.11.7 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Den viktigaste faktorn för att erhålla en låg mätosäkerhet är att kloridhalten i absorptionslösningen är tillräckligt hög, d v s minst 10 ggr analysmetodens detektionsgräns.

Följande detektionsgränser anges i referensmetoden:

Cl^-:	0,5-1 mg/l	(potentiometrisk titrering)
	0,05-0,1 mg/l	(jonkromatografi)
	0,05-0,1 mg/l	(spektrofotometri)

Lägsta rapporteringsgräns för jonkromatografi vid ett svenskt ackrediterat analyslaboratorium anges vara 20 µg/l.

Detektionsgränserna varierar således mellan olika analysmetoder och även mellan olika laboratorier. Det är därför nödvändigt att på förhand inhämta uppgifter från det laboratorium som skall utföra analyserna.

Följande analysosäkerheter kan uppnås på svenska ackrediterade analyslaboratorier:

Cl^-:	15 %	(jonkromatografi)

Till osäkerheten i analysresultatet skall också osäkerheten i bestämningen av provgasvolymen läggas, se kapitel 7.4.4, exempel 2.

Störningar vid HCl-bestämning med potentiometrisk titrering kan uppstå genom

- ämnen i provet som kan bilda Cl^--joner i absorptionslösningen,
- ämnen som reagerar med Ag^+-joner, t ex I^-, Br^-, CN^-, S^{2-}, SO_3^{2-},
- förekomst av andra sura ämnen i högre halter än HCl, vilket resulterar i att absorp-

tionseffektiviteten reduceras. Detta fenomen kan motverkas genom att använda en basisk absorptionslösning (0,1 M NaOH).

När metoden tillämpas som standardreferensmetod får den utvidgade mätosäkerheten inte överstiga 30,0 % vid emissionsgränsvärdet (ELV).

5.11.8 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.10.8 i det generella kapitlet om våtkemisk provtagning.

5.11.9 ALTERNATIVA METODER

För kontinuerlig mätning av HCl finns idag flera tekniker som baseras på infraröd absorption (IR-teknik), såväl extraktiva som *in situ*-mätsystem. Exempel på tekniker är Gas Filter Correlation (GFC), Tunable Diode Laser (TDL) och FTIR. Den tekniska specifikationen SIS-CEN/TS 16429:2013 beskriver en metod för att provta och analysera HCl med valfri IR-teknik.

För HCl finns också automatiska extraktiva instrument där provgas och buffertlösning blandas i en spiralledning av teflon. Halten HCl bestäms potentiometriskt med hjälp av en kloridelektrod.

För mätning av HCl är även DOAS-tekniken tillämplig.

5.11.10 REFERENSER

SIS-CEN/TS 16429:2013 (Teknisk Specifikation): Utsläpp och utomhusluft - Provtagning och bestämning av halten väteklorid i gaskanaler och skorstenar - Infraröd analysteknik. Utgåva 1, 2013-04-17.

SS-EN 1911:2010 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen av gasformiga klorider uttryckt som HCl – Standardreferensmetod. Utgåva 1, 2010-10-26.

SS-EN ISO 10304-1:2009 (Svensk standard): Vattenundersökningar – Bestämning av lösta anjoner med jonkromatografi - Del 1: Bestämning av bromid, klorid, fluorid, nitrat, nitrit, fosfat och sulfat (ISO 10304-1:2007). Utgåva 2, 2009-04-06.

Kapitel 5.12

VÄTEFLUORID (HF)

Innehållsförteckning

5.12.1 Syfte och tillämpningsområde

5.12.2 Princip

5.12.3 Kemikalier och lösningar

5.12.4 Utrustning
- 5.12.4.1 Provtagningsutrustning
- 5.12.4.2 Analysutrustning

5.12.5 Provtagning
- 5.12.5.1 Bestämning av provtagningstid m m
- 5.12.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor
- 5.12.5.3 Genomförande
- 5.12.5.4 Efter provtagningstidens slut
- 5.12.5.5 Fältblank
- 5.12.5.6 Absorptionseffektivitet

5.12.6 Analys

5.12.7 Bedömning av mätosäkerheten

5.12.8 Beräkningar

5.12.9 Alternativa metoder

5.12.10 Referenser

VÄTEFLUORID (HF)

5.12.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av halten väterfluorid (HF) i rökgaser från förbränningsanläggningar. Metoden innebär manuell provtagning under en bestämd tidsperiod varvid ett medelvärde av halten vätefluorid (HF) erhålls för den undersökta perioden.

Metoden är främst avsedd för mätningar i rökgaser från förbränningsanläggningar i samband med besiktningar och utsläppskontroller, främst från avfallsförbränningsanläggningar. Metoden kan även användas för mätningar i gasformiga utsläpp från andra tekniska processer.

Mätprincipen bygger på våtkemisk absorption, varför uttagna prover fordrar analys vid laboratorium. Detta gör metoden mindre lämplig för driftövervakning.

Standardmetod för bestämning av vätefluorid (HF) är Svensk Standard SS-ISO 15713:2006. Observera att detta inte är en EN-standard eller referensmetod. Vid tiden för mäthandbokens publicering så föreligger ett förslag inom CEN på att en europeisk referensmetod skall tas fram. Tillsvidare är det ISO-standarden som skall följas vid vätefluoridbestämning enligt tillämpliga EU-direktiv (eftersom de i avsaknad av europeiska referensmetoder hänvisar till internationella standarder).

Mätområdet i standardmetoden är 0,1 – 200 mg/m^3 HF.

Precis som namnet på standardmetoden säger; *Provtagning och bestämning av gasformig fluorid*, så ingår samtliga gasformiga fluorider som passerar filtret i denna metod, och de uttrycks sedan som varande HF. Det är också möjligt att aerosoler innehållande fluorider kan passera filtret och nå absorptionslösningen. För att bestämma HF specifikt krävs en optisk metod, se avsnittet om alternativa metoder nedan. Det faktum att standardmetoden och automatiska system inte alltid mäter samma sak, gör att det i vissa processer är svårt att använda standardmetoden vid kalibrering av automatiska mätsystem på en anläggning.

Metoden kan också användas för bestämning av vätebromid (HBr).

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.12.2 PRINCIP

En provtagningssond införs i gaskanalen. Sonden ska vara uppvärmd och försedd med ett partikelfilter. Genom sonden uttages ett gasprov, vars innehåll av gasformiga fluorider absorberas i en absorptionslösning. För absorption av gasformiga fluorider används en basisk absorptionslösning, 0,1 M NaOH. Denna lösning används också vid samtidig bestämning av HCl, HBr och HF.

Bestämning av HF som fluoridjoner i provet görs enligt standardmetoden med jonselektiv elektrod. Alternativa analysmetoder är jonkromatografi eller potentiometrisk titrering.

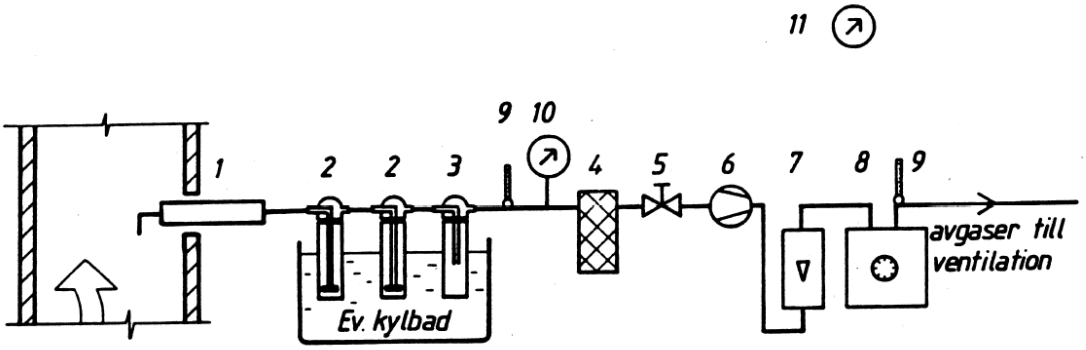
5.12.3 KEMIKALIER OCH LÖSNINGAR

- **Absorptionslösning för HF.** 0,1 M natriumhydroxid (NaOH).
- **Sköljlösning.** Avjoniserat vatten.

5.12.4 UTRUSTNING

5.12.4.1 Provtagningsutrustning

Provtagningsutrustningens principiella uppbyggnad framgår av figur 5.12.1.



1. Sond med filterhållare
2. Provtagningsflaskor
3. Stänkavskiljningsflaska
4. Torktorn
5. Ventil
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur
9. Termometer
10. Tryckmätare
11. Barometer

Figur 5.12.1 Exempel på provtagningssystem för HF.

Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid våtkemisk provtagning anges i kapitel 5.10.4.1. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av HF, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.12.1.

1. **Provtagningssond med filterhållare.** Sonden utgörs av exempelvis ett rör av kvartsglas eller Monel-legering försett med hållare för filter. Andra typer av glas rekommenderas ej då fluorider kan reagera med glasmaterialet.

   Sonden och partikelfiltret omges av en värmeslinga eller omspolas med hetluft som kan ge en temperatur av minst 150 °C. Temperaturen efter partikelfiltret kontrolleras med ett termoelement och skall alltid vara minst 20 °C över gasens daggpunkt. Filtret kan vara placerat utanför skorstenen men s.k. *in-stack* filtrering är också tillåten enligt

standardmetoden. För att uppfylla kravet på filtreringstemperatur måste då rökgastemperaturen vara minst 20 °C över gasens daggpunkt och det får ej finnas några droppar i rökgasen.

2. **Provtagningsflaskor.** Två gastvättflaskor av kvartsglas, polypropylen (PP) eller polyeten (PE) kopplas i serie.

   Anslutningar. Lämpliga HF motståndskraftiga material är polypropylen (PP), polyeten (PE) eller Viton

5.12.4.2 Analysutrustning

Utrustningen framgår av SS-ISO 15713:2006 kapitel 8 (jonselektiv elektrod). Alternativa analysmetoder framgår av SS-EN 1911:2010 kapitel 6 (potentiometrisk titrering, jonkromatografi).

5.12.5 PROVTAGNING

5.12.5.1 Bestämning av provtagningstid m m

Före provtagningens början skall mängden absorptionsvätska, provtagningstid och provtagningsflöde anpassas till förväntad fluoridhalt i gaskanalen. Provtagningen skall resultera i en halt som överstiger analysmetodens lägsta detekterbara halt med minst 10 gånger (rekommendation). Se kapitel 5.10.5.1 för beräkningar.

OBS! När halogenider (HCl, HBr eller HF) och NH_3 förekommer samtidigt i provgasen bör provtagningen ske **isokinetiskt**. Isokinetisk provtagning krävs enligt standardmetoden då droppar kan finnas i rökgasen (ex. efter våtskrubber), se kapitel 5.22.

OBS! Om rökgasens sammansättning bestämts vara **homogen** i provtagningspunkten så kan mätning genomföras i en punkt i tvärsnittet, i annat fall sker provtagning i flera punkter i tvärsnittet (se kapitel 5.22.4.2).

5.12.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor

Cirka 40 ml av absorptionslösningen överförs med pipett eller dispenser till vardera av de två gastvättflaskorna.

5.12.5.3 Genomförande

Nedan angivna volymer, flöden och tider kan tjäna som riktvärden. En kontrollberäkning måste dock göras så att tillräcklig halt i absorptionsvätskan kan förväntas uppnås. Provgasvolymen måste vara så stor att ett satt gränsvärde kan kontrolleras.

- Koppla samman provtagningsflaskorna och den övriga utrustningen så att ett provtagningssystem enligt figur 5.12.1 erhålls.

- Sätt en propp i inloppet på provtagningssonden och starta provtagningspumpen. Kontrollera att systemet är läckagefritt (läckflödet får ej överskrida 4 % av det förväntade provtagningsflödet). Som alternativ kan ex. O_2 mätas parallellt i rökgaskanalen och efter provtagningssystemet för HF. Avvikelser mellan dessa parallella mätningar indikerar läckage.

- Avlägsna försiktigt proppen från provtagningssonden och stäng av provtagningspumpen. Montera sondspetsen. Om isokinetisk provtagning tillämpas, beräkna lämplig diameter på sondspetsen.

- Koppla på värmesystemet och justera uppvärmningsanordningen så att den ger en sådan temperatur på de uppvärmda delarna att kondensatbildning undviks under provtagningsperioden och att temperaturen i provgasen vid filtret blir 20 °C över gasens daggpunkt eller 150 ± 5 °C (välj det högsta värdet).

- För in provtagningssonden i gaskanalen och placera spetsen på sonden i den önskade mätpunkten. Fyll igen eventuellt utrymme runt sonden med lämpligt tätningsmaterial så att omgivande luft inte når mätpunkten eller gas läcker ut.

- Läs av och anteckna tidpunkt samt gasurets mätarställning.

- Starta provtagningspumpen och ställ in reglerventilen.

- Kontrollera periodiskt under provtagningen att temperaturen vid filtret är 20 °C över gasens daggpunkt eller 150 ± 5 °C (välj det högsta värdet) och att temperaturen efter provtagningsflaskorna är lägre än 20 °C. Justera uppvärmningsanordningen vid behov.

- Provtagningstiden bör vara minst 30 min.

- Läs av och anteckna värdena på gasuret och dess termometer var 10:e minut tills stabil temperatur erhållits. Läs också av barometern. Kontrollera med flödesmätaren att gasflödet är korrekt under hela provtagningsperioden.

Om gasuret är placerat före pumpen ska avläsning av trycket i detta ske var 10:e minut under hela provet.

5.12.5.4 Efter provtagningstidens slut

Provtagningen avslutas på följande sätt:

- Tag ut provtagningssonden, stäng av provtagningspumpen, anteckna tidpunkten, gasurets ställning och värdet på gasurstermometern.

- Koppla bort de båda provtagningsflaskorna från provtagningssystemet och överför båda provlösningarna till en provflaska.

- Montera därefter ihop provtagningssystemet fr o m glashylsan för partikelfiltret. Starta provtagningspumpen. Skölj systemet med ca 20 ml sköljlösning (avjoniserat vatten).

- Överför sköljlösningen från provtagningsflaska 1 till provtagningsflaska 2, t ex genom att luta på flaskan. Stäng av pumpen. Överför sköljlösningen till provflaskan.

- Skall ytterligare gasprov insamlas, upprepas förfarandet som beskrivits ovan.

Efter provperiodens slut: Töm kylbad, rengör utrustning, kör pump och gasur minst 5 minuter med ren luft.

Mängden (volymen) prov skall bestämmas med en osäkerhet < 1 %.

5.12.5.5 Fältblank

Fältblank skall enligt standardmetoden tas vid varje mättillfälle (praxis i EN-standarder är att fältblank tas för varje mätserie och åtminstone en gång per dag och mätpunkt). Läs mer om fältblank i kapitel 5.10.5.5.

För fältblanksanalys skall provtagning ske enligt 5.12.5.2 - 5.12.5.4 men utan att rökgas sugs genom provtagningsutrustningen, dvs pumpen skall ej startas. Den genomsnittliga provtagningsvolymen under mätserien skall användas för att räkna ut fältblankens värde i enheten mg/m^3. Detta värde bör ej överskrida 10 % av det tillämpliga gränsvärdet, och alla eventuella provresultat som underskrider värdet skall rapporteras som mindre än eller lika med fältblanken. I det senare fallet anger alltså fältblanken metodens detektionsgräns.

Standardmetoden kräver att om mängden fluorid i fältblanken överskrider 10 % av ett enskilt provresultat, så skall detta markeras i rapporten.

5.12.5.6 Absorptionseffektivitet

Absorptionseffektiviteten för systemet skall enligt standardmetoden bestämmas vid minst ett tillfälle med det maximala flödet. Läs mer om absorptionseffektivitet i kapitel 5.10.5.6.

Mängden fluorider i provflaska 2 får ej överskrida 5 % av mängden i provflaska 1. Vid låga halter kan detta krav ersättas med kravet att koncentrationen i provflaska 2 ej får överskrida 5 gånger analysens detektionsgräns (enligt HCl referensmetod).

5.12.6 ANALYS

Halten vätefluorid i absorptionslösningen bestäms på laboratorium enligt någon av nedanstående metoder:

- Jonselektiv elektrod (enligt standardmetod SS-ISO 15713:2006).

Alternativa metoder:

- Jonkromatografi (SS-EN 1911:2010 och SS-EN ISO 10304-1).
- Potentiometrisk titrering med silver (SS-EN 1911:2010).

5.12.7 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Den viktigaste faktorn för att erhålla en låg mätosäkerhet är att fluoridhalten i absorptionslösningen är tillräckligt hög, d v s minst 10 ggr analysmetodens detektionsgräns.

Följande detektionsgränser finns angivna i metoderna:

F^-:	0,1 mg/l	(jonselektiv elektrod)
	0,3 - 1 mg/l	(jonkromatografi)

Lägsta rapporteringsgräns för jonkromatografi vid ett svenskt ackrediterat analyslaboratorium anges dock vara 5 µg/l, vilket är väsentligt lägre.

Detektionsgränserna varierar således mellan olika metoder och även mellan olika laboratorier. Det är därför nödvändigt att på förhand inhämta uppgifter från det laboratorium som skall utföra analyserna.

Följande analysosäkerheter kan uppnås på svenska ackrediterade analyslaboratorier:

F^-:	15 %	(jonkromatografi)

Till osäkerheten i analysresultatet skall också osäkerheten i bestämningen av provgasvolymen läggas, se kapitel 7.4.4, exempel 2.

Störningar vid HF-bestämning med jonselektiv elektrod:

- Hydroxidjoner kan påverka fluoridelektroden. Provens pH-värde bör ligga mellan 5 och 8.

- Flervärda katjoner, särskilt aluminium(III) men också järn(II) stör genom att bilda komplex med fluoridjoner.

- Fluoridjonaktiviteten ändras med lösningens totala styrka. Om det är skillnad i jonstyrkan hos prov och kalibreringslösning erhålls felaktiga koncentrationsvärden.

De två första av ovan angivna störningar motverkas genom att en speciell buffertlösning sätts till både prov och kalibreringslösning. För att kompensera den tredje störningen enligt ovan, justeras den totala jonstyrkan till en hög nivå. Därigenom blir jonstyrkan densamma i prov och kalibreringslösning.

5.12.8 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.10.8 i det generella kapitlet om våtkemisk provtagning.

5.12.9 ALTERNATIVA METODER

För HF finns automatiska extraktiva instrument där provgas leds in i en tvättflaska med buffertlösning. Efter en viss tid töms buffertlösningen ned i en mätcell, ny buffertlösning fylls på och nästa provtagningsomgång börjar. I mätcellen bestäms halten HF potentiometriskt med en fluoridelektrod.

För mätning av HF kan laserdiodsystem (TDLS) användas.

FTIR-teknik kan användas för mätning av samtliga vätehalogenider.

5.12.10 REFERENSER

SS-ISO 15713:2006 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Provtagning och bestämning av gasformig fluorid. Utgåva 1. 2006-11-29.

SS-EN 1911:2010 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen av gasformiga klorider uttryckt som HCl – Standardreferensmetod. Utgåva 1, 2010-10-26.

SS-EN ISO 10304-1:2009 (Svensk standard): Vattenundersökningar – Bestämning av lösta anjoner med jonkromatografi - Del 1: Bestämning av bromid, klorid, fluorid, nitrat, nitrit, fosfat och sulfat (ISO 10304-1:2007). Utgåva 2, 2009-04-06.

Kapitel 5.13

SVAVELDIOXID (SO_2), VÅTKEMISK METOD

Innehåll

5.13.1 Syfte och tillämpningsområde

5.13.2 Princip

5.13.3 Kemikalier och lösningar

5.13.4 Utrustning

- 5.13.4.1 Provtagningsutrustning
- 5.13.4.2 Analysutrustning

5.13.5 Provtagning

- 5.13.5.1 Bestämning av provtagningstid m m
- 5.13.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor
- 5.13.5.3 Genomförande
- 5.13.5.4 Efter provtagningstidens slut
- 5.13.5.5 Fältblank
- 5.13.5.6 Absorptionseffektivitet

5.13.6 Analys

5.13.7 Bedömning av mätosäkerheten

5.13.8 Beräkningar

5.13.9 Erfarenheter

5.13.10 Referenser

SVAVELDIOXID (SO_2), VÅTKEMISK METOD

5.13.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av halten svaveldioxid (SO_2) i rökgaser från förbränningsanläggningar och i gasformiga utsläpp från andra tekniska processer. Metoden innebär manuell provtagning under en bestämd tidsperiod varvid ett medelvärde av halten svaveldioxid (SO_2) erhålls för den undersökta perioden.

Mätprincipen bygger på våtkemisk absorption, varför uttagna prover fordrar analys vid laboratorium. Detta gör metoden mindre lämplig för driftövervakning.

Referensmetod för bestämning av svaveldioxid (SO_2) är Svensk Standard SS-EN 14791:2005. Det är denna standard som skall följas vid svaveldioxidbestämning enligt tillämpliga EU-direktiv. Standarden är vid handbokens framtagande under slutfasen av att revideras, det slutgiltiga utkastet som cirkulerats för kommentarer är benämnt prEN 14791:2014, och det är denna version som ligger till underlag för den metod som beskrivs här. Även standarderna SS 02 84 21, ISO 7934:1989/Amd.1:1998 och SS-ISO 11632:1998 beskriver våtkemisk provtagning och analys av SO_2. Dessa metoder är i stort identiska och bygger på att SO_2 i den utsugna rökgasen absorberas i en väteperoxidlösning. I SS-EN 14791:2005 är kravet 0,3-procentig väteperoxidlösning, vilket är tillräckligt för EU-direktivens gränsvärden för utsläpp. För rågaser kan i vissa fall 3-procentig väteperoxidlösning krävas.

Mätområdet i referensmetoden är 0,5 – 2000 mg/m^3 SO_2 (jonkromatografi) respektive 5 – 2000 mg/m^3 SO_2 (Thorin) (uttryckt som m^3 i torrt tillstånd, normerat till 0 °C och 101,3 kPa och vid 11 % (volymsandel) O_2).

Precis som namnet på den reviderade referensmetoden säger; *Determination of mass concentration of sulphur oxides*, så ingår samtliga gasformiga svaveloxider som passerar filtret i denna metod, och de uttrycks sedan som varande SO_2. Det är också möjligt att aerosoler innehållande ämnen som bildar sulfatjoner i absorptionslösningen kan passera filtret och nå absorptionslösningen. För att bestämma SO_2 specifikt krävs en optisk metod, se kapitel 5.6. Det faktum att referensmetoden och automatiska system inte alltid mäter samma sak, gör att det i vissa processer är svårt att använda referensmetoden vid kalibrering av automatiska mätsystem på en anläggning. För att bestämma SO_3 används någon av de metoder som beskrivs i kapitel 5.14.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.13.2 PRINCIP

En provtagningssond införs i gaskanalen. Sonden ska vara uppvärmd och försedd med ett partikelfilter. Genom sonden uttas ett gasprov, vars innehåll av gasformiga svaveloxider absorberas i en väteperoxidlösning varvid svaveldioxiden oxideras till sulfatjon.

Analys sker genom fotometrisk titrering med thorin som indikator eller med jonkromatografi. Referensmetoden tillåter båda analysmetoderna, och överensstämmelsen dem emellan har validerats. Övriga standarder beskriver endast en av metoderna. Provtagningen sker på samma sätt, men för att öka metodens känslighet och för att slippa den ur hälsosynpunkt riskabla hanteringen av thorin-indikatorn rekommenderas i första hand att analysen sker med jonkromatografi.

5.13.3 KEMIKALIER OCH LÖSNINGAR

- **Absorptionslösning för SO_2.** Väteperoxidlösning (H_2O_2), masskoncentration 0,3 % (enligt referensmetoden). Masskoncentration 3 % enligt ISO 7934 (ex. vid rågasmätning).
- **Sköljlösning.** Absorptionslösning.

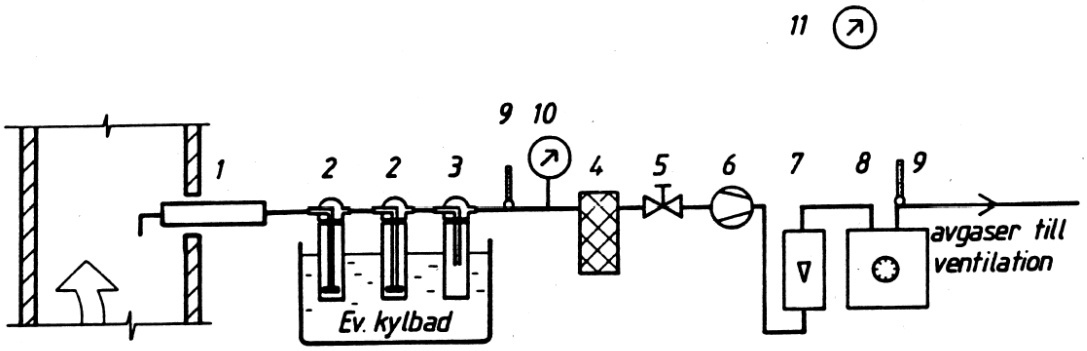
Tillredd absorptionslösning förvaras i glas- eller polyetenflaska, i mörker och i max en vecka innan användning.

Varning! Nedbrytning av lösningen kan ske vilket kan leda till en explosion. Det rekommenderas därför att locket på flaskan inte skruvas helt tätt eller att ett säkerhetslock används.

5.13.4 UTRUSTNING

5.13.4.1 Provtagningsutrustning

Provtagningsutrustningens principiella uppbyggnad framgår av figur 5.13.1.



1. Sond med filterhållare
2. Provtagningsflaskor
3. Stänkavskiljningsflaska (option)
4. Torktorn (option)
5. Ventil
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur
9. Termometer
10. Tryckmätare
11. Barometer

Figur 5.13.1 Exempel på provtagningssystem för SO_2.

Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid våtkemisk provtagning anges i kapitel 5.10.4.1. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av SO_2, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.13.1.

1. **Provtagningssond med filterhållare.** Sonden utgörs av exempelvis ett rör av borosilikatglas, kvartsglas, PTFE eller titan försett med hållare för filter.

   Sonden och partikelfiltret omges av en värmeslinga eller omspolas med hetluft som kan ge en temperatur av minst 120 °C. Temperaturen efter partikelfiltret kontrolleras med ett termoelement och skall alltid vara minst 20 °C över gasens syradaggpunkt. Filtret kan vara placerat utanför skorstenen (som på figur 5.13.1) men s.k. *in-stack* filtrering är också tillåten enligt referensmetoden. För att uppfylla kravet på filtreringstemperatur måste då rökgastemperaturen vara minst 20 °C över gasens daggpunkt och det får ej finnas några droppar i rökgasen.

   Partikelfilter. Exempelvis ett keramiskt filter eller ett filter tillverkat av kvartsfiber eller PTFE.

3. **Stänkavskiljningsflaska.** Detta är en option enligt referensmetoden för SO_2.

4. **Torktorn.** Detta är en option enligt referensmetoden för SO_2, men rekommenderas starkt för att skydda efterföljande provtagningsutrustning.

5.13.4.2 Analysutrustning

Utrustningen framgår av SS-EN 14791:2005 kapitel 6.3.

5.13.5 PROVTAGNING

5.13.5.1 Bestämning av provtagningstid m m

Före provtagningens början skall mängden absorptionsvätska, provtagningstid och provtagningsflöde anpassas till förväntad vätekloridhalt i gaskanalen. Provtagningen skall resultera i en halt som överstiger analysmetodens lägsta detekterbara halt med minst 10 gånger (rekommendation). Se kapitel 5.10.5.1 för beräkningar.

Som ett riktvärde kan anges att sulfathalten med thorin-metoden bör vara minst 15 mg/l vilket motsvarar ca 20 mg/m^3 svaveldioxid vid 1 h provtagningstid i 100 ml lösning och flödet 0,06 m^3/h. Detektionsgränsen under dessa förutsättningar uppges vara 2,2 mg/m^3 svaveldioxid. Med jonkromatografisk analys är känsligheten ca en tiopotens bättre, dvs detektionsgränsen är i bästa fall 0,2 mg/m^3 svaveldioxid under de ovan nämnda förutsättningarna.

OBS! **Isokinetisk** provtagning krävs enligt referensmetoden då droppar kan finnas i rökgasen (ex. efter våtskrubber), se kapitel 5.22.

OBS! Om rökgasens sammansättning bestämts vara **homogen** i provtagningspunkten så kan mätning genomföras i en punkt i tvärsnittet, i annat fall sker provtagning i flera punkter i tvärsnittet (se kapitel 5.22.4.2).

5.13.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor

Cirka 40 ml av absorptionslösningen överförs med pipett eller dispenser till vardera av de två gastvättflaskorna.

5.13.5.3 Genomförande

Nedan angivna volymer, flöden och tider kan tjäna som riktvärden. En kontrollberäkning måste dock göras så att tillräcklig halt i absorptionsvätskan kan förväntas uppnås. Provgasvolymen måste vara så stor att ett satt gränsvärde kan kontrolleras.

- Koppla samman provtagningsflaskorna och den övriga utrustningen så att ett provtagningssystem enligt figur 5.13.1 erhålls.

- Sätt en propp i inloppet på provtagningssonden och starta provtagningspumpen. Kontrollera att systemet är läckagefritt (läckflödet får ej överskrida 2 % av det förväntade provtagningsflödet). Som alternativ kan ex. O_2 mätas parallellt i rökgaskanalen och efter provtagningssystemet för SO_2. Avvikelser mellan dessa parallella mätningar indikerar läckage.

- Avlägsna försiktigt proppen från provtagningssonden och stäng av provtagningspumpen. Montera sondspetsen. Om isokinetisk provtagning tillämpas, beräkna lämplig diameter på sondspetsen.

- Koppla på värmesystemet och justera uppvärmningsanordningen så att den ger en sådan temperatur på de uppvärmda delarna att kondensatbildning undviks under provtagningsperioden och att temperaturen i provgasen vid filtret blir minst 20 °C över gasens syradaggpunkt och minst 120 ± 5 °C.

- För in provtagningssonden i gaskanalen och placera spetsen på sonden i den önskade mätpunkten. Fyll igen eventuellt utrymme runt sonden med lämpligt tätningsmaterial så att omgivande luft inte når mätpunkten eller rökgas läcker ut.

- Läs av och anteckna tidpunkt samt gasurets mätarställning.

- Starta provtagningspumpen och ställ in reglerventilen.

- Kontrollera periodiskt under provtagningen att temperaturen vid filtret är 20 °C över gasens syradaggpunkt och över 120 ± 5 °C och att temperaturen efter provtagningsflaskorna är lägre än 20 °C. Justera uppvärmningsanordningen vid behov.

- Provtagningstiden bör vara minst 30 min. Provtagningstid och provgasflöde anpassas efter den volym provgas som skall sugas genom tvättflaskorna.

- Läs av och anteckna värdena på gasuret och dess termometer var 5:e minut tills stabil temperatur erhållits. Läs också av barometern. Kontrollera med flödesmätaren att gasflödet är korrekt under hela provtagningsperioden.

Om gasuret är placerat före pumpen ska avläsning av trycket i detta ske var 5:e minut under hela provet.

5.13.5.4 Efter provtagningstidens slut

Provtagningen avslutas på följande sätt:

- Tag ut provtagningssonden, stäng av provtagningspumpen, anteckna tidpunkten, gasurets ställning och värdet på gasurstermometern.

- Koppla bort de båda provtagningsflaskorna från provtagningssystemet och överför båda provlösningarna till en provflaska.

- Montera därefter ihop provtagningssystemet fr o m glashylsan för partikelfiltret. Starta provtagningspumpen. Skölj systemet med ca 20 ml sköljlösning (absorptionslösning).

- För över sköljlösningen från provtagningsflaska 1 till provtagningsflaska 2, t ex genom att luta på flaskan. Stäng av pumpen. Överför sköljlösningen till provflaskan.

- Skall ytterligare gasprov insamlas, upprepas förfarandet som beskrivits ovan.

Efter provperiodens slut: Töm kylbad, rengör utrustning, kör pump och gasur minst 5 minuter med ren luft.

Mängden (volymen) prov skall bestämmas med en osäkerhet < 1 %.

5.13.5.5 Fältblank

Fältblank skall enligt referensmetoden tas före varje mätserie och åtminstone en gång per dag och mätpunkt. Notera att referensmetoden kräver fältblank både före och efter provserien i det fall absorptionsflaskorna renas i fält och återanvänds. Dock så är det tillåtet att fältblanken efter föregående provserie kan användas också som värde på fältblanken före den påföljande provserien. Läs mer om fältblank i kapitel 5.10.5.5.

För fältblanksanalys skall provtagning ske enligt 5.13.5.2 - 5.13.5.4 men utan att rökgas sugs genom provtagningsutrustningen, dvs pumpen skall ej startas. Den genomsnittliga provtagningsvolymen under mätserien skall användas för att räkna ut fältblankens värde i enheten mg/m^3. Detta värde får enligt referensmetoden ej överskrida 10 % av det tillämpliga gränsvärdet, och alla eventuella provresultat som underskrider värdet skall rapporteras som mindre än eller lika med fältblanken. I det senare fallet anger alltså fältblanken metodens detektionsgräns.

5.13.5.6 Absorptionseffektivitet

Absorptionseffektiviteten för systemet skall enligt referensmetoden bestämmas periodiskt. Läs mer om absorptionseffektivitet i kapitel 5.10.5.6.

Mängden sulfatjoner i provflaska 2 får ej överskrida 5 % av mängden i provflaska 1 alternativt så måste koncentrationen i provflaska 2 understiga analysens detektionsgräns.

5.13.6 ANALYS

Halten sulfatjoner i absorptionslösningen bestäms på laboratorium enligt någon av nedanstående metoder:

- Jonkromatografi (SS-EN 14791:2005)
- Fotometrisk titrering med thorin (SS-EN 14791:2005)

5.13.7 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Den viktigaste faktorn för att erhålla en låg mätosäkerhet är att sulfatjonhalten i absorptionslösningen är tillräckligt hög, d v s minst 10 ggr analysmetodens detektionsgräns.

Följande detektionsgränser anges i referensmetoden:

SO_4^{2-}:	0,15 mg/l	(jonkromatografi)
	1 mg/l	(Thorin)

Lägsta rapporteringsgräns för jonkromatografi vid ett svenskt ackrediterat analyslaboratorium anges vara 20 µg/l.

Detektionsgränserna varierar således mellan olika analysmetoder och även mellan olika laboratorier. Det är därför nödvändigt att på förhand inhämta uppgifter från det laboratorium som skall utföra analyserna.

Följande analysosäkerheter kan uppnås på svenska ackrediterade analyslaboratorier:

SO_4^{2-}:	15 %	(jonkromatografi)

Till osäkerheten i analysresultatet skall också osäkerheten i bestämningen av provgasvolymen läggas, se kapitel 7.4.4, exempel 2.

När metoden tillämpas som standardreferensmetod får den utvidgade mätosäkerheten inte överstiga 20,0 % vid emissionsgränsvärdet (ELV).

5.13.8 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.10.8 i det generella kapitlet om våtkemisk provtagning.

5.13.9 ERFARENHETER

Det har inrapporterats problem med dålig överenstämmelse mellan våtkemisk metod med jonkromatografisk analys och fast installerade mätinstrument för SO_2, t.ex. vid QAL2-kalibrering. Problemen är speciellt märkbara vid högre halter av SO_2, där jonkromatografisk analys kan ge betydligt högre värden än instrumentell analys. Motsvarande problem har inte rapporterats om den våtkemiska analysen istället sker med ICP.

Vid användandet av metoden finns risk för störningar från följande källor:

Svaveltrioxid (normalt närvarande som en fin dimma av flytande svavelsyra eller gasformig svavelsyra vid höga temperaturer) absorberas i absorptionslösningen. I många fall är emellertid dessa föreningar närvarande i små mängder. I rökgaser från förbränningsanläggningar är svaveltrioxidhalten oftast mindre än 5 % av svaveldioxidhalten. Vid högre svaveltrioxidhalter kan kombinerad provtagning av svaveltrioxid och svaveldioxid ske (se vidare kapitel 5.14).

Svavelväte och organiska sulfider: Kan i vissa fall ge störningar.

Anjoner som absorberas i absorptionslösningen och som bildar svårlösliga salter med bariumjoner vid pH 3,5.

Flyktiga salter av polyvalenta metallkatjoner, om metallkatjonen reagerar med thorinindikatorn. Metallkatjonerna kan emellertid avlägsnas från den sammanslagna provlösningen genom att man låter lösningen passera en katjonbytare.

Fri ammoniak reagerar med svaveldioxid under bildandet av partikulära sulfiter och med indikatorn.

5.13.10 REFERENSER

SS-EN 14791:2005 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen svaveldioxid – Referensmetod. Utgåva 1, 2005-11-18.

prEN 14791:2014 (preliminär Europastandard): Stationary source emissions – Determination of mass concentration of sulphur oxides – Standard reference method. October 2014.

SS 02 84 21 (Svensk Standard): Luftundersökningar – Utsläpp till luft – Bestämning av svaveldioxidhalten med väteperoxid – bariumperklorat/thorinmetod. Utgåva 1, 1990-03-14.

SS-ISO 11632 (Svensk Standard): Stationary source emissions – Determination of mass concentration of sulfur dioxide – Ion chromatography method. Utgåva 1, 1998-10-02.

SS-EN ISO 10304-1:2009 (Svensk standard): Vattenundersökningar – Bestämning av lösta anjoner med jonkromatografi - Del 1: Bestämning av bromid, klorid, fluorid, nitrat, nitrit, fosfat och sulfat (ISO 10304-1:2007). Utgåva 2, 2009-04-06.

ISO 7934 (Internationell Standard): Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of sulfur dioxide – Hydrogen peroxide/barium perchlorate/Thorin method. (1989-08-01)
Amendment 1 (1998-07-01)

Kapitel 5.14

SVAVELTRIOXID (SO_3)

Innehåll

5.14.1 Syfte och tillämpningsområde

5.14.2 Kontrollerad kondensation
- 5.14.2.2 Princip
- 5.14.2.3 Kemikalier och lösningar
- 5.14.2.4 Utrustning
- 5.14.2.5 Provtagning
- 5.14.2.6 Analys
- 5.14.2.7 Erfarenheter

5.14.3 2-propanolmetoden
- 5.14.3.2 Princip
- 5.14.3.3 Kemikalier och lösningar
- 5.14.3.4 Utrustning
- 5.14.3.5 Provtagning
- 5.14.3.6 Analys
- 5.14.3.7 Erfarenheter

5.14.4 Bedömning av mätosäkerheten

5.14.5 Beräkningar

5.14.6 Alternativa metoder

5.14.7 Referenser

SVAVELTRIOXID (SO_3)

5.14.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av halten svaveltrioxid (SO_3) i rökgaser från förbränningsanläggningar och i gasformiga utsläpp från andra tekniska processer. Metoden innebär manuell provtagning under en bestämd tidsperiod varvid ett medelvärde av halten svaveltrioxid (SO_3) erhålls för den undersökta perioden.

Metoden är främst avsedd för mätningar i rökgaser från förbränningsanläggningar i samband med besiktningar och utsläppskontroller. Metoden kan även användas för mätningar i gasformiga utsläpp från andra tekniska processer.

Två olika mätprinciper beskrivs:

A) Kontrollerad kondensation av SO_3 i provgasen. Metodbeskrivningen följer i stort Naturvårdsverkets f.d. Allmänna Råd 91:6, vilken är baserad på Brittisk Standard BS 1756:Part 4.

B) 2-propanolmetoden (isopropanolmetoden). Underlaget till denna metodbeskrivning är en tysk VDI-metod, (VDI 2462:7).

Mätprinciperna bygger på våtkemisk absorption, varför uttagna prover fordrar analys vid laboratorium. Detta gör metoden mindre lämplig för driftövervakning.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.14.2 KONTROLLERAD KONDENSATION AV SO_3 I PROVGASEN

5.14.2.2 Princip

Principen för SO_3-mätning med kontrollerad kondensation är att rökgaserna kyls ner till en temperatur mellan vattnets daggpunkt och syradaggpunkten (60 – 90 °C). I rökgasen förekommande SO_3 (H_2SO_4(l)) kondenseras då ut som svavelsyradimma och uppfångas på kylarens väggar och i ett fint sintrat glasfilter. Daggpunkten för den vattenånga som finns i rökgaserna ligger normalt lägre än 60 °C. På detta sätt undviks utkondensation av vattenånga och därmed minskas risken för interferenser av SO_2 som oxiderats till sulfat i vattnet. Den SO_2 som finns i provgasen passerar opåverkad igenom provtagningssystemet och kan om så önskas provtas i ett efterföljande steg.

Mellan kondensationsutrustningen och efterföljande pumputrustning bör en tvättflaska installeras för att skydda pump m m mot korrosion från HCl, SO_2 etc.

Efter avslutad provtagning bestäms mängden kondenserad svaveltrioxid genom jonkromatografisk analys av sulfathalten, $[SO_4^{2-}]$, i kondensatet eller genom titrering med natriumhydroxid.

5.14.2.3 Kemikalier och lösningar

Alla kemikalier skall, om inte annat anges, vara av hög renhet (pro analysi). Avjoniserat vatten används för beredning av lösningar och till spädningar.

Varning: Hantering av kemikalier sker enligt tillämpliga anvisningar och Arbetarskyddsstyrelsens anvisningar, se kapitel 2.6.

2-propanol, $CH_3CH(OH)CH_3$ (isopropylalkohol).

Natriumhydroxidstandard, 0,01 mol/l.

Salpetersyralösning, 0,1 mol/l.

Bromfenolblått. Lös 0,05 g bromfenolblått i 100 ml etanollösning (en del etanol, 95 %, till fyra delar vatten).

Tvättlösning. Destillerat vatten med tillsats av 5 % (volym) 2-propanol samt 2 droppar bromfenolblått per 50 ml lösning. Lösningens pH justeras till 4,6 genom tillsats av en liten volym utspädd salpetersyra och tillbakatitrering med natriumhydroxid (0,01 mol/l) till blått färgomslag.

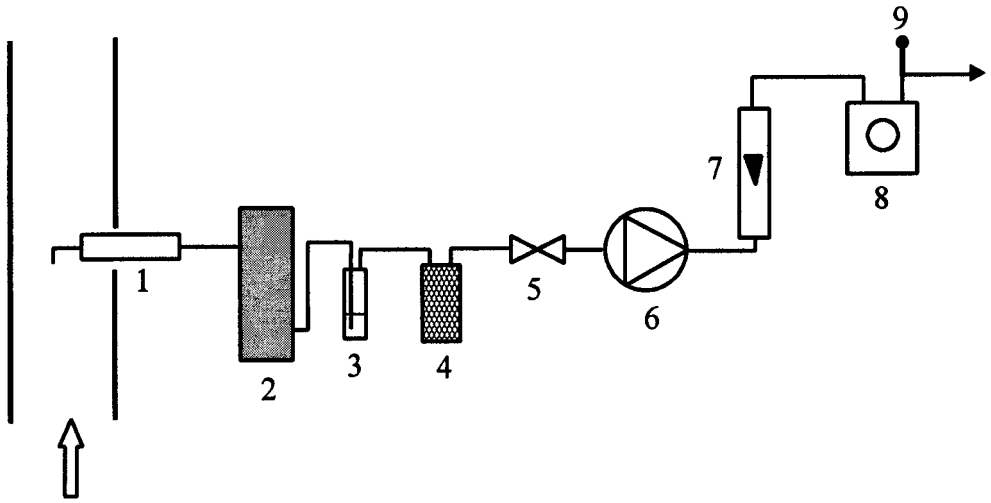
Anmärkning 1: 2-propanolen i tvättlösningen fungerar som vätmedel.

Anmärkning 2: Enligt basdokumentet (BS 1756:4) skall utspädd svavelsyra användas som tillsats i tvättlösningen, men detta ger fel resultat i de fall jonkromatografi används för analysen. Vid titrering med NaOH påverkar svavelsyra inte resultatet.

5.14.2.4 Utrustning

5.14.2.4.1 Provtagningsutrustning

Nedan följer en beskrivning av provtagningssystem för svaveltrioxid genom kontrollerad kondensation. I figur 5.14.1 visas exempel på uppbyggnaden av ett mätsystem.



1. Sond med filterhållare
2. Kondensationsutrustning
3. Gastvättflaska
4. Torktorn
5. Reglerventil
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur
9. Termometer

Figur 5.14.1 Exempel på provtagningssystem för SO_3 genom kontrollerad kondensation.

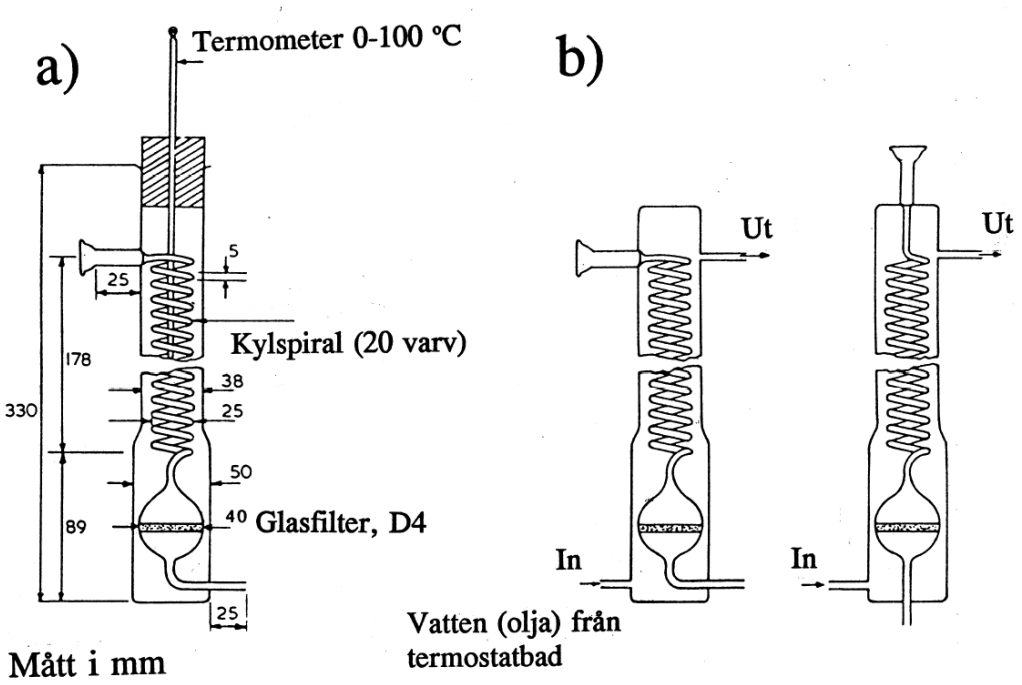
Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid våtkemisk provtagning anges i kapitel 5.10.4.1. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av SO_3 genom kontrollerad kondensation, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.14.1.

1. **Provtagningssond med filterhållare.** Sonden utgörs av ett glasrör av borosilikat eller kvarts försett med hållare för filter.

   Röret och partikelfiltret omges av en värmeslinga eller omspolas med hetluft som kan ge en temperatur av minst 200 °C. Temperaturen efter partikelfiltret kontrolleras med ett termoelement och skall alltid vara minst 20 °C över gasens daggpunkt.

   Partikelfilter. Filter av kvartsfibrer.

2. **Utrustning för svaveltrioxidkondensering.** Exempel finns i figur 5.14.2.



Figur 5.14.2 Exempel på kondenseringsutrustning för SO_3.

Kylaren ansluts till ett termostaterat bad som håller en temperatur på ca 90 °C. Vatten (eller olja) från det termostatkontrollerade badet pumpas omkring kylspiralen. Alternativa utformningar av kylaren visas i figur 5.14.2b. Noggrann temperaturkontroll är viktig. Vattentemperaturen får aldrig bli lägre än 60 °C under provtagningen.

3. **Gastvättflaska.** Om ingen bestämning av svaveldioxidhalten är planerad, placeras en gastvättflaska med väteperoxidlösning, alternativt med $NaHCO_3$ efter kondensationsutrustningen för svaveltrioxid för att skydda efterföljande utrustning mot korrosiva gaser.

5. **Reglerventil.** Nålventil som kan reglera gasflöden inom området 0,06 till ca 0,2 m^3/h.

6. **Provtagningspump.** Pump som klarar att suga gasvolymer inom området 0,06 till ca 0,2 m^3/h under provtagningsperioden med ett mottryck av 10 till 30 kPa.

8. **Gasur.** Torrgasur med en kapacitet för att mäta flöden av gasvolymer inom området 0,06 till ca 0,5 m^3/h. Urets osäkerhet skall vara mindre än 2 % och det skall vara försett med en termometer (jfr nedan). Gasuret skall vara kalibrerat.

9. **Termometer till gasuret.** Mätområde –5 till +50 ºC, osäkerhet < 2,5 K.

5.14.2.4.2 Analysutrustning

a) Titrimetrisk bestämning

Följande utrustning behövs för titrimetrisk bestämning av SO_3:

- byrett: Volym 10 ml, 0,05 ml per skalstreck,
- tratt,
- Ehrlenmeyerkolvar, 100 ml.

b) Jonkromatografisk analys

För närmare detaljer avseende analysutrustningen vid jonkromatografisk analys hänvisas till SS-ISO 11632 och SS-EN ISO 10304-1.

5.14.2.5 Provtagning

5.14.2.5.1 Genomförande

- Koppla samman utrustningen angiven i avsnitt 5.14.2.4.1 så att ett provtagningssystem enligt figur 5.14.1 erhålls. Om svaveldioxidhalten skall bestämmas samtidigt byts tvättflaskan ut mot för SO_2 lämpliga provtagningsflaskor.

- Sätt en propp i inloppet på provtagningssonden och starta provtagningspumpen. Kontrollera att systemet är läckagefritt (läckflödet får ej överskrida 2 % av det förväntade provtagningsflödet). Som alternativ kan ex. O_2 mätas parallellt i rökgaskanalen och efter provtagningssystemet för SO_3. Avvikelser mellan dessa parallella mätningar indikerar läckage.

- Avlägsna försiktigt proppen i provtagningssonden och stäng av provtagningspumpen.

- Koppla på värmesystemet och ställ in temperaturregulatorn så att den ger en sådan temperatur på varje ställe av de uppvärmda delarna att kondensatbildning undviks under provtagningsperioden och att temperaturen i provgasen vid filtret blir 200 ± 5 °C. Om denna temperatur inte överstiger syradaggpunkten med minst 20 °C ställs en högre temperatur in.

- För in sondhållaren med provtagningssonden i gaskanalen och placera spetsen på sonden i den önskade mätpunkten. Fyll igen eventuellt utrymme mellan sonden och provtagningshålet med lämpligt tätningsmaterial så att inte omgivningsluft når mätpunkten eller att rökgas läcker ut.

- Anslut termostatbadet (se figur 5.14.2) till kondensationsutrustningen. Kontrollera temperaturen under provtagningen.

- Efter avslutad uppvärmningstid: läs av och anteckna gasurets ställning samt tidpunkt.

- Starta provtagningspumpen och ställ in reglerventilen så att gasflödet blir 1 l/min.

- Kontrollera under provtagningen att temperaturen vid filtret är rökgastemperatur + 20 °C eller 200 ± 5 °C. Justera uppvärmningsanordningen vid behov.

- Provtagningstiden skall vara minst 30 min. Provtagningstiden skall vara sådan att en sulfathalt av minst 0,1 mg/l beräknas erhållas i analyslösningen.

- Läs av och anteckna värdena på gasuret och dess termometer var 5:e minut tills stabil temperatur erhållits. Läs av och anteckna värdet på barometern. Kontrollera med flödesmätaren att gasflödet under provtagningstiden är 1 l/min (10 %).

Om gasuret är placerat före pumpen ska avläsning av trycket i detta ske var 5:e minut under hela provet.

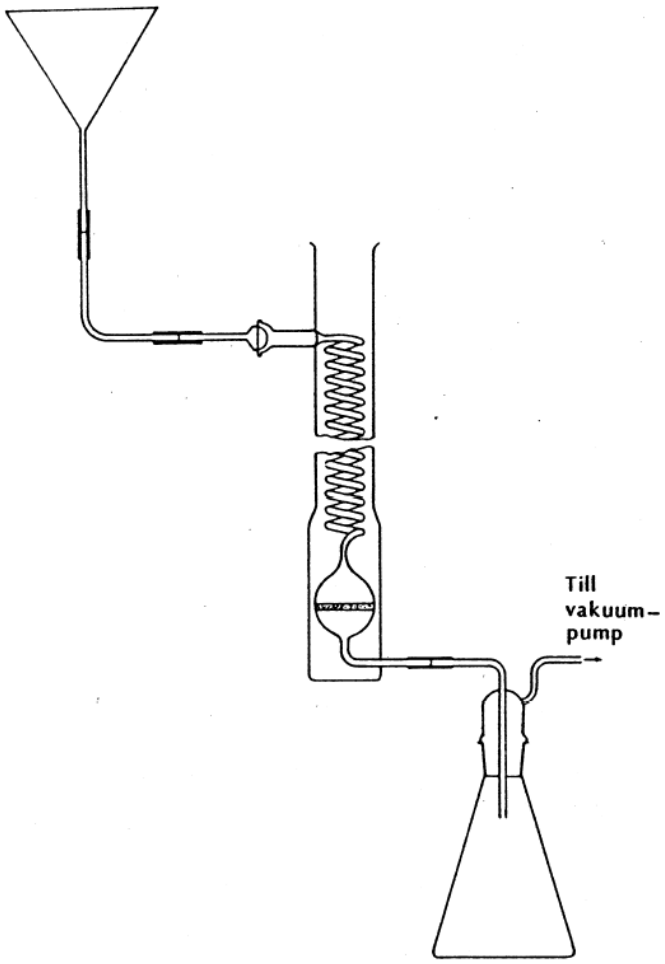
5.14.2.5.2 Efter provtagningstidens slut

Provtagningen avslutas på följande sätt:

- Stäng av provtagningspumpen, anteckna tidpunkten, gasurets ställning och värdet på gasurets termometer.

- Tag ut provtagningssonden och ventilera provtagningssystemet genom att låta ren luft sugas genom systemet under 1 minut med volymflödet 1 l/min.

- Koppla bort kondensutrustningen och anslut den enligt figur 5.14.3.



Figur 5.14.3 Uppställning för att tvätta ut kondenserad SO_3.

- Starta pumpen och häll 40 ml tvättvätska i tratten (se figur 5.14.3). Byt därefter E-kolv och skölj kylslingan med ytterligare 10 ml tvättvätska. Om denna tvättlösning inte avfärgas har all syra sköljts ut med de första 40 ml. Om så inte är fallet slås de senaste 10 ml i första kolven. Upprepa sköljningen så många gånger att indikatorn i tvättvätskan visar att all syra sköljts ut.

- Kondensationsutrustningen torkas sedan genom sköljning med aceton. Därefter sugs omgivningsluft genom utrustningen för att få bort acetonångor.

- Skall ytterligare prov insamlas, upprepas förfarandet som beskrivits ovan.

Efter provperiodens slut: Rengör utrustning, kör pump och gasur minst 5 minuter med ren luft.

Mängden (volymen) prov skall bestämmas med en osäkerhet < 1 %.

5.14.2.6 Analys

a) Titrimetrisk bestämning

Bestämning av mängden kondenserad SO_3 sker genom att titrera hela provet (all avfärgad tvättlösning) med natriumhydroxid (0,01 mol/l) till blå slutpunkt, dvs samma färg som tvättlösningen hade från början.

Anteckna volymen, V, använd natriumhydroxidstandard.

Beräkna gasprovets svaveltrioxidhalt på följande sätt:

$$C_{SO_3} = \frac{C_A}{2} \cdot M_V \cdot \frac{V}{V_g} \cdot \frac{T_n + T}{T_n} \cdot \frac{p_n}{p}$$

där

C_{SO_3}	=	svaveltrioxidhalten i gasprovet	mg/m^3 ntg
C_A	=	koncentrationen av natriumhydroxidstandarden	mol/l
M_v	=	molvikten för svaveltrioxid, 80,06	g
V	=	vid titreringen förbrukad volym natriumhydroxidstandard	ml
V_g	=	gasprovets volym	m^3
T	=	temperaturen i gasuret	^{o}C
p	=	atmosfärstrycket	kPa
p_n	=	normaltrycket = 101,3	kPa
T_n	=	standardtemperatur = 273,2	K

b) Jonkromatografisk bestämning

Analys av sulfatjoner sker på laboratorium med jonkromatografisk metod (se SS-ISO 11632 och SS-EN ISO 10304-1).

5.14.2.7 Erfarenheter

Vissa processer genererar rökgaser som innehåller finpartikulärt stoft bestående av sulfat- eller sulfitsalter. Det finns då risk att partiklar penetrerar filtermediet och kontaminerar provtagningssystemet. Speciellt gäller detta sodapannor och sulfitpannor inom cellulosaindustrin, men liknande störningar kan uppträda i rökgaser från glassmältningsanläggningar. Å andra sidan finns alltid risken att gasformig SO_3, som i närvaro av vatten egentligen föreligger som gasformig H_2SO_4, reagerar med stoftpartiklar på filtret eller med filtermediet. Reaktionsbenägenheten kan vara särskilt påtaglig i de fall då förekommande stoftpartiklar är basiska. Denna SO_3-andel når i så fall inte provtagningssystemet. Reaktionen kan motverkas genom att sond och filter värms till ca 200 ^{o}C.

Man bör vara observant på föroreningsrisken från damm innehållande SO_3 och SO_4^{2-} i omgivningsluften.

Vid mätning i rökgaser från barkpannor tycks någon eller några komponenter i kondensatet medverka till att avfärga tvättlösningen så att större volymer tvättvätska krävs än vad som stökiometriskt borde vara nödvändigt med hänsyn till syrainnehållet. Noggrannheten i analysen försämras genom utspädningen.

I de fall mätning görs i rökgaser där temperaturen ligger i närheten av daggpunkten för vatten finns risker för störningar av SO_2. Konkret exempel på dessa betingelser är efter venturiskrubbrar som betjänar sulfitpannor och där SO_2-halten i rökgaserna är mycket höga (%-nivå). Riskerna undviks dock genom att kontrollera värmningen av sonden.

I mätpunkter där rökgasen är mycket het kan det uppstå problem med att hålla temperaturen i provtagningssystemets kondensatdel under syradaggpunkten.

Vid höga stofthalter kan SO_3 adsorberas på filterkakan om stoftet är alkaliskt. Provtagningstiden bör i dessa fall hållas så kort som möjligt.

SO_3-mätning i helt torra gaser måste göras med annan metod, t ex isopropanolmetoden.

5.14.3 ABSORPTION AV SO_3 I ISOPROPANOL

5.14.3.2 Princip

Ett gasprov som innehåller svaveltrioxid (SO_3) får passera genom en lösning av isopropanol (2-propanol) och vatten, varvid SO_3 absorberas i lösningen. Svaveldioxid (SO_2), vilken ofta är närvarande samtidigt, löser sig i ringa grad och kan drivas ut ur lösningen efter avslutad provtagning.

Absorberad SO_3 titreras efter provtagningen med en bariumperkloratlösning. Som indikator används thorin.

5.14.3.3 Kemikalier och lösningar

Alla kemikalier skall, om inte annat anges, vara av hög renhet (pro analysi). Avjoniserat vatten används för beredning av lösningar och till spädningar.

Varning: Hantering av kemikalier sker enligt tillämpliga anvisningar och Arbetarskyddsstyrelsens anvisningar, se kapitel 2.6.

2-propanol, $CH_3CH(OH)CH_3$, (isopropylalkohol, isopropanol). Kontrollera att 2-propanolen är peroxidfri med jodid-stärkelsetest. Ingen positiv reaktion får ske. (2-propanol sätts till en lösning innehållande kaliumjodid och stärkelse. Finns peroxider i 2-propanolen framträder en blå färg efter surgörning).

En 2-propanollösning bereds genom att tillsätta vatten så att 2-propanolhalten blir 80 % (volym).

Kaliumhydroxidlösning (KOH), 0,1 mol/l

Behöver användas endast i de fall då provgasen innehåller höga halter av sura komponenter (t ex SO_2 >100 mg/m^3 eller HCl > 200 mg/m^3 eller NO_2 > 400 mg/m^3).

(I stället för NaOH som angetts i den ursprungliga versionen av ISO 7934; se ISO 7934, amendment 1)

Perklorsyralösning ($HClO_4$), 0,1 mol/l

Behöver användas endast i de fall då provgasen innehåller höga halter alkaliska komponenter (t ex NH_3 >> 50 mg/m^3)

Bariumperkloratstandard ($Ba(ClO_4)_2$), 0,005 mol/l

Använd en kommersiellt tillgänglig färdigberedd bariumperkloratstandard, vars onoggrannhet är mindre än 0,1 %.

Alternativt bereds en lösning på följande sätt: Lös 1,95 g bariumperklorat, $Ba(ClO_4)_2$ x $3H_2O$, alternativt 1,7 g vattenfri $Ba(ClO_4)_2$, i ca 200 ml vatten i en 1 000 ml mätkolv. Späd till märket med 2-propanol och blanda väl. Bestäm halten på denna lösning noggrant genom titrering mot en svavelsyralösning, 0,005 mol/l, vars halt är känd med en onoggrannhet mindre än 0,1 %.

1 ml av exakt 0,005 mol/l bariumperkloratstandard motsvarar en svaveltrioxidmängd av 0,4003 mg.

Thorinindikatorlösning, 2 g/l

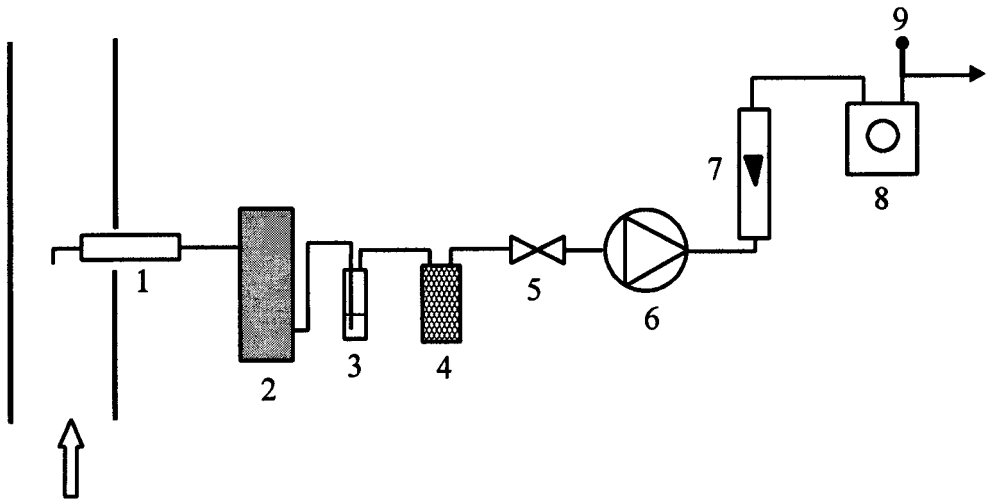
Lös 0,2 g thorin ($C_{16}H_{11}AsN_2Na_2O_{10}S_2$ x $8H_2O$, 4-[(2-arsenofenyl)-azo]-3-hydroxy-2,7-naftalen-disulfonsyra-dinatriumsalt) i vatten i en 100 ml mätkolv. Späd till märket med vatten och blanda väl. Förvara lösningen i en flaska av kvartsglas eller polyeten.

Varning: Thorin är giftigt, möjligen också cancerframkallande. Thorin skall behandlas med försiktighet och man skall undvika direkt hudkontakt. Beredning av lösningen bör ske i dragskåp.

5.14.3.4 Utrustning

5.14.3.4.1 Provtagningsutrustning

Nedan följer en beskrivning av provtagningssystem för svaveltrioxid med isopropanolmetoden. I figur 5.14.4 visas exempel på uppbyggnaden av ett mätsystem.



1. Sond med filterhållare
2. Kondensationsutrustning
3. Gastvättflaska
4. Torktorn
5. Reglerventil
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur
9. Termometer

Figur 5.14.4 Exempel på provtagningssystem för SO_3 genom absorption i 2-propanol (isopropanol).

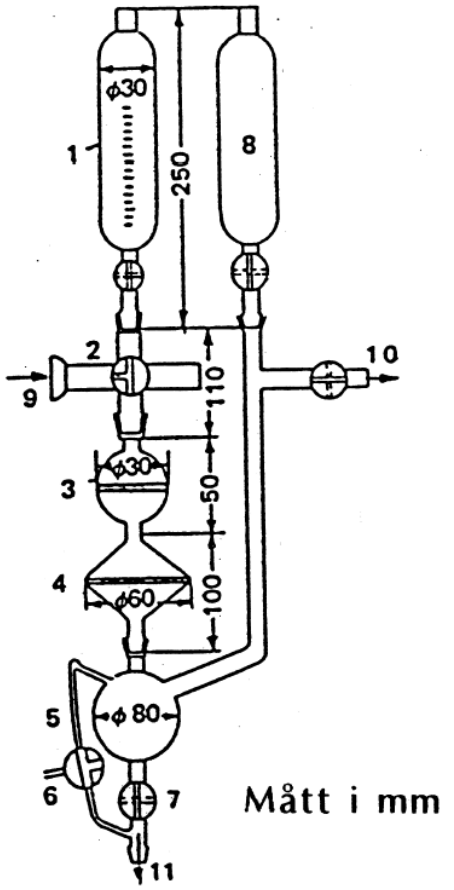
Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid våtkemisk provtagning anges i kapitel 5.10.4.1. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av SO_3 genom absorption i 2-propanol (isopropanol), siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.14.4.

1. **Provtagningssond med filterhållare.** Sonden utgörs av ett glasrör av borosilikat eller kvarts försett med hållare för filter.

   Röret och partikelfiltret omges av en värmeslinga eller omspolas med hetluft som kan ge en temperatur av minst 200 °C. Temperaturen efter partikelfiltret kontrolleras med ett termoelement och skall alltid vara minst 20 °C över gasens daggpunkt.

   Partikelfilter. Filter av kvartsfibrer.

2. **Utrustning för absorption av svaveltrioxid.** Utformad enligt figur 5.14.5 nedan.



1. Förrådskärl 1
2. Trevägskran
3. Glasfilter, D2
4. Glasfilter, D3
5. Rundkolv
6. Luftningskran
7. Kran
8. Förrådskärl 2
9. Ingång för provgas
10. Utgång för provgas
11. Anslutning för Ehrlenmeyerkolv

Figur 5.14.5 Absorptionsutrustning för svaveltrioxid.

3. **Gastvättflaska** fylld med vatten. En ny fyllning måste ske innan varje provtagning. I tvättflaskan tvättas 2-propanolångor bort för att undvika störning av volymmätningen. Om svaveldioxidhalten skall bestämmas samtidigt, byts tvättflaskan ut mot de för SO_2-mätningen nödvändiga provtagningsflaskorna.

5. **Reglerventil.** Nålventil som kan reglera gasflöden inom området 0,06 till ca 0,2 m^3/h.

6. **Provtagningspump.** Pump som klarar att suga gasvolymer inom området 0,06 till ca 0,2 m^3/h under provtagningsperioden med ett mottryck av 10 till 30 kPa.

8. **Gasur.** Torrgasur med en kapacitet för att mäta flöden av gasvolymer inom området 0,06 till ca 0,5 m^3/h. Urets osäkerhet skall vara mindre än 2 % och det skall vara försett med en termometer (jfr nedan). Gasuret skall vara kalibrerat.

9. **Termometer till gasuret.** Mätområde –5 till +50 ºC, osäkerhet < 2,5 K.

5.14.3.4.2 Analysutrustning

pH-mätare, helst försedd med temperaturkompensation, mätområde 0 – 14, onnoggrannhet < ± 0,2 kring pH 3,5. Kalibrera pH-mätaren enligt tillverkarens anvisningar. Använd en lämplig buffertlösning vars pH skall vara exakt känd vid angiven temperatur. Efter kalibrering tvättas elektroderna omsorgsfullt före användning.

Fotometer. För att bestämma titreringens slutpunkt.

5.14.3.5 Provtagning

5.14.3.5.1 Genomförande

- Koppla samman utrustningen angiven i avsnitt 5.14.3.4.1 så att ett provtagningssystem enligt figur 5.14.4 erhålls.

  Om svaveldioxidhalten skall bestämmas samtidigt byts tvättflaskan ut mot för SO_2 lämpliga provtagningsflaskor.

- Sätt en propp i inloppet på provtagningssonden och starta provtagningspumpen. Kontrollera att systemet är läckagefritt (läckflödet får ej överskrida 2 % av det förväntade provtagningsflödet). Som alternativ kan ex. O_2 mätas parallellt i rökgaskanalen och efter provtagningssystemet för SO_3. Avvikelser mellan dessa parallella mätningar indikerar läckage.

- Avlägsna försiktigt proppen i provtagningssonden och stäng av provtagningspumpen.

- Koppla på värmesystemet och ställ in temperaturregulatorn så att den ger en sådan temperatur på varje ställe av de uppvärmda delarna att kondensatbildning undviks under provtagningsperioden och att temperaturen i provgasen vid filtret blir 200 ± 5 °C. Om denna temperatur inte överstiger syradaggpunkten med minst 20 °C ställs en högre temperatur in.

- För in sondhållaren med provtagningssonden i gaskanalen och placera spetsen på sonden i den önskade mätpunkten. Fyll igen eventuellt utrymme mellan sonden och provtagningshålet med lämpligt tätningsmaterial så att inte omgivningsluft når mätpunkten eller att rökgas läcker ut.

- Efter avslutad uppvärmningstid: läs av och anteckna gasurets ställning samt tidpunkt.

- Starta provtagningspumpen och ställ in reglerventilen så att gasflödet blir 1 l/min.

- Då provtagningen startar, öppna kranen till förrådskärlet (figur 5.14.5:1) så att 2-propanollösning droppas genom trevägskranen (figur 5.14.5:2) in i provgasströmmen. Kranarna 6 och 7 (figur 5.14.5) skall vara stängda, kran 10 öppen.

- Tillförseln av 2-propanollösning bör inte överstiga 3 ml/min. Provgasen passerar båda glasfiltren (figur 5.14.5:3 och 4) tillsammans med 2-propanollösningen. 2-propanollösningen samlas i rundkolven (figur 5.14.5:5).

- Provgasen strömmar via ett uppåtgående glasrör och provgasutgången (figur 5.14.5:10) till provtagningspumpen, flödesmätaren och gasuret.

- Kontrollera periodiskt under provtagningen att temperaturen vid filtret är rökgastemperatur + 20 °C eller 200 ± 5 °C. Justera uppvärmningsanordningen vid behov.

- Provtagningstiden skall vara minst 30 min. Provtagningstiden skall vara sådan att en sulfathalt av minst 0,1 mg/l beräknas erhållas i analyslösningen.

- Läs av och anteckna värdena på gasuret och dess termometer var 5:e minut tills stabil temperatur erhållits. Läs av och anteckna värdet på barometern. Kontrollera med flödesmätaren att gasflödet under provtagningstiden är 1 l/min (10 %).

Om gasuret är placerat före pumpen ska avläsning av trycket i detta ske var 5:e minut under hela provet.

5.14.3.5.2 Efter provtagningstidens slut

Provtagningen avslutas på följande sätt:

- Stäng av provtagningspumpen, anteckna tidpunkten, gasurets ställning och värdet på gasurets termometer.

- Vrid trevägskranen i absorptionsutrustningen (figur 5.14.5:2) ett halvt varv så omgivningsluft sugs in och spola glasfiltren med en liten mängd 2-propanol. Stäng kranen till förrådskärlet (figur 5.14.5:1) och vrid trevägskranen (figur 5.14.5:2) ett kvarts varv moturs så att det blir stängt till absorptionsdelen.

- Starta åter provtagningspumpen, öppna först kranen 6 och sedan kranen 7 (figur 5.14.5) så att luft bubblar genom 2-propanollösningen under ca 5 minuter. Därvid drivs löst svaveldioxid ut.

- Stäng kranen 7 (figur 5.14.5) och stäng av pumpen. Töm 2-propanollösningen som finns i rundkolven (figur 5.14.5:5) i en Erlenmeyerkolv. Skölj glasrör och rundkolv med 2-propanollösning från förrådskärl 2 (figur 5.14.5:8).

- Justera pH i det kombinerade provet till 3,5 med KOH eller perklorsyra. För över provet till en 100 ml mätkolv och späd till märket med 2-propanollösning och blanda väl.

5.14.3.6 Analys

Bestäm mängden absorberad SO_3 genom en fällningstitrering med bariumperklorat efter tillsats av fyra droppar indikatorlösning.

Innan titreringen justeras provlösningens pH-värde till 3,5 genom tillsats av lämplig mängd kaliumhydroxid- eller perklorsyralösning. Överför den justerade lösningen till en 100 ml mätkolv. Späd till märket med 2-propanollösning och blanda väl.

Titrera den erhållna analyslösningen med 0,005 mol/l bariumperkloratstandard till färgomslag från orange-gult till permanent blekskärt. Säkrast bestäms titreringens slutpunkt genom att mäta analyslösningens transmittans vid 520 nm med fotometer. Vid manuell bedömning av omslagspunkten är det bäst att utföra titreringen framför dagsljuslampa. I vissa slags ljus, exempelvis fluorescerande belysning och direkt solljus kan färgomslaget vara svårt att se.

Anteckna volymen, V_1, använd bariumperkloratstandard.

Bered ett blindprov genom att till 100 ml 2-propanollösning sätta 4 droppar thorinindikatorlösning. Titrera enligt beskrivningen ovan. Anteckna volymen, V_2, använd bariumperkloratstandard.

Koncentrationen av SO_3 i provgasen beräknas enligt

$$C_{SO_3} = C_A \cdot M_V \cdot \frac{V_1 - V_2}{V_g} \cdot \frac{T_n + T}{T_n} \cdot \frac{p_n}{p}$$

där

C_{SO_3}	=	svaveltrioxidhalten i gasprovet	mg/m^3 ntg
C_A	=	koncentrationen av bariumperkloratstandarden	mol/l
M_V	=	molvikten för svaveltrioxid = 80,06	g
V_1	=	vid titrering av provet förbrukad volym bariumperkloratstandard	ml
V_2	=	vid titrering av blindprovet förbrukad bariumperkloratstandard	ml
V_g	=	provtagen gasvolym	m^3
T	=	temperaturen i gasuret	^{o}C
p	=	atmosfärstrycket	kPa
p_n	=	normaltrycket = 101,3	kPa
T_n	=	standardtemperatur = 273,2	K

5.14.3.7 Erfarenheter

Vissa processer genererar rökgaser som innehåller finpartikulärt stoft bestående av sulfat- eller sulfitsalter. Det finns då risk att partiklar penetrerar filtermediet och kontaminerar provtagningssystemet. Speciellt gäller detta sodapannor och sulfitpannor inom cellulosaindustrin, men liknande störningar kan uppträda i rökgaser från glassmältningsanläggningar. Å andra sidan finns alltid risken att gasformig SO_3, som i närvaro av vatten egentligen föreligger som gasformig H_2SO_4, reagerar med stoftpartiklar på filtret eller med filtermediet. Reaktionsbenägenheten kan vara särskilt påtaglig i de fall då förekommande stoftpartiklar är basiska. Denna SO_3-andel når i så fall inte provtagningssystemet. Reaktionen kan motverkas genom att sond och filter värms till ca 200 °C.

Man bör vara observant på föroreningsrisken från damm innehållande SO_3 och SO_4^{2-} i omgivningsluften.

Dessutom finns risk för störningar från följande felkällor:

Anjoner som absorberas i absorptionslösningen och som bildar svårlösliga salter med bariumjoner vid pH 3,5.

Flyktiga salter av polyvalenta metallkatjoner, om metallkatjonen reagerar med thorinindikatorn. Metallkatjonerna kan emellertid avlägsnas från den sammanslagna provlösningen genom att man låter lösningen passera en katjonbytare.

5.14.4 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Bedömningen av mätosäkerheten omfattar provtagningssystemet enligt figur 5.14.1 och 5.14.4 samt analyssteget. Variationer över mätplanet inkluderas således inte.

En utförlig presentation av hur man går tillväga vid bedömning av mätosäkerheter finns i kapitel 7. Förutom grundläggande begrepp innehåller kapitlet också beskrivning av hur utvärdering av mätosäkerheten går till och exempel på praktiska tillämpningar. I detta sammanhang bör texten i kapitel 7.4.4 och exempel 4 studeras.

5.14.5 BERÄKNINGAR

Beräkning av halten SO_3 för respektive mätprincip anges i kapitel 5.14.2.6 och 5.14.3.6. Ytterligare beräkningar framgår av kapitel 5.10.8 i det generella kapitlet om våtkemisk provtagning.

5.14.6 ALTERNATIVA METODER

Flera andra metoder finns tillgängliga för manuell mätning av SO_3. I en Värmeforskrapport (Cooper och Ferm, 1994) beskrivs en jämförelse mellan olika metoder för SO_3-bestämning. Här skall två alternativa metoder nämnas:

Metod 1: Isopropanol, absorptionsflaska
Metod 2: NaCl-impregnerat filter

Metod 1: Denna metod motsvarar den amerikanska referensmetoden för bestämning av SO_3 (EPA Method 8). Metoden bygger på absorption i en 80 % isopropanollösning, men kontakten mellan provgas och isopropanol sker här i gastvättflaskor. Det är dock lämpligt att modifiera den amerikanska referensmetoden genom att filtrera bort förekommande stoft innan provgasen sugs in i absorptionslösningen. Efter sista absorptionsflaskan kan ett filter placeras för att fånga upp eventuella droppar innehållande svavelsyra.

Provtagningssond och filterhållare är samma som för isopropanolmetoden men absorptionsutrustningen är förenklad. Analysförfarandet motsvarar 5.14.3.6.

Metod 2: Denna metod är ett svenskt provtagningsförfarande (Cooper och Ferm, 1994; Cooper, 1995; Cooper och Andersson, 1997). Principen är att rökgasprov som innehåller SO_3 (som H_2SO_4(g)) passerar igenom ett glasrör packat med NaCl varvid H_2SO_4 adsorberas.

Adsorptionsutrustningen är mycket enkel och de använda kemikalierna är billiga och ofarliga. Analysförfarandet efter extraktionen av adsorbentmaterialet är desamma som för Metod 1.

5.14.7 REFERENSER

SS-ISO 11632 (Svensk Standard): Stationary source emissions – Determination of mass concentration of sulfur dioxide – Ion chromatography method. Utgåva 1, 1998-10-02.

SS-EN ISO 10304-1:2009 (Svensk standard): Vattenundersökningar – Bestämning av lösta anjoner med jonkromatografi - Del 1: Bestämning av bromid, klorid, fluorid, nitrat, nitrit, fosfat och sulfat (ISO 10304-1:2007). Utgåva 2, 2009-04-06.

BS 1756:Part 4 (Brittisk standard): Methods for sampling and analysis of flue gases. – Part 4. Miscellaneous analyses. (1977)

EPA Method 8: Determination of sulfuric acid mist and sulfur dioxide emissions from stationary sources. Code of Federal Regulations, Vol. 40, Part 60, Appendix A.

VDI 2462:7: Measurements of gaseous emissions. Measurement of the sulfur-trioxide concentration: 2-propanol method. Verein Deutscher Ingenieure, 1985.

Naturvårdsverket, f.d. AR 91:6 (Allmänna Råd): Mätmetoder för kväve- och svaveloxidutsläpp vid kontroll enligt miljöskyddslagen av utsläpp från förbränning. (1991)

Cooper, D. och M. Ferm: Jämförelse av mätmetoder för bestämning av SO_3-koncentrationer i rökgaser. Värmeforsk Rapport 494, 1994.

Cooper, D.: Optimisation of a NaCl adsorbent tube method for SO_3 measurements in combustion flue gases. IVL-report B 1177, 1995.

Cooper, D och C. Andersson: Bestämning av SO_3 i rökgaser med NaCl-metoden – en jämförelse av olika metoder. Värmeforsk Rapport 616, 1997.

Kapitel 5.15

AMMONIAK (NH_3)

Innehåll

5.15.1 Syfte och tillämpningsområde

5.15.2 Princip

5.15.3 Kemikalier och lösningar

5.15.4 Utrustning
- 5.15.4.1 Provtagningsutrustning
- 5.15.4.2 Analysutrustning

5.15.5 Provtagning
- 5.15.5.1 Bestämning av provtagningstid m m
- 5.15.5.2 Iordningställande av provtagningsflaskor
- 5.15.5.3 Genomförande
- 5.15.5.4 Efter provtagningstidens slut
- 5.15.5.5 Fältblank
- 5.15.5.6 Absorptionseffektivitet

5.15.6 Analys

5.15.7 Bedömning av mätosäkerheten

5.15.8 Beräkningar

5.15.9 Alternativa metoder
- 5.15.9.1 UV-instrument
- 5.15.9.2 IR-instrument
- 5.15.9.3 Differentiell NO_x-bestämning

5.15.10 Referenser

AMMONIAK (NH_3)

5.15.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av halten ammoniak (NH_3) inklusive ammoniumsalter i rökgaser från förbränningsanläggningar. Metoden innebär manuell provtagning under en bestämd tidsperiod varvid ett medelvärde av halten ammoniak (NH_3) erhålls för den undersökta perioden.

Metoden är främst avsedd för mätningar i rökgaser från förbränningsanläggningar i samband med besiktningar och utsläppskontroller. Metoden kan även användas för mätningar i gasformiga utsläpp från andra tekniska processer samt för kalibreringskontroll av kontinuerliga instrument.

Mätprincipen bygger på våtkemisk absorption, varför uttagna prover fordrar analys vid laboratorium. Detta gör metoden mindre lämplig för driftövervakning.

Samtliga gasformiga ammoniumsalter som passerar filtret bestäms med denna metod, och de uttrycks sedan som varande NH_3. Det är också möjligt att aerosoler innehållande ammoniumsalter kan passera filtret och nå absorptionslösningen. För att bestämma NH_3 specifikt krävs en optisk metod, se avsnittet om alternativa metoder nedan.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.15.2 PRINCIP

En provtagningssond införs i gaskanalen. Sonden ska vara uppvärmd och försedd med ett partikelfilter. Genom sonden uttages ett gasprov, vars innehåll av NH_3 och eventuellt förekommande ammoniumsalter absorberas i en absorptionslösning. Absorptionslösningen består av 0,005 M svavelsyra. Ammoniak övergår i den sura absorptionslösningen till ammoniumjoner $\left[NH_4^+\right]$.

Bestämning av NH_3 som ammoniumjoner i provet kan därefter göras med olika analysmetoder. Lämpliga sådana är kolorimetri (t ex indofenol-metoden: VDI 2461-1, jfr SIS 02 81 34), jonselektiv elektrod (t ex ASS 1006), jonkromatografi (jfr SS-EN ISO 14911) eller spektrometrisk detektion (jfr SS-EN ISO 11732:2005).

5.15.3 KEMIKALIER OCH LÖSNINGAR

Kemikalier skall vara av hög renhet (pro analysi). Till framställning av lösningar och sköljning skall avjoniserat vatten eller vatten av motsvarande renhet användas.

Varning! Hantering av kemikalier skall ske med handskar och skyddsglasögon och i dragskåp! Svavelsyra är starkt frätande. Följ Arbetarskyddsstyrelsens anvisningar, se kapitel 2.6.

Följande kemikalier behövs:

- **Svavelsyra 1 M.** Sätt 5,7 ml koncentrerad svavelsyra (H_2SO_4, pro analysi) till 20 ml avjoniserat vatten i en 100 ml mätkolv, skaka och späd till märket med avjoniserat vatten. Iakttag försiktighet vid hantering av koncentrerad svavelsyra.

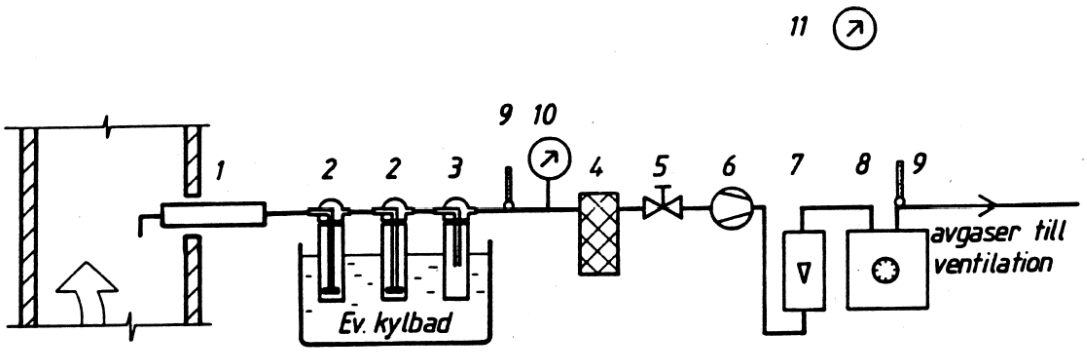
- **Absorptionslösning för NH_3.** Svavelsyra 0,005 M. Överför 5 ml 1 M svavelsyra till 20 ml avjoniserat vatten i en 100 ml mätkolv, skaka om och späd till en liter med avjoniserat vatten.

- **Sköljlösning.** Svavelsyra 0,005 M (se ovan).

5.15.4 UTRUSTNING

5.15.4.1 Provtagningsutrustning

Provtagningsutrustningens principiella uppbyggnad framgår av figur 5.15.1.



1. Sond med filterhållare
2. Provtagningsflaskor
3. Stänkavskiljningsflaska
4. Torktorn
5. Ventil
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur
9. Termometer
10. Tryckmätare
11. Barometer

Figur 5.15.1 Exempel på provtagningssystem för ammoniak (NH_3).

Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid våtkemisk provtagning anges i kapitel 5.10.4.1. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av NH_3, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.15.1.

1. **Provtagningssond med filterhållare.** Sonden utgörs av ett glasrör av borosilikat eller kvarts försett med hållare för filter.

   Röret och partikelfiltret omges av en värmeslinga eller omspolas med hetluft som kan ge en temperatur av minst 175 °C. Temperaturen efter partikelfiltret kontrolleras med ett termoelement och skall alltid vara minst 20 °C över gasens daggpunkt. Filtret kan vara placerat utanför skorstenen (som på figur 5.15.1) men s.k. *in-stack* filtrering är också tillåten. För att uppfylla kravet på filtreringstemperatur måste då rökgastemperaturen vara minst 20 °C över gasens daggpunkt och det får ej finnas några droppar i rökgasen.

   Partikelfilter. Filter av kvartsfibrer.

2. **Provtagningsflaskor.** Två gastvättflaskor av glas eller HDPE kopplas i serie.

5.15.4.2 Analysutrustning

Utrustningen framgår av VDI 2461-1 och SIS 02 81 34 (kolorimetri), ASS 1006 (jonspecifik elektrod) samt SS-EN ISO 14911 (jonkromatografi).

5.15.5 PROVTAGNING

5.15.5.1 Bestämning av provtagningstid m m

Före provtagningens början skall mängden absorptionsvätska, provtagningstid och provtagningsflöde anpassas till förväntad halt av NH_3 i gaskanalen. Provtagningen skall resultera i en ammoniumhalt som överstiger analysmetodens lägsta detekterbara halt med minst 10 gånger (rekommendation). Som ett riktvärde kan anges att ammoniumhalten bör uppgå till minst 0,2 mg/l. Se kapitel 5.10.5.1 för beräkningar.

OBS! När NH_3 och halogenider (HCl, HBr eller HF) förekommer samtidigt i provgasen skall provtagningen ske **isokinetiskt**. Isokinetisk provtagning krävs också då droppar kan finnas i rökgasen (ex. efter våtskrubber) eller om provgasen innehåller lättflyktiga ammoniumsalter, se kapitel 5.22.

OBS! Om rökgasens sammansättning bestämts vara **homogen** i provtagningspunkten så kan mätning genomföras i en punkt i tvärsnittet, i annat fall sker provtagning i flera punkter i tvärsnittet (se kapitel 5.22.4.2).

5.15.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor

Cirka 40 ml av absorptionslösningen överförs med pipett eller dispenser till vardera av de två gastvättflaskorna.

5.15.5.3 Genomförande

Nedan angivna volymer, flöden och tider kan tjäna som riktvärden. En kontrollberäkning måste dock göras så att tillräcklig halt i absorptionsvätskan kan förväntas uppnås. Provgasvolymen måste vara så stor att ett satt gränsvärde kan kontrolleras.

- Koppla samman provtagningsflaskorna och den övriga utrustningen så att ett provtagningssystem enligt figur 5.15.1 erhålls.

- Sätt en propp i inloppet på provtagningssonden och starta provtagningspumpen. Kontrollera att systemet är läckagefritt (läckflödet får ej överskrida 2 % av det förväntade provtagningsflödet). Som alternativ kan ex. O_2 mätas parallellt i rökgaskanalen och efter provtagningssystemet för NH_3. Avvikelser mellan dessa parallella mätningar indikerar läckage.

- Avlägsna försiktigt proppen från provtagningssonden och stäng av provtagningspumpen. Montera sondspetsen. Om isokinetisk provtagning tillämpas, beräkna lämplig diameter på sondspetsen.

- Koppla på värmesystemet och justera uppvärmningsanordningen så att den ger en sådan temperatur på de uppvärmda delarna att kondensatbildning undviks under provtagningsperioden och att temperaturen i provgasen vid filtret blir minst 20 °C över gasens daggpunkt och minst 175 ± 5 ^{o}C.

- För in provtagningssonden i gaskanalen och placera spetsen på sonden i den önskade mätpunkten. Fyll igen eventuellt utrymme runt sonden med lämpligt tätningsmaterial så att omgivande luft inte når mätpunkten eller rökgas läcker ut.

- Läs av och anteckna tidpunkt samt gasurets mätarställning.

- Starta provtagningspumpen och ställ in reglerventilen.

- Kontrollera periodiskt under provtagningen att temperaturen vid filtret är minst 20 °C över gasens daggpunkt och minst 175 ± 5 °C och att temperaturen efter provtagningsflaskorna är lägre än 20 °C. Justera uppvärmningsanordningen vid behov.

- Provtagningstiden bör vara minst 30 min.

- Läs av och anteckna värdena på gasuret och dess termometer var 10:e minut tills stabil temperatur erhållits. Läs också av barometern. Kontrollera med flödesmätaren att gasflödet är korrekt under hela provtagningsperioden.

  Om gasuret är placerat före pumpen ska avläsning av trycket i detta ske var 10:e minut under hela provet.

5.15.5.4 Efter provtagningstidens slut

Provtagningen avslutas på följande sätt:

- Tag ut provtagningssonden, stäng av provtagningspumpen, anteckna tidpunkten, gasurets ställning och värdet på gasurstermometern.

- Koppla bort de båda provtagningsflaskorna från provtagningssystemet och överför båda provlösningarna till en provflaska.

- Montera därefter ihop provtagningssystemet fr o m glashylsan för partikelfiltret. Starta provtagningspumpen. Skölj systemet med ca 20 ml sköljlösning (absorptionslösning).

- Överför sköljlösningen från provtagningsflaska 1 till provtagningsflaska 2, t ex genom att luta på flaskan. Stäng av pumpen. Överför sköljlösningen till provflaskan.

- Skall ytterligare gasprov insamlas, upprepas förfarandet som beskrivits ovan.

Efter provperiodens slut: Töm kylbad, rengör utrustning, kör pump och gasur minst 5 minuter med ren luft.

Mängden (volymen) prov skall bestämmas med en osäkerhet < 1 %.

5.15.5.5 Fältblank

Fältblank skall tas före varje mätserie och åtminstone en gång per dag och mätpunkt. Läs mer om fältblank i kapitel 5.10.5.5.

För fältblanksanalys skall provtagning ske enligt 5.15.5.2 - 5.15.5.4 men utan att rökgas sugs genom provtagningsutrustningen, dvs pumpen skall ej startas. Den genomsnittliga provtagningsvolymen under mätserien skall användas för att räkna ut fältblankens värde i enheten mg/m^3. Detta värde får ej överskrida 10 % av det tillämpliga gränsvärdet, och alla eventuella provresultat som underskrider värdet skall rapporteras som mindre än eller lika med fältblanken. I det senare fallet anger alltså fältblanken metodens detektionsgräns.

5.15.5.6 Absorptionseffektivitet

Absorptionseffektiviteten för systemet skall bestämmas periodiskt. Läs mer om absorptionseffektivitet i kapitel 5.10.5.6.

Mängden ammoniumjoner i provflaska 2 får ej överskrida 5 % av mängden i provflaska 1. Vid låga halter ersätts detta krav med kravet att koncentrationen i provflaska 2 ej får överskrida 5 gånger analysens detektionsgräns.

5.15.6 ANALYS

Halten ammoniumjoner i absorptionslösningen bestäms på laboratorium enligt någon av nedanstående metoder:

- Kolorimetri (indofenolmetoden) enligt VDI 2461-1, SIS 02 81 34.
- Jonspecifik elektrod enligt ASS 1006.
- Jonkromatografi (SS-EN ISO 14911).
- Spektrometrisk detektion (SS-EN ISO 11732:2005).

5.15.7 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Den här beskrivna metoden för ammoniakmätning kan anses vara förhållandevis väl utprovad. Den viktigaste faktorn för att erhålla en låg mätosäkerhet är att ammoniumhalten i absorptionslösningen är tillräckligt hög, dvs minst 10 ggr analysmetodens detektionsgräns. Detektionsgränsen för metoden anges till 0,02 mg NH_3/m^3 ntg (VDI 2461-1), vilket innebär att ammoniumhalten i absorptionslösningen bör överstiga 0,2 mg/l. Lägsta rapporteringsgräns för kolorimetri vid ett svenskt ackrediterat analyslaboratorium anges dock vara 6 µg/l, vilket är väsentligt lägre.

Detektionsgränserna varierar mellan olika analysmetoder och även mellan olika laboratorier. Det är därför nödvändigt att på förhand inhämta uppgifter från det laboratorium som skall utföra analyserna.

Följande analysosäkerheter kan uppnås på svenska ackrediterade analyslaboratorier:

$NH4^+$:	15 %	(kolorimetri)
	15 %	(spektrometrisk detektion)

Enligt resultat av en interkalibrering (Johansson m fl) befanns ingen analysmetod vara noggrannare än de andra. I stället var det laboratoriernas rutiner som avgjorde hur noggrann analysen blev. Automatisk analys (kontinuerlig mätning) tycks enligt denna rapport vara att föredra framför manuell provtagning.

Till osäkerheten i analysresultatet skall också osäkerheten i bestämningen av provgasvolymen läggas, se kapitel 7.4.4, exempel 2.

En osäkerhet vid provtagningen är att ammoniak har en tendens att adsorberas på ytor i provtagningssystemet. Denna tendens är dock avsevärt mindre om glas, som här föreskrivs, används som sondmaterial än om stål används.

Ammoniak kan förutom i gasform i mindre utsträckning förekomma bundet på askpartiklar, i aerosolform och i kondensat. Det är ännu inte fullständigt känt hur process- och provtagningsbetingelser påverkar övergången mellan dessa och gasformig ammoniak, men det

finns starka indikationer på att det är mycket viktigt att provtagningen sker vid tillräckligt hög temperatur (170 - 180 °C) för att undvika reaktioner främst på partikelfiltret mellan t ex NH_3 och HCl eller SO_2/SO_3. Vid för hög temperatur finns risk för reaktion med NO_x, speciellt om flygaskan innehåller tungmetaller. Vid låga NH_3-halter kan stora fel uppkomma.

Förekomst av svavelväte i halter mer än 0,6 mg/m^3 kan orsaka en underskattning av mätresultatet > 5 % då ammoniakhalten ligger i ungefär samma storleksordning. Störningar kan vidare orsakas av organiska kväveföreningar såsom pyridin, anilin etc men detta är av underordnad betydelse vid provtagning i rökgaser.

5.15.8 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.10.8 i det generella kapitlet om våtkemisk provtagning.

5.15.9 ALTERNATIVA METODER

Ammoniak kan bestämmas genom kontinuerligt registrerande UV- respektive IR-instrument. Grundprincipen är i båda fallen lika även om de tekniska lösningarna varierar beroende på våglängdsområde och fabrikat. Tekniken bygger på att ett en ljusstråle som passerar genom en provgas delvis absorberas av gasmolekylerna. Olika molekyler absorberar ljus vid olika våglängder. Absorptionen som uppmäts är proportionell mot gasmolekylernas förmåga att absorbera ljus vid den aktuella våglängden och antalet molekyler. En fördel med kontinuerligt registrerande instrument är att dessa kan användas för driftövervakning. Eftersom NH_3 är mycket vattenlösligt måste mätningarna ske *in situ* eller varmextraktivt.

Ytterligare en alternativ metod är differentiell NO_x-bestämning, där två olika typer av konvertrar kan användas:

- Omvandling av NH_3 till N_2 (mäter skillnaden mellan NO_x och NO_x-NH_3)
- Omvandling av NH_3 till NO (mäter skillnaden mellan NO_x och NO_x+NH_3)

Samtliga dessa kontinuerligt registrerande metoder beskrivs i en internationell standard, som när denna mäthandbok skrivs finns tillgänglig som ett utkast ISO/CD 17179:2014.

5.15.9.1 UV-instrument

a) *UV-monitorer*. Våglängdsvalet sker normalt med optiska filter. Används främst i vissa *in situ*-applikationer.

b) *DOAS-teknik*. DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) är en kontinuerlig optisk analysmetod. Principen för DOAS-tekniken är att ljus med ett brett spektralt område sänds genom provgasen. Eftersom olika gaser har olika specifika absorptionsband så analyseras det infallande ljuset i små våglängdsintervall för att ge tillförlitliga resultat. Med

DOAS-tekniken kan man analysera flera gaskomponenter samtidigt. I motsats till konventionell UV-teknik jämförs vid DOAS-mätningar inte absorptionen av ljus genom en mätkyvett med en referenskyvett utan spektralanalys utförs av endast en ljussträcka. Detta gör tekniken väl lämpad för *in situ*-applikationer.

5.15.9.2 IR-instrument

a) *IR-monitorer*. Våglängdsvalet sker normalt med optiska filter. Varmextraktiva mätningar. Uppbyggnaden av mätsystemet är i enlighet med figur 5.1.1 med undantag av att kylare saknas. Gasen leds via ett helt uppvärmt system direkt till instrumentet som också är uppvärmt. Vid uppvärmning till över 200 ^{o}C kan utfällning av t ex $(NH_3)_2SO_3$ ske.

b) *FTIR-teknik*. FTIR-teknik (Fourier Transform InfraRed) innebär att absorbansen bestäms för varje våglängd för sig över hela IR-området. Genom att välja lämpliga våglängder för utvärdering kan därmed ett stort antal ämnen kvantifieras samtidigt. Interferenser kan hanteras dels genom att välja tillräckligt hög spektralupplösning hos instrumentet, dels genom tvärkompensering i utvärderingsalgoritmerna. För NH_3 sker mätningen främst på torra rökgaser.

c) *Diodlaserspektroskopi (TDLS)*. Vid diodlaserspektroskopi mäts gaskoncentrationen med absorptionslinjespektroskopi. Ljuskällan är en diodlaser vars våglängd kan ställas in mycket noggrant. Det extremt smala våglängdsområdet kallas absorptionslinje. Störningar från andra ämnen minimeras i mätningen genom att välja en absorptionslinje för det ämne som skall bestämmas.

I en omfattande utvärdering av olika mätsystem (Johansson m fl) konstaterades att både IR- och UV-instrument kan anses vara väl lämpade för ammoniakanalys i de flesta tillämpningar vid mätning i rökgaser. Det påvisades dock att UV-baserade system i olika grad är känsliga för NO- och SO_2-halter. NO-interferens orsakade mätfel i enstaka fall på upp till 10 %. Den största begränsningen för UV-system utgörs av höga SO_2-halter. SO_2-halter i området 175 ppm (500 mg SO_2/m^3) orsakade betydande mätfel. I samma studie visades att eten hade en viss interfererande påverkan på ett IR-baserat system. I det studerade instrumentet fungerade internkompensationen för H_2O och CO_2 bra. Dessa är annars ämnen som interfererar kraftigt. En generell slutsats i studien är att inverkan av interferenser i första hand beror på det enskilda instrumentets uppbyggnad och beror inte i första hand av själva mätprincipen.

5.15.9.3 Differentiell NO_x-bestämning

Det finns två alternativa metoder som använder olika typer av konvertrar enligt följande:

Konverter för oxidation av NH_3 till NO
Katalytisk konverter som arbetar vid ca 700 °C.

Konverter för reduktion av NH_3 till N_2
Konvertern innehåller ett katalyserande material liknande det som används i deNOx-processer, arbetstemperatur 250 – 350 °C. När denna konverter används måste NO-koncentrationen i provgasen vara högre än NH_3-koncentrationen.

NO_x kan bestämmas med valfri metod.

5.15.10 REFERENSER

SS-EN ISO 11732:2005 (Svensk Standard): Vattenundersökningar – Bestämning av ammoniumkväve genom flödesanalys (CFA och FIA) och spektrometrisk detektion. Utgåva 2, 2005-07-11.

SS-EN ISO 14911(Svensk Standard): Vattenundersökningar – Bestämning av lösta katjoner Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Sr^{2+}$and Ba^{2+} med jonkromatografi. Utgåva 1, 2000-02-18.

SIS 02 81 34 (Svensk Standard): Vattenundersökningar – Bestämning av ammoniumkvävekoncentrationen hos vatten. Utgåva 1, 1976-02-15.

ASS Metod 1006 (Arbetarskyddstyrelsen): Bestämning av ammoniak i luft – Jonspecifik elektrod. Utgåva 1, 1978-02-01.

VDI 2461-1. Messung gasförmiger Immissionen – Messen der Ammoniak-Koncentration – Indophenol-Verfahren. Verein Deutscher Ingenieure, 1974.

Johansson A, Harnevie H och Axelsson H: Utvärdering och jämförelse av mätteknik för ammoniak i rökgaser. Värmeforsk Rapport 518, oktober 1994.

ISO/CD 17179:2014 (Internationell Standard (utkast)): Stationary source emissions — Automatic method for determination of the mass concentration of ammonia. Utkast, 2014-05-26.

Kapitel 5.16

VÄTECYANID (HCN)

Innehåll

5.16.1 Syfte och tillämpningsområde

5.16.2 Princip

5.16.3 Kemikalier och lösningar

5.16.4 Utrustning
- 5.16.4.1 Provtagningsutrustning
- 5.16.4.2 Analysutrustning

5.16.5 Provtagning
- 5.16.5.1 Bestämning av provtagningstid m m
- 5.16.5.2 Iordningställande av provtagningsflaskor
- 5.16.5.3 Genomförande
- 5.16.5.4 Efter provtagningstidens slut
- 5.16.5.5 Fältblank
- 5.16.5.6 Absorptionseffektivitet

5.16.6 Analys

5.16.7 Bedömning av mätosäkerheten

5.16.8 Beräkningar

5.16.9 Alternativa metoder

5.16.10 Referenser

VÄTECYANID (HCN)

5.16.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av halten vätecyanid (HCN) inklusive andra cyanider i rökgaser från förbränningsanläggningar. Metoden innebär manuell provtagning under en bestämd tidsperiod varvid ett medelvärde av halten vätecyanid (HCN) erhålls för den undersökta perioden.

Metoden är främst avsedd för mätningar i rökgaser från förbränningsanläggningar i samband med besiktningar och utsläppskontroller. Metoden kan även användas för mätningar i gasformiga utsläpp från andra tekniska processer.

Mätprincipen bygger på våtkemisk absorption, varför uttagna prover fordrar analys vid laboratorium. Detta gör metoden mindre lämplig för driftövervakning.

Samtliga gasformiga cyanidsalter som passerar filtret bestäms med denna metod, och de uttrycks sedan som varande HCN. Det är också möjligt att aerosoler innehållande cyanidsalter kan passera filtret och nå absorptionslösningen. För att bestämma HCN specifikt krävs en optisk metod, se avsnittet om alternativa metoder nedan.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.16.2 PRINCIP

En provtagningssond införs i gaskanalen. Sonden ska vara uppvärmd och försedd med ett partikelfilter. Genom sonden uttages ett gasprov, vars innehåll av HCN och eventuellt förekommande andra cyanider absorberas i en absorptionslösning. Absorptionslösningen består av 0,5 M natriumhydroxid (NaOH). Vätecyanid och andra eventuella cyanider i provgasen reagerar med NaOH och bildar cyanidjoner.

Analysen sker med en spektrofotometrisk metod som baserar sig på bildning av klorcyan (CNCl) som uppstår genom inverkan av Kloramin-T (N-klor-4-toluensulfonamid natriumsalt). Klorcyan reagerar med pyridin och barbitursyra och bildar ett stabilt blåviolett färgämne med absorptionsmaximum vid 580 nm. Alternativt kan en titrimetrisk metod användas.

5.16.3 KEMIKALIER OCH LÖSNINGAR

Kemikalier skall vara av hög renhet (pro analysi). Till framställning av lösningar och sköljning skall avjoniserat vatten eller vatten av motsvarande renhet användas.

Varning! Hantering av kemikalier skall ske med handskar och skyddsglasögon och i dragskåp! Natriumhydroxid är starkt frätande. Följ Arbetarskyddsstyrelsens anvisningar, se kapitel 2.6.

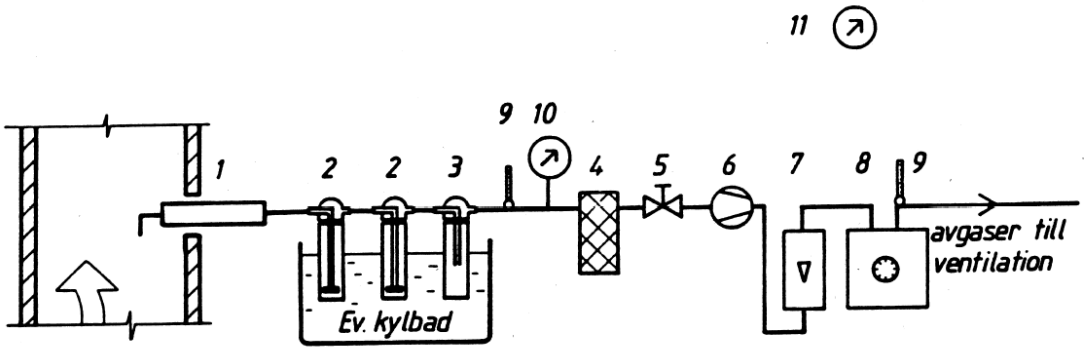
- **Absorptionslösning för HCN.** Natriumhydroxid (NaOH) 0,5 M. Lös 20,0 g natriumhydroxid (NaOH) i avjoniserat vatten i en 1-liters mätkolv och späd till märket.

- **Sköljlösning.** NaOH 0,5 M (se ovan).

5.16.4 UTRUSTNING

5.16.4.1 Provtagningsutrustning

Provtagningsutrustningens principiella uppbyggnad framgår av figur 5.16.1.



1. Sond med filterhållare
2. Provtagningsflaskor
3. Stänkavskiljningsflaska
4. Torktorn
5. Ventil
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur
9. Termometer
10. Tryckmätare
11. Barometer

Figur 5.16.1 Exempel på provtagningssystem för vätecyanid (HCN).

Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid våtkemisk provtagning anges i kapitel 5.10.4.1. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av HCN, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.16.1.

1. **Provtagningssond med filterhållare.** Sonden utgörs av ett glasrör av borosilikat eller kvarts försett med hållare för filter.

   Röret och partikelfiltret omges av en värmeslinga eller omspolas med hetluft som kan ge en temperatur av minst 175 °C. Temperaturen efter partikelfiltret kontrolleras med ett termoelement och skall alltid vara minst 20 °C över gasens daggpunkt. Filtret kan vara placerat utanför skorstenen (som på figur 5.16.1) men s.k. *in-stack* filtrering är också tillåten. För att uppfylla kravet på filtreringstemperatur måste då rökgastemperaturen vara minst 20 °C över gasens daggpunkt och det får ej finnas några droppar i rökgasen.

   Partikelfilter. Filter av kvartsfibrer.

2. **Provtagningsflaskor.** Två gastvättflaskor av glas kopplas i serie.

5.16.4.2 Analysutrustning

Utrustningen framgår av SS 02 81 76.

5.16.5 PROVTAGNING

5.16.5.1 Bestämning av provtagningstid m m

Före provtagningens början skall mängden absorptionsvätska, provtagningstid och provtagningsflöde anpassas till förväntad halt av HCN i gaskanalen. Provtagningen skall resultera i en cyanidjonhalt som överstiger analysmetodens lägsta detekterbara halt med minst 10 gånger (rekommendation). Se kapitel 5.10.5.1 för beräkningar.

OBS! **Isokinetisk** provtagning krävs då droppar kan finnas i rökgasen (ex. efter våtskrubber), se kapitel 5.22.

OBS! Om rökgasens sammansättning bestämts vara **homogen** i provtagningspunkten så kan mätning genomföras i en punkt i tvärsnittet, i annat fall sker provtagning i flera punkter i tvärsnittet (se kapitel 5.22.4.2).

5.16.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor

Cirka 40 ml av absorptionslösningen överförs med pipett eller dispenser till vardera av de två gastvättflaskorna.

5.16.5.3 Genomförande

Nedan angivna volymer, flöden och tider kan tjäna som riktvärden. En kontrollberäkning måste dock göras så att tillräcklig halt i absorptionsvätskan kan förväntas uppnås. Provgasvolymen måste vara så stor att ett satt gränsvärde kan kontrolleras.

- Koppla samman provtagningsflaskorna och den övriga utrustningen så att ett provtagningssystem enligt figur 5.16.1 erhålls.

- Sätt en propp i inloppet på provtagningssonden och starta provtagningspumpen. Kontrollera att systemet är läckagefritt (läckflödet får ej överskrida 2 % av det förväntade provtagningsflödet). Som alternativ kan ex. O_2 mätas parallellt i rökgaskanalen och efter provtagningssystemet för NH_3. Avvikelser mellan dessa parallella mätningar indikerar läckage.

- Avlägsna försiktigt proppen från provtagningssonden och stäng av provtagningspumpen. Montera sondspetsen. Om isokinetisk provtagning tillämpas, beräkna lämplig diameter på sondspetsen.

- Koppla på värmesystemet och justera uppvärmningsanordningen så att den ger en sådan temperatur på de uppvärmda delarna att kondensatbildning undviks under provtagningsperioden och att temperaturen i provgasen vid filtret blir minst 20 °C över gasens daggpunkt och minst 175 ± 5 °C.

- För in provtagningssonden i gaskanalen och placera spetsen på sonden i den önskade mätpunkten. Fyll igen eventuellt utrymme runt sonden med lämpligt tätningsmaterial så att omgivande luft inte når mätpunkten eller rökgas läcker ut.

- Läs av och anteckna tidpunkt samt gasurets mätarställning.

- Starta provtagningspumpen och ställ in reglerventilen.

- Kontrollera periodiskt under provtagningen att temperaturen vid filtret är minst 20 °C över gasens daggpunkt och minst 175 ± 5 °C och att temperaturen efter provtagningsflaskorna är lägre än 20 °C. Justera uppvärmningsanordningen vid behov.

- Provtagningstiden bör vara minst 30 min.

- Läs av och anteckna värdena på gasuret och dess termometer var 10:e minut tills stabil temperatur erhållits. Läs också av barometern. Kontrollera med flödesmätaren att gasflödet är korrekt under hela provtagningsperioden.

  Om gasuret är placerat före pumpen ska avläsning av trycket i detta ske var 10:e minut under hela provet.

5.16.5.4 Efter provtagningstidens slut

Provtagningen avslutas på följande sätt:

- Tag ut provtagningssonden, stäng av provtagningspumpen, anteckna tidpunkten, gasurets ställning och värdet på gasurstermometern.

- Koppla bort de båda provtagningsflaskorna från provtagningssystemet och överför båda provlösningarna till en provflaska.

- Montera därefter ihop provtagningssystemet fr o m glashylsan för partikelfiltret. Starta provtagningspumpen. Skölj systemet med ca 20 ml sköljlösning (absorptionslösning).

- Överför sköljlösningen från provtagningsflaska 1 till provtagningsflaska 2, t ex genom att luta på flaskan. Stäng av pumpen. Överför sköljlösningen till provflaskan.

- Skall ytterligare gasprov insamlas, upprepas förfarandet som beskrivits ovan.

Efter provperiodens slut: Töm kylbad, rengör utrustning, kör pump och gasur minst 5 minuter med ren luft.

Mängden (volymen) prov skall bestämmas med en osäkerhet < 1 %.

5.16.5.5 Fältblank

Fältblank skall tas före varje mätserie och åtminstone en gång per dag och mätpunkt. Läs mer om fältblank i kapitel 5.10.5.5.

För fältblanksanalys skall provtagning ske enligt 5.16.5.2 - 5.16.5.4 men utan att rökgas sugs genom provtagningsutrustningen, dvs pumpen skall ej startas. Den genomsnittliga provtagningsvolymen under mätserien skall användas för att räkna ut fältblankens värde i enheten mg/m^3. Detta värde får ej överskrida 10 % av det tillämpliga gränsvärdet, och alla eventuella provresultat som underskrider värdet skall rapporteras som mindre än eller lika med fältblanken. I det senare fallet anger alltså fältblanken metodens detektionsgräns.

5.16.5.6 Absorptionseffektivitet

Absorptionseffektiviteten för systemet skall bestämmas periodiskt. Läs mer om absorptionseffektivitet i kapitel 5.10.5.6.

Mängden cyanidjoner i provflaska 2 får ej överskrida 5 % av mängden i provflaska 1. Vid låga halter ersätts detta krav med kravet att koncentrationen i provflaska 2 ej får överskrida 5 gånger analysens detektionsgräns.

5.16.6 ANALYS

Halten cyanidjoner i absorptionslösningen bestäms på laboratorium enligt SS 02 81 76 eller ASS Metod 1014.

5.16.7 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Den beskrivna metoden ger totalhalten cyanider som resultat. Normalt är dock halten vätecyanid helt dominerande i rökgaser från förbränningsanläggningar.

Den viktigaste faktorn för att erhålla en låg mätosäkerhet är att cyanidhalten i absorptionslösningen är tillräckligt hög, dvs minst 10 ggr analysmetodens detektionsgräns. För fotometrisk bestämning enligt SS 02 81 76 anges detektionsgränsen till 0,01 mg/l, vilket innebär att cyanidhalten i absorptionslösningen bör överstiga 0,1 mg/l.

Detektionsgränserna varierar mellan olika analysmetoder och även mellan olika laboratorier. Det är därför nödvändigt att på förhand inhämta uppgifter från det laboratorium som skall utföra analyserna.

Analysosäkerheten vid en halt av 0,1 mg/l i absorptionslösningen anges till ± 4 %.

Till osäkerheten i analysresultatet skall också osäkerheten i bestämningen av provgasvolymen läggas, se kapitel 7.4.4, exempel 2.

- *Den fotometriska analysmetoden kan inte användas i följande fall:*
  - om NOx, SO_2, eller H_2S förekommer i provgasen,
  - om absorptionslösningen färgas eller grumlas,
  - om ämnen förekommer som bildar färgade substanser med reagenset.

- *Den titrimetriska analysmetoden kan inte användas i följande fall:*
  - om absorptionslösningen är färgad eller grumlig och innehåller H_2S.

  OBS! I frånvaro av H_2S kan titrering med potentiometrisk slutpunktsbestämning göras även om lösningen är färgad eller grumlig.

5.16.8 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.10.8 i det generella kapitlet om våtkemisk provtagning.

5.16.9 ALTERNATIVA METODER

För kontinuerlig mätning av HCN finns dels extraktiva mätsystem som mäter inom IR-området (IR-analysatorer, FTIR) och dels in situ-mätsystem av typ diodlaser (TDLS).

5.16.10 REFERENSER

SS 02 81 76 (Svensk Standard): Vattenundersökningar – Bestämning av totalcyanid - Fotometrisk eller titrimetrisk metod. Utgåva 1, 1986-09-15.

Kapitel 5.17

TOTALKVICKSILVER, VÅTKEMISK METOD

Innehåll

5.17.1 Syfte och tillämpningsområde

5.17.2 Princip

5.17.3 Kemikalier och lösningar

5.17.4 Utrustning

5.17.4.1 Provtagningsutrustning
5.17.4.2 Analysutrustning
5.17.4.3 Rengöring av glasvaror

5.17.5 Provtagning

5.17.5.1 Bestämning av provtagningstid m m
5.17.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor
5.17.5.3 Genomförande
5.17.5.4 Efter provtagningstidens slut
5.17.5.5 Fältblank
5.17.5.6 Absorptionseffektivitet

5.17.6 Analys

5.17.7 Bedömning av mätosäkerheten

5.17.8 Beräkningar

5.17.9 Erfarenheter

5.17.10 Alternativa metoder

5.17.10.1 Kontinuerliga instrumentella metoder
5.17.10.2 Manuella metoder

5.17.11 Referenser

TOTALKVICKSILVER, VÅTKEMISK METOD

5.17.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av totalhalten kvicksilver, partikelbunden och gasformig, i rökgaser från förbränningsanläggningar. Metoden innebär manuell provtagning under en bestämd tidsperiod varvid ett medelvärde av totalhalten kvicksilver erhålls för den undersökta perioden.

Metoden är främst avsedd för mätningar i rökgaser från förbränningsanläggningar i samband med besiktningar och utsläppskontroller. Metoden kan också användas för mätningar i gasformiga utsläpp från andra tekniska processer.

Mätprincipen bygger på våtkemisk absorption, varför uttagna prover fordrar analys vid laboratorium. Detta gör metoden mindre lämplig för driftövervakning.

Referensmetod för bestämning av totalkvicksilver är Svensk Standard SS-EN 13211:2001 med tillägg SS-EN 13211/AC:2005. Det är denna standard som skall följas vid kvicksilverbestämning enligt tillämpliga EU-direktiv. Standarden är vid handbokens framtagande under revision inom CEN, det tillgängliga arbetsutkast som legat till grund för den metod som beskrivs här är benämnt CEN/TC 264/WG 8 N 272. Även Svensk Standard SS 02 84 23 från 1991 beskriver våtkemisk provtagning och analys av totalkvicksilver.

Mätområdet i referensmetoden är 1 – 500 μg/m^3 Hg (totalkvicksilver; uttryckt som m^3 i torrt tillstånd, normerat till 0 °C och 101,3 kPa och vid 11 % (volymsandel) O_2). Genom att öka provtagen gasvolym är det möjligt att mäta ner till 0,1 μg/m^3 Hg.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.17.2 PRINCIP

En provtagningssond försedd med sondspets införs i gaskanalen. Sonden ska vara uppvärmd och försedd med ett partikelfilter. Genom sonden uttages ett gasprov **isokinetiskt** (icke-isokinetisk provtagning accepteras i vissa fall). Metoden innebär provtagning av både partikelbundet och gasformigt kvicksilver (Hg totalt). Stoftpartiklarna i gasprovet avskiljs i ett provtagningsfilter varefter gasformigt kvicksilver absorberas i en absorptionslösning.

Sonden tvättas med en sköljlösning efter provet för att även ta tillvara de partiklar som fastnat längs sondens väggar. Stoftfiltret uppsluts på laboratorium. Samtliga erhållna lösningar (absorptionslösning, sköljlösning och filterlösning) analyseras därefter med atomabsorption- (AAS) eller atomfluorescensspektrometri (AFS).

5.17.3 KEMIKALIER OCH LÖSNINGAR

Kemikalier skall vara av hög renhet (pro analysi och särskilt låg Hg-halt). Till framställning av lösningar och sköljning skall avjoniserat vatten eller vatten av motsvarande renhet användas. Vattnet bör testas med avseende på innehåll av Hg-halt.

Varning! Hantering av kemikalier skall ske i dragskåp och med användning av handskar och skyddsglasögon! Samtliga syror är starkt frätande. Följ Arbetarskyddsstyrelsens anvisningar, se kapitel 2.6.

Välj endera av följande två alternativa absorptionslösningar (I eller II) med respektive tillhörande sköljlösning för provtagningsflaskor.

- **Absorptionslösning I.** 2 vikt-% $KMnO_4$ /10 vikt-% H_2SO_4 + 2 mM HCl.

  OBS! All kaliumpermanganat innehåller kvicksilver. Använd därför kaliumpermanganat av hög renhet, kvalitet suprapur med särkilt låg Hg-halt. Blindprov skall ändå uttagas.

  Lösningen skall förvaras svalt i mörk glasflaska med glaspropp eller ofärgad plastpropp. P g a viss avgasningsrisk får **inte** glasflaska med skruvkork användas!

- **Sköljlösning för provtagningsflaskor I.** H_2O_2, 3 vikt-% (alternativt $HONH_3Cl$, 10 vikt-%).

  OBS! Sköljlösning II får absolut inte användas till absorptionslösning I.

- **Absorptionslösning II.** 4 vikt-% $K_2Cr_2O_7$ /20 vikt-% HNO_3.

- **Sköljlösning för provtagningsflaskor II.** HNO_3, 5 vikt-%.

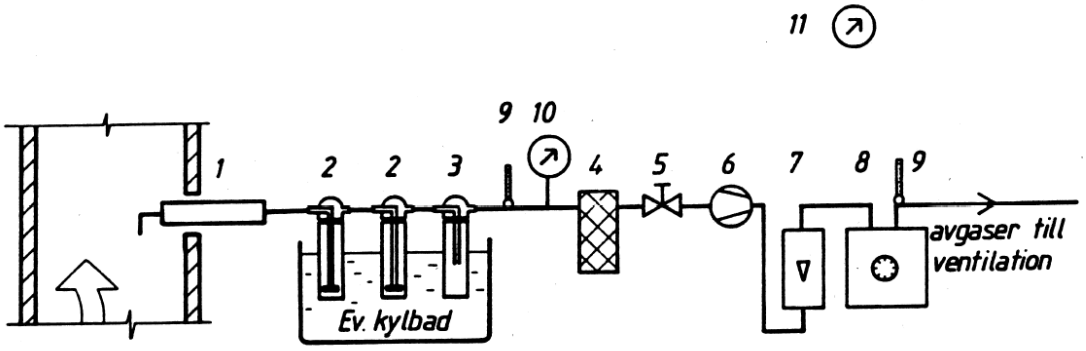
Den maximala lagringstiden för tillredd absorptionslösning är 1 vecka.

- **Sköljlösning för sondspets, sond och filterhus (I och II).** HNO_3, 5 vikt-%.

5.17.4 UTRUSTNING

5.17.4.1 Provtagningsutrustning

Provtagningsutrustningens principiella uppbyggnad framgår av figur 5.17.1.



1. Sond med filterhållare
2. Provtagningsflaskor
3. Stänkavskiljningsflaska
4. Torktorn
5. Ventil
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur
9. Termometer I resp. II
10. Tryckmätare
11. Barometer

Figur 5.17.1 Exempel på provtagningssystem för kvicksilver (Hg).

Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid våtkemisk provtagning anges i kapitel 5.10.4.1. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av totalkvicksilver, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.17.1.

1. **Provtagningssond med filterhållare.** Sonden utgörs av ett rör försett med sondspets samt hållare för filter. Tillåtna material i dessa delar samt i alla anslutningar är standard laboratorieglas, borosilikat glas, kvartsglas, PTFE och titan.

   Temperaturen efter partikelfiltret kontrolleras med ett termoelement och skall alltid vara minst 20 °C över rökgasens temperatur (och minst 180 °C om sondmaterialet är titan). Filtret kan vara placerat utanför skorstenen (som på figur 5.17.1) men s.k. *in-stack* filtrering är också tillåten enligt referensmetoden.

   Om sidoströmsuppkoppling tillämpas måste även T-stycket (fördelningen) vara temperaturreglerat, endast isolering av detta är ej en tillräcklig åtgärd.

   Partikelfilter. Filter av kvartsfiber eller glasfiber (alt. PTFE för planfilter).

2. **Provtagningsflaskor.** Två gastvättflaskor av standard laboratorieglas, borosilikatglas eller kvartsglas kopplas i serie. I vissa fall, ex. hög fukthalt i provgasen, rekommenderas tre gastvättflaskor i serie för att klara kravet på absorptionseffektivitet.

   Skarvslang. Polytetrafluoreten (PTFE) eller silikongummi av lämplig längd och diameter. Endast korta bitar av silikongummi får användas för att ansluta andra skarvslangar då det visat sig att silikon kan starkt absorbera bl a kvicksilver (max 2 cm^2 per l/min).

   Förvaringsburkar, för partikelfilter. Tillåtna material är standard laboratorieglas, borosilikat glas, kvartsglas, PP, PE, PTFE och titan.

Provflaskor. Tillåtna material är standard laboratorieglas, borosilikat glas, kvartsglas, PP och HDPE. Vid användning av absorptionslösning I ska provflaskorna av glas vara mörka och/eller proven ska förvaras mörkt för att undvika bildande av MnO_2 vid förvaringen.

Provflaskors korkar. Tillåtna material är PTFE, PFA, FEP, PP och ofärgad HDPE.

OBS, varning! P g a eftergasning kan övertryck uppstå. Glasflaskor får **inte** ha skruvkork på grund av explosionsrisk. Polyeten- eller polypropylenflaskor rekommenderas. **Skyddsglasögon!**

5.17.4.2 Analysutrustning

Utrustningen framgår av SS-EN ISO 12846:2012 (AAS) och SS-EN ISO 17852:2008 (AFS).

5.17.4.3 Rengöring av glasvaror

Provtagningsutrustning för bestämning av kvicksilver fordrar särskilt hög renhetsgrad.

Alla nya glasvaror och plastflaskor för provtagning, analys och provförvaring behandlas enligt punkt 1 - 4 innan de används för provtagning av Hg.

1. Diska med 25 vikt-% HNO_3.
2. Diska med absorptionslösning.
3. Skölj med hydroxylaminhydrokloridlösning för att avlägsna brunstensrester.
4. Skölj med vatten flera gånger.

Före varje användning diskas alla glasvaror och plastflaskor med 25 vikt-% HNO_3 och därefter sköljs de flera gånger med vatten. Glasvarorna får ej torka mellan de olika behandlingsstegen.

Ovanstående procedurer är rekommendationer. Fler tillvägagångssätt finns beskrivna i referensmetoden.

5.17.5 PROVTAGNING

5.17.5.1 Bestämning av provtagningstid m m

Före provtagningens början skall provtagningstid och provtagningsflöde anpassas till förväntad halt av Hg i gaskanalen. Provtagningen skall resultera i en halt i absorptionslösningen som överstiger analysmetodens lägsta detekterbara halt med minst 10 gånger (rekommendation).

OBS! Provtagningen skall som huvudregel ske isokinetiskt i enlighet med kapitel 5.22. Lämplig sondspets måste därför beräknas med hänsyn till provgasflöde och rökgashastighet.

Icke-isokinetisk provtagning accepteras om summan av kvicksilverhalterna i stoftfasen och i dropparna uppgår till mindre än 1 µg/m^3. Icke-isokinetisk provtagning kan också tillämpas i det fall som inga droppar finns närvarande och om förhållandet mellan den högsta och lägsta hastigheten i någon punkt i provtagningsplanet är mindre än eller lika med en faktor 1,2.

5.17.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor

Överför med pipett eller dispenser cirka 40 ml av absorptionslösningen (I eller II) till vardera av de två gastvättflaskorna.

5.17.5.3 Genomförande

Nedan angivna volymer, flöden och tider kan tjäna som riktvärden. En kontrollberäkning måste dock göras så att tillräcklig halt i absorptionsvätskan kan förväntas uppnås. Provgasvolymen måste vara så stor att ett satt gränsvärde kan kontrolleras.

- Beräkna sondspetsdiameter.

- Koppla samman provtagningsflaskorna och den övriga utrustningen så att ett provtagningssystem enligt figur 5.17.1 erhålls.

- Sätt en propp i inloppet på provtagningssonden och starta provtagningspumpen. Kontrollera att systemet är läckagefritt (läckflödet får ej överskrida 2 % av det förväntade provtagningsflödet). Som alternativ kan ex. O_2 mätas parallellt i rökgaskanalen och efter provtagningssystemet för totalkvicksilver. Avvikelser mellan dessa parallella mätningar indikerar läckage.

- Avlägsna försiktigt proppen från provtagningssonden och stäng av provtagningspumpen. Montera sondspets med lämplig diameter för isokinetik.

- Koppla på värmesystemet och justera uppvärmningsanordningen så att den ger en sådan temperatur på de uppvärmda delarna att kondensatbildning undviks under provtagningsperioden och att temperaturen i provgasen vid filtret blir minst 20 °C över gasens temperatur (filtreringstemperaturen vara minst 180 °C om sonden är tillverkad av titan).

- För in provtagningssonden i gaskanalen och placera spetsen på sonden i den önskade mätpunkten. Fyll igen eventuellt utrymme runt sonden med lämpligt tätningsmaterial så att omgivande luft inte når mätpunkten eller rökgas läcker ut.

- Läs av och anteckna tidpunkt samt gasurets mätarställning.

- Starta provtagningspumpen och ställ in reglerventilen så att isokinetik uppnås.

- Kontrollera under provtagningen att temperaturen vid filtret är minst 20 °C över gasens temperatur (minst 180 °C med titansond) och att temperaturen efter provtagningsflaskorna är lägre än 20 °C. Justera uppvärmningsanordningen vid behov.

- Provtagningstiden bör vara minst 60 minuter men bestäms av processen eller eventuella cykliska förlopp som sotning, filterrensningar etc.

- Läs av och anteckna värdena på gasuret och dess termometer minst var 5:e minut under provet. Läs också av barometern. Kontrollera med flödesmätaren att gasflödet är korrekt under hela provtagningsperioden.

  OBS! Om absorptionsvätskan under provet har blivit missfärgad (alternativ I) eller ändrat färg från gul till grön (alternativ II) så är provtagningen ogiltig.

5.17.5.4 Efter provtagningstidens slut

Efter provtagning kan hela utrustningen sändas till analyslaboratorium för rengöring och analys eller så omhändertas filter och provlösningar på plats och utrustningen återanvänds för flera prover. Det senare förfarandet beskrivs här. Varje provtagning avslutas på följande sätt:

- Tag ut provtagningssonden, stäng av provtagningspumpen, anteckna tidpunkten, gasurets ställning och värdet på gasurstermometern.

- Demontera partikelfiltret och förvara det i härför avsedd burk. Vid låga stofthalter finns möjlighet att använda samma filter för flera prover, se 5.17.9.

- Skölj anslutningen från filterhus till den första provtagningsflaskan med ca 20 ml sköljlösning för provtagningsflaskor.

- Koppla bort de båda provtagningsflaskorna från provtagningssystemet och överför båda provlösningarna till en provflaska.

- Skölj provtagningsflaskorna med sköljlösning för provtagningsflaskor. Slå sköljlösningen till provflaskan. Om brunsten finns kvar i provtagningsflaskorna tillsätts några ml 3 % väteperoxidösning och överförs till provflaskan.

  Tips: Om brunsten alltjämt finns kvar, skölj med lite hydroxidaminhydrokloridlösning och därefter med ytterligare lite salpetersyra. Överför till provflaskan.

- Skall ytterligare gasprov insamlas, upprepas förfarandet som beskrivits ovan.

Efter provperiodens slut:

- Skölj sondspets, sond och filterhus med sköljlösning. Använd den rekommenderade sköljtekniken som beskrivs i kapitel 5.17.9. Ta tillvara sköljlösningen för analys.

- Töm kylbad, rengör utrustning, kör pump och gasur minst 5 minuter med ren luft.

Mängden (volymen) prov skall bestämmas med en osäkerhet < 1 %.

Prov som förvaras i plastflaskor ska vara kylda (under 6 °C). Prov som förvaras i glasflaskor kan förvaras i rumstemperatur. Proven ska analyseras inom 2 veckor från utförd provtagning.

5.17.5.5 Fältblank

Fältblank skall enligt referensmetoden tas före varje mätserie och åtminstone en gång per dag och mätpunkt. Läs mer om fältblank i kapitel 5.10.5.5.

För fältblanksanalys skall provtagning ske enligt 5.17.5.2 - 5.17.5.4 men utan att rökgas sugs genom provtagningsutrustningen, dvs pumpen skall ej startas. Den genomsnittliga provtagningsvolymen under mätserien skall användas för att räkna ut fältblankens värde i enheten mg/m^3. Detta värde får enligt referensmetoden ej överskrida 10 % av det tillämpliga gränsvärdet (ELV), och alla eventuella provresultat som underskrider värdet skall rapporteras som mindre än eller lika med fältblanken. I det senare fallet anger alltså fältblanken metodens detektionsgräns.

5.17.5.6 Absorptionseffektivitet

Absorptionseffektiviteten för systemet skall enligt referensmetoden bestämmas minst en gång per mätkampanj. Läs mer om absorptionseffektivitet i kapitel 5.10.5.6.

Mängden kvicksilver i provflaska 2 får ej överskrida 5 % av mängden i provflaska 1. Vid låga halter ersätts detta krav med kravet att koncentrationen i provflaska 2 ej får överskrida analysens detektionsgräns.

5.17.6 ANALYS

För analys av partikelbundet kvicksilver i filtret så görs en uppslutning av filtret på laboratorium. Förfarandet vid uppslutning finns beskrivet i referensmetoden.

Halten kvicksilver i absorptionslösning, partikellösning och sköljlösning bestäms sedan på laboratorium enligt metod beskriven i SS-EN ISO 12846:2012 (AAS) eller metod beskriven i SS-EN ISO 17852:2008 (AFS).

5.17.7 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Den viktigaste faktorn för att erhålla en låg mätosäkerhet är att kvicksilverhalten i analyserade lösningar är tillräckligt hög, d v s minst 10 ggr analysmetodens detektionsgräns.

Följande detektionsgränser anges i referensmetoden:

Hg: 0,01-0,05 µg/l (AAS)

Standarden för AFS (SS-EN ISO 17852:2008) anger en möjlig detektionsgräns på 0,001 µg/l, men det gäller för rena vattenprover och inte den komplicerade matris som ett rökgasprov kan utgöra. Lägsta rapporteringsgräns för AFS vid ett svenskt ackrediterat analyslaboratorium anges vara 0,02 µg/l för absorptionslösning och 0,02 µg för filter.

Detektionsgränserna varierar mellan olika laboratorier. Det är därför nödvändigt att på förhand inhämta uppgifter från det laboratorium som skall utföra analyserna.

Följande analysosäkerheter kan uppnås:

Hg: 16 % (AFS)

Till osäkerheten i analysresultatet skall också osäkerheten i bestämningen av provgasvolymen läggas, se kapitel 7.4.4, exempel 2.

5.17.8 BERÄKNINGAR

Sköljvätskan från sondspets, sond och filterhus analyseras separat och mängderna fördelas över de prov som tagits med utrustningen under den aktuella perioden. Det kan också vara aktuellt att använda ett och samma filter vid flera prov, i vilket fall de analyserade mängderna också ska fördelas över proven, se 5.17.9.

För en provtagningsuppställning enligt figur 5.17.1 så beräknas halten av totalkvicksilver i rökgasen enligt följande:

$$\mathbf{C_{gas} = (m_{prov} + m_{filter} + m_{skölj}) / V_{ntg}}$$

där

C_{gas}	=	halt av totalkvicksilver i rökgasen	(mg/Nm^3)
m_{prov}	=	analyserad massa av Hg i absorptionslösning	(mg)
m_{filter}	=	analyserad massa av Hg i filterlösning (ev. fördelad andel per prov)	(mg)
$m_{skölj}$	=	analyserad massa av Hg i sköljlösning (fördelad andel per prov)	(mg)
V_{ntg}	=	den torra provtagna gasvolymen vid normaltillstånd	(Nm^3)

För en sidoströmsuppställning enligt figur 5.10.3 så beräknas halten av totalkvicksilver i rökgasen enligt följande:

$$\mathbf{C_{gas} = m_{prov} / V_{ntg} + (m_{filter} + m_{skölj}) / (V_{tot})}$$

där

C_{gas}	=	halt av totalkvicksilver i rökgasen	(mg/Nm^3)
m_{prov}	=	analyserad massa av Hg i absorptionslösning	(mg)
m_{filter}	=	analyserad massa av Hg i filterlösning (ev. fördelad andel per prov)	(mg)
$m_{skölj}$	=	analyserad massa av Hg i sköljlösning (fördelad andel per prov)	(mg)
V_{ntg}	=	den torra provtagna gasvolymen vid normaltillstånd (Hg)	(Nm^3)
V_{tot}	=	den torra provtagna gasvolymen vid normaltillstånd (totalt)	(Nm^3)

Vidare beräkningar framgår av kapitel 5.10.8 i det generella kapitlet om våtkemisk provtagning.

5.17.9 ERFARENHETER

För att klara kravet på absorptionseffektivitet har praktisk erfarenhet visat att det är lämpligt att märka upp provtagningsflaskorna i provtagningstågen och sträva efter att alltid använda flaskorna i samma ordning. Noggrann rengöring enligt kapitel 5.17.4.3 krävs alltid. Vidare är det direkt olämpligt att blanda provtagningsflaskor och anslutningar mellan provtagningståg för metaller och kvicksilver, pga risk för höga bakgrundshalter av mangan från absorptionslösningen för kvicksilver. Märk alltså upp provtagningsflaskorna med ex. Hg1, Hg2, Met1, Met2 och Met3 och använd samma konfiguration vid all provtagning.

Följande sköljteknik rekommenderas av SIL – Svenska Intresseföreningen för Luftlaboratorier:

1. Efter provtagning försluts inloppet med en propp
2. Filterhalvan från inloppssidan på filtret monterad som tratt
3. Fyll halva sonden med sköljlösning
4. Ta bort filterhalvan och förslut utloppsänden
5. Vänd sonden 3 ggr
6. Upprepa momenten med sköljning från pkt 3 till 5, 3 gånger

Med utrustning av typen EVA-light med ca 1 m sondrör får man en total sköljvolym på ca 150 ml enligt ovanstående förfarande.

Mätresultatets kvalitet är vid användning av flamlös atomabsorptionsspektrofotometer en funktion av kontamineringsrisken i större utsträckning än av instrumentella begränsningar. För att undvika kontaminering måste både provtagningsutrustning och laboratorieutrustning hållas mycket rena. Följ rengöringsrutiner enligt kapitel 5.17.4.3.

Genom värmning av sonden och filtret till minst 180 °C kommer vanligtvis inget kvicksilver att fastna på detta. Därför kan samma filter användas till en serie prover. Filtret analyseras som kontroll och mängden fördelas på proven. I referensmetoden finns också angivet i en notering att om det är känt från tidigare mätningar att kvicksilvermängden i filterprov är mindre än 2 $\mu g/m^3$ per prov så kan filtret användas för flera prover vid den aktuella mätningen.

Det är mycket viktigt att blindprovsbestämning av oanvända filter och lösningar görs och att analyslaboratoriet korrigerar för dessa värden.

Metoden gör det möjligt att mäta ned till ca 0,05 µg Hg i den analyserade provlösningen. Detta motsvarar 0,1 µg Hg/m^3 rökgas vid ett provgasflöde av 0,5 m^3/h och 1 h provtagningstid. Noggrannheten är starkt beroende av provtagningstidens längd, aktuell kvicksilverhalt och absorptionslösningens renhet.

Enligt erfarenheter kan väteperoxid tillsättas direkt i absorptionslösningen för att lösa upp eventuell brunsten.

Metoden har testats i Sverige för flöden på drygt 1 m^3/h.

5.17.10 ALTERNATIVA METODER

5.17.10.1 Kontinuerliga instrumentella metoder

På marknaden finns ett flertal instrument för kontinuerlig mätning av kvicksilver (se vidare kapitel 5.9).

5.17.10.2 Manuella metoder

Det finns vidare ett antal metoder där ämnen adsorberas till fasta material. Ett exempel är olika typer av aktiverat kol som kan adsorbera kvicksilverånga men också halogener. Aktivt kol anses för det aktuella ämnet/ämnesgruppen ha följande fördelar:

- Flera spårelement och föreningar kan provtas med samma provtagningsmedium;
- Adsorberade komponenter kvarligger stabila på det aktiva kolet;
- Bakgrundsnivåerna är mycket låga;
- Uppsamlade ämnen på det aktiva kolet kräver ingen ytterligare beredning.

Ett arbete pågår inom CEN med att standardisera s.k. ”sorbent traps” för analys av gasformigt kvicksilver. Standarden kommer att ställa funktionskrav på utrustningen, men lämnar öppet för användandet av olika material och analysmetoder. ”Sorbent traps” är främst tänkta att ersätta kontinuerliga mätinstrument på anläggningar, med följande fördelar:

- Lägre kostnad
- Detektionsgränsen är mycket lägre än vissa instrument
- Robusthet
- Inget behov av provberedning, adsorptionen sker in-situ

Inom CEN menar man att ”sorbent traps” kommer att vara den globalt sett dominerande tekniken för bestämning av kvicksilver inom 5-10 år, och man pekar också på möjligheten att tillämpa tekniken även vid periodiska mätningar.

Ytterligare andra exempel är s k "denuders" och "diffusion screens". Båda anses vara diffusionsmetoder och bygger på att provgas diffunderar förbi eller genom en yta täckt av reaktivt material. Provgasen måste filtreras innan den når själva diffusionsdelen. Det reaktiva

ytskiktet väljs med hänsyn till den parameter som man vill mäta. Exempelvis kan metalliskt Hg uppfångas till nästan 100 % vid gastemperaturer upp till 100 ºC med Ag-denuders. System av denuders anses kunna användas för att fånga upp olika former av Hg.

Provtagning med diffusionsutrustning har flera fördelar framför andra provtagningsmetoder:

- Tillåter detektion av olika former av samma element;
- Tillåter specifik provtagning av ämnen i gasfas;
- Har god känslighet;
- Utrustningen är liten, enkel och kan återanvändas;
- Kan användas för provtagning även vid höga temperaturer.

En nackdel med metoden kan i vissa fall vara att filtergenomträngliga partiklar inte detekteras.

5.17.11 REFERENSER

SS-EN 13211 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Manuell metod för bestämning av totalkoncentrationen kvicksilver. (Utgåva 1; 2001-03-23)

SS-EN 13211/AC:2005 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Manuell metod för bestämning av totalkoncentrationen kvicksilver. (Utgåva 1; 2005-03-18)

CEN/TC 264/WG 8 N 272 (arbetsutkast): Stationary source emissions – Manual method of determination of the concentration of total mercury. (EN 13211_draft revision 2014_rev3, 2015-02-11)

CEN/TC 264/WG 8 N 278 (arbetsutkast): Stationary source emissions – Mercury monitoring using sorbent traps – Complementary element. 2015-03-03.

SS 02 84 23 (Svensk Standard): Luftundersökningar – Utsläpp till luft – Bestämning av totalkvicksilverhalten med flamlös atomabsorptionsmetod. Utgåva 1, 1991-12-04.

SS-EN ISO 12846:2012 (Svensk Standard):Vattenundersökningar – Bestämning av kvicksilver med atomabsorptionsspektrometri (AAS), med och utan anrikning. (Utgåva 1; 2012-05-24)

SS-EN ISO 17852:2008 (Svensk Standard): Vattenundersökningar – Bestämning av kvicksilver med atomfluorescensspektrometri. (Utgåva 1; 2008-01-21)

SIL rapport 2012:01. Validering sköljsyra EN 14385. 2012-09-24.

Kapitel 5.18

METALLER

Innehåll

5.18.1 Syfte och tillämpningsområde

5.18.2 Princip

5.18.3 Kemikalier och lösningar

5.18.4 Utrustning
- 5.18.4.1 Provtagningsutrustning
- 5.18.4.2 Analysutrustning
- 5.18.4.3 Rengöring av glasvaror

5.18.5 Provtagning
- 5.18.5.1 Bestämning av provtagningstid m m
- 5.18.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor
- 5.18.5.3 Genomförande
- 5.18.5.4 Efter provtagningstidens slut
- 5.18.5.5 Fältblank
- 5.18.5.6 Absorptionseffektivitet

5.18.6 Analys

5.18.7 Bedömning av mätosäkerheten

5.18.8 Beräkningar

5.18.9 Praktiska råd
- 5.18.9.1 Provtagning
- 5.18.9.2 Analys

5.18.10 Alternativa metoder
- 5.18.10.1 Selen

5.18.11 Referenser

METALLER

5.18.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av halten gasformiga, filtergenomträngliga och stoftbundna metaller i rökgaser från förbränningsanläggningar. Metoden innebär manuell provtagning under en bestämd tidsperiod varvid ett medelvärde av halten metaller erhålls för den undersökta perioden.

Metoden är främst avsedd för mätningar i rökgaser från förbränningsanläggningar i samband med besiktningar och utsläppskontroller. Metoden kan även användas för mätningar i gasformiga utsläpp från andra tekniska processer.

Mätprincipen bygger på våtkemisk absorption, varför uttagna prover fordrar analys vid laboratorium. Detta gör metoden mindre lämplig för driftövervakning.

Referensmetod för bestämning av metaller är Svensk Standard SS-EN 14385:2004, som har validerats för metallerna antimon, arsenik, bly, kadmium, krom, kobolt, koppar, mangan, nickel, tenn, vanadin och tallium. Det är denna standard som skall följas vid bestämning av halten metaller enligt tillämpliga EU-direktiv. Standarden är vid handbokens framtagande under revision inom CEN, men inget arbetsutkast har funnits tillgängligt.

Mätområdet i referensmetoden är 5 – 500 $\mu g/m^3$ för varje enskild metall (uttryckt som m^3 i torrt tillstånd, normerat till 0 °C och 101,3 kPa och vid 11 % (volymsandel) O_2).

Många svenska anläggningar har också krav i sina tillstånd på halten zink i rökgas, och erfarenhetsmässigt går metoden att tillämpa också för att bestämma halten av denna metall samt andra metaller som absorberas i den angivna absorptionslösningen. Bestämning av kvicksilver beskrivs separat i kapitel 5.17. Bestämning av selen diskuteras i kapitel 5.18.10.1.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.18.2 PRINCIP

En provtagningssond försedd med sondspets införs i gaskanalen. Sonden ska vara uppvärmd och försedd med ett partikelfilter. Genom sonden uttages ett gasprov **isokinetiskt**. Metoden innebär provtagning av både partikelbundna och gasformiga metaller. Stoftet avskiljs i ett provtagningsfilter placerat antingen i rökgaskanalen eller utvändigt. Gasformiga och filtergenomträngliga metaller passerar genom filtret och absorberas i en absorptionslösning, de stoftbundna metallerna fastnar på filtret. Stofthalten beräknas som förhållandet mellan viktökning och utsugen provgasvolym.

Sonden tvättas med en sköljlösning efter provet för att även ta tillvara de partiklar som fastnat längs sondens väggar. Stoftfiltret uppsluts på laboratorium. Samtliga erhållna lösningar (absorptionslösning, sköljlösning och filterlösning) analyseras därefter med atomabsorptionsspektrofotometri (AAS) eller induktivt kopplad plasmaspektroskopi (ICP).

5.18.3 KEMIKALIER OCH LÖSNINGAR

Kemikalier skall vara av hög renhet (pro analysi). Till framställning av lösningar och sköljning skall avjoniserat vatten eller vatten av motsvarande renhet användas.

Varning! Hantering av kemikalier skall ske i dragskåp och med användning av skyddsglasögon och handskar! Samtliga syror är starkt frätande. Följ Arbetarskyddsstyrelsens anvisningar, se kapitel 2.6.

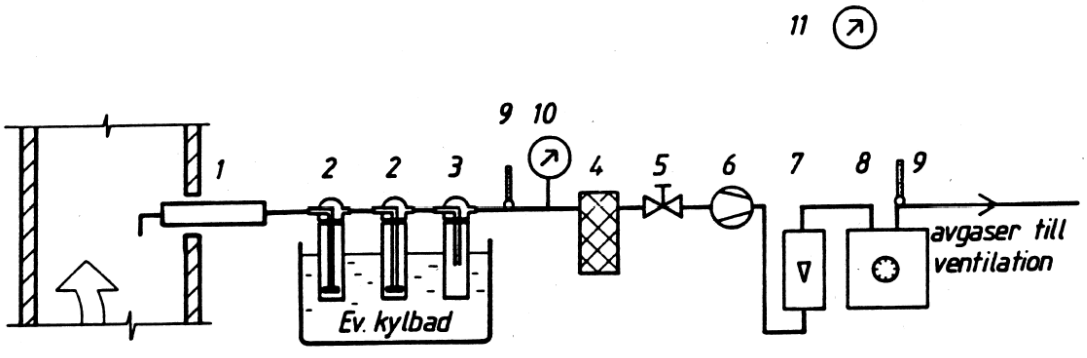
- **Absorptionslösning.** 3,3 vikt-% HNO_3 / 1,5 vikt-% H_2O_2. Eftersom väteperoxid tenderar att brytas ned med tiden skall denna lösning vara nytillverkad.

- **Sköljlösning.** 25 vikt-% HNO_3 enligt referensmetoden. 5 vikt-% HNO_3 rekommenderas av arbetsmiljöskäl under villkoret att den sköljteknik som beskrivs i kapitel 5.18.9.1 tillämpas.

5.18.4 UTRUSTNING

5.18.4.1 Provtagningsutrustning

Provtagningsutrustningens principiella uppbyggnad framgår av figur 5.18.1.



1. Sond och filtrerutrustning
2. Provtagningsflaskor, OBS 3 st!
3. Stänkavskiljningsflaska
4. Torktorn
5. Ventil
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur
9. Termometer I resp. II
10. Tryckmätare
11. Barometer

Figur 5.18.1 Exempel på provtagningssystem för metaller.

Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid våtkemisk provtagning anges i kapitel 5.10.4.1. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av metaller, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.18.1.

1. **Provtagningssond med filterhållare.** Sonden utgörs av ett rör försett med sondspets samt hållare för filter. Tillåtna material i dessa delar samt i alla delar i kontakt med provgasen (inklusive anslutningar) är borosilikat glas, kvartsglas, PTFE och titan.

   Temperaturen efter partikelfiltret kontrolleras med ett termoelement och skall alltid vara minst 20 °C över rökgasens temperatur och minst 20 °C över rökgasens daggpunkt. Filtret kan vara placerat utanför skorstenen (som på figur 5.18.1) men s.k. *in-stack* filtrering är också tillåten enligt referensmetoden.

   Om sidoströmsuppkoppling tillämpas måste även T-stycket (fördelningen) vara temperaturreglerat, endast isolering av detta är ej en tillräcklig åtgärd.

   Partikelfilter. Planfilter av kvartsfiber, glasfiber eller PTFE.

2. **Provtagningsflaskor.** Tre gastvättflaskor av borosilikatglas, kvartsglas eller PTFE kopplas i serie.

   Skarvslang. Polytetrafluoreten (PTFE) eller silikongummi av lämplig längd och diameter. Endast korta bitar av silikongummi får användas för att ansluta andra skarvslangar då det visat sig att silikon kan starkt absorbera bl a metaller (max 2 cm^2 per l/min). Den maximalt tillåtna längden på anslutningen mellan sond och den första provtagningsflaskan är 1 meter.

   Provflaskor. Provflaskor för såväl oanvänd absorptionslösning som tagna provlösningar skall vara tillverkade av polyeten (PE).

   Provflaskors korkar. Tillåtna material är PTFE, PFA, FEP, PP och ofärgad HDPE.

OBS, varning! P g a eftergasning kan övertryck uppstå. Glasflaskor får **inte** användas, endast polyetenflaskor är tillåtna enligt referensmetoden. **Skyddsglasögon!**

5.18.4.2 Analysutrustning

AAS (atomabsorptionsspektroskopi), ICP-OES (induktivt kopplad plasmaspektroskopi-optisk emissionsspektroskopi) eller ICP-MS (induktivt kopplad plasmaspektroskopi-masspektroskopi). Tillverkarens anvisningar för de enskilda instrumenten skall följas. Se referensmetoden.

5.18.4.3 Rengöring av glasvaror

Alla glasvaror rengörs före användning och provtagning på följande sätt:

1. Diska med 25 vikt-% HNO_3,

2. Skölj med vatten flera gånger.

Om glasvarorna även skall användas för Hg-provtagning skall diskning med kaliumpermanganat eller kaliumdikromat utföras, jfr kapitel 5.17.4.3.

Ovanstående procedurer är rekommendationer. Fler tillvägagångssätt finns beskrivna i referensmetoden.

5.18.5 PROVTAGNING

5.18.5.1 Bestämning av provtagningstid m m

Före provtagningens början skall provtagningstiden och provtagningsflödet anpassas till den förväntade halten av metaller i gaskanalen. Provtagningen ska resultera i en halt som överstiger analysmetodens lägsta detekterbara halt med minst 10 gånger (rekommendation).

OBS! Provtagningen skall ske isokinetiskt i enlighet med kapitel 5.22. Lämplig sondspets måste därför beräknas med hänsyn till provgasflöde och rökgashastighet.

5.18.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor

Överför med pipett eller dispenser cirka 40 ml av absorptionslösningen till vardera av de tre gastvättflaskorna.

5.18.5.3 Genomförande

Nedan angivna volymer, flöden och tider kan tjäna som riktvärden. En kontrollberäkning måste dock göras så att tillräcklig halt i absorptionsvätskan kan förväntas uppnås. Provgasvolymen måste vara så stor att ett satt gränsvärde kan kontrolleras.

- Beräkna sondspetsdiameter.

- Koppla samman provtagningssond, filtrerutrustning, provtagningsflaskorna och den övriga utrustningen så att ett provtagningssystem enligt figur 5.18.1 erhålls.

- Sätt en propp i inloppet på provtagningssonden och starta provtagningspumpen. Kontrollera att systemet är läckagefritt (läckflödet får ej överskrida 2 % av det förväntade provtagningsflödet). Som alternativ kan ex. O_2 mätas parallellt i rökgaskanalen och efter provtagningssystemet för totalkvicksilver. Avvikelser mellan dessa parallella mätningar indikerar läckage.

- Avlägsna försiktigt proppen från provtagningssonden och stäng av provtagningspumpen. Montera sondspets med lämplig diameter för isokinetik.

- Koppla på värmesystemet och justera uppvärmningsanordningen så att den ger en sådan temperatur på de uppvärmda delarna att kondensatbildning undviks under provtagningsperioden och att temperaturen i provgasen vid filtret blir minst 20 °C över gasens temperatur och minst 20 °C över gasens daggpunkt.

- För in provtagningssonden i gaskanalen och placera spetsen på sonden i den önskade mätpunkten. Fyll igen eventuellt utrymme runt sonden med lämpligt tätningsmaterial så att omgivande luft inte når mätpunkten eller rökgas läcker ut.

- Läs av och anteckna tidpunkt samt gasurets mätarställning.

- Starta provtagningspumpen och ställ in reglerventilen så att isokinetik uppnås.

- Kontrollera under provtagningen att temperaturen vid filtret är minst 20 °C över gasens temperatur och minst 20 °C över gasens daggpunkt och att temperaturen efter provtagningsflaskorna är lägre än 20 °C. Justera uppvärmningsanordningen vid behov.

- Provtagningstiden bör vara minst 60 minuter men bestäms av processen eller eventuella cykliska förlopp som sotning, filterrensningar etc.

- Läs av och anteckna värdena på gasuret och dess termometer var 5:e minut under provet. Läs också av barometern. Kontrollera med flödesmätaren att gasflödet är korrekt under hela provtagningsperioden.

5.18.5.4 Efter provtagningstidens slut

Efter provtagning kan hela utrustningen sändas till analyslaboratorium för rengöring och analys eller så omhändertas filter och provlösningar på plats och utrustningen återanvänds för flera prover. Det senare förfarandet beskrivs här. Varje provtagning avslutas på följande sätt:

- Tag ut provtagningssonden, stäng av provtagningspumpen, anteckna tidpunkten, gasurets ställning och värdet på gasurstermometern.

- Demontera partikelfiltret och förvara det i härför avsedd förvaringsburk.

- Skölj sondspets, sond och filterhus med sköljlösning. Använd den rekommenderade sköljtekniken som beskrivs i kapitel 5.18.9.1. Ta tillvara sköljlösningen för analys.

- Skölj anslutningen från filterhus till den första provtagningsflaskan med ca 20 ml sköljlösning.

- Koppla bort de tre provtagningsflaskorna från provtagningssystemet och överför provlösningarna i flaska 1+2 till en provflaska och provlösningen i flaska 3 till en separat provflaska.

- Skölj provtagningsflaskorna med sköljlösning. Hantera flaska 1+2 separat från flaska 3 och slå respektive sköljlösningar till motsvarande provflaska.

- Skall ytterligare gasprov insamlas, upprepas förfarandet som beskrivits ovan.

Efter provperiodens slut: Töm kylbad, rengör utrustning, kör pump och gasur minst 5 minuter med ren luft.

Mängden (volymen) prov skall bestämmas med en osäkerhet < 1 %.

Prov skall förvaras i plastflaskor och vara kylda (under 6 °C). Proven ska analyseras inom 2 veckor från utförd provtagning.

5.18.5.5 Fältblank

Fältblank skall enligt referensmetoden tas före varje mätserie och åtminstone en gång per dag och mätpunkt. Läs mer om fältblank i kapitel 5.10.5.5.

För fältblanksanalys skall provtagning ske enligt 5.18.5.2 - 5.18.5.4 men utan att rökgas sugs genom provtagningsutrustningen, dvs pumpen skall ej startas. En komplett fältblanksanalys består av absorptionslösning, filter och sköljlösning. Den genomsnittliga provtagningsvolymen under mätserien skall användas för att räkna ut fältblankens värde i enheten mg/m^3. Detta värde får enligt referensmetoden ej överskrida 10 % av det tillämpliga gränsvärdet (ELV), och alla eventuella provresultat som underskrider värdet skall rapporteras som mindre än eller lika med fältblanken. I det senare fallet anger alltså fältblanken metodens detektionsgräns.

5.18.5.6 Absorptionseffektivitet

Absorptionseffektiviteten för systemet skall enligt referensmetoden bestämmas vid varje enskilt prov.

Mängden av en enskild metall i provflaska 2 (absorptionslösning från provtagningsflaska 3) får ej överskrida 10 % av den totala mängden av den enskilda metallen (provtagningsflaska 1+2, filter och sköljlösning) i provet. Om kravet på absorptionseffektivitet inte är uppfyllt så är provet ogiltigt.

5.18.6 ANALYS

För analys av partikelbundna metaller i filtret så görs en uppslutning av filtret på laboratorium. Förfarandet vid uppslutning finns beskrivet i referensmetoden.

Halten metaller i absorptionslösning, partikellösning och sköljlösning bestäms sedan på laboratorium med hjälp av AAS (atomabsorptionsspektroskopi), ICP-OES (induktivt kopplad plasmaspektroskopi-optisk emissionsspektroskopi) eller ICP-MS (induktivt kopplad plasmaspektroskopi-masspektroskopi). Tillverkarens anvisningar för instrumenten skall följas. Se vidare referensmetoden.

5.18.7 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Den viktigaste faktorn för att erhålla en låg mätosäkerhet är att metallhalten i analyserade lösningar är tillräckligt hög, d v s minst 10 ggr analysmetodens detektionsgräns.

Lägsta rapporteringsgräns vid ett svenskt ackrediterat analyslaboratorium anges i tabell 5.18.1.

Tabell 5.18.1 Lägsta rapporteringsgränser vid ett svenskt analyslaboratorium.

Metall	Absorptionslösning (µg/l)	Filter (µg)
As	0,5	0,1
Cd	0,025	0,02
Co	0,025	0,05
Cr	0,25	0,2
Cu	0,5	0,2
Mn	0,1	0,5
Ni	0,25	1
Pb	0,1	0,05
Sb	0,05	0,02
Tl	0,05	0,02
V	0,025	0,04

Detektionsgränserna varierar mellan olika metaller och laboratorier. Det är därför nödvändigt att på förhand inhämta uppgifter från det laboratorium som skall utföra analyserna.

Följande analysosäkerheter kan uppnås:

Metall: 13-22 % (ICP-SFMS)

Till osäkerheten i analysresultatet skall också osäkerheten i bestämningen av provgasvolymen läggas, se kapitel 7.4.4, exempel 2.

5.18.8 BERÄKNINGAR

För en provtagningsuppställning enligt figur 5.18.1 så beräknas halten av en enskild metall i rökgasen enligt följande:

$$\mathbf{C_{gas} = (m_{prov} + m_{filter} + m_{skölj}) / V_{ntg}}$$

där

C_{gas}	=	halt av metall i rökgasen	(mg/Nm^3)
m_{prov}	=	analyserad massa av metall i absorptionslösningar (flaska 1+2+3)	(mg)
m_{filter}	=	analyserad massa av metall i filterlösning	(mg)
$m_{skölj}$	=	analyserad massa av metall i sköljlösning	(mg)
V_{ntg}	=	den torra provtagna gasvolymen vid normaltillstånd	(Nm^3)

För en sidoströmsuppställning enligt figur 5.10.3 så beräknas halten av en enskild metall i rökgasen enligt följande:

$$\mathbf{C_{gas} = m_{prov} / V_{ntg} + (m_{filter} + m_{skölj}) / (V_{tot})}$$

där

C_{gas}	=	halt av metall i rökgasen	(mg/Nm^3)
m_{prov}	=	analyserad massa av metall i absorptionslösningar (flaska 1+2+3)	(mg)
m_{filter}	=	analyserad massa av meall i filterlösning	(mg)
$m_{skölj}$	=	analyserad massa av metall i sköljlösning	(mg)
V_{ntg}	=	den torra provtagna gasvolymen vid normaltillstånd (metall)	(Nm^3)
V_{tot}	=	den torra provtagna gasvolymen vid normaltillstånd (totalt)	(Nm^3)

Vidare beräkningar framgår av kapitel 5.10.8 i det generella kapitlet om våtkemisk provtagning.

Vid summering av värden som rapporteras som mindre än detektionsgränsen av analyslaboratoriet så kan den metodik som rekommenderas i referensmetoden med fördel tillämpas. Detta innebär att halva värdet på detektionsgränsen används vid summeringen, se vidare kapitel 9.2 i SS-EN 14385:2004.

5.18.9 PRAKTISKA RÅD

5.18.9.1 Provtagning

För att klara kravet på absorptionseffektivitet har praktisk erfarenhet visat att det är lämpligt att märka upp provtagningsflaskorna i provtagningstågen och sträva efter att alltid använda flaskorna i samma ordning. Noggrann rengöring enligt kapitel 5.18.4.3 krävs alltid. Vidare är det direkt olämpligt att blanda provtagningsflaskor och anslutningar mellan provtagningståg för metaller och kvicksilver, pga risk för höga bakgrundshalter av mangan från absorptionslösningen för kvicksilver. Märk alltså upp provtagningsflaskorna med ex. Hg1, Hg2, Met1, Met2 och Met3 och använd samma konfiguration vid all provtagning.

Följande sköljteknik rekommenderas av SIL – Svenska Intresseföreningen för Luftlaboratorier:

1. Efter provtagning försluts inloppet med en propp
2. Filterhalvan från inloppssidan på filtret monterad som tratt
3. Fyll halva sonden med sköljlösning
4. Ta bort filterhalvan och förslut utloppsänden
5. Vänd sonden 3 ggr
6. Upprepa momenten med sköljning från pkt 3 till 5, 3 gånger

Med utrustning av typen EVA-light med ca 1 m sondrör får man en total sköljvolym på ca 150 ml enligt ovanstående förfarande.

För all provtagning av stoftformiga föreningar gäller att en del processer genererar ett finpartikulärt stoft av vissa metaller. Risk finns att detta stoft penetrerar filtermediet och ger upphov till för hög uppmätt halt av andelen gasformiga metaller. Anläggningar där detta kan förekomma är bl a anläggningar där förbränning sker av klorhaltiga bränslen.

Vid provtagning på t ex förbränningsanläggningar med en stor andel oförbränt finns risk att eventuellt förekommande gasfas av den metall som skall bestämmas adsorberas till stoftet och inte kommer fram till absorptionslösningen. Den uppmätta halten stoftbundna metaller blir därigenom lägre än den faktiskt förekommande. För Cd kan dock stoftburna oxider reduceras vilket ger en ökning av halten.

5.18.9.2 Analys

Det analyserade provet innehåller många ämnen varför interferenser snarare är regel än undantag. Genom att välja analysförfarande och spektrallinje kan interferenserna i de flesta fall elimineras eller hållas på en acceptabel nivå. Om dessa modifieringar inte är tillräckliga måste en annan analysmetod användas.

Vid uppslutning enligt SS 02 81 83 av stoft från t ex stålverk och innehållande höga halter av krom kan en syrablandning bestående av salpetersyra, saltsyra och perklorsyra krävas för att erhålla fullständig upplösning av ingående metaller.

5.18.10 ALTERNATIVA METODER

Under utveckling finns ett antal metoder där ämnen adsorberas till fasta material. Ett exempel är olika typer av aktiverat kol. Ytterligare andra exempel är s k "denuders" och "diffusion screens". Båda anses vara diffusionsmetoder vilka bygger på att provgas diffunderar förbi eller genom en yta täckt av reaktivt material. Provgasen måste filtreras innan den når själva diffusionsdelen. Det reaktiva ytskiktet väljs med hänsyn till den parameter som man vill mäta. Exempelvis kadmium uppfångas till nästan 100 % i gastemperaturer upp till 200 ^{o}C.

Provtagning med diffusionsutrustning har flera fördelar framför andra provtagningsmetoder:

- Tillåter detektion av olika former av samma element;
- Tillåter specifik provtagning av ämnen i gasfas;
- Har god känslighet;
- Utrustningen är liten, enkel och kan återanvändas;
- Kan användas för provtagning även vid höga temperaturer.

En nackdel med metoden kan i vissa fall vara att filtergenomträngliga partiklar inte detekteras.

5.18.10.1 Selen

Ett arbete har utförts inom ISO med en standard för bestämning av halten selen i rökgas, det slutliga standardförslaget som gick till omröstning under 2014 är benämnt ISO/DIS 17211. Metodiken är mycket snarlik den i SS-EN 14385:2004, några viktiga skillnader som kan nämnas här är absorptions- och sköljlösningarnas sammansättning.

5.18.11 REFERENSER

SS-EN 14385:2004 (Svensk Standard). Luftkvalitet –Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av totalutsläpp av As, Cd, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Sd, Tl och V. Utgåva 1, 2004-03-12.

ISO/DIS 17211:2014 (Draft International Standard). Stationary source emissions — Sampling and determination of selenium compounds in flue gas. 2014.

SIL rapport 2012:01. Validering sköljsyra EN 14385. 2012-09-24.

Kapitel 5.19

POLYCYKLISKA AROMATISKA KOLVÄTEN (PAH)

Innehåll

5.19.1 Syfte och tillämpningsområde

5.19.2 Princip

5.19.3 Utrustning

5.19.4 Genomförande

5.19.5 Analys
5.19.5.1 Extraktion och upparbetning
5.19.5.2 Identifikation och kvantifiering

5.19.6 Bedömning av mätosäkerheten

5.19.7 Beräkningar

5.19.8 Alternativa metoder

5.19.9 Referenser

POLYCYKLISKA AROMATISKA KOLVÄTEN (PAH)

5.19.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av halten polycykliska aromatiska kolväten (PAH) i gasformiga emissioner. Metoden innebär manuell provtagning under en bestämd tidsperiod varvid ett medelvärde av halten PAH erhålls för den undersökta perioden.

Det primära tillämpningsområdet är tillfälliga kontroller och undersökningar av utsläpp av polycykliska aromatiska kolväten (PAH) från förbränningsanläggningar. Metoden kan även användas för utsläppskontroller från andra typer av stationära källor såsom aluminiumsmältverk och koksverk.

Mätprincipen bygger på att ett prov samlas upp i en provtagningsutrustning, varför uttagna prover fordrar analys vid laboratorium. Detta gör metoden mindre lämplig för driftövervakning.

Standardmetod för bestämning av PAH är Svensk Standard SS-ISO 11338, där del 1 beskriver provtagning och del 2 beskriver provberedning, upparbetning och bestämning. Kraven och anvisningarna i denna standard skall följas.

Mätområdet i standardmetoden är med kyld sond/adsorptions-metoden 0,002 – 30 000 µg/m^3 PAH (uttryckt som m^3 i torrt tillstånd, normerat till 0 °C och 101,3 kPa).

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.19.2 PRINCIP

Arbetet för att bestämma halterna av polycykliska aromatiska kolväten (PAH) i en rökgas kan delas in fyra faser:

A. Förberedande laboratoriearbete, då främst rengöring och iordningställande av provtagningssystemet.

B. Provtagning i rökgasen.

C. Provberedning, d v s extraktion och efterbehandling av komponenterna i provtagningssystemet samt upparbetning av extraktet.

D. Analys.

I det följande inriktas beskrivningen främst mot uppbyggnaden av provtagningssystemet samt provtagningen. Huvuddelarna i punkt A och C samt hela punkt D ovan utgörs av arbete som måste utföras av ett högt kvalificerat laboratorium som är specialinriktat mot hantering av provtagningssystemet och analysarbetet. Metodbeskrivningen berör endast översiktligt arbetet på laboratoriet.

Det finns ett antal olika provtagningssystem utvecklade för provtagning av polycykliska aromatiska kolväten (PAH). Principen kan i korthet beskrivas enligt följande:

- Provgas utsuges isokinetiskt från rökgaskanalen, se kapitel 5.22. Polycykliska aromatiska kolväten (PAH), både i gasfas och absorberade på partiklar, samlas upp i provtagningståget. De uppsamlande delarna kan vara ett partikelfilter, en kylare med kondensatflaska och en fast eller flytande adsorbent som är lämplig för det provtagningssystem som valts.

- Efter genomförd provtagning extraheras och upparbetas proverna på laboratorium. Extraktet som därvid utvinns analyseras med GC/MS-teknik (gaskromatografi/massspektrometri) eller HPLC-teknik (vätskekromatografi). För kvantifieringen används interna standarder som tillsatts provet i ett tidigare skede, s k "spikar".

5.19.3 UTRUSTNING

I SS-ISO 11338:1 beskrivs tre olika provtagningsmetoder:

- filter/kylare-metod,
- utspädningsmetod,
- kyld sond/adsorptions-metod.

Av dessa tre bedöms utspädningsmetoden vara betydligt mer arbetskrävande än de övriga metoderna. I standardmetodens bilaga A anges data enligt tabell 5.19.1 avseende de olika provtagningsmetodernas tillämpbarhet i olika miljöer. Kyld sond/adsorptions-metoden är att föredra, men höga fukt- och/eller stofthalter i rökgasen kan göra att det är lämpligare att använda en av de övriga provtagningsmetoderna.

Tabell 5.19.1 Provtagningsmetodernas tillämpbarhet (SS-ISO 11338-1:2003 Tabell A.1).

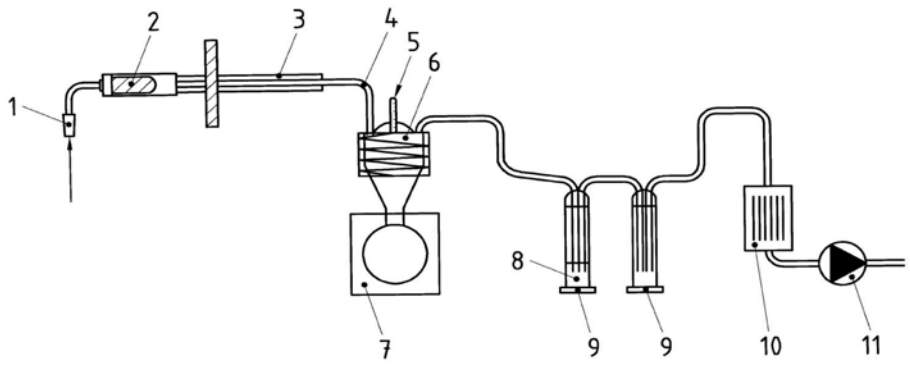
Rökgas karaktäristik	Filter/kylare	Utspädning	Kyld sond/adsorption
Temperatur, °C	< 800	< 800	< 800
Fukthalt, g/m^3	< 500	< 600	< 300
Stofthalt, g/m^3	< 2	< 5	< 2
PAH, µg/Nm^3	0,1 – 6 000	0,04 – 10 000	0,002 – 30 000

PAH-provtagning är känsliga för kontaminering och kräver därför stor kontroll på renhet och noggrant arbete för att undvika att proven förorenas. Särskilda ansträngningar behövs om sköljning av utrustningen eller byte av adsorbent m m sker i fält. Om möjligt bör hela provtagningsutrustningen skickas till laboratorium för extraktion, upparbetning och analys.

En noggrannare beskrivning av materialkrav på utrustningen, förberedelser och provtagningens genomförande finns i SS-ISO 11338-1.

a) Filter/kylare-metod.

Principen för metoden visas i figur 5.19.1. Olika varianter av detta system är möjliga.



1. sond
2. Hylsfilter
3. Uppvärmd sond
4. Anslutningar (glas)
5. Temperaturkontroll
6. Kylare
7. Kondensatflaska
8. Dietylenglykol
9. Tvättflaskor
10. Torktorn
11. Sugenhet (pump, reglerventil, gasur)

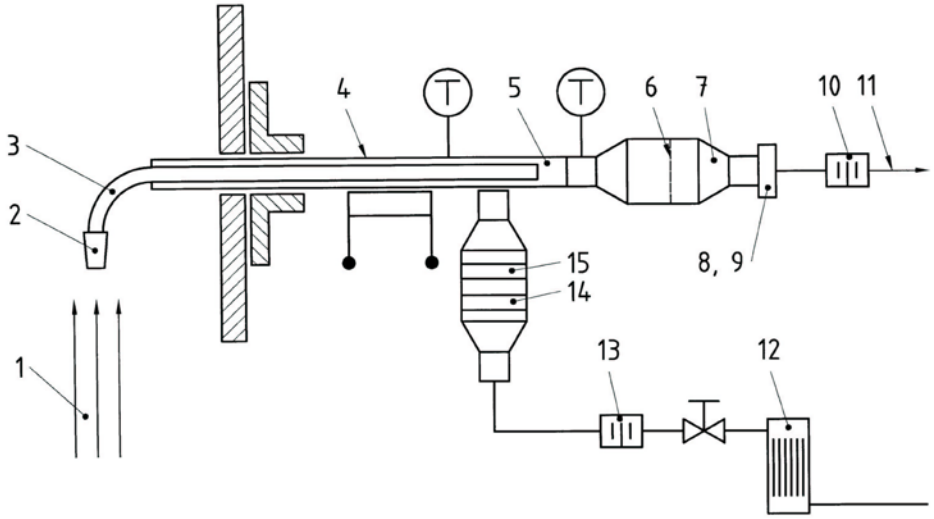
Figur 5.19.1 Principen för filter/kylare-metoden (utan flödesdelning)

Filtret placeras direkt efter sondspetsen (i skorstenen) eller efter sonden (utanför skorstenen). Filtertemperaturen skall hållas över rökgasernas daggpunkt men inte högre än temperaturen i skorstenen. När hög stoftbelastning förväntas kan ett kvartsullsfilter eller en cyklon placeras i provtagningståget före filtret för att förhindra att detta överbelastas. En sond av glas, kvarts eller titan skall användas. Hela, eller en del, av provflödet får passera en kylare. Provgasen kyls till under 20 °C. Kondensatet uppsamlas i en kondensatflaska. Gasformiga PAH fångas in med impinger och/eller adsorbenter i fast form nedströms kylaren.

Provtagningsvolymen kan vara från 1 till 6 m^3/h, beroende på utformningen av provtagningståget.

b) Utspädningsmetod.

Principen för utspädningsmetoden visas i figur 5.19.2.



1. Rökgas
2. Provtagningssond
3. Sondkrök
4. Upphettat insugsrör
5. Blandkammare
6. Provtagningsfilter
7. Utrymme A
8. Fast adsorbent
9. Utrymme B
10. Flödesmätare
11. Till utsugsfläkt
12. Torktorn
13. Flödesmätare
14. Fast adsorbent
15. Filter för utspädningsluften

Figur 5.19.2 Principen för utspädningsmetoden

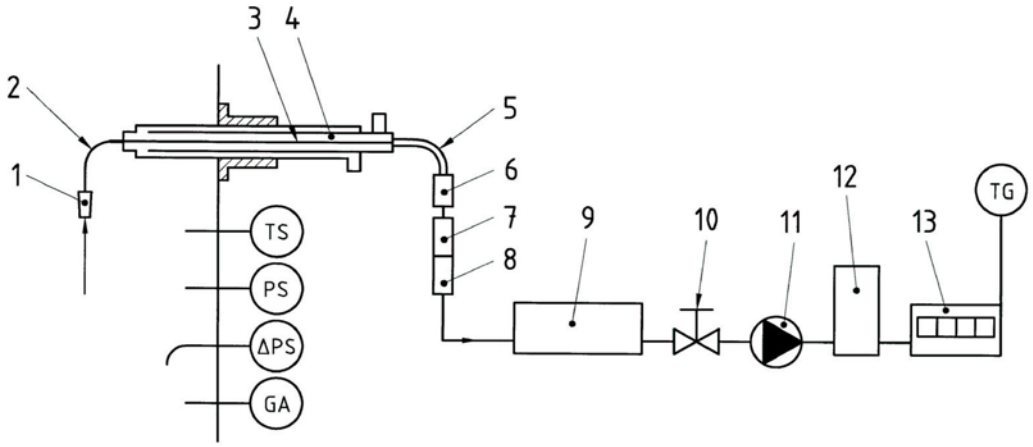
Ett delflöde av rökgasen insamlas isokinetiskt via en provtagningssond som är uppvärmd till rökgastemperaturen. Rökgasen kyls mycket snabbt ned till en temperatur under 40 °C i en blandkammare med torr, filtrerad och, om tillämpligt, kyld luft (12 - 15 i figur 5.19.2). Denna utspädning förhindrar kondensation av det vatten som finns i gasprovet. Provtagningsförhållandena liknar de naturliga utspädnings- och nedkylningsprocesserna då rökgasen emitteras till atmosfären.

Den utspädda rökgasen får sedan passera genom ett glasfiberfilter impregnerat med paraffinolja. Detta håller kvar PAH-föreningar med 4 till 7 ringar. Om provtagning skall ske av mer flyktiga PAH-föreningar (med 2 eller 3 ringar), kan en fast adsorbent läggas till efter filtret i provtagningståget.

Provgasflödet genom sonden skall vara mellan 2 och 8 m^3/h.

c) Kyld sond/absorptions-metod

Principen för kyld sond/absorptions-metoden visas i figur 5.19.3.



1. Sondspets
2. Sondkrök
3. Glasrör
4. Kylt sugrör
5. Glasförbindelse
6. Kondensationsflaska
7. Kvartsullsfilter
8. XAD-2
9. Kylare för provgas
10. Reglerventil
11. Pump
12. Torktorn, kiselgel
13. Gasur

TG Temperaturmätning vid gasuret
TS Temperaturmätning inuti skorstenen
PS Tryckmätning inuti skorstenen
ΔPS Dynamiska trycket i skorstenen
GA Rökgasanalysatorer (CO_2 + O_2)

Figur 5.19.3 Principen för kyld sond/absorptions-metoden

Provgasen sugs isokinetiskt genom en vattenkyld sond. Materialet i sonden har ingen betydelse så länge som den klarar rökgasförhållandena och temperaturskillnaderna över sonden, men rostfritt stål har funnits vara bra. Sonden har invändigt en insats med glas, kvarts eller titan genom vilken rökgasen passerar. Insatsen är fäst inuti sonden och kyld genom att vatten passerar runt dess utsida. Insatsen kan efter provtagningen skäras i bitar och extraheras på laboratoriet.

Provgasen skall vara kyld till under 40 °C. Kondensatet samlas upp i en kondensatflaska. Nedströms är adsorbenter i fast fas anslutna för att samla upp gasformiga PAH. Före den sista fasta adsorbenten finns ett filter (pordiameter 0,3 μm) för att fånga upp partiklar.

Rökgasflödet genom sonden bör ligga mellan 0,5 till 2 m^3/h.

5.19.4 GENOMFÖRANDE

- Före avresa till mätplatsen skall hela provtagningsutrustningen inklusive filter och adsorbent rengöras och prepareras med intern standard på laboratorium. Kravet på rengöring är extremt stort då halterna av PAH normalt är mycket låga. Rengöringen och prepareringen måste göras av ett laboratorium med vana att hantera provtagningsutrustningen. Oftast kan samma laboratorium utnyttjas både för detta arbete och för analysarbetet. En komplett provtagningsutrustning, d v s från sond till adsorptionskolonn, är att rekommendera för varje prov som ska tas ut. Preparerade provtagningsutrustningar är "färskvaror" och bör inte lagras längre perioder före provtagning. Detta gäller speciellt adsorbenten där polymeren bryts ner och bildar olika nedbrytningsprodukter som kan försvåra och försämra analysarbetet. Lagring kan ske i torr kyla under högst 1 månad.

- Vid ankomst till provplatsen monteras mätsystemet samman enligt figur 5.19.1-3 (beroende på provtagningsmetod). Vid hopkoppling av systemets komponenter får inte fett av något slag användas. Yttersta renlighet skall iakttagas vid montering av filterhylsa m m. Glasdelarna av provtagningssystemet skall skyddas från direkt solljus vid och efter provtagning.

- Beräkna flöde och välj sondspets för isokinetiskt flöde. Gashastigheten i mätpunkterna bestäms med hjälp av ett prandtlrör. Utifrån uppmätt hastighet och vald sonddiameter beräknas flödet genom provtagningssystemet så att man erhåller isokinetik i sondspetsen.

- Efter hopkoppling kontrolleras systemets täthet. Kontrollen görs genom att en blindpropp monteras i stället för sondspetsen, varefter pumpen startas. Går flödet ner till noll är systemet tätt. Läckaget får ej överstiga 5 % av provgasflödet. Därefter öppnas försiktigt en koppling efter adsorbenten så att atmosfärstryck uppnås i systemet.

- Efter genomförd läckagekontroll återmonteras sondspetsen.

- Vid provtagningen startas först pumpen. Därefter förs sonden in i rökgaskanalen till önskad mätpunkt. Provtagningen skall göras i flera punkter över mätplanet.

- Under provtagningstiden protokollförs provtagningspunkt, provgasflöde och temperatur på provgasen efter kylning. För korrigering av uttagen provgasvolym är det viktigt att med ca 10 min mellanrum avläsa gasflödesmätare, tryck och temperatur tills stabil temperatur erhållits.

- Efter avslutad provtagning monteras utrustningen ner. Alla komponenter i provtagningssystemet förseglas med aluminiumfolie och packas för transport till laboratorium i enlighet med analyslaboratoriets anvisningar. Proven lagras mörkt och vid -7 °C.

- Extraktion bör utföras inom 24 h och skall utföras inom 1 vecka från provtagning.

- En fältblank rekommenderas men är inget krav i standardmetoden. Läs mer om fältblank i kapitel 5.10.5.5.

5.19.5 ANALYS

Efter provtagningen tas provet bort från provtagningsutrustningen. De delar i provtagningsutrustningen som har varit i kontakt med provet rengörs med lösningsmedel. Tvättlösningen kombineras sedan med filter och adsorbent och extraheras med ett lämpligt organiskt lösningsmedel genom Soxhlet-extraktion. Extraktet koncentreras med hjälp av rotavapor. Provupparbetning kan vara nödvändig innan analys.

Två analysprinciper beskrivs i SS-ISO 11338-2:

A) HPLC-teknik (vätskekromatografi)

B) GC/MS-teknik (gaskromatografi/masspektrometri)

Båda analysmetoderna bygger på att resultaten kompenseras för förluster vid provtagning, upparbetning och analys genom att jämföra med det utbyte man får från interna standarder som appliceras på filter och absorbent. Standardreferensmaterial (SRM) innehållande en blandning av olika PAH finns kommersiellt tillgängligt.

5.19.5.1 Extraktion och upparbetning

Extraktion är nödvändig för att isolera PAH från provet och för att samla upp dem i en lämplig volym lösningsmedel. Extraktionsförfarandet baseras normalt på soxhlet-extraktion av filter och adsorbenter och på vätskeextraktion av kondensatet.

Efter extraktionen sker upparbetningen av provet. Det huvudsakliga syftet är att rena de råa provextrakten och att avlägsna likartade komponenter från provet vilka kan överbelasta separationsmetoden, störa kvantifieringen eller på annat sätt allvarligt påverka prestanda för identifierings- och kvantifieringsmetoden. Vidare medför reningen en anrikning av det slutliga extraktet.

I princip kan varje reningsmetod som återvinner den substans som skall analyseras i tillräckliga kvantiteter användas. Vidare skall inte det slutliga provextraktet påverka prestanda hos det analytiska systemet eller kvantifieringssteget negativt. Metoderna skall ha utprovats noggrant och uppfylla ett antal valideringskriterier innan de används. Dessutom skall kontrollen av prestanda för varje enskilt prov vara en del av ett validerat kvalitetssäkringsprotokoll. I SS-ISO 11338-2 beskrivs de minimikrav för extraktion och upparbetning som skall uppfyllas.

5.19.5.2 Identifikation och kvantifiering

Bestämning av provets innehåll av olika PAH-föreningar sker med GC/MS-teknik (gaskromatografi/masspektrometri) eller HPLC-teknik (vätskekromatografi). Dessa analytiska förfaranden ger tillräcklig känslighet, selektivitet och specificitet för bestämning av mycket små mängder PAH i rökgasprover.

5.19.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Bedömningen av mätosäkerheten omfattar hela kedjan från provtagning till färdigt analysresultat. Variationer i koncentrationen över mätplanet är inte beaktade.

En utförlig presentation av hur man går tillväga vid bedömning av mätosäkerheter finns i kapitel 7. Förutom grundläggande begrepp innehåller kapitlet också beskrivning av hur utvärdering av mätosäkerheten går till och exempel på praktiska tillämpningar. I detta sammanhang bör särskilt texten i **kapitel 7.4.4** studeras.

Vissa förtydliganden och kompletteringar till kapitel 7.4.4 skall göras här. Om arbetet utförs enligt vad som rekommenderas återstår i huvudsak följande felkällor:

- Osäkerheten i bestämning av den torra provgasvolymen. Bedömning av mätosäkerheten vid bestämning av provgasvolymen finns redovisat i exempel 2, kapitel 7.4.4.

- Analysosäkerheten för analysarbetet på analyslaboratorium.

  Vid analysarbetet kan också följande faktorer orsaka osäkerheter i bestämningen:

  - Stora mängder organiskt material i provet, t ex tjäror, skapar en provmatris som försvårar och försämrar analysarbetet.

  - Återvinningen av inre standarder.

5.19.7 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.10.8 i det generella kapitlet om våtkemisk provtagning.

5.19.8 ALTERNATIVA METODER

I litteraturen finns ett stort antal metoder för bestämning av PAH beskrivna.

Som exempel på alternativa metoder kan nämnas tre VDI-metoder, se kapitel 5.19.8 referenser.

5.19.9 REFERENSER

SS-ISO 11338:2003 (Svensk Standard). Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen av polyaromatiska kolväten (PAH) I gas- och partikelfas. (Utgåva 1, 2003-10-24)
Del 1: Provtagning.
Del 2: Provberedning, upparbetning och bestämning.

VDI 3872:1. Emission measurement – Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Measurement of PAH in the exhaust gas from gasoline and diesel engines of passengers cars – Gas chromatographic determination. Verein Deutscher Ingenieure, 1989-05.

VDI 3872:2. Emission measurement – Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Measurement of PAH in the exhaust gas from gasoline and diesel engines of passengers cars – Gas chromatographic determination – Dilution tunnel metod. Verein Deutscher Ingenieure, 1995-12.

VDI 3873:1. Emission measurement – Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Measurement of PAH in stationary industrial plants – Dilution method (RWTÜV method) – Gas chromatographic determination. Verein Deutscher Ingenieure, 1992-11.

Kapitel 5.20

DIOXINER OCH FURANER + PCB

Innehåll

5.20.1 Syfte och tillämpningsområde

5.20.2 Princip

5.20.3 Utrustning

5.20.4 Genomförande
- 5.20.4.1 Fältblank

5.20.5 Analys
- 5.20.5.1 Extraktion och upparbetning
- 5.20.5.2 Identifikation och kvantifiering

5.20.6 Bedömning av mätosäkerheten

5.20.7 Beräkningar

5.20.8 Alternativa metoder
- 5.20.8.1 Långtidsprovtagning

5.20.9 Referenser

DIOXINER OCH FURANER + PCB

5.20.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av halten polyklorerade dibensodioxiner (PCDD) och polyklorerade dibensofuraner (PCDF) samt dioxinliknande polyklorerade bifenyler (PCB) i gasformiga emissioner. Metoden innebär manuell provtagning under en bestämd tidsperiod varvid ett medelvärde av halten PCDD/PCDF/PCB erhålls för den undersökta perioden.

Det primära tillämpningsområdet är tillfälliga kontroller och undersökningar av utsläpp av PCDD/PCDF/PCB från förbränningsanläggningar. Metoden kan även användas för utsläppskontroller från andra typer av processanläggningar.

Mätprincipen bygger på att ett prov samlas upp i en provtagningsutrustning, varför uttagna prover fordrar analys vid laboratorium. Detta gör metoden mindre lämplig för driftövervakning.

Referensmetod för bestämning av PCDD/PCDF/PCB är Svensk Standard SS-EN 1948, där:

- del 1 beskriver provtagning av PCDD/PCDF,
- del 2 beskriver extraktion och upparbetning av PCDD/PCDF,
- del 3 beskriver identifikation och kvantifiering av PCDD/PCDF och
- del 4 beskriver provtagning och analys av dioxinliknande PCBs.

Kraven och anvisningarna i denna standard skall följas.

Referensmetoden har utarbetats för mätning av koncentrationer på ca 0,1 ng I-TEQ/m^3 PCDD/PCDF och ca 0,01 ng WHO-TEQ_{PCB}/m^3 PCB från stationära källor.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.20.2 PRINCIP

Arbetet för att bestämma halterna av PCDD/PCDF/PCB i en rökgas kan delas in fyra faser:

A. Förberedande laboratoriearbete, då främst rengöring och iordningställande av provtagningssystemet.

B. Provtagning i rökgasen.

C. Provberedning, d v s extraktion och efterbehandling av komponenterna i provtagningssystemet samt upparbetning av extraktet.

D. Analys.

I det följande inriktas beskrivningen främst mot uppbyggnaden av provtagningssystemet samt provtagningen. Huvuddelarna i punkt A och C samt hela punkt D ovan utgörs av arbete som måste utföras av ett högt kvalificerat laboratorium som är specialinriktat mot hantering av provtagningssystemet och analysarbetet. Metodbeskrivningen berör endast översiktligt arbetet på laboratoriet.

Det finns ett antal olika provtagningssystem utvecklade för provtagning av PCDD/PCDF/PCB. Principen kan i korthet beskrivas enligt följande:

- Provgas utsuges isokinetiskt från rökgaskanalen, se kapitel 5.22. PCDD/PCDF/PCB, både i gasfas och absorberade på partiklar, samlas upp i provtagningståget. De uppsamlande delarna kan vara ett partikelfilter, en kylare med kondensatflaska och en fast eller flytande adsorbent som är lämplig för det provtagningssystem som valts.

- Efter genomförd provtagning extraheras och upparbetas proverna på laboratorium. Extraktet som därvid utvinns analyseras med GC/MS-teknik (gaskromatografi/masspektrometri). För kvantifieringen används interna standarder med en onaturlig isotopsammansättning som tillsatts provet i ett tidigare skede , s k "spikar".

5.20.3 UTRUSTNING

I SS-EN 1948:1 beskrivs tre olika provtagningsmetoder:

- filter/kylare-metod,
- utspädningsmetod,
- metod med kyld sond.

Av dessa bedöms utspädningsmetoden vara betydligt mer arbetskrävande än de övriga metoderna och behandlas därför inte här.

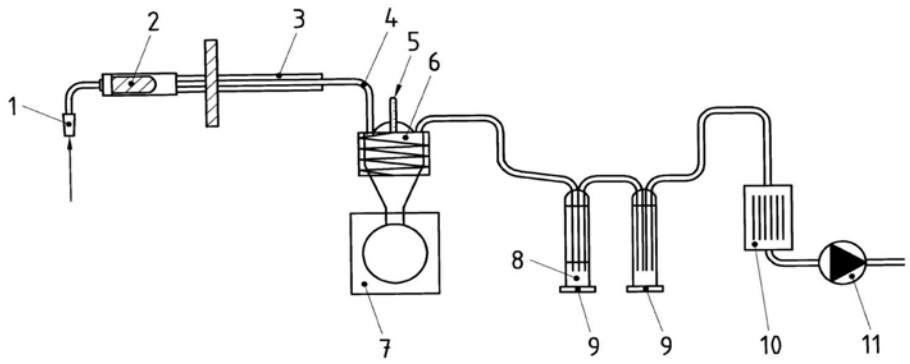
Alla provtagningsmetoderna är generellt användbara för provtagning av organiska föreningar som ur gaskromatografisk synpunkt uppför sig som kolväten tyngre än n-nonan (C_9H_{20}).

Provtagning av PCDD/PCDF/PCB är känslig för kontaminering och kräver därför stor kontroll på renhet och noggrant arbete för att undvika att proven förorenas. Särskilda ansträngningar behövs om sköljning av utrustningen eller byte av adsorbent m m sker i fält. Om möjligt bör hela provtagningsutrustningen skickas till laboratorium för extraktion, upparbetning och analys.

En noggrannare beskrivning av materialkrav på utrustningen, förberedelser och provtagningens genomförande finns i SS-EN 1948-1.

a) Filter/kylare-metod.

Principen för metoden visas i figur 5.20.1. Olika varianter av detta system är möjliga.



1. sond
2. Hylsfilter
3. Uppvärmd sond
4. Anslutningar (glas)
5. Temperaturkontroll
6. Kylare
7. Kondensatflaska
8. Dietylenglykol
9. Tvättflaskor
10. Torktorn
11. Sugenhet (pump, reglerventil, gasur)

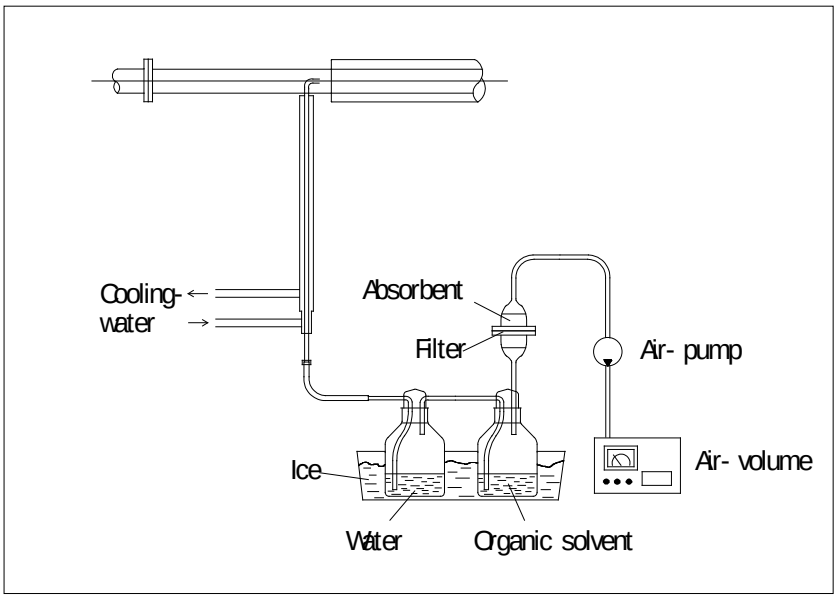
Figur 5.20.1 Principen för filter/kylare-metoden (utan flödesdelning)

Materialet i utrustningen är glas, d v s alla gasberörda ytor utgörs av glas.

Filtret placeras direkt efter sondspetsen (i skorstenen) eller efter sonden (utanför skorstenen). Filtertemperaturen skall hållas under 125 °C men över rökgasernas daggpunkt. När hög stoftbelastning förväntas kan ett kvartsullfilter eller en cyklon placeras i provtagningståget före filtret för att förhindra att detta överbelastas. Nedströms ansluts en kylare. Provgasen kyls till under 20 °C. Kondensatet uppsamlas i en kondensatflaska. De gasformiga och aerosolformiga PCDD/PCDF/PCB-komponenterna fångas in med impinger och/eller adsorbenter i fast form. I en variant av detta provtagningssystem kan den fasta adsorbenten (XAD-2 eller polyuretanskum, PUF) monteras mellan kylaren och kondensatflaskan.

b) Metod med kyld sond.

Exempel på metoden med kyld sond visas i figur 5.20.2. Olika varianter av detta system är möjliga.



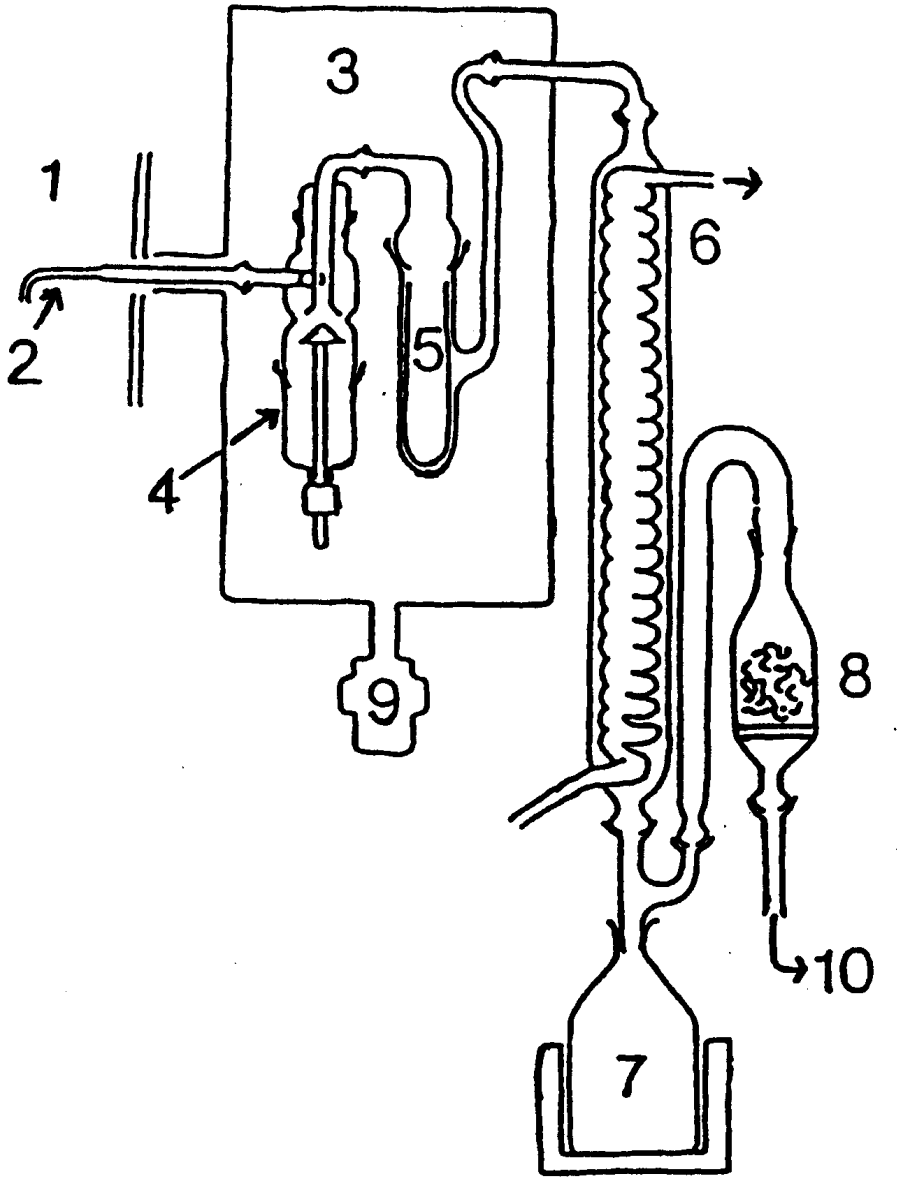
Figur 5.20.2 Exempel på provtagningsmetod med kyld sond

Materialet i utrustningen är glas, d v s alla gasberörda ytor utgörs av glas.

Provgasen sugs isokinetiskt genom en vattenkyld sond. Provgasen kyls snabbt till under 20 °C för att minimera bildnings- och nedbrytningsreaktioner. Kondensatet och huvuddelen av partiklarna samlas upp i en flaska fylld med vatten. Därefter får gasen passera genom en tvättflaska fylld med etylenglykol. Nedströms tvättflaskorna sitter en behållare med fasta absorbenter i form av två polyuretanskumpluggar med mellanliggande filter för att samla upp gasformiga PCDD/PCDF/PCB. Filtret är till för att separera små partiklar och bryta aerosoler.

c) "Nordiska" metoden

En i Sverige ofta använd utrustning enligt filter/kylare-metoden beskrivs nedan. Provtagningssystemets uppbyggnad framgår av figur 5.20.3.



1. Gaskanal
2. Glassond
3. Temperaturreglerad låda
4. Cyklon
5. Filter
6. Kylare
7. Kondensatbehållare
8. Absorptionskolonn
9. Värmare
10. Gaser till pump och volymsbestämning

Figur 5.20.3 Provtagningsutrustning för PCDD/PCDF/PCB enligt "nordiska" metoden

Materialet i utrustningen är glas, d v s alla gasberörda ytor från sondspets till utloppet av adsorptionskolonnen utgörs av glas.

Provtagningssystemet fungerar enligt följande: Rökgasen sugs isokinetiskt från rökgaskanalen (1) genom en sond (2) till en temperaturreglerad låda (3) där det grövre stoftet avskiljs i en cyklon (4). Vid låg stoftbelastning, d v s efter en rökgasreningsutrustning, utförs provtagning utan cyklon. Stoft avskiljs i en filterhylsa (5) av kvartsfiber. Därefter kyls gasen i en kylare (6) och kondensatet samlas upp i en flaska (7). De organiska föroreningar som inte skiljts av i filtret eller kondenserat ut, adsorberas i en adsorptionskolonn med polymert material (8), varefter gasen får passera torkmodul, pump, rotameter och ett gasur för bestämning av provgasvolym (10).

Hela provtagningsutrustningen skickas till laboratorium för extraktion, upparbetning och analys.

I följande beskrivning av provtagningssystemet, komponent för komponent, hänvisas till figur 5.20.3 och dess sifferbeteckningar.

2. **Sond.** Materialet i sonden är glas. Längden på sonden anpassas så att man når önskade mätpunkter i kanalen. Spetsen på sonden fasas av så att man får en skarpeggad spets. Sonddiametern väljs för isokinetisk provtagning. Lämplig diameter på sondspetsen är i normalfallet, d v s vid gashastigheter på 15 - 20 m/s, 10 - 12 mm.

3. **Temperaturreglerad låda.** Enligt SS-EN 1948:1 skall filtertemperaturen hållas under 125 °C men över rökgasens daggpunkt.

4. **Cyklon.** Vid provtagning ur en gasström med hög stofthalt, > 1 g/m^3, bör en cyklon användas som föravskiljare för att minska belastningen på filtret.

5. **Filter.** Filtret utgörs av en filterhylsa av kvarts, t ex ET/MG 160 35 x 150 från Munktell Filter, Grycksbo.

6. **Kylare.** Kylare med kapacitet att kyla och kondensera ut fukten ur 4 m^3 fuktig gas per timme till en temperatur understigande 20 °C. Som kylmedium kan man använda antingen vatten med tillräckligt låg temperatur, ca 5 °C, eller en kylmaskin med cirkulerande kylvätska.

7. **Kondensatbehållare.** I behållaren samlas kondensatet från kylaren. Lämplig volym på kärlet är vid normala förhållanden ca 2 liter.

8. **Adsorptionskolonn.** Mängden adsorbent som krävs i kolonnen är starkt beroende av mängden organiska föreningar i provgasen. Som ett riktvärde kan man ange 5 gram adsorbent per m^3 provgas. I normalfallet behöver således kolonnen innehålla ca 50 gram adsorbent. Lämplig adsorbent levereras av analyslaboratoriet. Adsorbenten skall före provtagningen vara renad av laboratoriet genom att upprepade gånger tvättas med vatten, metanol och diklormetan.

9. **Värmare.** Varmluftpistol eller liknande med kapacitet att hålla önskad temperatur i filterlådan. Temperaturen styrs med hjälp av ett termoelement i filterlådan och en regulator.

10. **System för utsugning och bestämning av provgasvolym**. Den kylda gasen sluttorkas i en behållare med kiselgel. Behållaren bör ha en storlek om minst 2 liter per prov. Därefter får gasen passera en rotameter som används för injustering av rätt provgasflöde. Rotametern bör ha ett mätområde 0 - 6 m^3/h. Pumpen som används för att driva gasen genom provtagningssystemet skall vara gastät och bör ha kapacitet minst upp till 6 m^3/h vid 10 - 30 kPa vakuum. Sist i systemet placeras ett torrgasur som skall klara volymsflöden upp till 6 m^3/h. Gasuret skall vara kalibrerat och försett med termometer.

5.20.4 GENOMFÖRANDE

- Före avresa till mätplatsen skall hela provtagningsutrustningen inklusive filter och adsorbent rengöras och prepareras med intern standard på laboratorium. Kravet på rengöring är extremt stort då halterna av PCDD/PCDF/PCB normalt är mycket låga. Rengöringen och prepareringen måste göras av ett laboratorium med vana att hantera provtagningsutrustningen. Oftast kan samma laboratorium utnyttjas både för detta arbete och analysarbetet. En komplett provtagningsutrustning, d v s från sond till adsorptionskolonn, krävs för varje prov som ska tas ut. Preparerade provtagningsutrustningar är "färskvaror" och bör inte lagras längre perioder före provtagning. Detta gäller speciellt adsorbenten där polymeren bryts ner och bildar olika nedbrytningsprodukter som kan försvåra och försämra analysarbetet. Lagring kan ske i torr kyla under högst 1 månad.

- Vid ankomst till provplatsen monteras mätsystemet samman enligt figur 5.20.1-3 (beroende på provtagningsmetod). Vid hopkoppling av systemets komponenter får inte fett av något slag användas. Yttersta renlighet skall iakttagas vid montering av filterhylsa m m.

- Beräkna flöde och välj sondspets för isokinetiskt flöde. Gashastigheten i mätpunkterna bestäms med hjälp av ett prandtlrör. Utifrån uppmätt hastighet och vald sonddiameter beräknas flödet genom provtagningssystemet så att man erhåller isokinetik i sondspetsen.

- Efter hopkoppling kontrolleras systemets täthet. Kontrollen görs genom att en blindpropp monteras i stället för sondspetsen, varefter pumpen startas. Går flödet genom rotametern ner till noll är systemet tätt. Läckaget får ej överstiga 5 % av provgasflödet. Därefter öppnas försiktigt en koppling efter adsorbenten så att atmosfärstryck uppnås i systemet.

- Efter genomförd läckagekontroll återmonteras sondspetsen. 15 - 20 minuter före planerad provstart påbörjas uppvärmningen av filterlådan.

- Vid provtagningen startas först pumpen. Därefter förs sonden in i rökgaskanalen till önskad mätpunkt. Provtagningen skall göras i flera punkter över mätplanet.

- Under provtagningstiden, som enligt tillämpliga EU-direktiv skall vara mellan 6 till 8 timmar, protokollförs rökgashastigheten i kanalen (alt. verifiering av nolltryck), tempe-

raturen i kanalen, provtagningspunkt, provgasflöde, temperatur i filterlådan och temperatur på provgasen efter kylaren. Dessa uppgifter skall dokumenteras periodiskt (minst var 15:e minut) så att provtagningen kan valideras.

- Efter avslutad provtagning monteras utrustningen ner. Ett avslutande täthetsprov skall utföras innan utrustningen tas isär. Alla komponenter i provtagningssystemet förseglas med aluminiumfolie, packas för transport till laboratorium och förvaras i enlighet med analyslaboratoriets anvisningar. Proven lagras mörkt och inte över rumstemperatur (ca 25 °C).

5.20.4.1 Fältblank

Fältblank skall enligt referensmetoden tas minst före varje mätserie. Läs mer om fältblank i kapitel 5.10.5.5.

För fältblanksanalys skall provtagning ske enligt 5.20.4 men utan att rökgas sugs genom provtagningsutrustningen, dvs pumpen skall ej startas. Den genomsnittliga provtagningsvolymen under mätserien skall användas för att räkna ut fältblankens värde i enheten ng/m^3. Detta värde får enligt referensmetoden ej överskrida 10 % av det tillämpliga gränsvärdet (ELV), och alla eventuella provresultat som underskrider värdet skall rapporteras som mindre än eller lika med fältblanken. I det senare fallet anger alltså fältblanken metodens detektionsgräns.

5.20.5 ANALYS

Samtliga analysmetoder med gaskromatografi/masspektrometri bygger på att resultaten kompenseras för förluster vid provtagning, upparbetning och analys genom att jämföra med det utbyte man får från interna standarder innehållande en onaturlig isotopsammansättning som tillsatts proven. De interna standarderna innehåller olika 2,3,7,8-klorsubstituerade PCDD/PCDF vilka tillsätts i provtagningsutrustningen innan provtagningen genomförs. Återvinningsgraden för var och en av komponenterna i den interna standarden som tillsatts före extraktion skall vara minst 50 % och skall inte överstiga 115 %.

5.20.5.1 Extraktion och upparbetning

Extraktion är nödvändig för att isolera PCDD/PCDF/PCB från provet och för att samla upp dem i en lämplig volym lösningsmedel. Extraktionsförfarandet baseras normalt på soxhletextraktion av filter och adsorbenter, och på vätskeextraktion av kondensatet.

Upparbetningen av provet genomförs vanligen med en serie adsorbenter. Det huvudsakliga syftet med att rena de råa provextrakten är att avlägsna likartade komponenter från provet vilka kan överbelasta separationsmetoden, störa kvantifieringen eller på annat sätt allvarligt påverka prestanda för identifierings- och kvantifieringsmetoden. Vidare medför reningen en anrikning i det slutliga extraktet.

I princip kan varje reningsmetod som återvinner den substans som skall analyseras i tillräckliga kvantiteter användas. Vidare skall inte det slutliga provextraktet påverka prestanda hos det analytiska systemet eller kvantifieringssteget negativt. Metoderna skall ha utprovats noggrant och uppfylla ett antal valideringskriterier innan de används. Dessutom skall kontrollen av prestanda för varje enskilt prov vara en del av ett validerat kvalitetssäkringsprotokoll. I SS-EN 1948-2 beskrivs de minimikrav för extraktion och upparbetning som skall uppfyllas.

5.20.5.2 Identifikation och kvantifiering

Metoden baseras på användningen av högupplösande gaskromatografi/högupplösande masspektrometri (HRGC/HRMS) för separation och detektion, kombinerat med isotoputspädning av proven i olika steg för kvantifiering av PCDD/PCDF/PCB i utsläppsprov. För närvarande är denna teknik det enda analytiska förfarande som kan ge tillräcklig känslighet, selektivitet och specificitet för bestämning av mycket små mängder PCDD/PCDF/PCB i utsläppsprov. I SS-EN 1948-3 beskrivs de minimikrav för identifikation och kvantifiering som skall uppfyllas, liksom exempel på handhavande.

5.20.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Bedömningen av mätosäkerheten omfattar hela kedjan från provtagning till färdigt analysresultat. Variationer i koncentrationen över mätplanet är inte beaktade.

En utförlig presentation av hur man går tillväga vid bedömning av mätosäkerheter finns i kapitel 7. Förutom grundläggande begrepp innehåller kapitlet också beskrivning av hur utvärdering av mätosäkerheten går till och exempel på praktiska tillämpningar. I detta sammanhang bör särskilt texten i **kapitel 7.4.4** studeras.

Vissa förtydliganden och kompletteringar till kapitel 7.4.4 skall göras här. Om arbetet utförs enligt vad som rekommenderas återstår i huvudsak följande felkällor:

- Osäkerheten i bestämning av den torra provgasvolymen. Bedömning av mätosäkerheten vid bestämning av provgasvolymen finns redovisat i exempel 2, kapitel 7.4.4.

- Analysosäkerheten för analysarbetet på analyslaboratorium.

  Vid analysarbetet kan också följande faktorer orsaka osäkerheter i bestämningen:

  - Stora mängder organiskt material i provet, t ex tjäror, skapar en provmatris som försvårar och försämrar analysarbetet.

  - Återvinningen av inre standarder, dvs standardtillsatser med onaturlig isotopsammansättning som tillsatts filtret innan provtagningen, påverkas av temperaturen i filtret. Undersökningar visar att en sänkt temperatur förbättrar återvinningen av "spikarna". Mängden uppsamlat prov påverkas dock inte. Då mängden uppsamlat prov korrigeras för återvinningen av "spikarna" innebär det att det rapporterade mä-

tresultatet påverkas av vid vilken temperatur filtret opererat. Metoden föreskriver en filtertemperatur på högst 125 °C. Det är dock lämpligt att sänka temperaturen i filtret så långt som möjligt utan att underskrida rökgasens daggpunkt.

- Praktiska erfarenheter har också visat att återvinningen av inre standarder kraftigt kan påverkas av temperaturen i kondensatflaska och adsorbent. 0 - 10 °C har gett återvinning > 90 % medan ca 40 °C har gett < 25 % återvinning.

5.20.7 BERÄKNINGAR

Samtliga beräkningar framgår av kapitel 5.10.8 i det generella kapitlet om våtkemisk provtagning.

5.20.8 ALTERNATIVA METODER

I litteraturen finns ett stort antal metoder för bestämning av PCDD/PCDF beskrivna.

Som exempel på alternativa metoder kan nämnas två VDI-metoder. Den ena metoden motsvarar filter/kylare-metoden, den andra utspädningsmetoden (jfr avsnitt 5.20.3).

EPA (United States Environmental Protection Agency) har också publicerat en metod för PCDD/PCDF, method 23. Denna metod är identisk med den "Nordiska metoden".

5.20.8.1 Långtidsprovtagning

En teknisk specifikation som beskriver långtidsprovtagning av PCDD/PCDF/PCB är under framtagande i CEN, det slutgiltiga utkastet som cirkulerats för kommentarer är benämnt FprCEN/TS 1948-5:2014, och det är denna version som ligger till underlag för den metod som beskrivs här.

Vid långtidsprovtagning (typiskt 4 veckor) kan samtliga tre provtagningsmetoder, i modifierad form, tillämpas (se kapitel 5.20.3). Erfarenhetsmässigt kan halter mellan 0,003 - 4,0 ng I-TEQ/m^3 bestämmas med metoden. För extraktion och upparbetning samt identifikation och kvantifiering tillämpas SS-EN 1948-2:2006 respektive SS-EN 1948-3:2006 för PCDD/PCDF, samt SS-EN 1948-4:2010+A1:2013 för PCB.

De villkor som är givna i IED-direktivet avser normal drift av anläggningen, och dessa villkor kontrolleras med den manuella referensmetoden med 6-8 timmars provtagning. En långtidsprovtagning på typiskt 4 veckor riskerar att innehålla s.k. OTNOC-perioder (Other Than Normal Operating Conditions), och en långtidsprovtagning är därmed inte lämplig för att kontrollera det villkor som ges av IED-direktivet.

5.20.9 REFERENSER

SS-EN 1948:2006 (Svensk Standard). Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen av PCDD/PCDF och dioxinliknande PCBs. (Utgåva 2, 2006-03-27)
Del 1: Provtagning av PCDD/PCDF
Del 2: Extraktion och upparbetning av PCDD/PCDF
Del 3: Identifikation och kvantifiering av PCDD/PCDF

SS-EN 1948-4:2010+A1:2013 (Svensk Standard). Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen av PCDD/PCDF och dioxinliknande PCBs. (Utgåva 1, 2013-12-08)
Del 4: Provtagning och analys av dioxinliknande PCBs

FprCEN/TS 1948-5:2014 (Teknisk Specifikation utkast). Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. (Final draft, augusti 2014)
Part 5: Long-term sampling of PCDDs/PCDFs and PCBs

EPA Metod 23. Determination of PCDDs and PCDFs from stationary sources. Code of Federal Regulations, Vol 40, Part 60, Appendix A.

VDI 3499:1. Emission measurement – Measurement of residual materials. Determination of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in flue and stack gas of incineration and firing plants –Dilution method. Determination in filter dust, potash and slag. Verein Deutscher Ingenieure, 1990.

VDI 3499:2. Emission measurements – Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF). Filter/condenser method. Verein Deutscher Ingenieure, 1993.

Jansson, B. och Bergvall, G., 1987. Recommended methodology for measurements of PCDD and PCDF in the Nordic countries. Waste Management & Research, Vol 5, pp. 251-255.

Bröker, G; Oehme, M.; Bollmacher, H.; Coleman, D.; Fraisse, D.; de Jong, A.; Knoche, M.; Lutzke, K. and Marklund, S., 1998. Standardisation of dioxin measurement procedures for incinerator waste gases according to the European Standard EN 1948. Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, pp. 141-147.

Marklund, S.; Söderström, G.; Ljung, K.; Rappe, C.; Kraft, M. and Hagenmaier, H.-P., 1992. Parallel sampling using various sampling techniques at a Swedish municipal solid waste incinerator. Waste Manage. Res.**,** 10, pp. 21-36.

Kapitel 5.21

ANDELEN KOLDIOXID (CO_2) AV BIOGENT RESPEKTIVE FOSSILT URSPRUNG

Innehåll

5.21.1 Syfte och tillämpningsområde

5.21.2 Princip

5.21.3 Kemikalier och lösningar

5.21.4 Utrustning
- 5.21.4.1 Provtagningsutrustning
- 5.21.4.2 Analysutrustning

5.21.5 Provtagning
- 5.21.5.1 Bestämning av provtagningstid m m
- 5.21.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor
- 5.21.5.3 Genomförande
- 5.21.5.4 Efter provtagningstidens slut
- 5.21.5.5 Fältblank

5.21.6 Analys

5.21.7 Bedömning av mätosäkerheten

5.21.8 Beräkningar

5.21.9 Alternativa metoder

5.21.10 Referenser

ANDELEN KOLDIOXID (CO_2) AV BIOGENT RESPEKTIVE FOSSILT URSPRUNG

5.21.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av andelen koldioxid (CO_2) av biogent respektive fossilt ursprung i koldioxiden i rökgaser från förbränningsanläggningar. Metoden innebär manuell provtagning under en bestämd tidsperiod varvid ett medelvärde av andelen koldioxid (CO_2) av biogent respektive fossilt ursprung erhålls för den undersökta perioden.

Metoden är avsedd för mätningar i rökgaser från förbränningsanläggningar, främst avfallsförbränningsanläggningar och cementindustrin.

Mätprincipen bygger på våtkemisk absorption eller absorption i fasta media, alternativt ren provtagning i gaspåse eller gasbehållare, varför uttagna prover fordrar analys vid laboratorium. Detta gör metoden mindre lämplig för driftövervakning.

Standardmetod för bestämning av andelen koldioxid (CO_2) av biogent respektive fossilt ursprung är Svensk Standard SS-EN ISO 13833:2013. Kraven och anvisningarna i denna standard skall följas.

Mätområdet i standardmetoden är biogen andel 2 – 100 % av total CO_2.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.21.2 PRINCIP

Bestämning av ^{14}C isotopen i rökgas möjliggör att andelen koldioxid (CO_2) av biogent respektive fossilt ursprung kan beräknas. Metoden består av tre steg:

- Representativ provtagning av CO_2
- Bestämning av andel ^{14}C isotopen i provet (pmC-analys)
- Beräkning av den biogena andelen av total CO_2 under provtagningsperioden

Provtagningen av CO_2 kan utföras på ett flertal sätt:

- Provtagning i gaspåse eller gasbehållare (behandlas ej vidare här)
- Våtkemisk provtagning (absorption i vätska, absorptionslösning)
- Absorption i fasta material

Vidare så finns tre olika analysmetoder att bestämma andel ^{14}C isotopen (pmC-analys) beskrivna i standardmetoden:

- Accelerator masspektrometri (AMS)
- Betajonisering (BI)
- ”Liquid Scintillation Technique” (LSC)

5.21.3 KEMIKALIER OCH LÖSNINGAR

- **Absorptionslösning för CO_2.** Ex. 2 – 4 M kaliumhydroxid (KOH) eller natriumhydroxid (NaOH). Minsta tillåtna koncentration är 1 M.

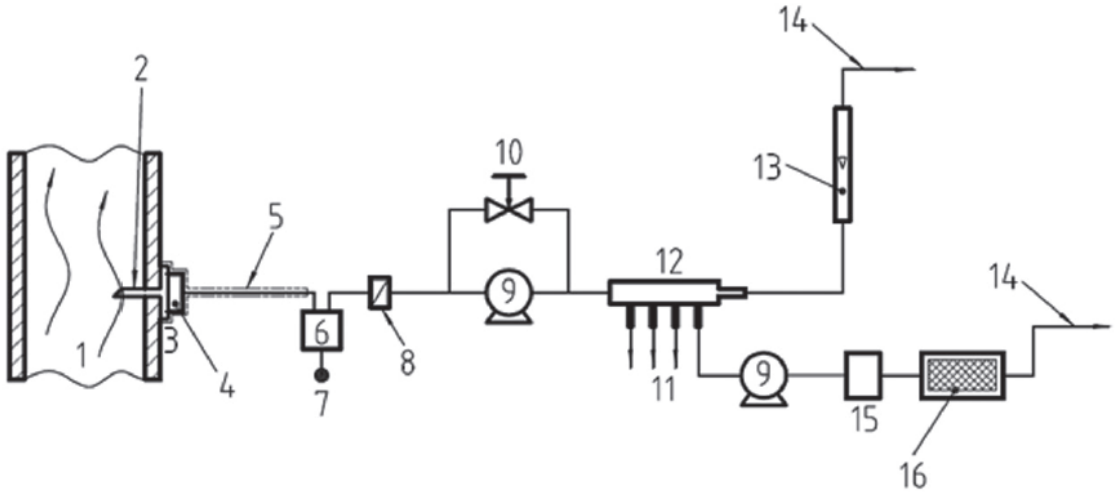
alternativt

- **Fast absorbent.** Ex. Ascarite II. Den fasta absorbenten skall innehålla minst 90 vikt-% NaOH (eller KOH).

5.21.4 UTRUSTNING

5.21.4.1 Provtagningsutrustning

Provtagningsutrustningens principiella uppbyggnad framgår av figur 5.21.1.



1. Rökgas
2. Sond
3. Värmare
4. Primärfilter
5. Varm provtagningsledning
6. Tork
7. Kondensat
8. Sekundärfilter
9. Provtagningspump
10. Ventil
11. Analysinstrument (ev.)
12. Manifolder
13. Flödesmätare (ev.)
14. Utsläpp
15. Massflödesregulator
16. CO_2-absorbent

Figur 5.21.1 Exempel på provtagningssystem för bestämning av andelen koldioxid (CO_2) av biogent respektive fossilt ursprung.

Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid våtkemisk provtagning anges i kapitel 5.10.4.1. Nedan anges några specifika krav som gäller vid bestämning av andelen koldioxid (CO_2) av biogent respektive fossilt ursprung, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.21.1.

Observera att det till skillnad från övrig våtkemisk provtagning här är torkad gas som ska ledas in i absorbenten.

Flödesproportionell provtagning kan tillämpas i de fall som rökgasflödet varierar mycket (variationskoefficient $2C_V$ > 55 %), då skall flödet i massflödesregulatorn vara proportionellt mot rökgasens uppmätta hastighet, volymflöde eller massflöde. Mätning och reglering ska ske kontinuerligt under provtagningstiden. Den totala mängden CO_2 i provet skall sedan verifieras med ex. titrering på analyslaboratorium.

15. **Massflödesregulator.** Osäkerhetskrav 5 % av mätvärdet. En reglerbar regulator krävs vid flödesproportionell provtagning.

16. **CO_2-absorbent.** En gastvättflaska av glas alternativt en gastub fylld med fast absorbent. Den fasta absorbenten skall innehålla minst 90 vikt-% NaOH (eller KOH) och den flytande absorbenten (absorptionslösningen) skall ha en koncentration på minst 1 M NaOH (eller KOH).

5.21.4.2 Analysutrustning

Utrustningen framgår av SS-EN ISO 13833:2013.

5.21.5 PROVTAGNING

5.21.5.1 Bestämning av provtagningstid m m

Före provtagningens början skall mängden absorptionsmedel, provtagningstid och provtagningsflöde anpassas till förväntad koldioxidhalt i gaskanalen. Typiska värden är en 250 ml provtagningsflaska fylld med 200 ml 2 M KOH eller en 200 x 18 mm glastub packad med 40 g Ascarite II absorbent (ca 8-20 mesh). Med ca 10 vol-% CO_2 i rökgasen väljs ett provtagningsflöde på 1 ml/min vid provtagningstid 1 månad, respektive 50 ml/min vid provtagningstid 1 dygn för båda dessa alternativa absorbenter.

Minst 25 % av den totala kapaciteten i absorbenten skall återstå efter avslutad provtagning.

OBS! Om rökgasens sammansättning bestämts vara **homogen** i provtagningspunkten så kan mätning genomföras i en punkt i tvärsnittet, i annat fall sker provtagning i flera punkter i tvärsnittet (se kapitel 5.22.4.2).

5.21.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor

Cirka 200 ml av absorptionslösningen överförs med pipett eller dispenser till gastvättflaskan.

5.21.5.3 Genomförande

Nedan angivna volymer, flöden och tider kan tjäna som riktvärden. En kontrollberäkning måste dock göras så att tillräcklig halt i absorptionsvätskan kan förväntas uppnås.

- Koppla samman provtagningsflaskorna och den övriga utrustningen så att ett provtagningssystem enligt figur 5.21.1 erhålls.

- Sätt en propp i inloppet på provtagningssonden och starta provtagningspumpen. Kontrollera att systemet är läckagefritt (läckflödet får ej överskrida 4 % av det förväntade provtagningsflödet). Som alternativ kan ex. O_2 mätas parallellt i rökgaskanalen och efter provtagningssystemet. Avvikelser mellan dessa parallella mätningar indikerar läckage.

- Avlägsna försiktigt proppen från provtagningssonden och stäng av provtagningspumpen. Montera sondspetsen.

- Koppla på värmesystemet och justera uppvärmningsanordningen så att den ger en sådan temperatur på de uppvärmda delarna att kondensatbildning undviks under provtagningsperioden.

- För in provtagningssonden i gaskanalen och placera spetsen på sonden i den önskade mätpunkten. Fyll igen eventuellt utrymme runt sonden med lämpligt tätningsmaterial så att omgivande luft inte når mätpunkten eller gas läcker ut.

- Läs av och anteckna tidpunkt samt massflödesregulatorns inställda värde.

- Starta provtagningspumpen och ställ in reglerventilen. Starta massflödesregulatorn.

5.21.5.4 Efter provtagningstidens slut

Provtagningen avslutas på följande sätt:

- Tag ut provtagningssonden, stäng av massflödesregulatorn, stäng av provtagningspumpen, anteckna tidpunkten.

- Koppla bort provtagningsflaskan från provtagningssystemet och överför provlösningen till en provflaska.

- Skall ytterligare gasprov insamlas, upprepas förfarandet som beskrivits ovan.

Efter provperiodens slut: Rengör utrustning, kör pump och massflödesregulator minst 5 minuter med ren luft.

5.21.5.5 Fältblank

Fältblank skall enligt standardmetoden tas vid varje mättillfälle då fast eller flytande absorbent används. Läs mer om fältblank i kapitel 5.10.5.5.

För fältblanksanalys skall provtagning ske enligt 5.21.5.2 - 5.21.5.4 men utan att rökgas sugs genom provtagningsutrustningen, dvs pumpen skall ej startas.

Det finns inga prestandakrav avseende fältblank i standardmetoden, men resultatet bör rapporteras.

5.21.6 ANALYS

Bestämning av andelen ^{14}C isotopen av provtagen CO_2 i absorbenten (pmC) görs på laboratorium enligt någon av nedanstående metoder som finns beskrivna i SS-EN ISO 13833:2013:

- Accelerator masspektrometri (AMS)
- Betajonisering (BI)
- ”Liquid Scintillation Technique” (LSC)

5.21.7 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Följande värden på den totala utvidgade mätosäkerheten för metoden finns angivna i SS-EN ISO 13833:2013:

r:	2 – 10 %	10 %
	10 – 100 %	5 %

Följande typiska analysosäkerheter (standardavvikelser) finns angivna i SS-EN ISO 13833:2013:

^{14}C:	0,1 – 0,5 pmC	(AMS)
	0,3 – 2 pmC	(BI)
	2 – 4 pmC	(LSC)

Analysosäkerheterna varierar således mellan olika metoder och även mellan olika laboratorier. Det är därför nödvändigt att på förhand inhämta uppgifter från det laboratorium som skall utföra analyserna.

Ta hänsyn till följande möjliga interferenser:

- Flertalet sura ämnen kan finnas i rökgasen (ex. NO_x, SO_x, HCl) och dessa kan också absorberas i en alkalisk absorbent. Detta skall hanteras vid analysen.

- Om CO-halten är hög (över 0,1 vol-%, i exempelvis pyrolysanläggningar) så kan detta påverka analysen.

- Om andelen biogen CO_2 bestämts vara mindre än 10 % så skall man också ta hänsyn till halten CO_2 i förbränningsluften.

5.21.8 BERÄKNINGAR

Beräkningar görs enligt följande:

$$\mathbf{r = m / b}$$

där

r	=	andelen koldioxid (CO_2) av biogent ursprung	(-)
m	=	analyserad andel ^{14}C i provtagen CO_2	(pmC)
b	=	default ^{14}C andel i 100 % biomassa (prod. och skördad 2011)	(pmC)

Exempel: Ett ^{14}C-värde på 40 pmC bestäms i provet. Med default-värdet b=104 pmC (enligt standardmetoden) så fås då en biogen andel på 40/104 = 38 %. Den fossila andelen är då 100 % - 38 % = 62 %.

Den totala mängden utsläppt biogen koldioxid beräknas sedan utifrån den uppmätta CO_2-koncentrationen, den uppmätta rökgasmängden samt den beräknade biogen-andelen.

5.21.9 ALTERNATIVA METODER

Inom ISO pågår ett arbete med en standard som beskriver den s.k. balansmetoden (ISO/CD 18466). Denna metod kan tillämpas då förhållandet mellan biogent och fossilt material i bränslet är välkänt och data från kontinuerliga mätinstrument i rökgaserna finns tillgängliga. Med metoden kan den biogena andelen koldioxid i rökgasen modelleras on-line vilket möjliggör rapportering eller styrning av processen. Resultaten kan verifieras med den manuella standardmetoden SS-EN ISO 13833:2013.

5.21.10 REFERENSER

SS-EN ISO 13833:2013 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av andelen koldioxid av biogent respektive fossilt ursprung – Provtagning och bestämning av radioaktivt kol. Utgåva 1. 2013-04-16.

ISO/CD 18466 (Internationell Standard utkast): Stationary source emissions – Determination of the biogenic fraction in CO_2 in stack gas using the balance method. Arbetsdokument. 2014-03-17.

Kapitel 5.22

GRAVIMETRISKA METODER, ISOKINETISK PROVTAGNING

Innehåll

5.22.1 Syfte och tillämpningsområde

5.22.2 Princip

5.22.3 Utrustning
- 5.22.3.1 Provtagningsutrustning, isokinetisk provtagning
- 5.22.3.2 Analysutrustning, gravimetriska metoder

5.22.4 Mätplan och mätpunkter
- 5.22.4.1 Val av mätplan
- 5.22.4.2 Antal mätpunkter
- 5.22.4.3 Mätpunkternas placering
- 5.22.4.4 Mätuttag

5.22.5 Förberedelser inför isokinetisk provtagning
- 5.22.5.1 Mätning av mätplanets area
- 5.22.5.2 Preliminär hastighets- och temperaturmätning

5.22.6 Isokinetisk provtagning
- 5.22.6.1 Genomförande
- 5.22.6.2 Efter provtagningstidens slut

5.22.7 Beräkningar
- 5.22.7.1 Beteckningar och index
- 5.22.7.2 Gasflöde
- 5.22.7.3 Isokinetisk avvikelse

5.22.8 Bedömning av mätosäkerheten

5.22.9 Referenser

GRAVIMETRISKA METODER, ISOKINETISK PROVTAGNING

5.22.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

I detta kapitel ges en introduktion till gravimetriska metoder samt isokinetisk provtagning. Kapitlet är referens till samtliga metodbeskrivningar i de kapitel som anges i tabell 5.22.1, där referenserna avser gravimetriska metoder och/eller isokinetisk provtagning. Vidare ges fördjupningar kring mätosäkerhetskomponenter som påverkar all isokinetisk provtagning.

Tabell 5.22.1 Metodbeskrivningar gravimetriska metoder & isokinetisk provtagning.

Kapitel	Titel	Gravimetrisk	Isokinetisk
5.11 - 5.16	Våtkemiska metoder		(X)*
5.17	Totalkvicksilver (Hg), våtkemisk metod		(X) **
5.18	Metaller		X
5.19	PAH (polycykliska aromatiska kolväten)		X
5.20	Dioxiner och furaner + PCB		X
5.23	Stofthalt, manuell gravimetrisk metod	X	X
5.25	PM10 & PM2.5	X	X
5.26	Fukthalt, manuell gravimetrisk metod	X	

* Isokinetisk provtagning krävs i vissa fall, se kapitel 5.10 samt respektive metodkapitel.
** Isokinetisk provtagning krävs som huvudregel men undantag finns, se kapitel 5.17.

5.22.2 PRINCIP

Principen vid gravimetriska metoder är att provet vägs för att bestämma massan av uttaget prov. De gravimetriska metoderna är bestämning av (total) stofthalt (kapitel 5.23), bestämning av stoftfraktionerna PM10 & PM2.5 (kapitel 5.25) samt bestämning av fukthalt (kapitel 5.26).

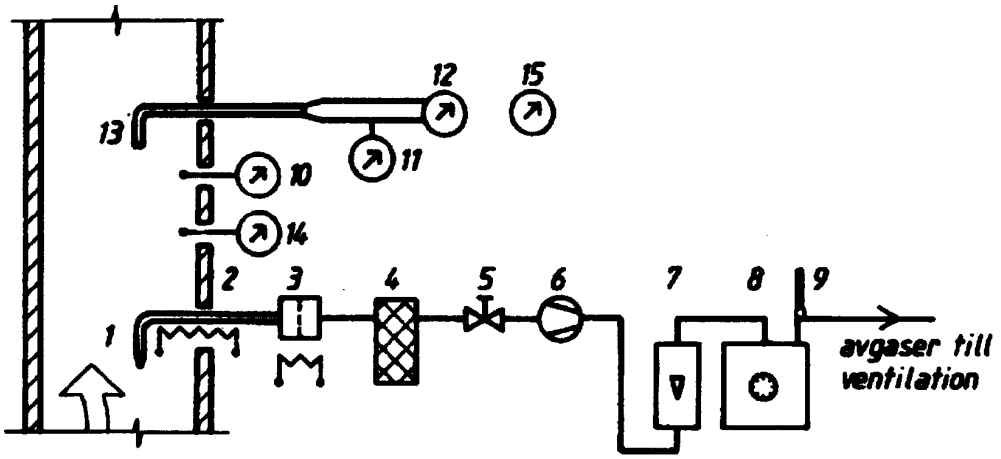
Principen för isokinetisk provtagning är att gashastigheten i provtagningssonden skall vara den samma som gashastigheten i det omgivande gasflödet, dvs. provtagningen skall inte påverka flödesprofilen, varvid stoftfraktionerna i provet blir representativa för fördelningen i rökgasen. För att få ett representativt prov sker provtagningen i ett antal förutbestämda mätpunkter som är jämnt fördelade över mätplanet.

Isokinetisk provtagning skall tillämpas för gravimetriska metoder (med undantag för fukthalt), samt för de våtkemiska metoder där även uppsamlade partiklar analyseras (se Tabell 5.22.1). Isokinetisk provtagning krävs även i vissa fall för övriga våtkemiska metoder, ex vid innehåll av droppar eller om halogenider och ammoniak förekommer samtidigt i rökgasen (se kapitel 5.10).

5.22.3 UTRUSTNING

5.22.3.1 Provtagningsutrustning, isokinetisk provtagning

Generellt gäller att mätapparaturens konstruktionsmaterial skall tåla korrosiva gaser och rådande temperaturer. Den principiella uppbyggnaden av ett system för isokinetisk provtagning (exemplifierad för bestämning av stofthalt med manuell gravimetrisk metod) visas i figur 5.22.1.



1	Sondspets	9	Temperaturgivare 1 (gasur)
2	Sondrör	10	Temperaturgivare 2 (rökgaskanal)
3	Filterutrustning	11	Tryckmätare 1 (statiskt tryck)
4	Torkutrustning	12	Tryckmätare 2 (dynamiskt tryck)
5	Ventil	13	Utrustning för gashastighetsmätning
6	Gastät pump	14	Fukthaltsmätare
7	Flödesmätare	15	Barometer
8	Gasur		

Figur 5.22.1 Exempel på uppbyggnad av mätsystem för isokinetisk provtagning.

Nedan redovisas utförande och krav för varje del i provtagningsutrustningen. Siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.22.1.

1. **Sondspets.** Sondspetsen skall vara skarpeggad, av enkelt utförande och inte innehålla några hinder som kan påverka utrustningens funktion. Sondspetsens innerdiameter i mynningen skall ha en osäkerhet på ≤ 10 % och innerdiametern skall vara konstant > 10 mm in i sondspetsen. När innerdiametern förändras skall detta ske med en vinkel på < 30°. Böjar nära sondspetsen skall ha en böjningsradie av minst 1,5 gånger innerdiametern, och det krävs > 30 mm raksträcka innan den första böjen. Sondspetsens inneryta skall vara polerad och av sådant material att ytans glatthet kan bevaras.

   För att klara mätning vid såväl höga som låga gasströmningshastigheter behöver man vid provtagningen ha tillgång till sondspetsar med olika diametrar. Normalt väljs den största möjliga sondspetsdiametern med ledning av provtagningsutrustningens maxkapacitet vid belagt filter samt att kravet att isokinetisk provtagning skall klaras även i mätpunkter med maximal gashastighet.

Nolltrycksond är en speciell provtagningssond som underlättar isokinetisk provtagning. Denna typ av sond är försedd med uttag för mätning av det statiska trycket på insidan och utsidan av sondspetsen. Vid isokinetisk provtagning blir differensen mellan det inre och yttre statiska trycket noll. Nolltryckssonden möjliggör manuell eller automatisk reglering av gasflödet så att isokinetik upprätthålls.

2. **Sondrör.** Sondröret förbinder sondspetsen med filterhållaren (om denna är placerad utanför kanalen). Sondröret skall ha glatt inneryta, vara av temperatur- och korrosionshärdigt material, ha god hållfasthet och vara lätt att rengöra. Sondspetsens riktning skall indikeras tydligt på den del av sondröret som befinner sig utanför kanalen.

   Vid utvändigt placerad filterhållare gäller att sondröret skall vara försett med reglerbar uppvärmningsanordning så att provgasens temperatur kan hållas vid önskad nivå samt att kvarvarande stoft i sonden skall kunna avlägsnas och tas tillvara i anslutning till varje provtagning.

3. **Filtrerutrustning.** Filterhållaren kan antingen placeras i provtagningskanalen (minst 50 mm från sondspetsens mynning) eller utvändigt efter sondröret. I det senare fallet behöver sond och filterhållare normalt värmas för att förhindra kondensbildning. I filterhållaren skall filterytan stödjas så att skador på filtret undviks. Filterhållaren skall vara utformad så att det är lätt att omhänderta stoftavsättningar på innerytorna före filtermediet.

   Filtret skall avskilja > 99,5 % av 0,3 µm partiklar vid 20 °C. Filtrets maximala flödesbelastning skall vara specificerat av tillverkaren, och får inte överskridas om den garanterade avskiljningsgraden skall uppnås. Vid behov av högre provgasflöden måste filter med större yta användas.

   Lämpliga filter är planfilter eller hylsor av olika storlekar, tillverkade av glasfiber eller kvartsfiber. Planfilter finns även av syntetiskt material, t ex polytetrafluoreten (PTFE). Filtermaterialet skall vara termiskt stabilt vid högsta förekommande temperatur, och får inte reagera med eller adsorbera komponenter i provgasen. Glasfiberfilter kan därför inte användas om rökgasen innehåller sura komponenter som t ex SO_3. PTFE filter kan normalt inte användas vid temperaturer över 200 °C.

4. **Torkutrustning.** Kondensationskylare samt torktorn med kiselgel e d. Utrustningen kan användas för att bestämma fukthalten i rökgasen enligt kapitel 5.26. Restfukthalten skall vara < 1 % av totala gasvolymen.

5. **Ventil.** Strypventil för injustering av gasflödet. Ventilen kan vara manuell eller styras automatiskt av en nolltryckssond. Ventilen skall möjliggöra avstängning av provgasflödet.

6. **Pump.** Membranpump eller motsvarande. Pumpen skall vara gastät och ha erforderlig kapacitet.

7. **Flödesmätare.** Rotameter eller motsvarande som kan mäta provgasflödet med en osäkerhet av högst 10 % av fullt skalutslag.

8. **Gasur.** Torrgasur eller motsvarande som kan mäta den uttagna provgasvolymen med en osäkerhet ≤ 5 %. Gasuret skall vara försett med en termometer eller temperaturgivare (se 9). Gasuret skall vara kalibrerat och kalibrering utförs minst 1 ggr/år (rekommenderat 2 ggr/år) för bruksinstrument och minst 1 ggr/3 år för referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering. Mätvärden för bruksinstrument skall korrigeras för funna avvikelser vid användning.

9. **Termometer 1 (gasurstemperatur).** Temperaturgivare, termoelement typ K, Pt100-givare eller motsvarande, för mätning av temperaturen i gasuret med en osäkerhet ≤ 2 % av mätvärdet. Mätområde: − 5 till + 50 °C. Termometen skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/2 år för digitala referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering. Termoelement ska kalibreras tillsammans med detektorn i hela mätområdet, minimum i 3 punkter som skall vara linjära.

10. **Termometer 2 (rökgastemperatur).** Temperaturgivare, termoelement typ K, Pt100-givare eller motsvarande, för mätning av temperaturen i gaskanalen med en osäkerhet < 1 % av absoluta temperaturen. Termometen skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/2 år för digitala referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering. Termoelement ska kalibreras tillsammans med detektorn i hela mätområdet, minimum i 3 punkter som skall vara linjära.

11. **Tryckmätare 1 (statiskt tryck i kanalen).** Manometer för att mäta statiska trycket i kanalen. Mätosäkerhet ≤ 1 % eller 20 Pa. Manometern skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/3 år för referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering.

12. **Tryckmätare 2 (dynamiska trycket).** Mikromanometer eller likvärdigt för att mäta dynamiska trycket. Mätosäkerhet ≤ 1 % eller 20 Pa. Mikromanometern skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/3 år för referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering.

13. **Utrustning för gasflödesmätning.** Prandtlrör, S-pitotrör eller likvärdigt. Om nolltryckssond används så krävs inte separat utrustning för gasflödesmätning.

14. **Utrustning för fukthaltsbestämning.** Alternativ utrustning om fukthalten inte bestäms genom vägning av avskild fukt vid torkning av provgasen. Restfukthalten skall vara < 1 % av totala gasvolymen.

15. **Barometer.** För bestämning av atmosfärstrycket. Mätosäkerhet < 0,3 kPa. Barometern skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/5 år för referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering.

5.22.3.2 Analysutrustning, gravimetriska metoder

Samtliga vågar som används för gravimetriska metoder skall vara kalibrerade och kalibrering utförs minst 1 ggr/år inom det mätområde där vågen används. Vågen skall kontrolleras med en kontrollvikt vid varje användningstillfälle och denna kontroll skall dokumenteras.

5.22.4 MÄTPLAN OCH MÄTPUNKTER

En allmän beskrivning av mätplatsen finns i denna handboks kapitel 2.7.

5.22.4.1 Val av mätplan

Mätplanet i rökgaskanalen förläggs till en rak kanal, helst vertikal, så långt som möjligt nedströms störningskällor som kanalböjar, fläktar, spjäll etc. Horisontella och lutande kanaler kan ge upphov till en sned stofthaltsprofil och kan ge problem med avlagrat stoft speciellt om stoftet är grovkornigt och/eller koncentrationen hög.

Följande krav skall uppfyllas:

- Mätplanet skall vara placerat så att strömningen är ostörd och ingen stråkbildning förekomma. Detta är i regel uppfyllt om den störningsfria raksträckan före mätplanet är minst fem hydrauliska diametrar och motsvarande raksträcka efter mätplanet är minst två hydrauliska diametrar (dock alltid minst fem hydrauliska diametrar från rökgaskanalens mynning till atmosfären).

  Obs: Hydrauliska diametern (D) = (4 x kanalens area)/(kanalens omkrets).

- Mätplanet skall vara vinkelrätt mot gasströmmen. Gasflödet får inte i någon mätpunkt avvika mer än 15° mot kanalaxeln. Om gasflödet i kanalen har en utpräglat roterande rörelse bör ett rotationshämmande plåtkors installeras uppströms den störningsfria raksträckan.

- Mätplanet skall placeras där stofthaltens fördelning kan väntas vara likformig.

- Inget lokalt backflöde får förekomma.

- Lägsta tillåtna gashastighet skall vara motsvarande 5 Pa differentialtryck med pitotrörsmätning.

- Förhållandet mellan högsta och lägsta gashastighet i mätplanet skall vara < 3:1.

- Vid mätstället skall tillräckligt utrymme finnas för en ändamålsenlig hantering av mätutrustningen.

5.22.4.2 Antal mätpunkter

Antalet mätpunkter beror på kanalens tvärsnittsarea. Erforderligt antal mätpunkter ges i tabell 5.22.1 och 5.22.2 för cirkulära och rektangulära kanaler.

Tabell 5.22.2 Minsta antalet mätpunkter i mätplanet vid cirkulära kanaler

Area (m^2)	Diameter (m)	Antal mätlinjer	Antal mätpunkter
< 0,1	< 0,35	-	1
0,1 – 1,0	0,35 – 1,1	2	4
1,1 – 2,0	>1,1 – 1,6	2	8
> 2,0	> 1,6	2	12, 4 st per m^2

Tabell 5.22.3 Minsta antalet mätpunkter i mätplanet vid rektangulära kanaler

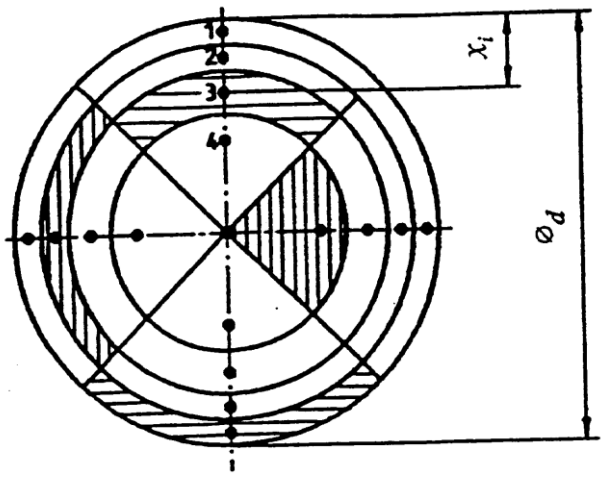
Area (m^2)	Antal delningar	Antal mätpunkter
< 0,1	-	1
0,1 – 1,0	2	4
1,1 – 2,0	3	9
> 2,0	≥ 3	12, 4 st per m^2

5.22.4.3 Mätpunkternas placering

Placeringen av mätpunkterna i ett cirkulärt mätplan framgår av tabell 5.22.4 och figur 5.22.2. I tabell 5.22.4 anges mätpunkternas avstånd till kanalväggen i procent av kanaldiametern. Mätpunkterna skall vara belägna på två mot varandra vinkelräta mätlinjer (se figur 5.22.2). Antalet mätpunkter skall därför alltid vara jämnt delbart med 4.

Tabell 5.22.4 Mätpunkternas placering i ett cirkulärt mätplan. Tabellen anger avståndet från kanalväggen uttryckt som % av diametern.

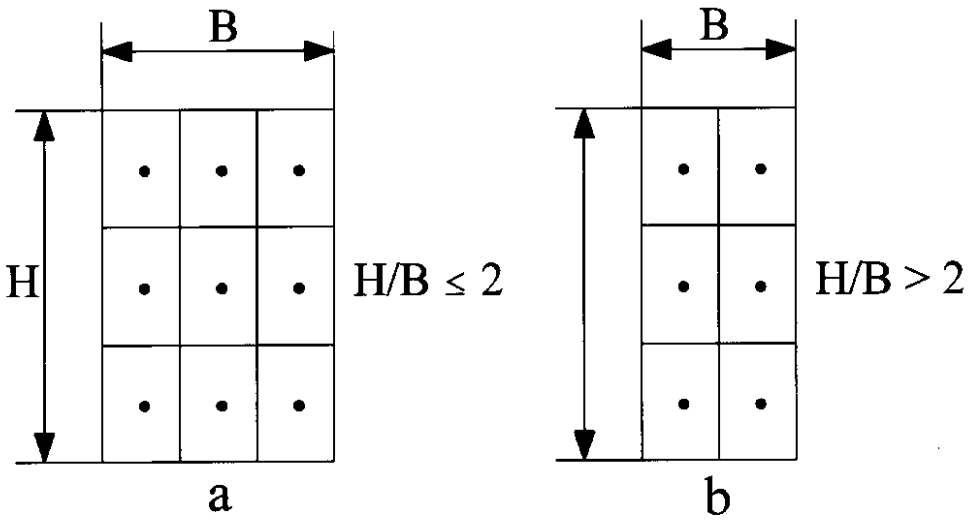
Mätpunktens nummer längs en diameter	Antalet mätpunkter per diameter			
	2	4	6	8
1	14,6	6,7	4,4	3,3
2	85,4	25,0	14,6	10,5
3		75,0	29,6	19,4
4		93,3	70,4	32,3
5			85,4	67,7
6			95,6	80,6
7				89,5
8				96,7



Figur 5.22.2 Mätpunkternas placering i en cirkulär kanal. De skuggade partierna har alla lika stor area.

Placeringen av mätpunkterna för en rektangulär kanal framgår av figur 5.22.3. I allmänhet delas den rektangulära kanalens bredd och höjd i lika stort antal delar, vilket medför att varje delyta har samma form som hela tvärsnittsytan. Detta illustreras i figur 5.22.3 a.

Om den rektangulära kanalens höjd (H) är mer än dubbelt så stor som bredden (B), måste H delas i ett större antal delar än B för att delytorna skall uppfylla kriteriet att höjden skall vara mindre än dubbla bredden (se figur 5.22.3 b). Om höjden är delad i n_1 delar och bredden i n_2 delar, blir antalet provtagningspunkter $n_1 \cdot n_2$.



Figur 5.22.3 Exempel på lokalisering av mätpunkterna i rektangulära kanaler med höjden H och bredden B.

a) Höjden mindre än dubbla bredden. Bredden och höjden delas i lika antal delar. I detta fall har sidorna delats i 3 delar vilket ger 9 mätpunkter.

b) Höjden större än dubbla bredden. Höjden och bredden delas i olika antal delar så att för varje delyta höjden blir mindre än dubbla bredden. I detta fall har höjden delats i 3 och bredden i 2 delar vilket ger 6 mätpunkter.

5.22.4.4 Mätuttag

Från mätuttagen skall sonden nå till de valda mätpunkterna. Mätuttagens storlek och utformning skall vara sådan att den använda mätutrustningen lätt kan monteras och demonteras utan att proven förorenas. Mätuttagen är i Sverige normalt utförda som R3" rörmuff med invändig gänga och skall vara placerade så att de inte kan påverka mätgivare eller provtagningssonder nedströms i kanalen. I SS-EN 15259:2007 rekommenderas hål med minst 125 mm diameter för cirkulära kanaler och 100 x 250 mm vid rektangulära kanaler.

Infästningen av provtagningssonden skall vara tillräckligt tät för att förhindra inläckage av luft eller utläckage av rökgaser och skall dessutom möjliggöra en tillräckligt effektiv fastsättning av sonden så att denna inte av misstag kommer ur sitt läge under provtagningen. Gängor och muffar bör renborstas med stålborste.

5.22.5 FÖRBEREDELSER INFÖR ISOKINETISK PROVTAGNING

5.22.5.1 Mätning av mätplanets area

Kanalens tvärsnittsarea i mätplanet mäts upp. Om ritningsmått används som grund måste överensstämmelsen med verkligheten kontrolleras och korrektion göras för eventuella stoftavlagringar och deformationer. En mätsticka för invändig mätning i kanalen används om utvändig mätning ej är möjlig p g a isolering eller begränsad åtkomlighet. Mätplanets dimensioner dokumenteras.

5.22.5.2 Preliminär hastighets- och temperaturmätning

1. Bestäm rökgasens sammansättning, särskilt avseende syre, koldioxid och fukthalt.

2. Beräkna gasens densitet utifrån rökgasens sammansättning. Densiteten skall bestämmas med en högsta tillåten mätosäkerhet $\leq 0{,}05$ kg/m^3.

3. Bestäm antalet mätpunkter enligt kapitel 5.22.4.2 och mätpunkternas placering enligt kapitel 5.22.4.3.

4. Mät temperatur och gashastighet i mätpunkterna. Verifiera att kraven i kapitel 5.22.4.1 är uppfyllda.

5. Utgående från dessa mätningar väljs den sondspets som ger maximalt provgasflöde vid isokinetisk provtagning med hänsyn till utrustningens maxkapacitet och med marginal för gasflödesvariationer och eventuellt begynnande igensättning av provtagningsfiltret.

5.22.6 ISOKINETISK PROVTAGNING

5.22.6.1 Genomförande

- Koppla samman utrustningen så att ett mätsystem enligt figur 5.22.1 erhålls.

- Sätt en propp i inloppet på provtagningssonden och starta provtagningspumpen. Kontrollera att systemet är läckagefritt (läckflödet får ej överskrida 2 % av det förväntade provtagningsflödet). Som alternativ kan ex. O_2 mätas parallellt i rökgaskanalen och efter mätsystemet. Avvikelser mellan dessa parallella mätningar indikerar läckage.

- Avlägsna försiktigt proppen från provtagningssonden och stäng av provtagningspumpen. Montera sondspetsen.

- Koppla på värmesystemet och justera uppvärmningsanordningen så att den ger en sådan temperatur på de uppvärmda delarna att kondensatbildning undviks under provtagningsperioden och att temperaturen i provgasen vid filtret blir den rekommenderade.

- För in provtagningssonden i gaskanalen och placera spetsen på sonden i den önskade mätpunkten. Vid stora statiska undertryck i kanalen kan det vara nödvändigt att ha ett svagt provgasflöde genom sonden då denna förs in och tas ut, för att motverka att stoft sugs bort från filtret. Fyll igen eventuellt utrymme runt sonden med lämpligt tätningsmaterial så att omgivande luft inte når mätpunkten eller gas läcker ut.

- Starta provtagningspumpen och ställ in reglerventilen så att isokinetik råder (inom -5 % till +15 %). Referensmetoden kräver att justering för isokinetik görs var 5:e minut under provtagning.

- Den totala provtagningstiden skall vara minst 30 min. Provtagningstiderna i respektive mätpunkt skall vara lika långa.

- Vid mätningens start antecknas tidpunkt, barometertryck, temperatur samt gasurets mätarställning.

- Kontrollera periodiskt under provtagningen att temperaturen vid filtret är den rekommenderade. Justera uppvärmningsanordningen vid behov.

- När sonden flyttas mellan olika mätpunkter på samma mätlinje så skall pumpen inte stoppas. När sonden flyttas mellan olika mätlinjer skall pumpen stoppas.

- För varje mätpunkt bör uttagen gasvolym, klockslag och temperaturerna i gasur, kondensflaska, filterhållare och rökgaskanal, statiskt tryck i kanalen samt dynamiska trycket antecknas.

- Läs av och anteckna värdena på gasuret och dess termometer var 5:e minut tills stabil temperatur erhållits. Kontrollera med flödesmätaren att gasflödet är korrekt under hela provtagningsperioden.

5.22.6.2 Efter provtagningstidens slut

Provtagningen avslutas på följande sätt:

- Tag ut provtagningssonden, stäng av provtagningspumpen, anteckna tidpunkten, gasurets ställning och värdet på gasurstermometern.

5.22.7 BERÄKNINGAR

5.22.7.1 Beteckningar och index

Beteckning	Storhet	Enhet
A	area	m^2
B	barometerstånd	kPa
C	stofthalt	mg/m^3
M	molmassa, molvikt	kg/mol
m	massa	kg (alt. mg)
$\dot{m}$	massflöde	mg/s (alt. kg/h)
n	antalet mätpunkter i mätplanet	-
p	absoluttryck	kPa
q	gasflöde	m^3/s (alt. m^3/h)
T	temperatur	K
t	provtagningstid	s (alt. h)
V	gasvolym	m^3
v	gashastighet	m/s
y	volymfraktion, molfraktion	m^3/m^3 (kmol/kmol)
ρ	gasdensitet	kg/m^3

Index

d = dynamiska
k = förhållande vid aktuell temperatur, tryck och fukthalt i kanalen
n = normaltillstånd, fuktig gas (0 °C, 101,3 kPa)
ntg = normaltillstånd, torr gas (0 °C, 101,3 kPa)
s = sond

5.22.7.2 Gasflöde

Gasflödets hastighet (v) i varje mätpunkt i mätplanet kan beräknas ur gasdensiteten (ρ) och det uppmätta dynamiska trycket (p_d). Mätplanets genomsnittliga gasflödeshastighet beräknas som medelvärdet av hastigheten i mätpunkterna. Gasflödet (q) beräknas som produkten av gasflödeshastigheten och mätplanets area (A).

För beräkning av gasdensiteten krävs kännedom om gassammansättningen samt trycket och temperaturen i kanalen. Gassammansättningen erhålls ur gasanalys. Densiteten (ρ; kg/m^3) beräknas ur

$$\rho = \frac{p_k \cdot M}{R \cdot T_k} \qquad (5.22.1)$$

där

p_k	=	statiska trycket	(kPa)
R	=	8,3143 (gaskonstanten)	(J/(grad·mol))
T_k	=	temperaturen i kanalen	(K)
M	=	molvikten för gasblandningen	(kg/kmol)

Vidare gäller att

$$\boldsymbol{M = \Sigma (y_i \cdot M_i)} \qquad (5.22.2)$$

där

y_i	=	volymsfraktionen av gaskomponenten i (i = O_2, CO_2, N_2, H_2O ...)
M_i	=	molvikten för gaskomponenten i

Alternativt kan gasblandningens densitet vid normaltillstånd, dvs 101,3 kPa och 273,2 K beräknas ur molvikten för gasblandningen och molvolymen för en ideal gas enligt

$$\boldsymbol{\rho_n = M / 22{,}4} \qquad (5.22.3)$$

Därefter beräknas densiteten vid aktuellt tryck och temperatur enligt

$$\boldsymbol{\rho = \rho_n \cdot (p_k / p_n) \cdot (T_n / T_k)} \qquad (5.22.4)$$

Gasflödeshastigheten (v) i en mätpunkt erhålls ur det dynamiska trycket (p_d) och gasdensiteten (ρ) enligt

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot p_d}{\rho}} \qquad (5.22.5)$$

Den genomsnittliga gasflödeshastigheten för hela mätplanet (v_k) beräknas enligt

$$\boldsymbol{v_k = \Sigma v_i / n} \qquad (5.22.6)$$

om mätpunkterna representerar lika stora areor. Här är

n	=	antalet mätpunkter i mätplanet
v_i	=	hastigheten i mätpunkten (m/s)

Gasflödet i kanalen erhålls ur mätplanets area och den genomsnittliga hastigheten enligt

$$\boldsymbol{q_k = v_k \cdot A \cdot 3600} \qquad (5.22.7)$$

$$\boldsymbol{q_n = q_k \cdot \rho/\rho_n} \qquad (5.22.8)$$

$$q_{ntg} = q_n \cdot q_n \cdot (1 - y_{H2O}) \quad (5.22.9)$$

där

q_k	=	gasflödet vid drifttillståndet	(m^3/h)
q_n	=	gasflödet vid normaltillståndet	(m^3_n /h)
q_{ntg}	=	det torra gasflödet vid normaltillståndet	(m^3_{ntg} /h)
y_{H2O}	=	volymfraktionen av vattenånga	(m^3_n /m^3_n)

5.22.7.3 Isokinetisk avvikelse

Den isokinetiska avvikelsen, *ia*, beräknas ur förhållandet mellan den genomsnittliga hastigheten i sondspetsen, v_s, och den genomsnittliga hastigheten i kanalen, v_k. Hastigheten i sondspetsen beräknas ur följande storheter: effektiv mättid (t), uttagen provgasvolym (V_k) och sondspetsens invändiga area (A_s).

$$v_s = \frac{V_k}{t \cdot A_s} \quad \text{(m/s)} \quad (5.22.10)$$

$$ia = \left(\frac{v_s}{v_k} - 1 \right) \cdot 100 \quad (\%) \quad (5.22.11)$$

5.22.8 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

En utförlig presentation av hur man går tillväga vid bedömning av mätosäkerheter finns i kapitel 7. Förutom grundläggande begrepp innehåller kapitlet också beskrivning av hur utvärdering av mätosäkerheten går till och exempel på praktiska tillämpningar. I detta sammanhang bör särskilt texten i **kapitel 7.4.4 samt exempel 1 och 2** studeras.

Beräkningarna i exemplen 1 och 2 i kapitel 7.4.4 förutsätter att inga grova fel förekommit i provtagningen och att metoden i sin helhet följs, t ex när det gäller tidpunkter, mätpunktslokalisering vid traverseringen av mätsonden och att strömningen är ostörd och utan stråkbildning.

Som komplettering till kapitel 7.4.4 ges nedan en översikt över några osäkerhetsbidrag vid stofthaltsbestämning.

Provtagningspunkternas representativitet: Oskärpan i sondens placering i kanalen ger upphov till ett slumpmässigt fel. Mätpunkternas lokalisering i sig innebär en bristande representativitet och ett därtill hörande systematiskt fel som blir större ju mer utpräglad stofthaltsprofilen i mätplanet är. Således kan otillräckliga raksträckor och grövre stoft ge upphov till avsevärda felbidrag. Vid provtagningar efter väl fungerande reningsanläggningar eller vid provtagningar i andra gasströmmar med fint stoft (< 5 µm) bör osäkerhetsbidraget

ej anses överstiga 5 %.

Isokinetisk avvikelse: 10 % isokinetisk avvikelse kan ge ett systematiskt mätfel i stofthalten med mer än 10 %. Överisokinetik ger för låg stofthalt och underisokinetik ger för hög stofthalt. Felets storlek är i hög grad beroende av kornstorleksfördelning och gashastighet. Grövre stoft och högre gashastighet ger ökat inflytande av isokinetisk avvikelse. Å andra sidan kan mätosäkerhetsbidraget vid en gashastighet av 20 m/s och en partikelstorlek av 3 µm anses försumbart vid 10 % isokinetisk avvikelse. Bestämning av felets storlek och korrigeringen för detta fel förutsätter kännedom om partiklarnas storleksfördelning. Vid mätningar efter en väl fungerande reningsanläggning bör osäkerhetsbidrag endast användas om den isokinetiska avvikelsen ligger mellan -5 till +15 %. I övriga fall saknas i allmänhet tillräcklig information för att beräkna och justera för inverkan av isokinetiska avvikelser.

Gasurets felvisning: Efter korrigering för dokumenterad felvisning mot normal får den återstående mätosäkerheten uppgå till högst 2 % enligt denna metodbeskrivning.

Gasurets temperatur: Felvisning skall vara < 2 % enligt denna metodbeskrivning. Lägg därtill den mätosäkerhet som uppkommer av att ett fåtal temperaturavläsningar skall representera det verkliga temperaturförloppet under ett prov. Särskilt i det första provet i en serie prover händer det att gasurets temperatur förändras avsevärt för att sedan hamna på en någorlunda stabil nivå. Vid stabila temperaturförhållanden används mätosäkerhetsbidraget 2 % och vid större temperaturvariationer upp till 5 %.

Barometertryck: Använd 0,3 kPa som mätosäkerhetsbidrag, dvs ca 0,3 %, som är den maximalt tillåtna mätosäkerheten enligt denna metodbeskrivning.

Ofullständig torkning av provgasen: Restfukthalten efter torktornet kan mätas eller beräknas ur mätdata för provtagningen. Mätosäkerhetsbidraget bör i praktiken inte kunna överstiga 1 % av den beräknade, torra provgasvolymen.

5.22.9 REFERENSER

SS-EN 13284 –1 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av låga masskoncentrationer av stoft – Del 1: Manuell gravimetrisk metod. (Utgåva 1, 2001-12-14)

prEN 13284 –1:2015 #05 (standardutkast): Stationary source emissions – Determination of low range mass concentration of dust – Part 1: Manual gravimetric method. (CEN/TC 264 N 2299)

SS-EN 15259:2007 (Svensk Standard): Luftkvalitet – Utsläpp och utomhusluft – Strategi, planering, rapportering och utformning av mätplatser vid emissionsmätningar. (Utgåva 1, 2007-10-22)

Swedac: Kalibreringsintervall för instrumentering använd inom ackrediterade rökgas/luftanalyser. Beteckning 02-693-59, 2002-03-08.

Kapitel 5.23

STOFTHALT, MANUELL GRAVIMETRISK METOD

Innehåll

5.23.1 Syfte och tillämpningsområde

5.23.2 Princip

5.23.3 Utrustning
- 5.23.3.1 Provtagningsutrustning
- 5.23.3.2 Analysutrustning

5.23.4 Mätplan och mätpunkter

5.23.5 Förberedelser inför provtagning

5.23.6 Provtagning
- 5.23.6.1 Genomförande
- 5.23.6.2 Efter provtagningstidens slut
- 5.23.6.3 Fältblank

5.23.7 Konditionering och vägning
- 5.23.7.1 Konditionering
- 5.23.7.2 Sköljlösning
- 5.23.7.3 Vägning

5.23.8 Beräkningar
- 5.23.8.1 Beteckningar och index
- 5.23.8.2 Gasflöde
- 5.23.8.3 Isokinetisk avvikelse
- 5.23.8.4 Stofthalt och provtagen gasvolym
- 5.23.8.5 Korrigering för syre
- 5.23.8.6 Korrigering för koldioxid
- 5.23.8.7 Specifikt utsläpp

5.23.9 Bedömning av mätosäkerheten

5.23.10 Praktiska råd
- 5.23.10.1 Erfarenheter - kvalitetssäkring
- 5.23.10.2 Metodens begränsningar

5.23.11 Alternativa metoder

5.23.12 Referenser

STOFTHALT, MANUELL GRAVIMETRISK METOD

5.23.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av stofthalten i rökgasflöden och andra gasflöden i kanaler och skorstenar med manuell gravimetrisk metod. Metoden ger ett flödesvägt tidsmedelvärde för stofthalten under provtagningstiden. Provtagningen skall ske isokinetiskt.

Stofthaltsmätningar i utgående gasflöden från fasta förbränningsanläggningar utförs ofta för villkors- eller garantikontroller eller för kalibrering av automatisk stoftmätutrustning. Syftet med mätningarna kan också vara processtudier eller att optimera driftförhållandena i process eller reningsutrustning. I vissa fall kan det vara aktuellt att utföra stoftmätning i rågasen, dvs före en gasreningsanläggning.

Stoftprovtagning innebär i regel också parallell bestämning av gasflöde, rökgastemperatur och fukthalt.

Avsikten med mätningen måste vara känd för relevant utformning av mätstrategi och mätprogram. Vidare ställs krav på mätförhållandena i anläggningen, t ex i fråga om störningsfria raksträckor, utrymmen osv.

Referensmetod för bestämning av stofthalt är Svensk Standard SS-EN 13284-1:2001. Det är denna standard som skall följas vid bestämning av stofthalt enligt tillämpliga EU-direktiv. Standarden är vid handbokens framtagande under revision inom CEN, det tillgängliga arbetsutkast som legat till grund för den metod som beskrivs här är benämnt CEN/TC 264 N 2299. Även de internationella standarderna ISO 9096 och ISO 12141 beskriver bestämning av stofthalt.

Mätområdet i referensmetoden är upp till 50 mg/m^3 stoft (uttryckt som m^3 i torrt tillstånd, normerat till 0 °C och 101,3 kPa). Erfarenhetsmässigt kan dock avsevärt högre stofthalter bestämmas med denna metod.

För instrumentell metod för stoftbestämning, se kapitel 5.24.

Vid tillämpningen av metoden skall hälso- och säkerhetsriskerna enligt kapitel 2.6 noga beaktas.

5.23.2 PRINCIP

Metoden innebär att stoftet i ett känt provgasflöde avskiljs på ett filter. Provgasflödet sugs ut isokinetiskt, d v s med samma hastighet som omgivande gasflöde, via en skarpeggad sondspets som riktas mot gasströmmen. För att få ett representativt prov sker provtagningen i ett antal förutbestämda mätpunkter som är jämnt fördelade över mätplanet. Provgasflödet transporteras från mätpunkterna ut ur kanalen via ett sondrör. Partiklarna i provgasflödet uppsamlas på ett filter. Filterhållaren kan vara placerad antingen direkt efter sondspetsen i

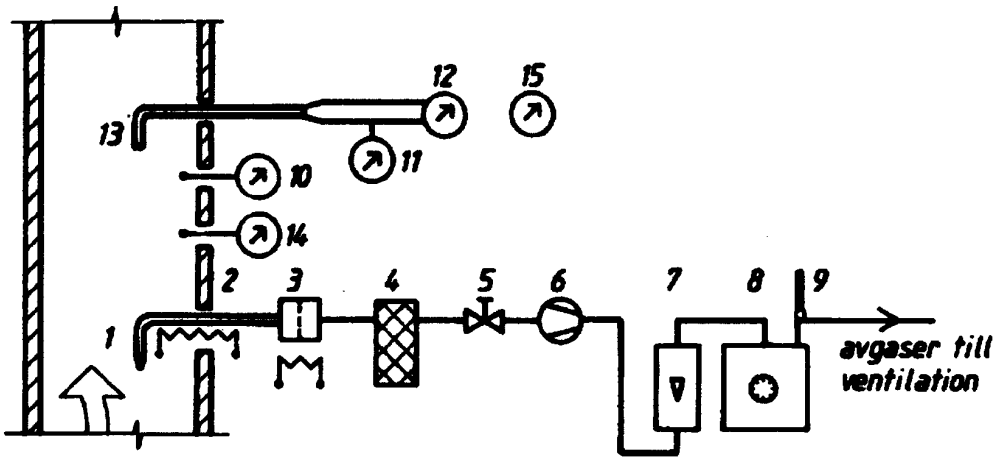
provtagningskanalen ("in stack") eller utvändigt kanalen efter sondröret ("out stack").

Provtagningsfiltret torkas och vägs före och efter provtagningen. Stoftavsättningar i sondröret sköljs ut och vägs. Stofthalten beräknas som förhållandet mellan erhållna viktökningar och uttagen provgasvolym.

5.23.3 UTRUSTNING

5.23.3.1 Provtagningsutrustning

Den principiella uppbyggnaden av ett system för manuell stoftprovtagning visas i figur 5.23.1.



1	Sondspets	9	Temperaturgivare 1 (gasur)
2	Sondrör	10	Temperaturgivare 2 (rökgaskanal)
3	Filterutrustning	11	Tryckmätare 1 (statiskt tryck)
4	Torkutrustning	12	Tryckmätare 2 (dynamiskt tryck)
5	Ventil	13	Utrustning för gashastighetsmätning
6	Gastät pump	14	Fukthaltsmätare
7	Flödesmätare	15	Barometer
8	Gasur		

Figur 5.23.1 Exempel på uppbyggnad av mätsystem för manuell stoftprovtagning.

Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid isokinetisk provtagning anges i kapitel 5.22.3.1.

Val av sondspetsstorlek, sondrörslängd, invändig eller utvändig placering av filterhållare, etc skall göras med hänsyn till följande faktorer:

- *Hög stofthalt*: Filterhållare med stor filteryta som klarar en stor mängd avskilt stoft skall användas.

- *Finpartikulärt stoft*: Fint stoft kan ge upphov till högt tryckfall över provtagningsfiltret. Filterhållare med stor filterarea skall väljas.

- *Stoftets sammansättning*: Klibbigt stoft föranleder val av invändigt placerad filterhållare med direkt koppling mot sondspetsen, dvs utan föregående böj med risk för stoftavlagring. Vattenlösligt stoft i gasflöden innehållande vattendroppar, t ex efter skrubber eller rökgaskondensor, bör provtagas med utvändigt placerad filterhållare så att flödet kan värmas upp och filtreringen utföras vid förhöjd temperatur. I annat fall finns risk för stoftförlust genom att filtret går sönder eller att stoftet i löst form penetrerar igenom filtret. Temperaturkänsligt stoft kräver god kontroll av filtreringstemperaturen.

- *Högt statiskt tryck i kanalen*: Vid mycket högt statiskt tryck (> 110 kPa) väljs tätt sondfäste med packboxtätning. Övertrycket i kondensflaskan begränsas så att denna ej hoppar av p g a övertrycket, t ex genom att placera strypventilen före kondensflaskan.

- *Lågt statiskt tryck i kanalen*: Vid mycket lågt statiskt tryck (< 90 kPa) kontrolleras provtagningsutrustningens kapacitet för det aktuella kanaltrycket och hänsyn tas eventuellt till reducerad maxkapacitet. Eventuellt väljs en kraftigare pump. Då sonden tas ut ur kanalen skall man kunna ha ett svagt provgasflöde genom sonden för att motverka att stoft sugs bort från filtret.

5.23.3.2 Analysutrustning

Generella utföranden och krav för vågar som används i gravimetriska metoder anges i kapitel 5.22.3.2.

Värmeskåp. För torkning av filter. Värmeskåpet skall kunna hålla temperaturer med en osäkerhet på ±5 °C. Temperaturregleringen i värmeskåpet skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år.

Exsickator. För termostatering av filter. Exsickatorn skall vara försedd med kiselgel eller annat torkmedel.

Våg. Analysvåg med upplösning mellan 0,01 mg till 0,1 mg. Den rekommenderade högsta tillåtna vägningsosäkerheten är < 5 % av ELV (emissionsgränsvärdet).

5.23.4 MÄTPLAN OCH MÄTPUNKTER

Generella utföranden och krav gällande mätplan och mätpunkter vid isokinetisk provtagning beskrivs i kapitel 5.22.4.

5.23.5 FÖRBEREDELSER INFÖR PROVTAGNING

Generella utföranden och krav gällande förberedelser inför isokinetisk provtagning beskrivs i kapitel 5.22.5.

Före stoftmätning skall följande bestämmas:

- **Antalet uttagna delprov:** Antalet likvärdiga prov, dvs prov som genomförts under likartade driftförhållanden, bör vara minst två. Resultatet är medelvärdet av de enskilda delprovens resultat.

- **Provtagningstid:** Provtagningstidens längd skall väljas dels med hänsyn till att en viss minsta provtagningsvolym skall hinna tas ut, dels med hänsyn till regelbundet eller slumpmässigt förekommande stofthaltsvariationer p g a sotningar, filterrensningar, elektrodbankningar i elektrofilter, rosterrörelser etc. För cykliska processer skall provtagningstiden inrymma ett helt antal cykler. Provtagningstiden i respektive mätpunkt skall inte understiga tre minuter. Den totala provtagningstiden skall vara minst 30 minuter.

- **Provtagningsvolym:** Provtagningsvolymen bör för en viss dimensionerande stofthalt resultera i en filterviktökning som ger ett osäkerhetsbidrag från vägningen < 5 % av den totala invägda stofthalten. Dimensionerande stofthalt är vanligen villkors- eller garantinivån för en anläggning och inte den verkliga stofthalten. Undantag är t ex kartläggningar som skall fungera som underlag i tillståndsansökningar eller mätningar för kalibrering av fast stoftmätare då den verkliga stofthalten bör vara dimensionerande för varje prov.

Exempel:	Vägningsosäkerhet:	1 mg
	Villkorsvärde:	10 mg/m^3 n,tg
	Relativ vägningsosäkerhet:	< 5 % (vid villkorshalten)
	Erforderlig filterviktsökning = m	m = 1/0,05 = 20 mg
	Erforderlig provtagningsvolym = V	V = 20/10 = 2,0 m^3 ntg

Erforderligt antal provtagningsfilter skall också konditioneras och vägas enligt beskrivning i kapitel 5.23.7.

5.23.6 PROVTAGNING

5.23.6.1 Genomförande

Generella utföranden och krav gällande genomförandet av isokinetisk provtagning beskrivs i kapitel 5.22.6.1.

Om fukthalten i rökgasen skall bestämmas med provtagningsutrustningen placeras en invägd mängd kiselgel eller annat torkmedel i utrustningens torktorn och vikten noteras, se vidare kapitel 5.26.

Filtreringstemperaturen skall enligt referensmetoden vara vid rökgastemperaturen eller minst 160 °C.

5.23.6.2 Efter provtagningstidens slut

Generella utföranden och krav efter provtagningstidens slut beskrivs i kapitel 5.22.6.2.

Om fukthalten i rökgasen skall bestämmas med provtagningsutrustningen så skall allt kondensat i vakuumslang och kondensflaska noggrant omhändertas för vägning. Även torkmedlet vägs och viktökningen bestäms. Se vidare kapitel 5.26.

Kontrollera filter och filterhållare för tecken på skador eller kondensation, i vilka fall provet skall anses vara ogiltigt. Filtren demonteras ur filterhållarna i en ren och dragfri miljö. Filtren placeras i tillhörande, väl tillslutna, transportaskar för transport till laboratoriet för vägning.

Alla delar av provtagningsutrustningen uppströms filtret som står i kontakt med den provtagna gasen skall sköljas. Sköljning skall ske genom att försegla utrustningen i ena änden och tillföra en tillräcklig mängd avjoniserat vatten för att kunna väta alla innerytor. Utrustningen förseglas i den andra änden och roteras och vänds ett flertal gånger. Beroende på stoftets egenskaper (ex. klibbigt stoft) så kan sköljningen upprepas med aceton. Sköljlösningen tas om hand för vidare analys.

Sköljning skall enligt referensmetoden utföras efter varje mätserie (vid ett mätplan) eller åtminstone en gång per dag. Invägda stoftmängder i sköljlösningen fördelas på varje ingående prov relativt den invägda mängden stoft per filter.

Observera att mekanisk rening av sonden (ex. med en borste) inte är tillåten!

5.23.6.3 Fältblank

Fältblank skall enligt referensmetoden tas före eller efter varje mätserie och åtminstone en gång per dag.

För fältblanksanalys skall provtagning ske enligt 5.23.6.1 - 5.23.6.2 men utan att rökgas sugs genom provtagningsutrustningen, dvs pumpen skall ej startas. Den genomsnittliga provtagningsvolymen under mätserien skall användas för att räkna ut fältblankens värde i enheten mg/m^3. Detta värde får enligt referensmetoden ej överskrida 10 % av det tillämpliga gränsvärdet eller 0,5 mg/m^3, och alla eventuella provresultat som underskrider värdet skall rapporteras som mindre än eller lika med fältblanken. I det senare fallet anger alltså fältblanken metodens detektionsgräns.

5.23.7 KONDITIONERING OCH VÄGNING

Eftersom principen vid stofthaltsbestämning går ut på att bestämma mycket små viktskillnaden på ett filter, och mätningarna ofta görs med en till två veckors mellanrum, så är det viktigt att försöka undvika osäkerheter p.g.a. avdrift hos vågen, otillräcklig termostatering eller klimatförändringar i vågrummet. Referensmetoden beskriver s.k. *skenbara viktförändringar* i en bilaga.

Det skall därför finnas minst en kontrolldel av varje slag, ex. ett kontrollfilter inklusive transportask och en kontrollbehållare för sköljlösning. Kontrolldelarna förvaras i vågrummet mellan in- och utvägning och de konditioneras alltid tillsammans med provobjekten. Viktförändringar hos kontrolldelarna mellan invägning och utvägning får användas för korrigering av viktförändringar hos provobjekten.

In- och utvägning av filter skall ske på samma våg, vilken skall vara placerad på ett stabilt underlag (fundament) i ett rum med stabil temperatur och luftfuktighet. Vågen skall inte användas för andra ändamål. Exsickatorn skall vara placerad i samma rum som vågen så att filtren termostateras före vägningen. Filtren skall numreras entydigt och vägas inklusive transportaskar.

5.23.7.1 Konditionering

Provtagningsfilter, behållare för sköljlösning och motsvarande kontrolldelar (provobjekten) konditioneras på samma sätt både före och efter provtagningen genom torkning i värmeskåp i minst 1 h. Referensmetoden föreskriver konditionering av alla delar som skall vägas vid följande temperaturer:

- Före provtagning: minst 20 °C över den maximala temperaturen vid provtagning och konditionering efter provtagning (normalt 180 °C),

- Efter provtagning: temperaturen vid provtagning eller 160 °C.

Provobjekten får därefter svalna till rumstemperatur i exsickator med kiselgel under minst 4 h (upp till 12 h kan krävas för större delar).

5.23.7.2 Sköljlösning

Sköljlösningen överförs noga till för-konditionerad (180 °C) och invägd behållare. Behållaren värms försiktigt (ej kokning) så att vatten och ev. aceton förångas. Värmningen kan exempelvis utföras i torkskåp vid 120 °C eller på värmeplatta på låg värme. När vätskan förångats skall konditionering efter provtagning (160 °C) utföras följt av avsvalning i exsickator (se kapitel 5.23.7.1).

5.23.7.3 Vägning

Före varje serie med vägningar skall följande utföras:

- Vågen kontrolleras med en kontrollvikt
- Relevanta kontrolldelar vägs
- Klimatförhållanden i vågrummet dokumenteras

Vägning skall utföras vid 1 min, 2 min och 3 min efter det att provobjektet tagits ur exsickatorn. Om en signifikant viktökning noteras vid vägningen så skall provobjektet stoppas in i exsickatorn igen under minst 4 h varefter vägningsproceduren upprepas. Den torra vikten beräknas genom att extrapolera avläsningarna vid 1 min, 2 min och 3 min tillbaka till vikten vid 0 min. Det är denna torra vikt som är resultatet av vägningen.

Efter invägning skall provtagningsfiltren i sina transportaskar placeras i rena och väl tillslutna transportlådor.

Den totala vägningsosäkerheten kan med denna in- och utvägningsprocedur antas vara 1 mg under noggranna mätförhållanden och om korrektion görs mot kontrolldelar. Vägningsosäkerheten för det enskilda laboratoriet skall fastställas genom ett antal mätningar av ex. blankfilter.

5.23.8 BERÄKNINGAR

5.23.8.1 Beteckningar och index

Se kapitel 5.22.7.1.

5.23.8.2 Gasflöde

Se kapitel 5.22.7.2.

5.23.8.3 Isokinetisk avvikelse

Se kapitel 5.22.7.3.

5.23.8.4 Stofthalt och provtagen gasvolym

Stofthalten beräknas som förhållanden mellan uppsamlad stoftmängd under provtagningstiden och den uttagna provgasvolymen. Provgasvolymen kan anges vid normaltillstånd torr gas (m^3_{ntg}), normaltillstånd våt gas (m^3_n) och drifttillstånd (m^3).

$$\boldsymbol{V_{ntg} = V_{gasur} \cdot (273{,}2 / T_{gasur}) \cdot (B / 101{,}3)} \quad (5.23.1)$$

$$\boldsymbol{V_n = V_{ntg} + V_{H2O}} \quad (5.23.2)$$

$$\boldsymbol{V_k = V_n \cdot (T_k / 273{,}2) \cdot (101{,}3 / p_k)} \quad (5.23.3)$$

där

V_{ntg}	=	den torra provgasvolymen vid normaltillstånd	(m^3_{ntg})
V_n	=	den våta gasen vid normaltillståndet	(m^3_n)
V_{H2O}	=	volymen av vattenångan = ($m_{H2O}/18$) · 22,4	(m^3_n)
V_k	=	provgasvolymen i kanalen vid drifttillståndet	(m^3)
V_{gasur}	=	uppmätt provtagningsvolym i gasur (torr)	(m^3_{tg})
T_{gasur}	=	temperaturen i gasuret	(K)
B	=	barometertrycket	(kPa)
T_k	=	temperaturen i kanalen	(K)
P_k	=	trycket i kanalen	(kPa)

Ur ovan angivna provgasvolymer kan motsvarande stofthalter beräknas enligt

$$\boldsymbol{C_{ntg} = m_{stoft} / V_{ntg}} \quad (mg/m^3_{ntg}) \quad (5.23.4)$$

$$\boldsymbol{C_n = m_{stoft} / V_n} \quad (mg/m^3_n) \quad (5.23.5)$$

$$\boldsymbol{C_k = m_{stoft} / V_k} \quad (mg/m^3) \quad (5.23.6)$$

5.23.8.5 Korrigering för syre

Se kapitel 5.10.8.3.

5.23.8.6 Korrigering för koldioxid

Se kapitel 5.10.8.4.

5.23.8.7 Specifikt utsläpp

Se kapitel 5.10.8.5.

5.23.9 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Generella bedömningar av mätosäkerhet för isokinetisk provtagning beskrivs i kapitel 5.22.8. Nedan anges specifikt vad som gäller vid provtagning av stofthalt.

Metodens mätosäkerhet är < 11 % under ideala förhållanden och under förutsättning att samtliga krav i denna mätmetod beaktats. Kravet i referensmetoden är att mätosäkerheten skall vara ≤ 20 % av gränsvärdet.

Förlust av stoft i provtagningssond och i provfilterhanteringen: Svårt att uppskatta men om mätmetoden följs används inget osäkerhetsbidrag.

Viktförlust (fiberförlust) från filtret: Kan uppgå till flera mg. Avsättningarna på sondväggarna likaså om inte sköljning sker efter provtagningen.

Vägningsfel (efter korrigering för kontrollfiltrets viktändring): Den absoluta vägningsosäkerheten kan i normalfallet antas uppgå till 1 mg. Det relativa osäkerhetsbidraget från vägningen beror på den absoluta filterviktökningen. Med 1 mg vägningsosäkerhet bör stoftprovtagningen vid en viss dimensionerande stofthalt resultera i mer än 20 mg filterviktökning för att möjliggöra att den totala mätosäkerheten i stofthaltsbestämningen understiger 11 % (jfr kapitel 7.4.4, exempel 1).

5.23.10 PRAKTISKA RÅD

Den här beskrivna manuella, gravimetriska metoden är mycket väl beprövad, och används **alltid** då den verkliga stofthalten skall bestämmas. Kontinuerliga mätmetoder ger inte absolutvärden, men kan ändå utgöra ett värdefullt komplement till den manuella mätmetoden eftersom de ger stofthaltens variationer under mättiden. Därmed ges möjlighet att bedöma hur stoftemissionen påverkats av olika processmoment och störningar. Vidare kan de enskilda delprovens representativitet bedömas och avvikande resultat förklaras.

5.23.10.1 Erfarenheter - kvalitetssäkring

Kvalitetssäkring av manuella stoftmätningar innebär att tänkbara systematiska och slumpmässiga fel definieras och att åtgärder vidtas för att minimera dessa. Kvalitetssäkring innebär också att riskerna för grova fel minimeras. Många fel eller brister i mätningarnas utförande kan elimineras genom att i planeringsstadiet inhämta full information om den förestående mätningen, mätförhållandena i anläggningen etc.

Exempel på kvalitetssäkrande rutiner:

- *Renlighet:* Renlighet är av största vikt för att undvika att provet kontamineras. Städa av mätplatsen. Rengör noggrant mätuttagen från löst stoft och stoftavlagringar. Använd stålborste och trasa. Risk finns annars att stoft kommer in i sondspetsen vid införandet eller uttagningen av stoftsonden.

- *Mätplatsutformning:* Bedöm mätplatsen i så god tid att brister i form av mätuttagens storlek, antal och placering, tillgång till el och mätplattform etc hinner åtgärdas. Tillse att mätuttagens proppar blir lossade och att ett erforderligt utrymme för uppställning av mätutrustningen erhålls. Besök på mätplatsen rekommenderas.

- *Slangdragning:* Dra vakuumslangen och tryckledningarna så att man inte riskerar att trampa på dem eller på annat sätt skada dem. Dra dem inte på gångplan, i trappor eller på marken utan i stället utefter räcken, på väggar e dyl. Därmed minskar samtidigt snubbelrisken. Avlasta slangarna så att de inte riskerar att vikas eller att skarvar riskerar att gå isär.

5.23.10.2 Metodens begränsningar

Ingen lägsta detekterbar stofthalt kan definieras om såväl provtagningstid som provgasflöde tillåts variera obegränsat. För mätning vid låga dimensionerande stofthalter begränsas metoden i praktiken i stället av de ökande kostnader som långa mättider medför. Vid omsorgsfullt utförande kan en osäkerhet i viktsbestämningen på 1 mg uppnås. En total mätosäkerhet på < 11 % är möjlig att uppnå. Detta förutsätter att viktbestämningens bidrag svarar för mindre än hälften av den totala mätosäkerheten. Detta innebär att osäkerheten i viktbestämningen skall utgöra < 5 % av filterviktökningen, d v s 1 mg skall vara ± 5 % av invägd stoftmängd vilket ger att 1 · 100/5 = 20 mg stoft minst måste samlas in på filtret.

Mängden stoft på filtret bestäms av produkten av provgasflöde, provtagningstid och stofthalt, d v s

stoftmängd på filtret = provgasflöde x provtagningstid x stofthalt

Exempel 1: En dimensionerande stofthalt på 30 mg/m^3 ntg kräver alltså > 0,7 m^3 ntg provgas, d v s 40 minuters provtagningstid och ett flöde av 1 m^3 ntg per timme.

Exempel 2: Vid låga dimensionerande stofthalter blir tid x flöde avsevärd. Vid en dimensionerande stofthalt av 3 mg/m^3 ntg krävs en provgasvolym av 7 m^3 ntg, d v s 2 timmar x 3,5 m^3 ntg per timme. En dimensionerande stofthalt av 1 mg/m^3 ntg kräver en provgasvolym av 20 m^3 ntg, d v s 4 timmar x 5 m^3 ntg per timme. Observera att detta är ett **absolut** minimum. Dubbla mängden rekommenderas!

Det bör noteras att provtagning med höga gasflöden kan ge upphov till viktminskning hos filtermaterialet p g a fiberförluster. Detta kan även gälla för hanteringen av filtermaterial.

5.23.11 ALTERNATIVA METODER

På markanden finns ett antal instrument för kontinuerlig stofthaltsmätning som fungerar enligt olika mätprinciper. Gemensamt för samtliga dessa metoder är att de måste kalibreras med hjälp av manuella stoftmätningar. De kontinuerliga instrumentens utslag påverkas inte bara av stofthalten utan också av stoftets storleksfördelning, färg och form liksom av temperatur och rökgashastighet i kanalen etc. Instrumentella metoder utgör således inget alter-

nativ till den manuella metoden då den verkliga stofthalten efterfrågas. De kontinuerliga metoderna kan däremot användas för driftövervakning och kan i vissa tillämpningar anses komplettera den manuella mätmetoden.

För kontinuerlig övervakning av stoftutsläpp föreskriver ofta myndigheterna användandet av automatiska instrument, vilka dock regelbundet måste kalibreras mot manuella stoftprovtagningar, se vidare kapitel 5.24.

Enklare portabla instrument för gravimetrisk stofthaltsmätning finns tillgängliga på marknaden, ex Wöhler, vilka kan användas för indikativa mätningar. Den enklaste formen av stoftmätning är s.k. sottalsmätning, där ett rökgasprov pumpas genom ett filter och graden av svärtnad på filtret bedöms enligt en 10-gradig skala. Båda dessa enklare metoder tillämpas i någon grad för mindre pannor och kaminer.

5.23.12 REFERENSER

SS-EN 13284-1 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av låga masskoncentrationer av stoft – Del 1: Manuell gravimetrisk metod. (Utgåva 1, 2001-12-14)

prEN 13284-1:2015 #05 (standardutkast): Stationary source emissions – Determination of low range mass concentration of dust – Part 1: Manual gravimetric method. (CEN/TC 264 N 2299)

ISO 9096:2003 (Internationell Standard): Stationary source emissions – Manual determination of mass concentration of particulate matter. (Second edition, 2003-02-01 + Technical Corrigendum 1, 2006-12-01)

ISO 12141:2002 (Internationell Standard): Stationary source emissions – Determination of mass concentration of particulate matter (dust) at low concentrations – Manual gravimetric method. (First edition, 2002-11-01)

Kapitel 5.24

STOFTHALT, INSTRUMENTELL METOD

Innehåll

5.24.1 Syfte och tillämpningsområde

5.24.2 Princip

5.24.3 Utrustning

5.24.4 Genomförande

5.24.5 Prestandakontroller

5.24.6 Bedömning av mätosäkerheten

5.24.7 Referenser

STOFTHALT, INSTRUMENTELL METOD

5.24.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser att med ett (i huvudsaklig tillämpning) stationärt mätsystem instrumentellt bestämma stofthalten i rökgaser. Det primära tillämpningsområdet är utsläpp av stoft från förbränningsanläggningar. Metoden kan även utnyttjas för utsläppskontroller från andra typer av processanläggningar.

På markanden finns ett antal typer av instrument för kontinuerlig stofthaltsmätning. Den dominerande mätprincipen är optiska genomsiktsmätningar, men även andra mätprinciper förekommer. Gemensamt för samtliga dessa metoder är att de måste kalibreras med hjälp av manuella stoftmätningar. Kontinuerliga instrument är bäst lämpade för driftövervakning och utsläppskontroll där stofthaltsvariationer behöver följas och är i sådana tillämpningar ett viktigt komplement till gravimetriska mätningar.

För kontinuerlig övervakning av stoftutsläpp föreskriver som regel myndigheterna användandet av automatiska instrument.

Standardmetod för bestämning av stofthalt med automatiska mätsystem är Svensk Standard SS-EN 13284-2:2004. Standarden är vid handbokens framtagande under revision inom CEN, det tillgängliga arbetsutkast som legat till grund för den metod som beskrivs här är benämnt CEN/TC 264/WG 5 N 79. Även Svensk Standard SS-ISO 10155/Cor 1:2004 beskriver bestämning av stofthalt med automatiska mätsystem. Standardmetoden beskriver inga tekniska krav på analyssystemet utan berör bara hur kalibrering av ett sådant system skall genomföras. Kalibrering sker med hjälp av den manuella referensmetoden SS-EN 13284-1:2001, se kapitel 5.23.

Enklare mätutrustning, s.k. *filtervakter*, finns beskrivna i Svensk Standard SS-EN 15859:2010. Denna utrustning kan normalt sett inte bestämma stofthalter med tillräcklig precision utan finns bara för att indikera haveri i stoftreningsutrustningen.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.24.2 PRINCIP

Automatiska stoftmätare kan indelas efter olika principer att mäta.

Ett sätt att indela mätsystemen är efter hur mätningen sker i tiden, tex. kontinuerligt, diskontinuerligt, semikontinuerligt, periodiskt etc. Ofta sker en sammanblandning mellan kontinuerligt och automatiskt. Det finns t ex automatiska gravimetriska system där själva provtagningen sker automatiskt men periodiskt och med manuell registrering av mätvärdet. Med automatisk avses vanligen någon form av kontinuerligt mätande system med automatisk registrering av mätvärdet och som inte kräver ständig tillsyn.

Ett annat sätt att indela mätsystemen är efter placering och mätställe, t ex i huvudflödet (*in situ*), i sidoflöde (*by pass*) eller i ett uttaget prov (*extraktivt*). De senare fallen kan vara aktuella ifall gasen behöver konditioneras på grund av droppar eller liknande och behöver hettas upp, eller om det är svårigheter att etablera en definierad mätsträcka.

Vanligast är att indela efter fysikaliska mät- och registreringsprinciper, t ex optiska, elektriska, radioaktiva eller gravimetriska. Dessa kan i sin tur uppdelas i flera undergrupper.

Ökade krav på stoftmätningar har medfört att utvecklingen är snabb inom området. Till detta bidrar även nya former av ljuskällor såsom diodlaser samt möjligheterna att behandla stora mängder rådata.

Nedan ges en översikt av några olika mätprinciper.

A OPTISKA STOFTMÄTPRINCIPER

A.1 Genomsiktsmätningar täcker en stor del av gaskanalen. Med ett optiskt *in situ*-instrument (se figur 5.24.1 nedan) registreras en medelkoncentration över kanaltvärsnittet. På ena sidan om gaskanalen är ljuskällan monterad, på den andra detektorn. Principen är att en ljusstråle får passera genom gaskanalen och andelen ljus som passerar kanalen detekteras och jämförs med det utsända ljuset. Ljusabsorptionen i gaskanalen uttrycks med hjälp av Lambert - Beers lag

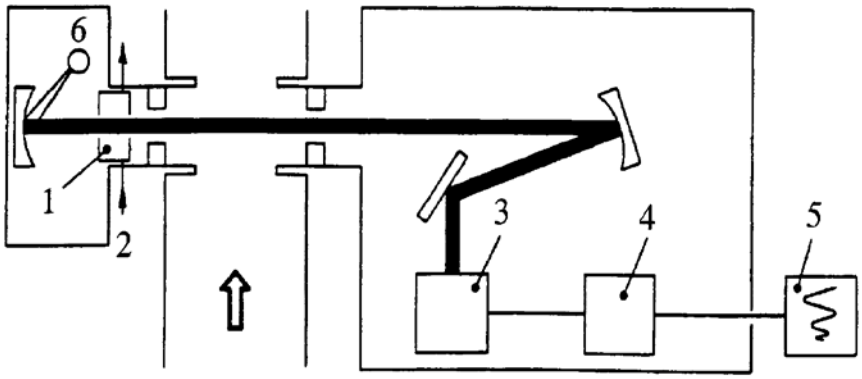
$$I = I_o \cdot e^{L\,c}$$

där I_o är intensiteten av det utsända ljuset, I är intensiteten på den mottagna strålningen efter absorption längs sträckan L och c är extinktionen (ljusförlusten p g a ljusspridning och absorption från partiklarna i kanalen).

Om instrumentets mätresultatet är det ljus som passerat genom kanalen talar man om *transmissionsmätare*, om mätresultatet i stället är det ljus som försvunnit i kanalen talar man om *opacitetsmätare*. Genom att kalibrera opacitetsmätaren i stofthalt (mg/m^3) med en gravimetrisk metod fås resultatet direkt i stofthalt och man talar om *stofthaltsmätare*. Genom att reflektera ljusstrålen i en spegel kan ljuskälla och detektor placeras i samma enhet.

Om i stället en reflektor placeras på ena sidan om kanalen och ljuskällan + detektorn på den andra, kommer ljuset att passera kanalen två gånger, vilket ökar den optiska mätsträckan och därmed också mätnoggrannheten vid låga koncentrationer.

De optiska stoftinstrumentens utslag påverkas inte bara av stofthalten utan också av stoftets storleksfördelning, färg och form liksom av temperatur och rökgashastighet i kanalen etc.



1. Absorptionskyvett för referensgas
2. Ingång för referensgas
3. Detektor
4. Elektronikdel
5. Datainsamlingsdel
6. Ljuskälla

Figur 5.24.1 Exempel på optisk genomsiktsmätning *in situ*.

A.2 Ljusspridningsmätare (Scattered light monitors) brukar ibland benämnas *ströljusmätare* och *ljusreflektionsmätare*. De baseras på att partiklarna reflekterar en del av det ljus som träffar dem. Det reflekterade ljuset mäts och jämförs med utsänt ljus. Normalt mäts det reflekterade ljuset i en viss vinkel mot det utsända.

Mätningen kommer att ske i en begränsad del av rökgaskanalen. Trots detta finns risk för störningar från återreflektion från kanalväggarna, speciellt vid mindre kanaldimensioner. Den begränsade mätvolymen ställer krav på att denna är representativ för huvudflödet. Reflektionen kommer att påverkas inte bara av partikelstorlek och densitet utan även av själva ytans reflektionsegenskaper. Förändringar i bränsle, förbränning, last och stoftavskiljning kan därför påverka i större utsträckning.

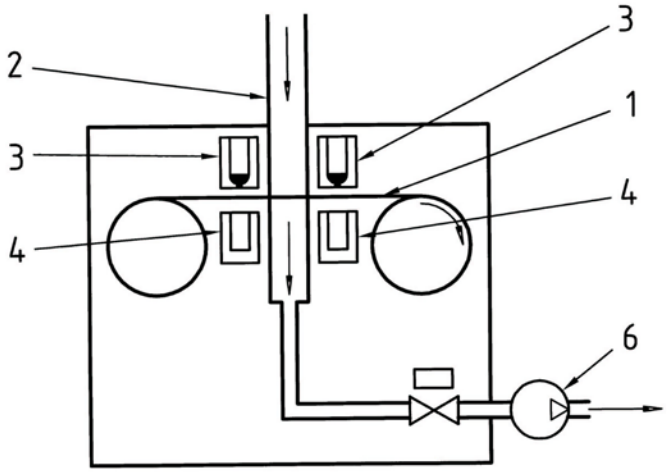
B β-MÄTARE

Dessa mätare baserar sig på att stoftavsättningen på ett filter bestäms genom att mäta absorptionen av en β-stråle som passerar filtret. β-mätare kan jämföras med referensmetoden SS-EN 13284-1:2001, gasen som skall analyseras sugs ut isokinetiskt från rökgaskanalen och stoftavsättningen på filtret "vägs" genom absorption av β-strålning.

Mätningen är därför inte sant kontinuerlig utan sekventiella och registrerar medelvärdet av koncentrationen under en förutbestämd tidsperiod (vanligen några minuter).

Metoden används också för att mäta massan av partiklar i omgivningsluft och är standardiserad för den tillämpningen (jfr ISO 10473).

β-mätare använder en betastrålare (radioaktiv källa) och en mottagare (Geiger Müller-rör), vilka är placerade på var sin sida av filtret. Partikelkoncentrationen bestäms genom att bestämma skillnaden i utslag mellan filtret innan provtagningen och efter (jfr figur 5.24.2).



1. Filter
2. Provgasinsug
3. β-strålkälla
4. β-stråldetektor
5. Pump

Figur 5.24.2 Principen för sekventiell provtagning och analys med två β-mätare.

Partikelbestämning med β-mätare har ingen tvärkänslighet p g a partiklarnas storlek, form och färg. Om en uppvärmd sond används kan påverkan av fukt reduceras och därför är dessa instrument lämpliga för att mäta stoftkoncentrationen i fuktiga gaser som innehåller vattendroppar. En kalibreringskontroll kan lätt åstadkommas genom att placera en stoftstandard på filtret.

C TRIBOELEKTRISKA MÄTPRINCIPER

Den *”triboelektriska”* effekten innebär överföring av elektrisk laddning vidkontakt mellan olika material, traditionellt genom gnidning. Triboelektriska mätprinciper baseras på att partiklarna blir elektrostatiskt laddade av hastigheten genom rökgaskanalen. Denna laddning registreras av en mätsond i rökgaskanalen. Två huvudprinciper finns, DC-triboelektrisk och AC-triboelektrisk. Vid DC (likström) kommer partiklar som träffar en oisolerad metallsond att överföra sin laddning som kan mätas som en ström. Vid AC (växelström) används en isolerad sond och såväl den ström som induceras från direktträffande som nära passerande partiklar mäts. AC har i det närmaste helt ersatt DC.

Genom att sonden känner av en begränsad linje i kanalen ställs krav på linjens representativitet för hela gasflödet, dvs. att omblandningen av rökgasen är god och att ingen stråkbildning förekommer. Partiklarnas elektrostatiska egenskaper, det vill säga laddningsbärande förmåga, inverkar liksom förändringar i uppladdningen av exempelvis ett elektrofilter. Förändringar i bränsle, förbränning, last och stoftavskiljning kan därför påverka. Placering efter elektrofilter har tidigare varit direkt olämplig för de enklare formerna av metoden. Triboelektriska metoder är på grund av sin stora användning inom industrin och som stofthaltsvarnare den ojämförligt största metoden att mäta stoft. Metoden är robust, enkel att installera, kräver ringa underhåll och relativt billig. Den är under snabb utveckling för att anpassas till rökgasmätning vid låga stofthalter.

Där en kvantitativ mätning erfordras kalibreras utsignalen med gravimetrisk testmetod och graderas i mg/m^3.

D. ANDRA METODER

En rad andra mätprinciper och tillämpningar finns för bestämning av stofthalten. Några exemel:
Dynamiska optiska genomsiktsmätare;
Dynamiska optiska scintillationmätare;
TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance), svängningsfrekvens.

5.24.3 UTRUSTNING

Den dominerande mätprincipen är optiska genomsiktsmätningar, men även andra mätprinciper förekommer, se vidare kapitel 5.24.2. Gemensamt för samtliga dessa metoder är att de måste kalibreras med hjälp av manuella stoftmätningar.

5.24.4 GENOMFÖRANDE

I SS-EN 14181:2014 definieras tre olika nivåer av kvalitetssäkring vid användandet av automatiska mätsystem. Dessa nivåer, benämnda QAL (Quality Assurance Levels) anger hur lämpligt ett mätsystem är får mätuppgiften, hur validering av mätsystemet skall utföras efter installationen och hur fortlöpande kontroll av mätsystemets funktion skall ske. En årlig funktionstest (AST = Annual Surveillance Test) beskrivs också. En mer detaljerad beskrivning finns i kapitel 6.

Kvalitetssäkringen bygger helt på jämförande mätningar mellan det automatiska mätsystemet och referensmetoden. Det automatiska mätsystemet skall installeras så att provpunkten innehåller en representativ koncentration av stofthalten. Mätsignalerna från det automatiska mätsystemet jämförs med resultaten från mätningarna med referensmetoden och en kalibreringsfunktion beräknas för den aktuella mätplatsen.

5.24.5 PRESTANDAKONTROLLER

Generella prestandakrav för AMS enligt QAL1 ges i standardmetoden SS-EN 15267-3:2007.

5.24.6 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Bedömningen av mätosäkerheten för fast installerade mätsystem skall utföras enligt SS-EN 14181:2014, se vidare kapitel 6.

5.24.7 REFERENSER

SS-EN 13284-2:2004 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av låga masskoncentrationer av stoft – Del 2: Automatiska mätsystem. (Utgåva 1, 2004-10-08)

prEN 13284-2:2014 (arbetsutkast): Stationary source emissions – Determination of low range mass concentration of dust – Part 2: Automated measuring systems. (CEN/TC 264/WG 5 N 79, 2014-10)

SS-EN 13284-1:2001 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av låga masskoncentrationer av stoft – Del 1: Manuell gravimetrisk metod. (Utgåva 1, 2001-12-14)

SS-EN 14181:2014 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Kvalitetssäkring av automatiska mätsystem. Utgåva 2, 2014-12-02.

SS-EN 15267-3:2007 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Certifiering av automatiska mätsystem – Del 3: Prestandakrav och testförfaranden för automatiska mätsystem för övervakning av emissioner från fasta förbränningsanläggningar. Utgåva 1, 2007-12-27.

SS-ISO 10155/Cor 1:2004 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Automatiserad övervakning av fasta partiklars masskoncentration – Prestandakrav, testmetoder och specifikationer. (Utgåva 1, 2004-01-16)

SS-EN 15859:2010 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Certifiering av automatiska övervakningssystem för stoftreningsutrustning vid fasta förbränningsanläggningar – Prestandakrav och testförfaranden. (Utgåva 1, 2010-05-03)

ISO 10473:2000 (Internationell Standard): Ambient air – Measurement of the mass of the particulate matter on a filter medium – Beta-ray absorption method. (First edition, 2000-04-15)

Kapitel 5.25

PM_{10} och $PM_{2,5}$

Innehåll

5.25.1 Syfte och tillämpningsområde

5.25.2 Mätprinciper

5.25.3 Direkta mätningar i rökgaskanalen

5.25.3.1 Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med impaktor
5.25.3.2 Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med virtuell impaktor
5.25.3.3 Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med cyklonavskiljning

5.25.4 Utspädning av rökgasen med luft

5.25.5 Konditionering och vägning

5.25.6 Beräkningar

5.25.6.1 Provtagen gasvolym
5.25.6.2 $PM_{2,5}$
5.25.6.3 PM_{10}

5.25.7 Referenser

PM_{10} och $PM_{2,5}$

5.25.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser att med mobilt eller stationärt mätsystem bestämma halten av stoftfraktionerna PM_{10} och $PM_{2,5}$ i rökgaser. PM_{10} och $PM_{2,5}$ definieras som partiklar som passerar genom ett selektivt intag som med 50 % effektivitet skiljer av partiklar med en aerodynamisk diameter av 10 µm respektive 2,5 µm. Det primära tillämpningsområdet är utsläpp av stoft från förbränningsanläggningar. Metoden kan även utnyttjas för utsläpp från andra typer av processanläggningar.

Utsläppen av stoftfraktionerna PM_{10} och $PM_{2,5}$ i rökgaser delas in i primära och sekundära utsläpp. De primära utsläppen är de partiklar som existerar i rökgasen inne i rökgaskanalen. De sekundära utsläppen är de partiklar som bildas när rökgasen släpps ut i omgivningsluften, till följd av kemiska reaktioner.

Svensk Standard SS-EN ISO 23210:2009 beskriver bestämning av primära utsläpp av stoftfraktionerna PM_{10} och $PM_{2,5}$ med *impaktorer* vid låga koncentrationer (upp till 40 mg/m^3 vid 30 minuters provtagningstid).

Svensk Standard SS-ISO 13271:2012 beskriver bestämning av primära utsläpp av stoftfraktionerna PM_{10} och $PM_{2,5}$ med *virtuella impaktorer*. Standardmetoden är tillämpbar för högre koncentrationer samt även vid höga temperaturer, höga fukthalter och/eller vid närvaro av reaktiva gaser.

Svensk Standard SS-ISO 25597:2013 beskriver bestämning av primära utsläpp av stoftfraktionerna PM_{10} och $PM_{2,5}$ med *provtagningscykloner*. Standardmetoden beskriver också bestämning av primära och sekundära utsläpp av stoftfraktionerna PM_{10} och $PM_{2,5}$ med provtagningscykloner samt *utspädningssond*.

Vidare finns en tysk VDI-metod samt ett antal amerikanska EPA-metoder tillgängliga.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.25.2 MÄTPRINCIPER

Mätmetoderna för bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ kan indelas i två grupper utgående från hur mätningarna sker:

A) Mätning direkt i rökgaskanalen (se vidare 5.25.3). Separationen av partikelfraktionerna sker direkt i rökgaskanalen. För närmare information hänvisas till nedanstående metodbeskrivningar:

SS-EN ISO 23210:2009: Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med impaktorer.
SS-ISO 13271:2012: Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med virtuella impaktorer.
SS-ISO 25597:2013: Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med provtagningscykloner.
VDI 2066 Part 10: Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med impaktormetod.
EPA 201: Bestämning av PM_{10} (recirkulering av rökgasen).
EPA 201A: Bestämning av PM_{10} (konstant provtagningshastighet).
EPA CTM 040: Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ (konstant provtagningshastighet).
EPA 202: Metod för bestämning av kondenserbart partikulärt material.

B) Utspädning av rökgasen med luft (se vidare 5.25.4). För närmare information hänvisas till nedanstående metodbeskrivningar:

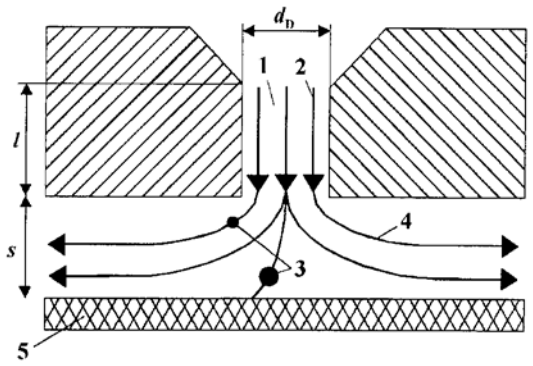
SS-ISO 25597:2013: Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med provtagningscykloner och utspädning.
EPA CTM 039: Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ genom utspädning (konstant provtagningshastighet).

5.25.3 DIREKTA MÄTNINGAR I RÖKGASKANALEN

För partikelavskiljningen kan antingen impaktorer, virtuella impaktorer eller cykloner användas. Impaktorer är bästa alternativet vid partikelhalter < 40 mg/m^3, virtuella impaktorer och cykloner vid halter över 40 mg/m^3. Nedan följer en översiktlig genomgång av de publicerade metoderna.

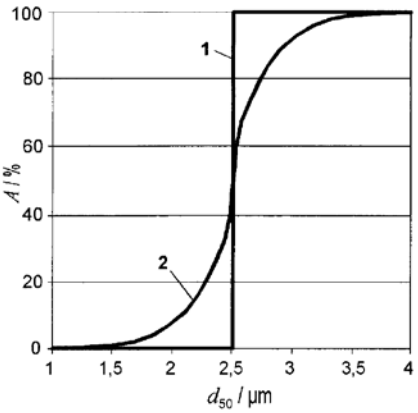
5.25.3.1 Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med impaktor

En impaktor separerar partiklar som har en bestämd aerodynamisk diameter. Aerosolen accelereras i sondspetsen och böjs sedan av i 90° vinkel. Partiklar med större aerodynamisk diameter kan inte följa gasströmmen p g a partiklarnas tröghet. De separeras och samlas upp på en uppsamlingsplatta (planfilter), se figur 5.25.1. Filtret kan behöva smörjas med fett för att förbättra effektiviteten i avskiljningen och uppsamlingen.



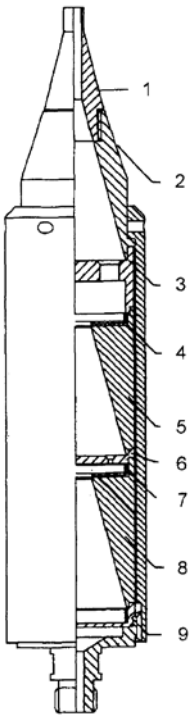
Figur 5.25.1 Principen för en impaktor.

Partikelseparationen för en impaktor är inte ideal. En verklig impaktor har en separationskurva som i exemplet (för $PM_{2,5}$) i figur 5.25.2 nedan.



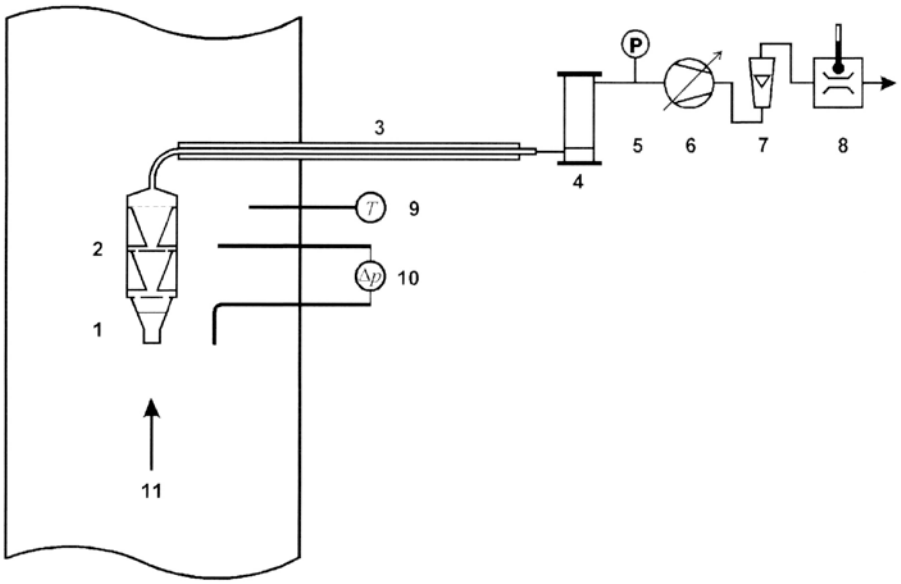
Figur 5.25.2 Separationseffektiviteten A av en impaktor som funktion av *cut-off*-diametern d_{50} (1: ideal; 2: verklig).

För separation av partikelfraktionerna PM_{10} och $PM_{2,5}$ används en tvåstegs impaktor med provtagningssond (jfr figur 5.25.3 där 1 = utbytbar sondspets; 4 = hållare för uppsamlingsplatta för partiklar > 10 µm; 7 = hållare för uppsamlingsplatta för partikelfraktionen mellan 10 och 2,5 µm).



Figur 5.25.3 Principiella utformningen av en tvåstegs impaktor med sondspets.

Exempel på utformning av ett provtagningssystem för PM_{10} och $PM_{2,5}$ med tvåstegs impaktor placerad inuti kanalen visas i figur 5.25.4 nedan.

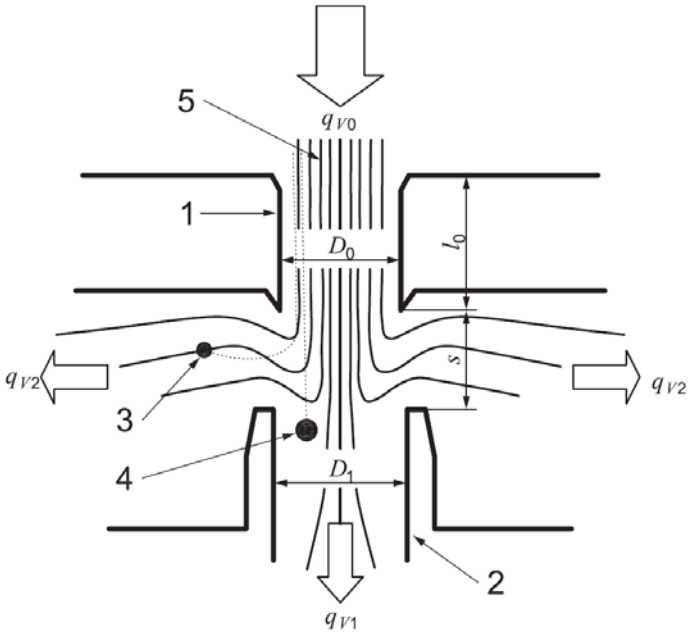


1	Sondspets	2	Kaskadimpaktor
3	Provtagningssond	4	Torkkolonn
5	Tryckmätare	6	Pump
7	Flödesmätare	8	Gasur
9	Temperaturmätare	10	Prandtlrör med differenstrycksmätare
11	Rökgaskanal		

Figur 5.25.4 Principiella utformningen av ett provtagningssystem för PM_{10} och $PM_{2,5}$ med impaktorer.

5.25.3.2 Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med virtuell impaktor

Principen för en virtuell impaktor är helt lik den ”vanliga” impaktorn. Aerosolen accelereras i sondspetsen och böjs sedan av i 90° vinkel. Partiklar med större aerodynamisk diameter kan inte följa gasströmmen p g a partiklarnas tröghet. Den virtuella impaktorn saknar uppsamlingsplatta, de avskilda partiklarna samlas istället upp på filter nedströms den virtuella impaktorn, se figur 5.25.5.



Figur 5.25.5 Principen för en virtuell impaktor.

5.25.3.3 Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med cyklonavskiljning

Sammanfattning av principerna för de olika metoderna:

a) EPA Method 201: Bestämning av PM_{10} (recirkulering av rökgasen).

Ett prov sugs ut isokinetiskt från rökgaskanalen. En *in stack*- cyklon används för att avskilja partiklar större än 10 µm, och ett *in stack* glasfiberfilter samlar in PM_{10}-fraktionen. För att bibehålla isokinetiska flödesförhållanden vid sondspetsen och ett konstant flöde genom cyklonen, återcirkuleras en ren och torkad del av provgasen genom sondspetsen vid kanaltemperaturen. Partikelmassan bestäms gravimetriskt efter att obundet vatten avlägsnats.

b) EPA Method 201A: Bestämning av PM_{10} (konstant provtagningshastighet).

Ett gasprov sugs ut med konstant flödeshastighet genom en *in stack*-anordning som avskiljer partiklar större än 10 µm, och ett *in stack* glasfiberfilter samlar in PM_{10}-fraktionen. Avvikelser från isokinetiska provtagningsförhållanden hålls inom väl definierade gränser. Partikelmassan bestäms gravimetriskt efter att obundet vatten avlägsnats.

c) EPA Method CTM 040: Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ (konstant provtagningshastighet).

Är identisk med EPA 201A men med tillägg av att en $PM_{2,5}$-cyklon är installerad mellan PM_{10}-cyklonen och partikelfiltret.

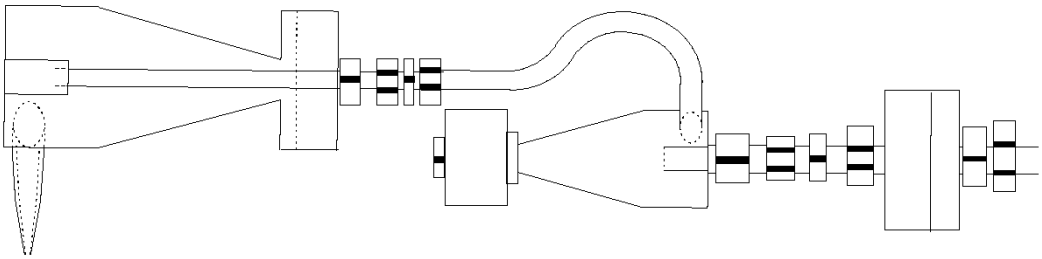
d) SS-ISO 25597:2013: Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med provtagningscykloner.

Är helt lik EPA CTM 040.

e) EPA Method 202: Metod för bestämning av kondenserbart partikulärt material.

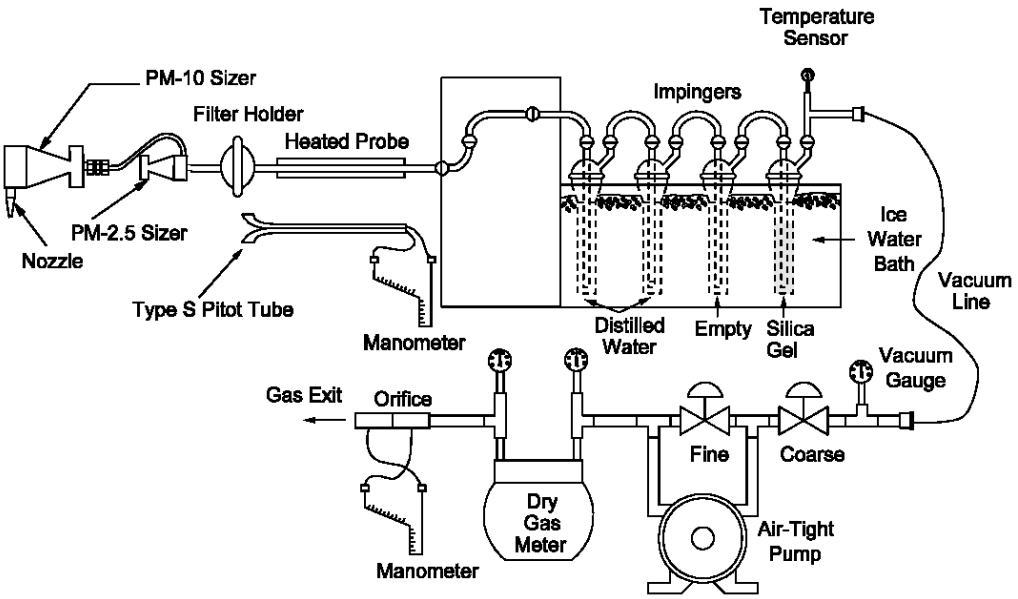
Partiklarna i provgasen avskiljs enligt EPA 201 eller EPA 201A, varefter gasen leds vidare i ett provtagningssystem enligt stoftmetoderna EPA Method 5 eller EPA Method 17. Kondenserbart material i gasen som passerat cyklonerna kondenseras i impingers eller annan kondensationsutrustning.

I figur 5.25.6 nedan visas en cyklonkombination för samtidig bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$.



Figur 5.25.6 Cyklonkombination för samtidig bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$.

I figur 5.25.7 nedan visas ett provtagningssystem enligt EPA 202 för bestämning av PM_{10}, $PM_{2,5}$och kondenserbart material.



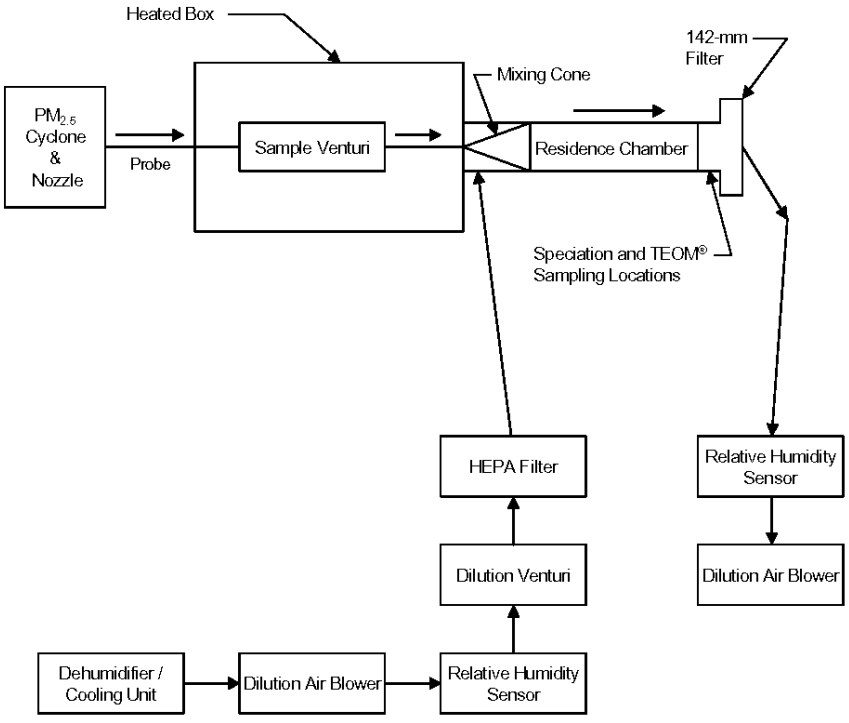
Figur 5.25.7 Provtagningssystem för bestämning av PM_{10}, $PM_{2,5}$ och kondenserbart material enligt EPA 202.

5.25.4 UTSPÄDNING AV RÖKGASEN MED LUFT

Metoden beskrivs i Svensk Standard SS-ISO 25597:2013: Bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ med provtagningscykloner och utspädning.

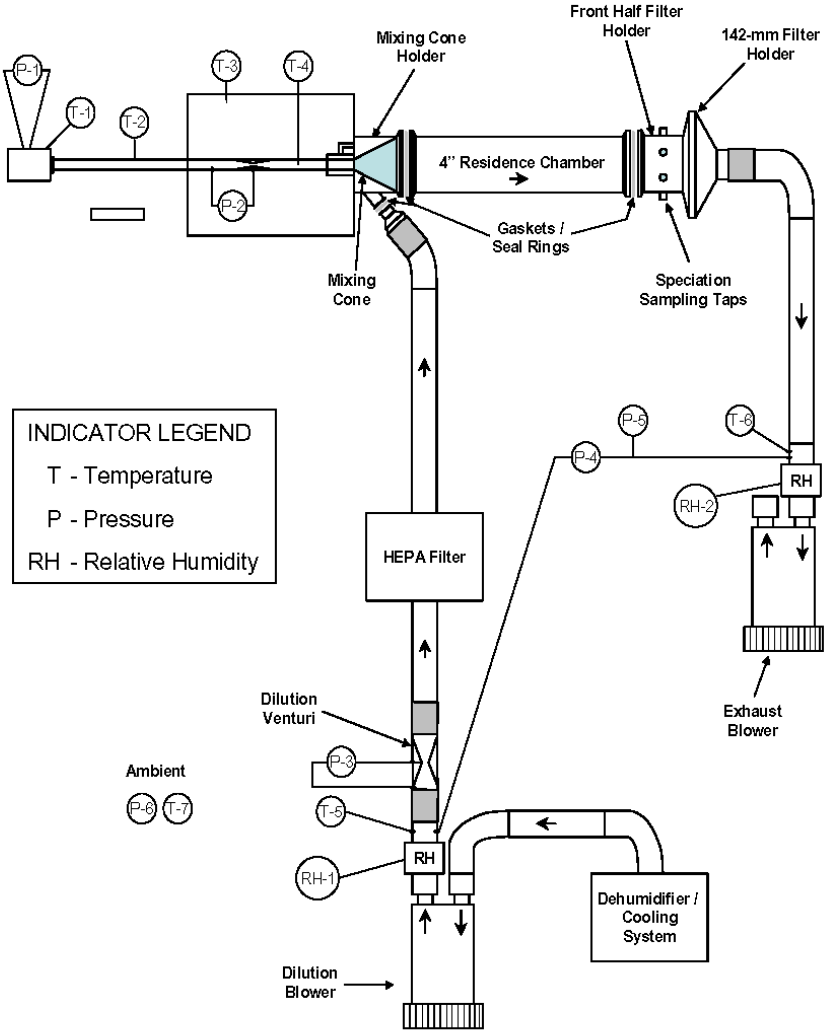
En $PM_{2,5}$-cyklon är placerad efter PM_{10}-cyklonen och *in stack*-filtret har tagits bort. Rökgas sugs ut med en förutbestämd provtagningshastighet för att åstadkomma nära 100 % isokinetiska förhållanden genom de i kanalen placerade $PM_{2,5}$- och PM_{10}-cyklonerna. Partiklar mindre än 2,5 µm och rökgasen fortsätter genom den uppvärmda provtagningssonden och späds och kyls i en blandningskon och uppehållskammare. Blandningsluften skall vara filtrerad och ha en temperatur < 42 °C. Partiklar som bildas under utspädningen fångas upp på ett filter. Före filtret kan ett delflöde tas ut för bestämning av partikelfraktionen $PM_{2,5}$ på liknande sätt som används för bestämning av $PM_{2,5}$ i utomhusluft.

En metodbeskrivning av bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$ efter utspädning med luft finns även i EPA Method CTM 039. Denna metod kombinerar EPA Method 201A (se 5.25.3.3 b) med ett system som späder ut och kyler provgasen. I figur 5.25.8 nedan visas schematiskt principen för metoden EPA CTM 039.



Figur 5.25.8 Schematisk översikt av principen för utspädningsmetoden EPA Method CTM 039 för bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$.

En mer detaljerad bild av utrustningen finns i figur 5.25.9 nedan.



Figur 5.25.9 Utspädningsmetoden EPA Method CTM 039 för bestämning av PM_{10} och $PM_{2,5}$.

5.25.5 KONDITIONERING OCH VÄGNING

Svensk Standard SS-EN ISO 23210:2009 (impaktorer) hänvisar till ISO 12141 avseende konditionering och vägning av filter. Denna ISO-standard har identiska krav som referensmetoden för stoft (SS-EN 13284-1), varför de beskrivningar som finns i denna handboks kapitel 5.23.7, 5.23.7.1 och 5.23.7.3, som svarar mot referensmetoden, kan tillämpas.

Svensk Standard SS-ISO 13271:2012 (virtuella impaktorer) hänvisar i delar till ISO 12141 avseende konditionering och vägning av filter. Denna ISO-standard har identiska krav som referensmetoden för stoft (SS-EN 13284-1), varför de beskrivningar som finns i denna handboks kapitel 5.23.7, 5.23.7.1 och 5.23.7.3, som svarar mot referensmetoden, kan tillämpas. Den tydligaste avvikelsen mot kraven i referensmetoden för stoft är att torkning av filter efter mätning skall ske i ugn vid en temperatur mellan 100-120 °C.

5.25.6 BERÄKNINGAR

Beräkningarna avser provtagning med impaktorer och virtuella impaktorer.

5.25.6.1 Provtagen gasvolym

$$\boldsymbol{V_{ntg} = V_{gasur} \cdot (273{,}2 / T_{gasur}) \cdot (B / 101{,}3)} \qquad (5.25.1)$$

där

V_{ntg}	= den torra provgasvolymen vid normaltillstånd	(m^3_{ntg})
V_{gasur}	= uppmätt provtagningsvolym i gasur (torr)	(m^3_{tg})
T_{gasur}	= temperaturen i gasuret	(K)
B	= barometertrycket	(kPa)

5.25.6.2 $PM_{2.5}$

$$\boldsymbol{C(PM_{2,5}) = m_{BF} / V_{ntg}} \qquad (5.25.2)$$

där

$C(PM_{2,5})$	= halten $PM_{2,5}$ i rökgasen	(mg/m^3_{ntg})
m_{BF}	= massan på backupfilter	(mg)

5.25.6.3 PM_{10}

$$C(PM_{10}) = (m_{BF} + m_{CP2}) / V_{ntg} \quad (5.25.3)$$

där

$C(PM_{10})$	=	halten PM_{10} i rökgasen	(mg/m^3_{ntg})
m_{BF}	=	massan på backupfilter	(mg)
m_{CP2}	=	massan på uppsamlingsplatta/filter i det andra steget	(mg)

5.25.7 REFERENSER

SS-EN ISO 23210:2009. Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen PM10/PM2,5 i rökgas – Mätning vid låga koncentrationer genom användning av impaktorer. Utgåva 1, 2009-08-17.

SS-ISO 13271:2012. Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen av PM10/PM2,5 i rökgaser – Mätning vid högre koncentrationer med en virtuell impaktor. Utgåva 1, 2012-09-26.

SS-ISO 25597:2013. Utsläpp och utomhusluft – Provmetod för massbestämning av PM2.5 och PM10 i rökgaser med provtagningscykloner och provutspädning. Utgåva 1, 2013-04-17.

EPA Method 201. Determination of PM_{10} Emissions (exhaust gas recycle procedure). Code of Federal Regulations, Vol 40, Part 51, Appendix M.

EPA Method 201A. Determination of PM_{10} Emissions (Constant Sampling Rate Procedure). Code of Federal Regulations, Vol 40, Part 51, Appendix M.

EPA Method 202. Determination of Condensible Particulate Emissions From Stationary Sources. Code of Federal Regulations, Vol 40, Part 51, Appendix M.

EPA Conditional Test Method (CTM) 039. Measurement of $PM_{2,5}$ and PM_{10} emissions by dilution sampling (constant sampling rate procedures). Emissions Measurement Center, CTM-039 (04_Rev 2), July 2004.

EPA Conditional Test Method (CTM) 040. Measurement of $PM_{2,5}$ and PM_{10} emissions (constant sampling rate procedures). Emissions Measurement Center, CTM-040, December 3, 2002.

VDI 2066:10. Particulate matter measurement – Dust measurement in flowing gases – Measurement of PM_{10} and $PM_{2,5}$ emissions at stationary sources by impaction method. Verein Deutscher Ingenieure, 2004-10.

Kapitel 5.26

FUKTHALT, MANUELL GRAVIMETRISK METOD

Innehåll

5.26.1 Syfte och tillämpningsområde

5.26.2 Princip

5.26.4 Utrustning

5.26.4.1 Provtagningsutrustning
5.26.4.2 Analysutrustning

5.26.5 Provtagning

5.26.5.1 Bestämning av provtagningstid m m
5.26.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor
5.26.5.3 Genomförande
5.26.5.4 Efter provtagningstidens slut
5.26.5.6 Absorptionseffektivitet
5.26.5.7 Alternativ metod med temperaturbestämning

5.26.7 Bedömning av mätosäkerheten

5.26.8 Beräkningar

5.26.8.1 Beteckningar och index
5.26.8.2 Formler och beräkningsexempel
5.26.8.3 Beräkning av fukthalt vid mättade rökgaser

5.26.9 Praktiska råd

5.26.9.1 Erfarenheter - kvalitetssäkring
5.26.9.2 Begränsningar

5.26.10 Alternativa metoder

5.26.11 Referenser

FUKTHALT, MANUELL GRAVIMETRISK METOD

5.26.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av fukthalten i rökgaser med manuell gravimetrisk metod. Metoden ger ett tidsmedelvärde av fukthalten under provtagningstiden. Metoden är i första hand avsedd för rökgaser från förbränningsanläggningar men kan även användas för andra fuktiga gasflöden.

Fukthaltsbestämning utförs rutinmässigt i samband med stoftmätningar och gasflödesmätningar. I det fallet att stoftmätning utförs med manuell gravimetrisk metod så utförs i regel samtidig bestämning av fukthalten med befintlig stoftutrustning. Några vanliga skäl för bestämning av fukthalten är

- omräkning mellan torra och våta halter,
- omräkning mellan torrt och vått rökgasflöde,
- beräkning av gasens densitet vid gasflödesmätning,
- beräkning av gasens cp-värde för beräkning av rökgasförlusten,
- fukt- och energibalansberäkningar,
- kontroll av fast instrument med jämförande mätning.

Avsikten med mätningen skall vara känd för relevant utformning av mätstrategi och mätprogram. Vidare gäller som krav på mätförhållandena i anläggningen att inga stråkbildningar får finnas i mätplanet. Dock gäller inte nödvändigtvis krav på störningsfria raksträckor före och efter mätplanet.

Referensmetod för bestämning av fukthalt är Svensk Standard SS-EN 14790:2005. Det är denna standard som skall följas vid fukthaltsbestämning enligt tillämpliga EG-direktiv. Standarden är vid handbokens framtagande under slutfasen av att revideras, det slutgiltiga utkastet som cirkulerats för kommentarer är benämnt prEN 14790:2014, och det är denna version som ligger till underlag för den metod som beskrivs här.

Mätområdet i referensmetoden är 4 – 40 vol-% H_2O.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsrisker enligt kapitel 2.6 beaktas.

5.26.2 PRINCIP

Via en provtagningssond uttages ett provgasflöde under provtagningstiden. Provgasflödet kan oftast tillåtas vara konstant då kravet på flödesproportionell provtagning inte föreligger. Resultatet erhålls då som ett tidsmedelvärde och inte som ett flödesvägt medelvärde. Provtagning kan tillåtas ske i en fast punkt i mätplanet om stråkbildning inte föreligger. Provgasflödets fuktinnehåll avskiljs genom kylning/utkondensering och efterföljande torkning med kiselgel eller annat torkmedel. Det torra provgasflödets volym mäts, avskilt vatten vägs och fukthalten som volymsandel beräknas på basis av mängden avskilt vatten och uttagen torr, normerad provgasvolym.

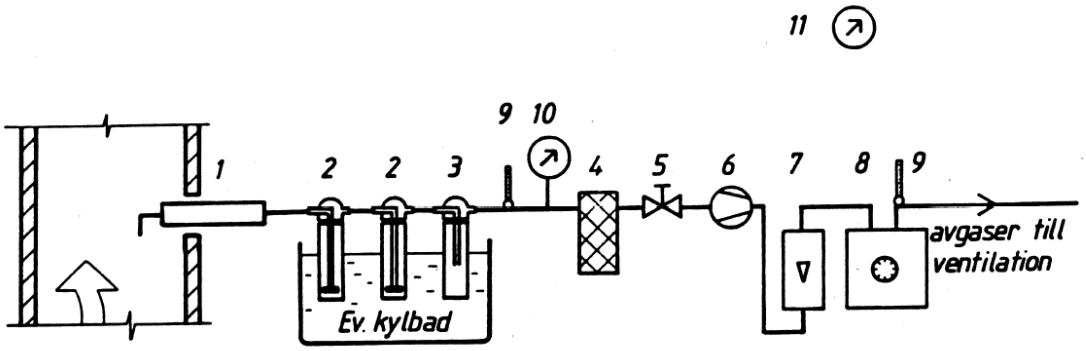
Mätmetoden kan inte tillämpas på vattenmättade rökgaser. I sådana fall bestäms fukthalten istället genom att mäta rökgastemperaturen och avläsa teoretiskt fukthalt i tabelldata/diagram.

5.26.4 UTRUSTNING

5.26.4.1 Provtagningsutrustning

Om fukthaltsbestämningen utförs i samband med bestämning av stofthalt används utrustning enligt kapitel 5.23. Om bestämningen utförs separat kan en utrustning som uppfyller kraven i figur 5.26.1 nedan användas. Mätapparaturens konstruktionsmaterial skall generellt tåla korrosiva gaser och rådande temperaturer.

Provtagningsutrustningens principiella uppbyggnad framgår av figur 5.26.1.



1. Sond med filterhållare
2. Provtagningsflaskor (normalt 1 st)
3. -
4. Torktorn
5. Ventil
6. Provtagningspump
7. Flödesmätare
8. Gasur
9. Termometer
10. Tryckmätare
11. Barometer

Figur 5.26.1 Exempel på provtagningssystem för fukthalt.

Generella utföranden och krav för varje del i provtagningsutrustningen vid våtkemisk provtagning anges i kapitel 5.10.4.1. Nedan anges några specifika krav som gäller vid provtagning av fukthalt, siffrorna hänvisar till beteckningarna i figur 5.26.1.

1. **Provtagningssond med filterhållare.** Sonden utgörs av exempelvis ett rör av rostfritt stål, borosilikatglas, kvartsglas, PTFE eller titan försett med hållare för filter. Sondspets erfordras ej.

   Sonden och partikelfiltret omges av en värmeslinga eller omspolas med hetluft som kan ge en temperatur av minst 120 °C och minst 20 °C över gasens syradaggpunkt. Filtret kan vara placerat utanför skorstenen men s.k. *in-stack* filtrering är också tillåten enligt referensmetoden.

2. **Provtagningsflaskor.** En gastvättflaska är normalt sett tillräckligt.

Kylbad. För god absorption bör provtagningsflaskorna kylas i vattenbad.

11. **Barometer.** Osäkerhet <1 kPa.

I det fall som fukthalten beräknas utifrån temperaturmätning ställs följande krav:

Termometer. För mätning av rökgastemperatur. Mätområdet bör vara 273 K till 373 K, osäkerhet ≤ 2,5 K. Termometen skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/2 år för digitala referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering. Termoelement ska kalibreras tillsammans med detektorn i hela mätområdet, minimum i 3 punkter som skall vara linjära.

5.26.4.2 Analysutrustning

Generella utföranden och krav för vågar som används i gravimetriska metoder anges i kapitel 5.22.3.2.

Våg. För vägning av kondensatmängd och torkmedelsvikt före och efter provtagningen med upplösning på minst 0,1 g eller 2,0 % av avlästa vikter.

5.26.5 PROVTAGNING

5.26.5.1 Bestämning av provtagningstid m m

Före mätningen skall följande bestämmas:

- **Antal likvärdiga prov.** Antalet likvärdiga prov, dvs prov som genomförts under likartade driftförhållanden, bör minst vara två. Resultatet är medelvärdet av de enskilda delprovens resultat.

- **Provtagningstid.** Provtagningstidens längd skall väljas dels med hänsyn till att en viss minsta provtagningsvolym skall hinna tas ut, dels med hänsyn till att fukthaltsbestämningen skall bli representativ med avseende på eventuella variationer i fukthalten. Minsta provtagningstid är 30 minuter.

- **Provgasvolym.** Provgasvolymen skall för en viss fukthalt resultera i en viss minsta mängd utkondenserat vatten för att begränsa osäkerheten i fukthaltsbestämningen. Provgasvolymen skall vidare vara så stor att avläsningsfelet inte överstiger osäkerheten i volymsbestämningen (max 2 %). Minsta provgasvolym är 50 liter.

OBS!Om rökgasens sammansättning bestämts vara **homogen** i provtagningspunkten så kan mätning genomföras i en punkt i tvärsnittet, i annat fall sker provtagning i flera punkter i tvärsnittet (se kapitel 5.22.4.2).

5.26.5.2 Iordningställande av gastvättflaskor

Gastvättflaskorna fylls till max hälften med vatten.

5.26.5.3 Genomförande

Provtagningsutrustningen monteras ihop på mätplatsen enligt figur 5.26.1 och tätheten kontrolleras genom att blockera provtagningssondens inlopp. Inläckaget får därvid inte överstiga 2 % av provtagningsflödet. Vakuumslangen dras så att kondensatansamlingar inte sker mellan sond och övrig utrustning och så att man undviker att trampa eller snubbla på slangen. Om risk föreligger för att kondens bildas i sonden före filtret, måste sonden och filtret vara uppvärmda. Provgasledningens längd bör vara tillräcklig för att ge god kylning, men så kort som möjligt (helst < 10 m) för att begränsa det mätfel som beror på mängden kvarvarande vatten i slangen efter en provtagning.

För att minska risken med för låg fukthalt vid det första provet bör provtagningssystemet före provstart fuktas genom att suga igenom en mindre mängd vatten.

Erforderlig mängd torkmedel vägs upp och vikten noteras. Torkmedlet placeras i provtagningsutrustningens torktorn. Vågen kontrolleras med kontrollvikt.

Nålventilen stängs och provtagningssonden monteras därefter i den förutbestämda mätpunkten.

Gasurets ställning noteras.

Provtagningspumpen startas och reglerventilen öppnas så att önskat provgasflöde erhålles. Starttidpunkten noteras.

Under provtagningstiden utförs ett antal jämnt fördelade avläsningar och noteringar av tidpunkt, gasurets temperatur samt temperatur och tryck i kondensflaskan (om dessa storheter mäts). Samtidigt kontrolleras provgasflödet och vätskenivån i kondensflaskan.

5.26.5.4 Efter provtagningstidens slut

När provtagningen är klar stängs reglerventilen och mätdata inklusive stopptidpunkten noteras. Provtagningssonden tas ut och provtagningsflödet ökas till maximal nivå. Vakuumslangen töms minst två gånger från sond till kondensflaska genom att vika slangen och åter öppna samtidigt som slangen lyfts i riktning mot kondensflaskan. Proceduren skall vara densamma efter varje avslutat delprov.

Mängden utkondenserat vatten vägs med vågen. Torkmedlet vägs ånyo för att fastställa viktökningen, dvs mängden upptaget vatten. Mängden totalt avskilt vatten i provtagningsutrustningen summeras. Kontrollera att allt vatten har omhändertagits, t ex att kondens inte finns på torktornets botten.

5.26.5.6 Absorptionseffektivitet

Under provtagningen kontrolleras att absorptionseffektiviteten är god antingen genom att mäta temperaturen vid utloppet från torktornet (krav ≤ 4 °C) eller genom att visuellt kontrollera mängden torkmedel med färgomslag (krav ≤ 50 %).

5.26.5.7 Alternativ metod med temperaturbestämning

Om rökgasen är mättad med vatten så bestäms fukthalten genom att mäta rökgastemperaturen i en representativ punkt. Det är viktigt att vänta till temperaturmätningen stabiliserats innan avläsning sker. Se även kapitel 5.29.

5.26.7 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

Mätosäkerheten i fukthaltsbestämningen beror på dels osäkerheten i bestämningen av totalt uppsamlad fuktmängd under provtagningen och dels osäkerheten i bestämningen av den normerade, torra provgasvolymen (jfr kapitel 7.4.4, exempel 1 och 2 samt kapitel 5.27).

Exempel: Mätosäkerheten beräknas för exempel 1 och 2 i kapitel 5.26.8 nedan (där 350 ml kondensat insamlats). Osäkerheten i bestämningen av totalt avskild fuktmängd blir:

Kondensatvolym: 1 % av full skala (500 ml)		→ 0,01 · 500 ml = 5 ml ≈ 5 g
Fel i torkmedlets viktökning:	2 g	→ 2 g
Förlust i provtagningsutrustningen:	2 ml	→ ≈ 2 g
Total osäkerhet i fuktmängdsbestämningen:	9 g	→ 9/350 = 0,026 = 2,6 %

Vid beräkningen har restfukthalten i provgasflödet efter torktornet antagits vara försumbar i förhållande till rökgasens fukthalt och likaså att den endast försumbart påverkar den bestämda torra provgasvolymen. I det fall att beräkningar tyder på att en icke försumbar mängd fukt penetrerat igenom torkmedlet och sålunda passerat genom gasuret i ångform, skall korrigering av beräknad fukthalt göras enligt avsnitt 5.26.8.2.

När metoden tillämpas som standardreferensmetod får den utvidgade mätosäkerheten inte överstiga 20,0 % vid emissionsgränsvärdet (ELV).

5.26.8 BERÄKNINGAR

5.26.8.1 Beteckningar och index

Beteckning	Storhet	Enhet
B	barometerstånd	kPa
M	molvikt	kg/kmol
m	massa	kg, alternativt g
p	absoluttryck	kPa
q	gasflöde	m^3/h
T	temperatur	K
t	provtagningstid	h
V	provgasvolym	m^3
y	volymsfraktion; molfraktion	m^3/m^3; kmol/kmol
x	viktsandel	kg/kg
ρ	gasens densitet	kg/m^3

Index

i	=	gaskomponent	(O_2, CO_2 etc)
k	=	förhållandet vid aktuell temperatur, tryck och fukthalt i kanalen	
n	=	normaltillstånd, fuktig gas	(0 °C; 101,3 kPa)
ntg	=	normaltillstånd, torr gas	(0 °C; 101,3 kPa)
tg	=	tillståndet, torr gas vid aktuell temperatur och tryck i kanalen	

5.26.8.2 Formler och beräkningsexempel

Densitet. För att kunna ange fukthalten som viktsandel fukt per kg torr gas erfordras kännedom om den torra gasens densitet vid normaltillstånd, ρ_{ntg}:

$$\boldsymbol{M}_{tg} = \boldsymbol{\Sigma(y}_i \cdot \boldsymbol{M}_i)_{tg} \qquad \text{(kg/kmol)}$$

$$\boldsymbol{\rho}_{ntg} = \boldsymbol{M}_{tg}\boldsymbol{/22{,}4} \qquad (kg/m^3{}_{ntg})$$

Fukthalt. Viktsandelen fukt i den torra gasen, x_{H2O}, beräknas ur totalt avskild kondensatmängd och den normerade torra provgasvolymen enligt följande:

$$\boldsymbol{V}_{ntg} = \boldsymbol{V}_{gasur} \cdot (273/T_{gasur}) \cdot (B/101{,}3) \quad (m^3_{ntg})$$

$$\boldsymbol{V}_{n} = \boldsymbol{V}_{ntg} + \boldsymbol{V}_{H2O} \quad (m^3_{n})$$

$$\boldsymbol{V}_{H2O} = (\boldsymbol{m}_{H2O}/18) \cdot 22{,}4 \quad (m^3_{n}\ H_2O)$$

$$\boldsymbol{y}_{H2O} = \boldsymbol{V}_{H2O}/\boldsymbol{V}_{n} \quad (m^3_{n}\ H_2O/m^3_{n})$$

$$\boldsymbol{x}_{H2O} = \boldsymbol{m}_{H2O}/(\boldsymbol{V}_{ntg} \cdot \rho_{ntg}) \quad (kg/kg)$$

Restfukthalt. Torkmedlets effektivitet vid mätningen kan beräknas enligt någon av följande två metoder:

- *Specifik torkkapacitet.* Den specifika torkkapaciteten K (g H_2O/m^3_{ntg}) definieras som

  $$\mathbf{K} = \Delta\boldsymbol{m}_{torkm} / \boldsymbol{V}_{ntg} \quad (g\ H_2O/m^3_{ntg})$$

  Δm_{torkm} är viktökningen hos torkmedlet under provtagningen. I det fall att det framförliggande kylsteget fungerat med konstant effektivitet bör också den specifika torkkapaciteten, angiven som g H_2O/m^3_{ntg} , vara lika för samtliga prov. En lägre specifik torkkapacitet för ett prov tyder på att ett visst genombrott av fukt ägt rum under provtagningstiden.

  Exempel 1: Kontroll och korrigering med hjälp av specifika torkkapaciteten.

  Mätdata för ett prov med avvikande (lägre) specifik torkkapacitet:

Provgasvolym	= V_{ntg}	= 3,500	(m^3_{ntg})
Totalt avskild fukt	= m_{H20}	= 350	(g)
Torkmedlets viktökning	= Δm_{torkm}	= 70	(g)
Specifik torkkapacitet = K	= 20		(g/m^3_{ntg})
Fukthalt	= y_{H2O}	= 11,1	(vol-%)

  Övriga prov har genomförts med en genomsnittlig torkkapacitet av 28 ± 2 g/m^3_{ntg}. Provtagningsförhållandena i övrigt, t ex provgasflödets storlek och temperaturen i kondensflaskan, har varit lika för samtliga prov. Följande beräkningar och korrektioner kan då göras:

  Avvikelse i torkkapacitet, F_K:

  $$F_K = K_{medel} - K_{prov} = 28 - 20 = 8\ g/m^3$$

Korrigerad fuktmängd:

$m_{H2O,korr} = m_{H2O} + V_{ntg} \cdot F_K = 350 + 3{,}500 \cdot 8 = 378$ g

Provgasvolymen räknas ned enligt:

$V_{ntg,korr} = V_{ntg} - (m_{H2O,korr} - m_{H2O}) /18 \cdot 22{,}4 =$

$= 3{,}500 - (0{,}378 - 0{,}350)/18 \cdot 22{,}4 = 3{,}465$ m^3_{ntg}

Korrigerad fukt som gasvolym:

$V_{H2O,korr} = m_{H2O,korr} /18 \cdot 22{,}4 = 0{,}378/18 \cdot 22{,}4 = 0{,}470$ m^3_{ntg}

Korrigerad fukthalt:

$y_{H2O,korr} = V_{H2O,korr} / (V_{H2O,korr} + V_{ntg,korr}) =$

$= 0{,}470/(0{,}470 + 3{,}465) = 0{,}120$, dvs 12,0 vol-%

Korrigeringens storlek:

$F_{y,H2O} = y_{H2O,korr} - y_{H2O} = 12{,}0 - 11{,}1 = 0{,}9$ vol-%, dvs + 8,1 %.

Osäkerhet i korrektionen p g a spridningen i torkkapacitet = 2/8 = 0,25, dvs 25 %.

- *Teoretisk torkkapacitet*. Med ledning av temperaturen i kondensflaskan och med antagandet om att mättnad råder där kan provgasens fukthalt anses vara känd vid inloppet till torktornet. Således skall torkmedlets viktökning och den torra provgasvolymen vid aktuellt tryck i flaskan överensstämma med mättnadsfukthalten för den genomsnittliga temperaturen i kondensflaskan. Om avvikelse uppstår kan mätdata korrigeras och en korrigerad fukthalt beräknas.

  Exempel 2: Kontroll och korrigering med hjälp av teoretisk torkkapacitet.

  Mätdata från provtagning, okorrigerade resultat:

Provgasvolym	= 3,500	(m^3_{ntg})
D:o som vikt	= 4,732	(kg)
Gasdensitet	= 1,352	(kg/m^3_{ntg})
Kondensflaskans temperatur	= 32	(^oC)
Kondensflaskans tryck	= - 5,0	(kPa)
Barometertryck	= 99,5	(kPa)
Totaltryck i kondensflaska	= 94,5	(kPa)
Mättnadsfukthalt efter kondensflaskan	= 5,0	(vol- %)
D:o som viktsandel fukt	= 0,031	(kg /kg)
Torkmedlets viktökning	= 100	(g)
Totalt avskild fukt	= 350	(g)
Fukthalt	= 11,1	(vol-%)

Ur ovanstående uppgifter beräknas den teoretiska viktökningen hos torkmedlet och jämförelse görs med den faktiska viktökningen. Avvikelsen kan ligga till grund för beräkning av en korrigerad fukthalt enligt följande:

Teoretisk viktökning på torkmedel:

$\Delta m_{torkm(teor)} = V_{ntg} \cdot \rho_{ntg} \cdot x_{H2O} = 3{,}500 \cdot 1{,}352 \cdot 0{,}031 = 0{,}147$ kg

Fel, F, i faktiska viktökningen:

$F_{\delta m,torkm} = \Delta m_{torkm(teor)} - \Delta m_{torkm} = 0{,}147 - 0{,}100 = 0{,}047$ kg

Korrigerad fuktmängd:

$m_{H2O,korr} = m_{H2O} + F_{\Delta m,torkm} = 350 + 47 = 397$ g

Provgasvolymen räknas ned enligt:

$V_{ntg,korr} = V_{ntg} - F_{\Delta m,torkm} /18 \cdot 22{,}4 =$

$= 3{,}500 - 0{,}047/18 \cdot 22{,}4 = 3{,}442$ m^3_{ntg}

Korrigerad fukt som gasvolym:

$V_{H2O,korr} = m_{H2O,korr} /18 \cdot 22{,}4 = 0{,}397/18 \cdot 22{,}4 = 0{,}494$ m^3_{ntg}

Korrigerad fukthalt:

$y_{H2O,korr} = V_{H2O,korr} / (V_{H2O,korr} + V_{ntg,korr}) =$

$= 0{,}494/(0{,}494+3{,}442) = 0{,}126$, dvs 12,6 vol-%

Korrigeringens storlek:

$F_{y,H2O} = y_{H2O,korr} - y_{H2O} = 12{,}6 - 11{,}1 = 1{,}5$ vol-%, dvs + 13,5 %

5.26.8.3 Beräkning av fukthalt vid mättade rökgaser

Datatabeller för de mättade fukthalterna vid olika temperaturer finns i bilaga B till referensmetoden.

5.26.9 PRAKTISKA RÅD

Den gravimetriska metoden för fukthaltsbestämning bör väljas också då krav finns på att mätningen skall utföras med kontinuerlig mätprincip. Den gravimetriska metoden fungerar härvid som en kontroll av den kontinuerliga mätprincipen och anses ge säkrare mätresultat. Förutsättningen för detta är dock att alla åtgärder vidtagits för att undvika onormala mätfel, t ex att otillräcklig kyleffektivitet eller för lång provtagningstid ger otillräcklig sluttorkning av provgasen eller att onormalt stora kondensförluster erhålles p g a lång och ogynnsam slangdragning.

5.26.9.1 Erfarenheter - kvalitetssäkring

Kvalitetssäkring av manuella fukthaltsbestämningar innebär att tänkbara systematiska och slumpmässiga fel definieras och att åtgärder vidtas för att minimera dessa. Många fel eller brister i mätningarnas utförande kan elimineras genom att i planeringsstadiet inhämta full information om den förestående mätningen, mätförhållandena i anläggningen etc.

Exempel på kvalitetssäkrande rutiner:

Undvik läckage: Dra provgasledning och tryckledningar så att men ej riskerar att trampa på dem eller på annat sätt skadar dem. Dra dem inte på gångplan, i trappor eller på marken utan i stället utefter räcken, på väggar e dyl. Därmed minskar samtidigt snubbelrisken.

Avlasta provgasledningen: Utan avlastning finns ibland risk för veck på provgasledningen eller att eventuella skarvar kan lossna.

Täthetskontroll: Utför täthetskontroll före varje prov.

Kalibrering: Utför regelbundet kalibreringskontroll av gasur, temperaturmätsystem, tryckmätare och våg.

Slangdragning: Montera provgasledningen med fall från och med sond till utrustning med kylare/kondensflaska så att fickor med vatten inte uppkommer. Ju kortare slangdragningen är desto mindre blir osäkerhetsbidrag p g a förlust av fukt.

Omgivningsmiljö: Sval omgivningstemperatur för provgasledning och övrig provtagningsutrustning är gynnsam för såväl kondensering som sluttorkning. Risk för ispropp i provtagningssystemet får dock inte föreligga.

5.26.9.2 Begränsningar

Metoden begränsas av att sjunkande fukthalter ger ökande relativ mätosäkerhet. Den absoluta mätosäkerheten är någorlunda konstant runt ca 0,3 - 0,5 vol-% oavsett fukthaltsnivå. För att klara < 10 % mätosäkerhet bör således fukthalten överstiga ca 5 vol-% och för att klara < 5 % mätosäkerhet bör fukthalten överstiga ca 10 vol-%.

5.26.10 ALTERNATIVA METODER

Alternativa metoder för fukthaltsmätning i rökgaser är

- fotometriska mätningar (IR),
- laserdiodsystem (TDLS),
- torr och våt temperaturmätning,
- fuktsensorer,
- daggpunktsmätare,
- litiumkloridhygrometer.

5.26.11 REFERENSER

SS-EN 14790:2005 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av vattenånga i kanaler. Utgåva 1, 2005-11-18.

prEN 14790:2014 (preliminär Europastandard): Stationary source emissions – Determination of the water vapour in ducts – Standard reference method. October 2014.

Kapitel 5.27

MÄTNING AV RÖKGASFLÖDE

Innehåll

5.27.1 Syfte och tillämpningsområde

5.27.2 Princip

5.27.3 Utrustning

5.27.4 Mätplats
- 5.27.4.1 Val av mätplan
- 5.27.4.2 Antal mätpunkter
- 5.27.4.3 Mätpunkternas placering
- 5.27.4.4 Mätuttag

5.27.5 Förberedelser
- 5.27.5.1 Mätning av mätplanets area
- 5.27.5.2 Preliminär hastighets- och temperaturmätning

5.27.6 Mätningens genomförande
- 5.27.6.1 Förberedelser på mätplatsen
- 5.27.6.2 Traverseringsmätning
- 5.27.6.3 Mätning med fast pitotrör
- 5.27.6.4 Kalibrering av fast mätsystem för rökgasflöde

5.27.7 Beräkningar
- 5.27.7.1 Beteckningar och index
- 5.27.7.2 Gasflödesberäkningar

5.27.8 Bedömning av mätosäkerheten

5.27.9 Praktiska råd
- 5.27.9.1 Erfarenheter - kvalitetssäkring
- 5.27.9.2 Metodens begränsningar

5.27.10 Alternativa metoder
5.27.10.1 Integrerande pitotrör
5.27.10.2 Venturimätningar
5.27.10.3 Strypfläns; tryckförlust över detalj i kanalsystemet
5.27.10.4 Fläktmätningar
5.27.10.5 Termiska massflödesmätare
5.27.10.6 Akustiska mätningar
5.27.10.7 Löptidsmätningar (spårämnesmätningar)
5.27.10.8 Beräkning av rökgasflödet

5.27.11 Referenser

Bilaga A Kalibrering av pitotrör

Bilaga B Bestämning av gasflödesriktning med pitotrör

MÄTNING AV RÖKGASFLÖDE

5.27.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser kontrollmätning av rökgasflöden och andra gasflöden i kanaler och skorstenar. Rökgasflödesmätningen kan vara primärt efterfrågad, men oftast mäts rökgasflödet för att möjliggöra beräkning av massflöden av olika, ofta samtidigt uppmätta, gasformiga eller stoftbundna föroreningar. Metoden beskriver hur medelhastigheten i mätplanet bestäms genom traversering i mätplanet med ett pitotrör (typ L eller S) och med beräkning av gasflödet vid a) drifttillstånd, b) normaltillstånd och c) normaltillstånd, torr gas.

Anvisningar ges också för genomförandet av kontinuerlig gasflödesmätning med ett fast pitotrör i mätplanet.

Metoden kan användas då mätplanets dimensioner är kända och då vissa strömningstekniska krav är uppfyllda. Referensmetod för bestämning av hastighet och volymflöde i kanaler är SS-EN ISO 16911-1:2013, där Annex A beskriver pitotrörsmätning. Metoden baseras också på Svensk Standard SS-ISO 10780.

Vid tillämpning av metoden skall hälso- och säkerhetsriskerna enligt kapitel 2.6 noga beaktas.

5.27.2 PRINCIP

Medelhastigheten i mätplanet bestäms med ett pitotrör som traverseras till ett förutbestämt antal mätpunkter, vilka vardera representerar lika stor delarea av mätplanet. Gasflödet beräknas från medelhastigheten multiplicerad med mätplanets area.

Fukthalten mäts eller beräknas. Normering av det våta och torra gasflödet görs till 0 °C och 101,3 kPa (1 atm).

Mätprincipen för ett pitotrör är att ett rör med ett antal tryckmätningshål förs in i kanalen. Ett av hålen är riktat mot gasströmmen och övriga hål är riktade från eller vinkelrätt gasströmmen, varvid man kan uppmäta skillnaden mellan det statiska trycket i kanalen och det tryck som skapas iochmed gasflödet.

Den fysikaliska grunden för pitotrörsmätningar är Bernoullis ekvation (ekvation 5.27.2 nedan).

$$p_{tot} = p_s + p_d \qquad (5.27.1)$$

$$p_d = \frac{\rho \cdot v^2}{2} \qquad (5.27.2)$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot p_d}{\rho}} \qquad (5.27.3)$$

där	p_{tot}	=	totaltrycket	(Pa)
	p_s	=	statiska trycket	(Pa)
	p_d	=	dynamiska trycket	(Pa)
	ρ	=	gasens densitet	(kg/m^3)
	v	=	gasens hastighet	(m/s)

Det dynamiska trycket mäts som differensen mellan totaltrycket och det statiska trycket från pitotrörets tryckuttag. Avläsning görs på en mikromanometer.

I vissa fall (t ex för S-pitotrör) görs korrektioner för typ av pitotrör etc. Då S-pitotrör används gäller att $p_d = p'_d \cdot k_x^2$, där p'_d är det uppmätta dynamiska trycket och k_x är kalibreringsfaktorn.

Ur definitionen av dynamiskt tryck kan hastigheten beräknas ur uppmätt dynamiskt tryck och gasens densitet enligt ekvation 5.27.3 ovan.

I första hand bör L-pitotrör (s k Prandtlrör) användas. En fördel med L-pitotröret är att det erhållna dynamiska trycket är relativt okänsligt för vinkelfel relativt flödesriktningen.

S-pitotrör används främst då särskilda omständigheter föreligger som begränsar L-pitotrörets användning, t ex

- vid risk för igensättning av L-pitotrörets tryckhål p g a höga halter av stoft eller vätskedroppar,

- vid låga strömningshastigheter där S-pitotrörets större tryckdifferens kan vara en fördel,

- då kanalen är svårtillgänglig för L-pitotrör, ex tjock isolering och litet sondhål.

L-pitotrör och S-pitotrör skall vara kalibrerade mot en referensnormal som är ett L-pitotrör med känd kalibreringsfaktor. Detta är särskilt viktigt om konstruktionsmässiga avvikelser föreligger i förhållande till vad som anges i SS-ISO 10780. Referensmetoden kräver att alla pitotrör skall vara kalibrerade före användning. Kalibreringen av pitotrör beskrivs i Bilaga A.

För beräkning av gasens densitet krävs kännedom om gassammansättningen (inklusive fuktinnehåll) samt tryck och temperatur i gaskanalen (se vidare 5.27.6.2).

Vid kontinuerlig gasflödesmätning mäts och registreras det dynamiska trycket kontinuerligt med ett fast pitotrör i kanalen. Den kontinuerliga mätningen kan fås att representera hela mätplanet med hjälp av en kalibreringsfaktor, f, vilken bestäms ur förhållandet mellan det

dynamiska trycket från traverseringsmätningar och samtidigt registrerade dynamiska trycket från det fasta pitotröret (jfr ekvation 5.27.16).

Mätningar med metoden kan användas för att kalibrera fast installerad mätutrustning, exempelvis genom det förenklade förfarandet som beskrivs i kapitel 5.27.6.4 alternativt med ett s.k. QAL2-förfarande enligt SS-EN ISO 16911-2:2013.

5.27.3 UTRUSTNING

1. **Pitotrör.**
   a) **L-pitotrör.** Detta pitotrör benämns ibland som standardpitotrör eller Prandtlrör. En schematisk bild på utformningen av L-pitotröret visas i figur 5.27.1. För en mer detaljerad beskrivning av den exakta utformningen hänvisas till SS-EN ISO 16911-1:2013 och SS-ISO 10780. L-pitotrör som uppfyller kraven i dessa standarder uppfyller också kraven i denna mätmetod. L-pitotrör av andra dimensioner kalibreras mot ett referenspitotrör av L-typ med känd kalibreringsfaktor innan det används.

      L-pitotröret består av ett cylindriskt mäthuvud som är riktat vinkelrätt mot det i övrigt raka röret. Trycket i kanalen överförs via mäthuvudet, böjen och pitotrörets raka del till en öppning/nippel utanför kanalen. Totaltrycket överförs via tryckhålet i mäthuvudets spets, vilken skall vara riktad mot gasflödet. Statiska trycket överförs via tryckhålen runt mäthuvudet (se figur 5.27.1). Pitotröret skall vara försett med en riktningsvisare som tydligt visar riktning hos pitotrörets spets. För L-pitotrör utformade enligt SS-ISO 10780 gäller att kalibreringsfaktorn $k_x = 0,99 \pm 0,01$ (jfr ekv 5.27.19). Enligt referensmetoden måste alla L-pitotrör kalibreras innan användning.

      Pitotrörets spets skall utformas så att det uppfyller följande krav:

      • I det fall att några avvikelser föreligger i utformningen av pitotröret relativt specifikationerna i SS-ISO 10780 skall mätfelet dokumenteras som funktion av mäthuvudets avvikelse relativt strömningsriktningen.

      • Kalibreringsfaktorn för enskilda pitotrör får ej avvika från en referensnormal med mer än ± 1,1% och skall vara oförändrad under pitotrörets livslängd. Pitotröret skall kontrolleras mot en referensnormal innan det tas i bruk eller om tveksamhet råder.

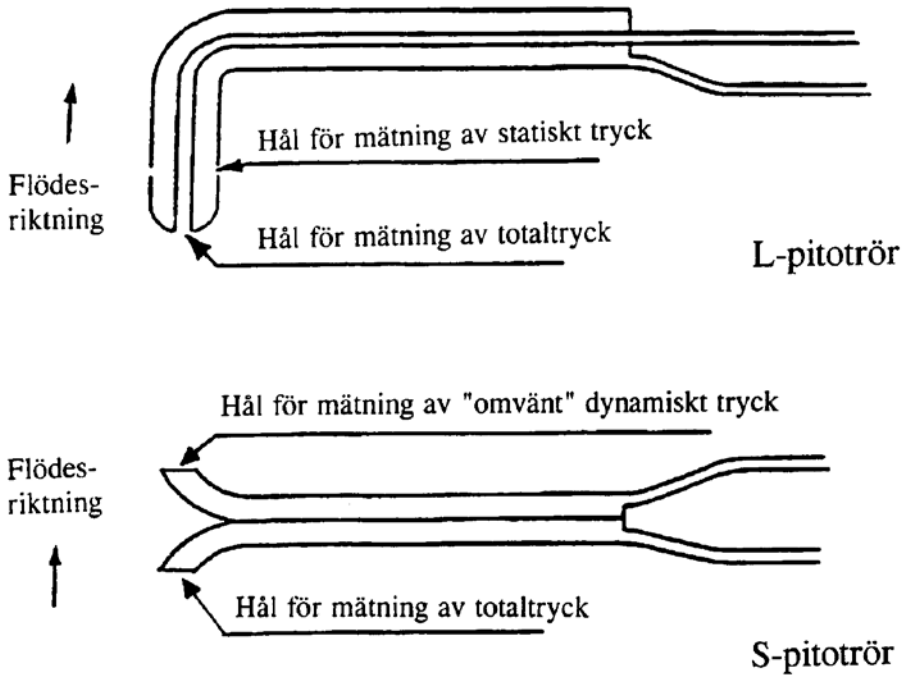
      • De statiska tryckhålen skall vara

      - mindre än 1,6 mm i diameter;

      - minst 6 st eller tillräckligt många för att dämpningen på den statiska trycksidan skall motsvara dämpningen på totaltryckssidan. På klena pitotrör kan det vara nödvändigt att tryckhålen placeras förskjutna i två plan;

      - fria från ojämnheter och enhetliga i storlek;

      - placerade på ett avstånd av minst sex diametrar från spetsen och minst åtta diametrar från 90°-böjen.



Figur 5.27.1 Schematisk bild på utformningen av L- och S-pitotrör.

b) **S-pitotrör.** S-pitotröret kan i vissa situationer vara lämpligare att använda än L-pitotröret, t ex vid risk för igensättning av L-pitotrörets tryckhål eller vid låga strömningshastigheter (2 - 3 m/s). En schematisk bild på S-pitotrörets utformning visas i figur 5.27.1 ovan. De båda tryckledningsrörens innerdiameter är normalt 4 - 10 mm. För en mer detaljerad beskrivning av den exakta utformningen hänvisas till SS-EN ISO 16911-1:2013 och SS-ISO 10780. I det fallet att S-pitotrörets utformning överensstämmer med kraven i denna standard kan en kalibreringsfaktor med hänsyn till hastigheten av 0,84 ± 0,01 förväntas (jfr ekv 5.27.19). Dock gäller att kalibrering alltid skall ske mot en referensnormal som är ett L-pitotrör med känd kalibreringsfaktor.

2. **Mikromanometer.** Differenstrycket från pitotröret skall mätas med en mikromanometer med vätska och justerbar lutning i området 1:25 - 1:1, alternativt med en elektronisk mikromanometer med motsvarande prestanda. Mikromanometern skall ha ett lägsta mätvärde på max 5 Pa. Mätosäkerheten skall vara ≤ 1 % eller 20 Pa. Mikromanometern skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/3 år för elektroniskt referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering. Referensinstrument med vätska behöver endast kalibreras vid inköp. Beakta noga användarmanualens anvisningar avseende tillåten omgivningstemperatur och placering/läge av den elektroniska mikromanometern.

För en vätskefylld manometer skall värdet på en korrigeringsfaktor, k_1, vara bestämd för varje lutning. Hänsyn skall också tas till eventuellt avvikande densitet hos manometervätskan, t ex på grund av temperaturens inverkan via en faktor k_2. Osäkerheten i avläsningen får inte överstiga 4 % av avläst värde. Som manometervätska används

95 % sprit. För att förbättra avläsningsnoggrannheten kan spriten blå- eller rödfärgas med lämpligt färgmedel.

Tabell 5.27.1 Manometerspritens densitet och korrigeringsfaktorn vid olika omgivningstemperaturer

Temperatur (°C)	Densitet (kg/dm^3)	Faktor k_2
– 10	0,83	1,038
± 0	0,82	1,025
+ 10	0,81	1,013
+ 20	0,80	1,000
+ 30	0,79	0,988
+ 40	0,78	0,975

Med en vätskemanometer erhålls det dynamiska trycket (p_d; Pa) med hjälp av följande beräkning

$$p_d = p'_d \cdot (1/X) \cdot 0{,}80 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot k_x^{\,2} \cdot 9{,}81 \qquad (5.27.4)$$

där

p'_d = avläst värde på dynamiska trycket (mm)
X = talet i lutningsförhållandet 1:X
k_1 = korrigeringsfaktor vid det aktuella lutningsförhållandet
k_2 = korrigeringsfaktor för manometerns temperaturberoende
k_x = pitotrörets kalibreringsfaktor (jfr ekvation 5.27.19)
0,80 = manometerspritens densitet vid 20 °C (kg/dm^3)
9,81 = den lokala jordgravitationen (m/s^2)

3. **Tryckgivare för fast pitotrör.** Det fasta pitotrörets tryckgivare kan tillåtas ha en större mätosäkerhet än vad som gäller för mikromanometern vid traverseringsmätningar. Orsaken är att det används för relativa förändringar och flertalet möjliga felkomponenter hos tryckgivaren kan elimineras via den kalibreringsfaktor som erhålls genom jämförelse med traverseringsmätningar. Följande minimikrav på utsignalen från tryckmätaren skall dock uppfyllas:

- Mätosäkerheten för tryckgivaren bör vara < 1 % av mätområdet;

- Mätområdet skall vara anpassat till det aktuella dynamiska trycket från det fasta pitotröret så att det genomsnittliga trycket överstiger 5 % av mätområdet;

- Temperaturpåverkan får ej överstiga 0,5 % av mätområdet per °C.

4. **Utrustning för fukthaltsbestämning.** För att beräkna gasens densitet, samt för omräkning till torrt gasflöde, måste gasens fukthalt bestämmas. Fukthalten kan bestämmas gravimetriskt genom kondensering och torkning, via torr och våt temperatur, genom beräkning ur bränsleanalys och luftöverskott eller genom fast installerad och kalibrerad gasanalys. Mätosäkerheten skall vara < 1 vol-%. Se kapitel 5.26.

   Den gravimetriska metoden ger ett medelvärde för provtiden. I de flesta fall är det tillräckligt för såväl traverseringsmätningar som kontinuerliga rökgasflödesmätningar att antaga att fukthalten varit konstant under provtiden. Vid variationer av fukthalten som leder till densitetsvariationer > 5 % bör dock fukthalten bestämmas kontinuerligt. I de fall fukthaltsvariationerna orsakas av variationer i luftöverskottet kan detta klaras genom att utnyttja sambandet mellan CO_2-halten (eller O_2) och fukthalten och de uppmätta tidsmedelvärdena för både CO_2 och fukthalterna.

5. **Temperaturmätare.** Gastemperaturen måste bestämmas om man skall kunna beräkna gasens densitet samt normera till 0 °C. Temperaturgivare, termoelement typ K, Pt100-givare eller motsvarande, för mätning av temperaturen i gaskanalen med en osäkerhet < 1 % av absoluta temperaturen. Termometen skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/2 år för digitala referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering. Termoelement ska kalibreras tillsammans med detektorn i hela mätområdet, minimum i 3 punkter som skall vara linjära. Fast installerad och kalibrerad temperaturgivare får användas.

6. **Manometer för statiskt tryck i kanalen.** Manometern inkopplas på pitotrörets uttag för statiskt tryck. Mätosäkerheten skall vara < ± 0,3 kPa. Manometern skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/3 år för elektroniskt referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering.

7. **Barometer.** För bestämning av atmosfärstrycket. Mätosäkerhet < 0,3 kPa. Barometern skall vara kalibrerad och kalibrering utförs minst 1 ggr/år för bruksinstrument och minst 1 ggr/5 år för referensinstrument som endast används för egen intern kalibrering.

8. **Gasanalysinstrument.** Gasanalys som enbart används för densitetsbestämningen i beräkningen av gasflödet skall utföras med en sådan teknik att den resulterande osäkerheten i densiteten blir högst ± 0,05 kg/m^3. Fast installerad och kalibrerad gasanalysutrustning får användas. Om gasanalys också erfordras av andra skäl skall prestandakraven i tillämpbara föreskrifter, standarder och metodbeskrivningar vara uppfyllda.

9. **Fäste för det fasta pitotröret.** Det fasta pitotröret skall kunna låsas i en viss position och med en viss riktning på pitotrörets spets. Låsanordningen bör samtidigt ha en tätande funktion.

10. **Tryckslangar.** Tvillingslang av tålig och åldersbeständig gummikvalitet ($Ø_i$ = 4 - 6 mm) och med en väggtjocklek som motverkar veckbildning. Ledningen för totaltrycket (från sondspetsen) märks i båda ändarna.

5.27.4 MÄTPLAN OCH MÄTPUNKTER

En allmän beskrivning av mätplatsen finns i denna handboks kapitel 2.7.

5.27.4.1 Val av mätplan

Mätplanet i gaskanalen förläggs till en raksträcka hos kanalen med konstant tvärsnitt och så långt nedströms som möjligt från störningskällor såsom spjäll, kanalböjar, anslutande kanaler etc. För att uppnå en god mätnoggrannhet bör följande förhållanden råda:

- Reynolds tal för gasströmmen skall överstiga 1200 och strömningshastigheten skall ligga inom intervallet 3 - 50 m/s (dynamiskt tryck > 5 Pa, jfr 5.27.8.2). Vid Reynolds tal < 1200 uppstår signifikanta mätfel och vid hastigheter > 50 m/s uppkommer vibrationer och avböjning hos pitotröret som kan ge upphov till mätfel p g a riktningsfel hos pitotrörets spets.

- Om rotation i gasflödet förekommer får rotationsvinkeln relativt kanalens axel ej överstiga 15° i någon punkt i mätplanet.

- Snabba hastighets- och tryckfluktuationer, t ex från fläktvingar, kan resultera i svåravlästa förhöjda differenstryck, respektive starkt "brus" i trycksignalen. I vissa fall kan detta problem bemästras genom att tryckfluktuationerna dämpas mekaniskt i tryckledningarna mellan pitotrör och mikromanometer/tryckmätare, alternativt kan den elektriska utsignalen dämpas. Brusets amplitud bör ej överstiga 24 Pa.

- I cirkulära mätplan skall mätningen ske utefter två diametrar som är 90° förskjutna i förhållande till varandra. Medelhastigheten för de båda diametrarna bör ej skilja mer än 5 %. Om så är fallet skall ytterligare mätpunkter väljas, alternativt förläggs mätningen till ett annat mätplan.

- Mätplanets dimensioner skall vara kända med en osäkerhet < 1% räknat på de linjära måtten, t ex sidorna A och B i ett rektangulärt mätplan eller diametern D i ett cirkulärt mätplan. Observera att korrektioner kan behöva göras för beläggningar på kanalväggarna.

- Kanalen skall vara rak och dess dimensioner oförändrade inom 5 hydrauliska diametrar uppströms mätplanet och 2 hydrauliska diametrar nedströms detsamma. Om mätplanet är förlagt omedelbart före gasflödets utträde till atmosfären, t ex i en skorsten, skall även raksträckan efter mätplanet utökas till minst 5 diametrar, vilket ger totalt 10 hydrauliska diametrar som minsta störningsfria raksträcka.

  Obs: D = hydraulisk diameter = (4 x kanalens area)/(kanalens omkrets).

- Den absoluta temperaturen får inte i någon mätpunkt avvika med mer än 5 % från medelvärdet i mätplanet. Större avvikelser tyder på stråkbildning i strömningen.

- Ifall gasflödesvariationer förekommer skall kontinuerlig gasflödesmätning utföras med ett fast pitotrör i en mätpunkt enligt avsnitt 5.27.5.5.

- Förhållandet mellan högsta och lägsta lokala hastighet skall vara < 3:1.

- Negativt flöde får ej förekomma i någon punkt i mätplanet. Detta indikeras av att p_d (jfr ekvation 5.27.2) går mot noll och ökar om pitotröret vänds 180°.

5.27.4.2 Antal mätpunkter

Antalet mätpunkter beror på kanalens tvärsnittsarea. Generellt gäller att antalet mätpunkter ökar med storleken på mätplanet. Erforderligt antal mätpunkter ges i tabell 5.27.2 och 5.27.3 för cirkulära och rektangulära kanaler.

Tabell 5.27.2 Minsta antalet mätpunkter i mätplanet vid cirkulära kanaler

Area (m^2)	Diameter (m)	Antal mätlinjer	Antal mätpunkter
< 0,1	< 0,35	-	1
0,1 – 1,0	0,35 – 1,1	2	4
1,1 – 2,0	>1,1 – 1,6	2	8
> 2,0	> 1,6	2	12, 4 st per m^2

Tabell 5.27.3 Minsta antalet mätpunkter i mätplanet vid rektangulära kanaler

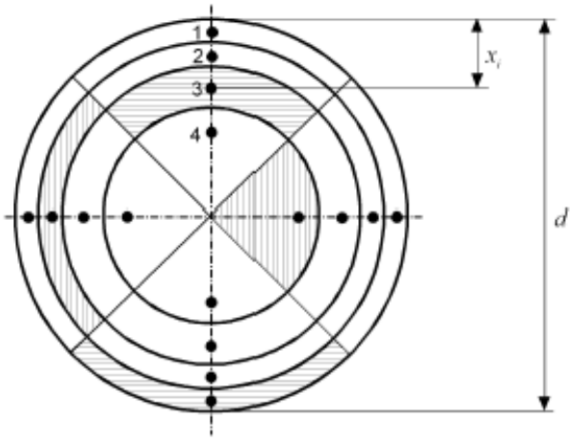
Area (m^2)	Antal delningar	Antal mätpunkter
< 0,1	-	1
0,1 – 1,0	2	4
1,1 – 2,0	3	9
> 2,0	≥ 3	12, 4 st per m^2

5.27.4.3 Mätpunkternas placering

Mätplanet skall indelas i ett antal lika stora delareor, i vars mitt pitotrörets mäthuvud placeras vid traverseringarna.

a) Cirkulära kanaler

Placeringen av mätpunkterna i ett cirkulärt mätplan framgår av figur 5.27.2. I tabell 5.27.4 anges mätpunkternas avstånd till kanalväggen i procent av kanaldiametern.



Figur 5.27.2 Mätpunkternas placering i en cirkulär kanal. De skuggade partierna har alla lika stor area.

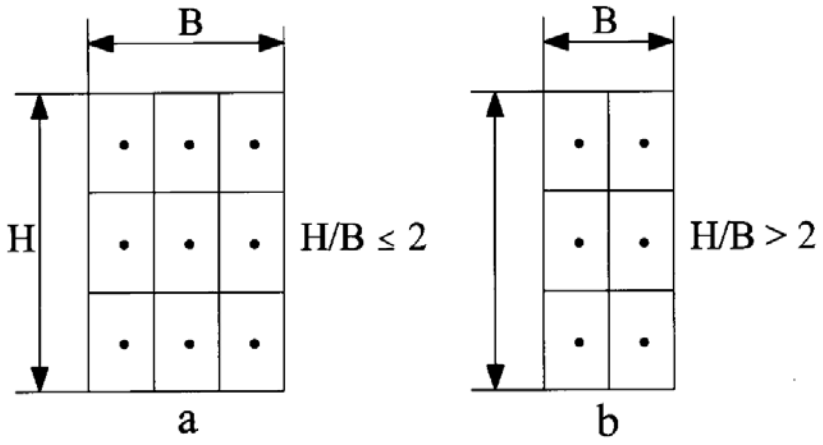
Tabell 5.27.4 Mätpunkternas placering i ett cirkulärt mätplan. Tabellen anger avståndet från kanalväggen uttryckt som % av diametern.

Mätpunktens nummer längs en diameter	Antalet mätpunkter per diameter			
	2	**4**	**6**	**8**
1	14,6	6,7	4,4	3,3
2	85,4	25,0	14,6	10,5
3		75,0	29,6	19,4
4		93,3	70,4	32,3
5			85,4	67,7
6			95,6	80,6
7				89,5
8				96,7

b) Rektangulära kanaler

Placeringen av mätpunkterna för en rektangulär kanal framgår av figur 5.27.3. I allmänhet delas den rektangulära kanalens bredd och höjd i lika stort antal delar, vilket medför att varje delyta har samma form som hela tvärsnittsytan. Detta illustreras i figur 5.27.3 a.

Om den rektangulära kanalens höjd (H) är mer än dubbelt så stor som bredden (B), måste H delas i ett större antal delar än B för att delytorna skall uppfylla kriteriet att höjden skall vara mindre än dubbla bredden (se figur 5.27.3 b). Om höjden är delad i n_1 delar och bredden i n_2 delar, blir antalet provtagningspunkter $n_1 \cdot n_2$.



Figur 5.27.3 Exempel på lokalisering av provtagningspunkterna i rektangulära kanaler med höjden H och bredden B.

a) Höjden mindre än dubbla bredden. Bredden och höjden delas i lika antal delar. I detta fall har sidorna delats i 3 delar vilket ger 9 provtagningspunkter.

b) Höjden större än dubbla bredden. Höjden och bredden delas i olika antal delar så att för varje delyta höjden blir mindre än dubbla bredden. I detta fall har höjden delats i 3 och bredden i 2 delar vilket ger 6 provtagningspunkter.

5.27.4.4 Mätuttag

Särskilda mätuttag skall finnas för såväl den traverserande pitotrörsmätningen som för det fasta pitotröret (jfr kapitel 2.7). Mätning via provtagningsmuffar bör undvikas. Mätuttagen skall placeras så att införandet av och traverseringen med pitotröret kan klaras på ett ändamålsenligt sätt.

För den traverserande gasflödesmätningen skall särskilda mätuttag finnas med en hålstorlek som är avpassad för pitotrörets diameter. Tabell 5.27.5 nedan anger minsta storlek på mätuttagen vid användandet av L-pitotrör. För S-pitotrör krävs i regel R1½" - 2" rörmuff. Mindre hål borras, gängas och förses med tätande bult medan de större hålen förses med stängningsbar, kort muff. Omgivande isolering och täckplåt skall avlägsnas intill mäthålen så att pitotröret utan hinder kan föras in i kanalen.

Normalt krävs inga särskilda tätningsanordningar för det pitotrör som användes vid traverseringarna. Undantag kan gälla då större provtagningsmuffar används.

Tabell 5.27.5 Mäthålens storlek för L-pitotrör

Kanaldimension (m)	Pitotrörets skaftdiameter (mm)	Borrat hål (mm)
< 1 m	8	10[1)]
1 – 1,3	10	12[1)]
1,3 – 1,6	12	15[1)]
1,6 – 2,0	14	15[1)]
2,0 – 3,5	17	R1½"
> 3,5	20	R1½"

[1)] i plugg i R1½" rörmuff

5.27.5 FÖRBEREDELSER

5.27.5.1 Mätning av mätplanets area

Kanalens dimensioner (diametern D eller sidorna A och B; jfr figur 5.27.2 och 5.27.3) skall bestämmas med en osäkerhet av högst ± 2 % av uppmätt värde. En kontrollerad och graderad mätsticka bör användas. Mätning görs i minst två mot varandra vinkelräta riktningar. Om direkt uppmätning inte är möjlig inhämtas kanaldimensionerna från tillförlitliga konstruktionsritningar.

Korrigera för eventuella beläggningar, speciellt i små kanaler. Med noggrann uppmätning kan god säkerhet erhållas (± 1 - 5 mm). Ett fel av 1 % på den linjära angivelsen medför 2 % fel i kanalarean.

5.22.5.2 Preliminär hastighets- och temperaturmätning

1. Bestäm rökgasens sammansättning, särskilt avseende syre, koldioxid och fukthalt.

2. Beräkna gasens densitet utifrån rökgasens sammansättning. Densiteten skall bestämmas med en högsta tillåten mätosäkerhet ≤ 0,05 kg/m^3.

3. Bestäm antalet mätpunkter enligt kapitel 5.27.4.2 och mätpunkternas placering enligt kapitel 5.27.4.3.

4. Mät temperatur och gashastighet i mätpunkterna. Verifiera att kraven i kapitel 5.27.4.1 är uppfyllda.

5.27.6 MÄTNINGENS GENOMFÖRANDE

5.27.6.1 Förberedelser på mätplatsen

Vid risk för bakåtströmmar eller roterande gasströmning, t ex efter cykloner, axialfläktar eller i skorstenar med tangentiellt inlopp, skall man kontrollera med hjälp av pitotröret att strömningsriktningen inte avviker med mer än 15° från kanalens axel. Lämpligt tillvägagångssätt för att fastställa strömningsriktningen relativt kanalaxeln redovisas i Bilaga B.

Montera mikromanometern för den traverserande gasflödesmätningen på ett fast underlag i närheten av mätplanet. Täthetskontrollera tryckledningarna tillsammans med mikromanometern. Nollställ mikromanometern noga vid den lutning som är aktuell. Kontrollera att pitotrörets tryckvägar är fria. Märk upp pitotröret för att underlätta traverseringen.

I det fallet att kontinuerlig gasflödesmätning skall utföras med ett fast pitotrör i kanalen skall datortiden och övriga tidsangivelser på mätprotokoll överensstämma väl.

Inför varje mätserie eller varje gång som systemet plockats isär skall mätutrustningen täthetskontrolleras. Det görs genom att trycksätta pitotröret till åtminstone det statiska trycket i gaskanalen och täta tryckmätningshålen. Det avlästa trycket på mikromanometern skall då inte minska under 5 minuters tid.

S-pitotrör skall kontrolleras genom att de vrids vinkelrätt flödesriktningen och det statiska trycket läses av i vardera tryckanslutning. Skillnaden i avläst statiskt tryck skall understiga 10 Pa.

5.27.6.2 Traverseringsmätning

Inled med att kontrollera repeterbarheten. Genomför 5 avläsningar i rad (1-minutsmedelvärde) i valfri mätpunkt. Beräkna repeterbarheten från standardavvikelsen mellan avläsningarna. Kravet i referensmetoden är att repeterbarheten skall vara ≤5 % av den uppmätta hastigheten.

Kontrollera före mätningens start att anläggningens driftförhållanden är de önskade. Kontrollera mikromanometerns nollställning. Vid införandet av pitotröret i kanalen skall tryckslangarna vikas eller tryckvägarna stängas med ventilen på mikromanometern. I vissa fall kan det vara nödvändigt att efter införandet av pitotröret backblåsa tryckvägarna med luft. Detta gäller särskilt vid höga stofthalter och fukthalter eller vid närvaron av vätskedroppar i gasflödet. I dessa fall kan det vara lämpligt att föra in pitotröret bakåtriktat och vrida det 180° vid mätningen. Med pitotröret i kanalen skall mikromanometern alltid vara ansluten för att förhindra att rökgas transporteras in i pitotröret och eventuellt vidare ut i tryckslangarna.

Använd förtryckt blankett eller motsvarande och notera på denna blankett uppgifter om anläggning, mätplan, datum, mätansvarig/provtagare, prov nr, barometertryck, kanaldimensionen, mikromanometerns lutning, mikromanometerns och pitotrörets entydiga märkning och slutligen tidpunkten för avläsningen av mätpunkt nr 1. I det fall att traverseringen utförs i syfte att kalibrera ett fast pitotrör bör avläsningen av första mätpunkten ske vid hel minut

för att underlätta beräkningen av det fasta pitotrörets dynamiska tryck under tiden för traverseringen.

För varje mätpunkt avläses och noteras mikromanometerns utslag. När traverseringen är klar noteras ånyo tidpunkten. Notera också temperaturen och det statiska trycket i kanalen. Vid förekomst av temperaturvariationer avläses och noteras temperaturen vid flera tillfällen under traverseringen. I det fall att mätplanet har en tydlig temperaturprofil bör man även traversera med en temperaturgivare eller flytta gasflödesmätningen till ett lämpligare mätplan. Det statiska trycket i kanalen bör avläsas minst en gång per traversering. Detta kan göras på särskild manometer som är fast inkopplad på tryckledningen för det statiska trycket i kanalen eller med hjälp av mikromanometern. Vid det senare alternativet skall man vara uppmärksam på risken att rökgas kan passera via totaltryckledningen som kopplats loss från mikromanometern. Vik därför totaltryckledningen under detta moment.

För kalibrering av ett fast pitotrör kan det erforderliga antalet traverseringsmätningar variera mellan 3 - 10 st beroende på omständigheterna. För beräkning av mätosäkerheten krävs 10 traverseringar. Ifall gasflödet varierar under traverseringen bör varje mätning bestå av 2 till 3 st traverseringar utförda i en följd. Man bör eftersträva att fördela avläsningarna jämnt över mättiden. Det är viktigt att få alla förekommande driftfall och gasflödesnivåer representerade under kalibreringen.

5.27.6.3 Mätning med fast pitotrör

Inled med att kontrollera repeterbarheten. Montera det fasta pitotröret och det traverserande pitotröret i samma valfria delarea (se figur 5.27.2). Genomför 5 parallella avläsningar och beräkna repeterbarheten från standardavvikelsen mellan avläsningarna. Kravet i referensmetoden är att repeterbarheten skall vara ≤5 % av den uppmätta hastigheten.

Koppla upp mätsystemet för den kontinuerliga gasflödesmätningen med fast pitotrör. Nollställ, täthetsprova och kontrollera att rimliga mätvärden erhålls på loggern. För in det fasta pitotröret till en punkt i kanalen där störning inte kan ske från det traverserande pitotröret, temperaturgivare eller provtagningssonder. Den fasta mätpunkten bör väljas på den flacka delen av flödesprofilen och således inte för nära kanalväggen. Välj ett insticksdjup på t ex 10 - 50 % av kanaldimensionen. Lås fast pitotröret i rätt läge och med spetsen riktad rakt mot gasströmmen. Markera läget på pitotröret och dokumentera den fasta mätpunktens läge i mätplanet. Notera även det fasta pitotrörets och tryckmätarens märkningar (identitetsnummer).

Det fasta pitotrörets mätpunkt behöver inte nödvändigtvis förläggas till samma mätplan som den traverserande pitotrörsmätningen, utan den kan väljas såväl uppströms som nedströms detta mätplan. Tryckslangarna säkras i närheten av pitotrörsfästet så att ofrivillig påverkan av det fasta pitotrörets läge och riktning förhindras. Inspektera mätsystemet och bedöm rimligheten i loggade mätdata då och då under mätningen.

5.27.6.4 Kalibrering av fast mätsystem för rökgasflöde

Kalibrering av fasta mätsystem för rökgasflöde kan göras genom samtidig mätning av rökgasflödet med en oberoende referensmetod. Utsignalen från det fasta mätsystemet loggas

samtidigt som rökgasflödet mäts enligt avsnitt 5.27.6.2 eller i undantagsfall, t ex under mycket stabila gasflödesförhållanden, enligt avsnitt 5.27.6.3.

Mättidens längd bör vara minst två timmar. Kontrollen bör inrymma de normalt förekommande gasflödesnivåerna. Mätvärdespar bildas från de samtidiga mätningarna med de båda mätsystemen, t ex i form av 15-minutersmedelvärden. Standardavvikelsen beräknas ur minst 10 st mätvärdespar och utgör ett mått på det fasta mätsystemets mätosäkerhet, se vidare kapitel 7.4.2.

Vid kalibrering av fasta mätsystem enligt krav i EU-direktiv, t.ex. inom systemet för handel med utsläppsrätter, skall s.k. QAL2-metodik tillämpas enligt SS-EN ISO 16911-2:2013.

5.27.7 BERÄKNINGAR

5.27.7.1 Beteckningar och index

Beteckning	Storhet	Enhet
A	area	m^2
M	molvikt	kg/kmol
n	antal mätpunkter i mätplanet	-
p	absoluttryck	kPa
q	gasflöde	m^3/h
R	gaskonstanten = 8,3143	J/(grad · mol)
T	temperatur	K
v	gashastighet	m/s
y	volymsfraktion	m^3/m^3
ρ	gasdensitet	kg/m^3

Index

d = dynamiskt
i = en viss punkt, komponent, etc
k = förhållandet vid aktuell temperatur, tryck och fukthalt i kanalen
n = normaltillstånd, fuktig gas (0 °C; 101,3 kPa)
ntg = normaltillstånd, torr gas (0 °C; 101,3 kPa)

5.27.7.2 Gasflödesberäkning

a) Traversering

Gasflödets hastighet (v) i varje mätpunkt i mätplanet kan beräknas ur gasdensiteten (ρ) och det uppmätta dynamiska trycket (p_d). Mätplanets genomsnittliga gasflödeshastighet beräknas som medelvärdet av hastigheten i mätpunkterna eller ur de enskilda mätpunkternas dynamiska tryck enligt ekvation 5.27.11. Gasflödet (q) beräknas som produkten av gasflödeshastigheten och mätplanets area (A). För en mikromanometer med mm-skala och manometersprit beräknas det korrigerade dynamiska trycket enligt ekvation 5.27.4.

För beräkning av gasdensiteten krävs kännedom om gasens sammansättning samt trycket och temperaturen i kanalen. Gasens sammansättning erhålls från gasanalyser. Densiteten (ρ; kg/m^3) beräknas ur

$$\rho = \frac{p_k \cdot M}{R \cdot T_k} \qquad (5.27.5)$$

där

p_k	=	statiska trycket i kanalen	(kPa)
R	=	8,3143 (gaskonstanten)	(J/(grad·mol))
T_k	=	temperaturen i kanalen	(K)
M	=	molvikten för gasblandningen	(kg/kmol)

Vidare gäller att

$$M = \Sigma (y_i \cdot M_i) \qquad (5.27.6)$$

där

y_i	=	volymsfraktionen av gaskomponenten i (i = O_2, CO_2, N_2, H_2O ...)
M_i	=	molvikten för gaskomponenten i

Alternativt kan gasblandningens densitet vid normaltillstånd, dvs 101,3 kPa och 273 K beräknas ur molvikten för gasblandningen och molvolymen för en ideal gas enligt

$$\rho_n = M / 22{,}4 \qquad (5.27.7)$$

Därefter beräknas densiteten vid aktuellt tryck och temperatur enligt

$$\rho = \rho_n \cdot (p_k / p_n) \cdot (T_n / T_k) \qquad (5.27.8)$$

Gasflödeshastigheten i en viss mätpunkt (v_i) erhålls ur det dynamiska trycket (p_d) och gasdensiteten (ρ) beräknas enligt ekvation 5.27.3, dvs

$$v_i = \sqrt{\frac{2 \cdot p_d}{\rho}} \qquad (5.27.9)$$

Den genomsnittliga gasflödeshastigheten för hela mätplanet (v_k) beräknas enligt

$$v_k = \Sigma v_i / n \qquad (5.27.10)$$

där

n = antalet mätpunkter i mätplanet
v_i = hastigheten i mätpunkten i (m/s)

Alternativt beräknas först det genomsnittliga dynamiska trycket ($p_{d,medel}$) och därur den genomsnittliga gasflödeshastigheten, v_k (jfr ekvation 5.27.4, 5.27.9 och 5.27.10) enligt

$$p_{d,\,medel} = \left(\frac{\sum \sqrt{p'_{d,i}}}{n} \right)^2 \cdot \frac{1}{X} \cdot 0{,}80 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot k_x^2 \cdot 9{,}81 \qquad (5.27.11)$$

$$v_k = \sqrt{\frac{2 \cdot p_{d,\,medel}}{\rho}} \qquad (5.27.12)$$

där

$p'_{d,i}$ = avlästa värden på dynamiska trycket (mm)
X = talet i lutningsförhållandet 1:X
k_1 = korrigeringsfaktor vid det aktuella lutningsförhållandet
k_2 = korrigeringsfaktor för manometerns temperaturberoende
k_x = pitotrörets kalibreringsfaktor
0,80 = manometerspritens densitet vid 20 °C (kg/dm^3)
9,81 = den lokala jordgravitationen (m/s^2)

Gasflödet i kanalen erhålls ur mätplanets area och den genomsnittliga hastigheten enligt

$$q_k = v_k \cdot A \cdot 3600 \qquad (5.27.13)$$

$$q_n = q_k \cdot \rho/\rho_n = q_k \cdot (p_k / p_n) \cdot (T_n / T_k) \qquad (5.27.14)$$

$$q_{ntg} = q_n \cdot (1 - y_{H2O}) \qquad (5.27.15)$$

där

q_k = gasflödet vid drifttillståndet (m^3/h)

q_n = gasflödet vid normaltillståndet (m^3_n /h)

q_{ntg} = det torra gasflödet vid normaltillståndet (m$^3_{ntg}$ /h)

y_{H2O} = volymfraktionen av vattenånga (m^3_n /m^3_n)

b) Fast pitotrör

För det fasta pitotröret gäller att en kalibreringsfaktor f introduceras i beräkningarna för att mätningen skall representera hela mätplanet. Ekvationen för beräkningen av gashastigheten (jfr ekvation 5.27.3) kommer att påverkas. I övrigt gäller ekvationerna i avsnittet ovan även för kontinuerliga gasflödesmätningar.

Kalibreringsfaktorn f är kvoten mellan medelvärdet av det dynamiska trycket vid traverseringsmätningen (se ekvation 5.27.11) och medelvärdet av det samtidigt loggade dynamiska trycket med det fasta pitotröret. Då gäller att

$$f = p_{d,medel} / p''_d \qquad (5.27.16)$$

$$v_k = \sqrt{\frac{2 \cdot p''_d \cdot f}{\rho}} \qquad (5.27.17)$$

där

$p_{d,medel}$ = det genomsnittliga dynamiska trycket under traverseringen

p''_d = medelvärdet av samtidigt loggat dynamiskt tryck med fast pitotrör

v_k = den genomsnittliga gashastigheten i mätplanet (m/s)

5.27.8 BEDÖMNING AV MÄTOSÄKERHETEN

En utförlig presentation av hur man går tillväga vid bedömning av mätosäkerheter finns i kapitel 7. Förutom grundläggande begrepp innehåller kapitlet också beskrivning av hur utvärdering av mätosäkerheten går till och exempel på praktiska tillämpningar. I detta sammanhang bör särskilt texten i **kapitel 7.4.4 och exempel 2** studeras.

Beräkningarna i exempel 2, kapitel 7.4.4 förutsätter att de strömningsmässiga kraven som anges i avsnitt 5.27.4.1 är uppfyllda.

Felkomponenter som inte har beaktats i det ovan nämnda exemplet och som således försummats är fel på grund av

- gasens kompressibilitet;
- långsamma gasflödesvariationer;
- osäkerheten i pitotrörets kalibrering;
- högfrekventa hastighetsvariationer och turbulens;

- hastighetsgradientens påverkan på dynamiska trycket;
- felriktning av pitotröret;
- pitotrörets blockerande effekt i mätplanet;
- tryckfall mellan totaltryckhål och de statiska tryckhålen på pitotröret;
- den använda integreringstekniken;
- pitotrörets positionering i mätplanet;
- det valda antalet mätpunkter i mätplanet;
- olika temperatur i långa vertikala slangar.

För att minimera ovanstående potentiella felbidrag skall denna metodbeskrivning noga följas. Vid kända avvikelser från "idealförhållandena" skall en uppskattning av den ökade mätosäkerheten göras och om möjligt kompenseras för.

5.27.9 PRAKTISKA RÅD

Rökgasflödesmätningar på förbränningsanläggningar bör om möjligt alltid kontrolleras ifråga om exakthet eller rimlighet med hjälp av teoretiska beräkningar av rökgasflödet. För detta ändamål erfordras kännedom om O_2- eller CO_2-halten i mätplanet, bränsleflödet och bränsledata. Bränsleflödet mäts direkt eller beräknas ur nyttiggjord effekt, pannverkningsgrad och värmevärdet hos bränslet.

Avvikelser mellan uppmätt och beräknat rökgasflöde eller fukthalt kan ofta förklaras av de rådande mätosäkerheterna hos de olika parametrarna, men de kan också tyda på störningar eller felaktigheter i anläggningen. Höga uppmätta fukthalter i förhållande till den teoretiska fukthalten kan tyda på att bränslefukthalten varit felaktigt angiven men kan också vara resultatet av en tubläcka i pannan. Avvikande rökgasflöde kan tyda på felaktigt kalibrerad effektmätare, felaktig bränslemätare felaktig kanaldimension eller felaktig bränsleanalys.

5.27.9.1 Erfarenheter - kvalitetssäkring

Kvalitetssäkring av rökgasflödesmätningar innebär att såväl systematiska som slumpmässiga fel begränsas men också att man arbetar enligt rutiner som minskar risken för direkta misstag. Nedan följer några exempel på dylika rutiner:

- *Undvik läckage*: Kontrollera att slangar inte är torra (spruckna vid anslutningar) eller skadade. För att undvika trampskador på tryckslangarna skall dessa inte dras på gångplan, i trappor eller på marken. Drag dem i stället utefter räcken, på väggar e dyl. Genom att konsekvent dra samtliga ledningar på detta sätt minskas också snubbelrisken på mätplatsen.

- *Avlasta på rätt sätt*: Långa tryckledningar och stora höjdskillnader mellan mätplanet och instrumentuppställningsplatsen kan medföra stora belastningar på tryckslangen. Skarvar skall säkras med förstärkning och eventuellt också med särskild avlastning. Samtliga avlastningar skall utföras på sådant sätt att risken för veck minimeras.

- *Säkra det fasta pitotröret*: Det fasta pitotröret måste fixeras på sådant sätt att det inte ofrivilligt ändrar riktning eller position. Använd lämplig fästanordning och avlasta tryckslangen i närheten av det fasta pitotröret.

- *Rimlighetskontroll*: Där så är möjligt bör man före eller under mätningen bedöma rimligheten i erhållna mätvärden. Jämför med tidigare mätresultat eller nominella uppgifter för anläggningen.

5.27.9.2 Metodens begränsningar

Rökgasflödesmätning med pitotröret begränsas till hastigheter som ger differenstryck > 5 Pa. För luft vid 20 °C är den undre hastighetsgränsen ca 3 m/s. För S-pitotröret är den undre gränsen ca 2,5 m/s.

Stoft och vattendroppar kan ge igensättning av L-pitotrörets tryckhål. Efter införandet i kanalen kan detta problem klaras med backblåsning av tryckvägarna. Om blockering av tryckvägarna beror på kondenserande fukt i rökgaserna, kan lösningen på problemet vara att förvärma pitotrörets spets (t ex med en varmluftpistol) före införandet i kanalen. Då risk för igensättningsproblem kan förväntas, skall mätningen utföras med S-pitotrör; alternativt L-pitotrör med grövre dimension.

Kondens kan ge vattenmenisker i mätledningarna. Omild behandling eller "blåsning" av mikromanometern vid in- och urkoppling kan också ge menisker i anslutningsledningarna vilket resulterar i stora felvisningar.

Kanalens tvärsnittsarea skall vara > 0,1 m^2. För runda kanaler är således den minsta tillåtna kanaldimensionen 0,35 m och för kvadratiska kanaltvärsnitt är minsta tillåtna dimension 0,32 · 0,32 m.

Reynolds tal skall överstiga 1200. Reynolds tal (Re) beräknas med följande ekvation:

$$Re = (\rho \cdot v \cdot D) / \mu \qquad (5.27.18)$$

där

ρ	=	gasens densitet	(kg/m^3)
v	=	medelhastigheten av rökgasflödet i kanalen	(m/s)
D	=	kanalens hydrauliska diameter (jfr sid 10)	(m)
μ	=	rökgasens absoluta viskositet	($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$)

Reynolds tal är i normala fall >> 1200 varför storleksvillkoret för detta tal så gott som alltid är uppfyllt. För luft vid 20 °C erhålles Re = 1200 vid t ex följande kombinationer av hastighet och kanaldimension: 1,8 m/s och 0,1 m diameter eller 0,6 m/s och 0,3 m diameter. (μ för luft vid 27 °C är 1,86 x 10^{-5} kg m^{-1} s^{-1}.)

5.27.10 ALTERNATIVA METODER

Alternativa metoder används framför allt för kontinuerliga gasflödesmätningar i en fast punkt eller för att bestämma ett medelvärde för flödet i kanalen. I övrigt bör alternativa metoder endast användas vid speciella förhållanden som begränsar den beskrivna mätmetodens användbarhet, t ex vid låga gashastigheter. Några exempel på alternativa principer för gasflödesbestämning:

- integrerande pitotrör,
- venturimätningar,
- strypfläns; tryckförlust över detalj i kanalsystem,
- fläktmätningar,
- termiska massflödesmätare,
- akustiska mätningar,
- löptidsmätning (spårämnesmätning),
- beräkning av rökgasflödet.

5.27.10.1 Integrerande pitotrör

Det finns på marknaden integrerande pitotrör (trycksonder) med annat tryckportsarrangemang och annan strömningsprofil över givaren än det som pitotrör av typ L och S har. Den vanligaste typen av trycksond är utformad som en stång som sitter tvärs över rökgaskanalen. Tryckportarna på den sida av stången som är riktad mot gasströmmen mäter ett högt tryck (att jämföra med totaltrycket för pitotröret). På baksidan av stången sitter lika många tryckportar som mäter ett lågt tryck (att jämföra med statiska trycket för pitotrör). De båda grupperna av tryckportar är var för sig förbundna med varandra genom den ihåliga stången, vilket innebär att medelvärden för de två tryckområdena erhålls tvärs över rökgaskanalen. Antalet tryckportar är större ju större kanaldiameter. Differensen mellan det höga och låga trycket är proportionell mot gashastigheten.

5.27.10.2 Venturimätningar

Venturimätningar bygger på differenstrycksmätningar över en i princip förlustfri dysa i rökgaskanalen. I dysans trängre del är gashastigheten högre - och således det statiska trycket lägre - än i röret före. Den statiska tryckskillnaden över förträngningen mäts med differenstryckmätare. Tryckfallet är proportionellt mot flödet. Förträngningen kan antingen ha formen av en inbyggd kanalsträcka med mindre kanaldiameter (venturirör) eller som en kon monterad i mittpunkten av den befintliga gaskanalen (venturikon).

5.27.10.3 Strypfläns; tryckförlust över detalj i kanalsystemet

Mätningarna bygger på differenstrycksmätning av tryckförlusten över en normerad strypbricka eller kalibrerad karakteristisk detalj, t ex 90° böj.

5.27.10.4 Fläktmätningar

En mätmetod som blivit vanligare på senare år är att bestämma två av de tre fläktmätstorheterna:

- tryckfallet över fläkten,
- fläktens regleringsstorhet (varvtal, spjälläge eller skovelläge),
- effektförbrukning

och utifrån dessa mätvärden beräkna rökgasflödet. Genom att med en alternativ metod bestämma rökgasflödet vid olika driftsförhållanden kan man fastställa sambandet mellan rökgasflöde och de valda mätstorheterna.

5.27.10.5 Termiska massflödesmätare

Principen för termiska flödesmätare, vanligen kallade varmtrådsmätare, är att en strömmande gas kyler en upphettad kropp. Den vanligaste typen av termiska flödesmätare har två sensorer vilka båda sätts in i den strömmande gasen. Den ena sensorn upphettas med en elektrisk ström, den andra får anta omgivningstemperaturen. Temperaturdifferensen mellan de två sensorerna hålls konstant genom att variera den elektriska strömmen genom den upphettade sensorn. Denna ström är proportionell mot flödeshastigheten i kanalen.

Med termiska massflödesmätare mäts gasflödet i en punkt i rökgaskanalen eller, vilket är vanligare, i flera punkter tvärs över kanalen.

5.27.10.6 Akustiska mätningar

Principen för akustiska mätare är att bestämma flödeshastigheten genom att jämföra den tid det tar för en ljudpuls att färdas i gasens flödesriktning med den tid det tar för en identisk ljudpuls att färdas i motsatt riktning. I praktiken fungerar det så att en sändare/mottagare placeras på ena sidan av kanalen och en likadan sändare/mottagare på andra sidan kanalen förskjuten i en känd vinkel. Tiden det tar för en ljudpuls att korsa kanalen beror på om pulsen färdas med eller mot gasflödet. Genom att bestämma hastighetsdifferensen för ljudpulserna kan man beräkna ett medelvärde för gasens flödeshastighet i kanalen.

5.27.10.7 Löptidsmätningar (spårämnesmätning)

Löptidsmätningar innebär att rökgashastigheten bestäms genom att man mäter den tid det tar för gasen att färdas en viss sträcka. Praktiskt går det till så att en kort puls av ett spårämne, t ex en radioaktiv isotop, sprutas in i rökgaskanalen uppstöms mätstället. Två detektorer är placerade med ett känt avstånd emellan på en rak sträcka av gaskanalen. När gas innehållande spårämnet passerar detektorerna registreras ett utslag. Härigenom fås ett bra mått på den tid det tar för gasen att förflytta sig mellan de två detektorerna och rökgashastigheten kan beräknas. Tekniken används i dag i första hand som referensmetod vid kalibrering och kontroll av andra flödesmätare. Se SS-EN ISO 16911-1:2013 Annex D.

5.27.10.8 Beräkning av rökgasflöde

Många gånger kan teoretiska beräkningar av rökgasflödet vara en mer praktisk och säkrare metod än direkta mätningar. En sammanställning av formler för rökgasberäkningar finns i Naturvårdsverkets informationsblad ”Beräkning av rökgasflöde” från december 2006 samt SS-EN ISO 16911-1:2013 Annex E. En detaljerad beskrivning av hur formlerna används och exempel på beräkningar finns i kapitel 5.28.

För att beräkna rökgasflödet behöver följande faktorer vara kända:

a) Bränslets elementarsammansättning.
b) Koldioxidhalten eller syrgashalten i rökgaskanalen.
c) Mängd tillfört bränsle.
d) Förbränningsluftens temperatur och relativa fuktighet (vid behov).

Den ungefärliga storleken av teoretiska rökgasfödet vid stökiometrisk förbränning (nm^3/kg bränsle) för olika bränslen kan fås ur tabell om bränslets torrhalt (biobränslen) eller effektiva värmevärde (olja, stenkol) är kända.

Mängden tillfört bränsle även kan beräknas ur tillförd effekt, dvs om pannans eldningseffekt (nyttig termisk effekt/pannverkningsgraden) och bränslets effektiva värmevärde är kända.

5.27.11 REFERENSER

SS-EN ISO 16911-1:2013 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av hastighet och volymflöde i kanaler – Del 1: Manuell referensmetod. Utgåva 1, 2013-03-12.

SS-ISO 10780 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Mätningar av gasströmmars hastighet och volymflöde i rörledningar. Utgåva 1, 1995-01-05.

SS-EN 15259:2007 (Svensk Standard): Luftkvalitet – Utsläpp och utomhusluft – Strategi, planering, rapportering och utformning av mätplatser vid emissionsmätningar. (Utgåva 1, 2007-10-22)

Swedac: Kalibreringsintervall för instrumentering använd inom ackrediterade rökgas/luftanalyser. Beteckning 02-693-59, 2002-03-08.

Bilaga A

Kalibrering av pitotrör

A1 Vindtunnel

Vindtunneln som används för kalibrering av pitotrör skall ha kapacitet att generera en strömningshastighet och kunna konstanthålla denna hastighet under det att kalibreringsmätningarna utförs. Kalibrering av pitotrör skall ske inom de mätintervall där pitotröret används, ex. mellan 5-50 m/s. Om mätutrustningen skall användas vid strömningshastigheter utanför detta intervall skall kalibrering också ske vid dessa hastigheter.

Pitotrörets projicerade yta i strömningsriktningen får inte uppta mer än 3 % av mätplanets area i vindtunneln.

A2 Kalibreringsprocedur

Som referensnormal användes ett L-pitotrör med känd kalibreringsfaktor. Kalibreringen av ett pitotrör av valfri typ skall ske enligt följande:

1) Nollställ mikromanometern. Kontrollera tätheten i såväl pitotrör som tryckmätsystemet (tryckledningar och mikromanometer).

2) Starta fläkten i vindtunneln och tillåt luftflödet att stabilisera sig.

3) För in det pitotrör som är referensnormal till en mätpunkt som inte ligger närmare kanalväggen än 8 cm. Täta mäthålet kring pitotröret så att luft inte kan läcka in eller ut denna väg. Mät upp differenstrycket från referenspitotröret ($p_{d,ref}$) och notera värdet uttryckt i Pa. Använd lämplig blankett.

4) Tag ut referenspitotröret och för in det pitotrör som skall kalibreras till samma mätpunkt i kanalen. Täta kring pitotröret i mäthålet. Mät upp differenstrycket ($p_{d,x}$) och notera på blanketten.

5) Upprepa steg 3) och 4) tills dess att tre mätvärdespar har erhållits.

6) Beräkna kalibreringsfaktorn (k_x) för varje mätvärdespar genom att använda ekvation 5.27.19 nedan och bestäm medelvärdet av k_x för det pitotrör som skall kalibreras. Om något enskilt värde på k_x avviker från medelvärdet med mer än 0,02 skall kalibreringen upprepas eller pitotröret ersättas med ett annat exemplar.

Kalibreringsfaktorn k_x beräknas ur

$$k_x = k_{ref} \cdot \sqrt{\frac{p_{d,ref}}{p_{d,x}}} \qquad (5.27.19)$$

7) Vid kalibrering av S-pitotrör skall kalibreringsfaktorn bestämmas med först det ena röret och sedan det andra röret pekandes mot strömningsriktningen. S-pitotröret får endast användas om kalibreringsfaktorerna för de två rören avviker från varandra med < 0,01.

Bilaga B

Bestämning av gasflödesriktningen med pitotrör

B1 L-pitotrör

L-pitotröret kan användas för noggrann mätning av gasflödeshastigheten så länge riktningen hos pitotrörets spets ej avviker mer än ± 15° från gasflödesriktningen i kanalen. När vinkelfelet överstiger ± 15° minskar den uppmätta tryckdifferensen dramatiskt. Vid 90° felinriktning erhålles en negativ tryckdifferens. Genom att vrida pitotröret kan riktningen för det maximala dynamiska trycket bestämmas. Denna riktning är lika med gasflödesriktningen. En sådan kontroll kan användas för att indikera närvaron av bakåtströmmar eller roterande gasflöde i en kanal.

B2 S-pitotrör

S-pitotröret möjliggör en noggrann uppmätning av gasflödeshastigheten under förutsättning att inriktningen ej avviker mer än ± 15° från gasflödets riktning i kanalen. Vid 90° felinriktning, dvs då tryckhålens ytor är parallella med flödeslinjerna i kanalen, erhålles värdet noll på mikromanometern. Gasflödets riktning kan bestämmas genom att vrida S-pitotröret tills dess att mikromanometern visar noll. Flödesriktningen är då i 90° vinkel till pitotrörets läge.

Kapitel 5.28

BERÄKNING AV RÖKGASFLÖDE

Innehåll

5.28.1 Syfte

5.28.2 Beräkningsexempel

5.28.2.1 Fall 1

5.28.2.2 Fall 2

5.28.2.3 Fall 3

5.28.2.4 Fall 4

5.28.3 Referenser

BERÄKNING AV RÖKGASFLÖDE

5.28.1 SYFTE

I en provningsjämförelse "Beräkning av rökgasflöde 2002" sände Naturvårdsverket fyra stycken beräkningsfall till deltagarna och uppgiften för deltagarna var att utifrån de givna ingångsvärdena beräkna

- rökgasflödet i m^3(n)/h (vått och torrt),
- NO_x-utsläpp i kg/h (som NO_2),
- svavelutsläpp i kg/h (som S),
- specifika utsläppen i mg/MJ tillförd bränsleeffekt (gäller både NO_x och svavel),
- tillförd bränsleeffekt.

Provningsjämförelsen skedde i samarbete med Swedac och Luftlaboratoriet vid ITM, Stockholms universitet. De presenterade lösningarna på beräkningsexemplen är tänkta att vara en hjälp då likartade flödesberäkningar skall utföras.

> ***Observera*:** Vid beräkning av rökgasflöde, emissioner mm kan Bilaga A i Värmeforsks Bränslehandbok vara till stor hjälp.

5.28.2 BERÄKNINGSEXEMPEL

I detta avsnitt redovisas de fyra fall som deltagarna i provningsjämförelsen skulle beräkna. Dessutom ges exempel på hur beräkning kan utföras. Det är möjligt att hänsyn inte har tagits till alla tänkbara faktorer, men syftet med de presenterade beräkningarna är att visa hur de fyra uppgifterna kan lösas utgående från givna indata och de använda formlerna i.

5.28.2.1 Fall 1

Förutsättningar:

Fastbränsleeldad rostpanna med en nominell effekt om 6,5 MW. Bränslet består av bark och spån. Pannan producerar hetvatten.

Bränsleflödet bestäms genom mätning av panneffekt och förluster. Rökgaserna analyseras i ett extraktivt och torrt mätsystem.

Driftsdata fall 1.

Storhet	**Enhet**	**Värde**
Panneffekt	MW	5,95
Strålningsförlust	MW	0,09
Rökgastemperatur	^{o}C	206
Förbränningsluftens temperatur	^{o}C	25
Förbränningsluftens relativa fuktighet	%	80
Andel NO_2 av NO_x	%	0
O_2-halt	vol-% (torr gas)	4,9
NO-halt	ppm (torr gas)	129
SO_2-halt	ppm (torr gas)	0

Bränsledata fall 1.

Storhet	**Enhet**	**Värde**
Kalorimetriskt värmevärde	MJ/kg TS	21,3
Fukt	vikts-%	59,0
Kol	vikts-%TS	54,4
Väte	vikts-%TS	5,9
Syre	vikts-%TS	37,0
Kväve	vikts-%TS	1,0
Svavel	vikts-%TS	0
Aska	vikts-%TS	1,7

Exempel på beräkning

Bränsle				**mol per kg bränsle**				
Elementaranalys			**Molvikt**	**Syre-behov**	**Rökgaser**			
	Vikts-%							
Ämne	**Torr**	**Våt**		**O_2**	**CO_2**	**H_2O**	**SO_2**	**N_2**
C	54,4	22,3	12,01	18,57	18,57			
H	5,9	2,4	2 · 1,008	6,00		12,00		
O	37,0	15,2	2 · 16,00	− 4,74				
N	1,0	0,4	2 · 14,005					0,15
S	0,0	0,0	32,06					
Fukt		59,0	18,016			32,75		
Aska	1,7	0,7						
Summa mol/kg bränsle =				19,83	18,57	44,75	0,00	0,15
N_2 i förbränningsluften = 3,77 · ΣO_2								74,76

Luftbehov, torr luft vid stökiometrisk förbränning:

$l_{ot} = (\Sigma O_2 + 3{,}77 \cdot \Sigma O_2) \cdot 22{,}41/1000 = (19{,}83 + 74{,}76) \cdot 0{,}02241 =$

$= 2{,}120\ m^3(n)/kg$ bränsle

Luftbehov, fuktig luft vid stökiometrisk förbränning:

$l_o = 101{,}3 \cdot l_{ot} /(101{,}3 - p_{wl})$

Relativa fuktigheten = 80 %, temperaturen = 25 °C;
Ur tabell: $p_{wl} = 3{,}16\ kPa \cdot 0{,}80 = 2{,}53\ kPa$

$l_o = l_{ot} \cdot 101{,}3/(101{,}3 - 2{,}53) = 2{,}120 \cdot 1{,}026 = 2{,}175\ m^3(n)/kg$ bränsle

Teoretisk mängd torr rökgas per kg bränsle:

$g_{ot} = (\Sigma CO_2 + \Sigma SO_2 + \Sigma N_2) \cdot 22{,}41/1000 =$

$= (18{,}57 + 0 + 74{,}91) \cdot 0{,}02241 = 2{,}095\ m^3(n)/kg$ bränsle

Teoretisk mängd fuktig rökgas per kg bränsle:

$g_o = g_{ot} + (l_o - l_{ot}) + \Sigma(H_2O) \cdot 22{,}41/1000 = 2{,}095 + 2{,}175 - 2{,}120 +$

$+ 44{,}75 \cdot 0{,}02241 = 3{,}153\ m^3(n)/kg$ bränsle

Verklig mängd torr rökgas per kg bränsle:

$$g_t = g_{ot} + l_{ot} \cdot (m - 1{,}0)$$

$$m = 1{,}0 + K \cdot \frac{(O_2)_t}{20{,}95 - (O_2)_t}; \quad \text{där } K = g_{ot} / l_{ot}$$

$$m = 1{,}0 + 2{,}175/2{,}120 \cdot (4{,}9/(20{,}95 - 4{,}9)) = 1{,}30$$

$$g_t = 2{,}095 + 2{,}120 \cdot (1{,}30 - 1{,}0) = 2{,}734 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Verklig mängd våt rökgas per kg bränsle:

$$g = g_o + l_o \cdot (m - 1{,}0) = 3{,}153 + 2{,}175 \cdot (1{,}30 - 1{,}0) =$$
$$= 3{,}809 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

För att beräkna tillförda effekten, P_b (MW), måste först effektiva värmevärdet i fuktigt bränsle, H_{eff} (MJ/kg), och rökgasens specifika värme, C_p (kJ/(m^3(n) · ^{o}C)) beräknas. Beräkning av H_{eff} från H_s (kalorimetriska värmevärdet) sker enligt SS-ISO 1928, bilaga E2. Omskrivning av formlerna i "användarvänlig" form ger:

$$H_{eff}(TS) = H_s - 21{,}22 \cdot H - 0{,}08 \cdot (O + N) \text{ (MJ/kg(TS))}$$

$$H_{eff} = H_{eff}(TS) \cdot (1 - F) - 2{,}443 \cdot F \quad \text{(MJ/kg)}$$

där

$H_{eff}(TS)$	= effektiva värmevärdet	(MJ/kg TS)
H_s	= kalorimetriska värmevärdet	(MJ/kg TS)
H	= halten väte i bränslet	(vikts-%/100)
O	= halten syre i bränslet	(vikts-%/100)
N	= halten kväve i bränslet	(vikts-%/100)
F	= bränslets fukthalt	(vikts-%/100)

$$H_{eff}(TS) = 21{,}3 - 21{,}22 \cdot 0{,}059 - 0{,}08 \cdot (0{,}37 + 0{,}01) = 20{,}02 \quad \text{MJ/kg(TS)}$$

$$H_{eff} = 20{,}02 \cdot (1 - 0{,}59) - 2{,}443 \cdot 0{,}59 = 6{,}77 \quad \text{MJ/kg}$$

C_p i rökgasen beräknas genom en viktning av de olika komponenterna mot de molära andelarna (x_i , vilket ungefär motsvarar volymkoncentrationerna). Medelvärden på C_p (från 25 - 200 ^{o}C) har hämtats från Wester (1998).

H_2O: $x_{H2O} = (g - g_t)/g = 0{,}282$; $C_{p,\,H2O} = 1{,}505\ kJ/(m^3(n) \cdot {}^oC)$

O_2 : $x_{O2} = 4{,}9 \cdot (1 - x_{H2O})/100 = 0{,}0352$; $C_{p,\,O2} = 1{,}325\ kJ/(m^3(n) \cdot {}^oC)$

CO_2 : $x_{CO2} = \Sigma CO_2 \cdot 22{,}4 \cdot 0{,}001/g = 0{,}109$; $C_{p,\,CO2} = 1{,}780\ kJ/(m^3(n) \cdot {}^oC)$

N_2 : $x_{N2} = 1 - x_{H2O} - x_{O2} - x_{CO2} = 0{,}574$; $C_{p,\,N2} = 1{,}295\ kJ/(m^3(n) \cdot {}^oC)$

$C_p = \Sigma\,(x_i \cdot C_{p,\,i}) = 1{,}41\ kJ/(m^3(n) \cdot {}^oC)$

C_p -värdet kan också räknas fram med hjälp av ett polynom för entalpi som funktion av temperatur för respektive gas. Formlerna kommer från tabell A.11.SI (Constant pressure of various Ideal Gases) i : Van Wylen et.al. (1994). Grunden är följande formler som ger specifika värmet för ideala gaser med enheten "kJ/kmol K":

Ø = T/100 där T är temperaturen i K

H_2O: $C_p = 143{,}05 - 183{,}54 \cdot$ Ø^0,25 + 82,751 · Ø^0,5 − 3,6989 · Ø
CO_2: $C_p = -3{,}7357 + 30{,}529 \cdot$ Ø^0,5 − 4,103451 · Ø + 0,024198 ·Ø^2
N_2: $C_p = 39{,}060 - 512{,}79 \cdot$ Ø^-1,5 + 1072,7 · Ø^-2 − 820,4 · Ø^-3
O_2: $C_p = 37{,}432 + 0{,}020102 \cdot$ Ø^1,5 − 178,57 · Ø^-1,5 − 236,88 · Ø^-2

Dessa har sedan integrerats från Ø = 0 till Ø = Ø

H_2O: h = 143,05 · Ø − 183,54/1,25 · Ø^1,25 + 82,751/1,5 · Ø^1,5 − 3,6989/2 · Ø^2
CO_2: h = −3,7357 · Ø + 30,529/1,5 · Ø^1,5 − 4,103451/2 · Ø^2 + 0,024198/3 · Ø^3
N_2: h = 39,060 · Ø + 512,79/0,5 · Ø^-0,5 − 1072,7 · Ø^-1 + 820,4/2 · Ø^-2
O_2: h = 37,432 · Ø + 0,020102/2,5 · Ø^2,5 + 178,57/0,5 · Ø^-0,5 + 236,88 · Ø^-1

Genom följande formel kan medelvärdet för C_p i intervallet T1 till T2 beräknas

$C_p(medel) = (h2 - h1)/(Ø2 - Ø1)$

I slutändan lyder formlerna så här.

H_2O: $C_p(medel)$ = ((143,05 · Ø2 − 183,54/1,25 · Ø2^1,25 + 82,751/1,5 · Ø2^1,5 − 3,6989/2 · Ø2^2) − (143,05 · Ø1 − 183,54/1,25 · Ø1^1,25 + 82,751/1,5 · Ø1^1,5 − 3,6989/2 · Ø1^2))/(Ø2 − Ø 1)

CO_2: $C_p(medel)$ = ((−3,7357 · Ø2 + 30,529/1,5 · Ø2^1,5 − 4,103451/2 · Ø2^2 + 0,024198/3 · Ø2^3) − (−3,7357 · Ø1 + 30,529/1,5 · Ø1^1,5 − 4,103451/2 · Ø1^2 + 0,024198/3 · Ø1^3))/(Ø2 − Ø1)

N_2: $C_p(medel)$ = ((39,060 · Ø2 + 512,79/0,5 · Ø2^-0,5 − 1072,7 · Ø2^-1 + 820,4/2 · Ø2^-2) − (39,060 · Ø1 + 512,79/0,5 · Ø1^-0,5 − 1072,7 · Ø1^-1 + 820,4/2 · Ø1^-2))/(Ø2 − Ø1)

O_2: $C_p(medel)$ = ((37,432 · Ø2 + 0,020102/2,5 · Ø2^2,5 + 178,57/0,5 · Ø2^-0,5 + 236,88 · Ø2^-1) − (37,432 · Ø1 + 0,020102/2,5 · Ø1^2,5 + 178,57/0,5 · Ø1^-0,5 + 236,88 · Ø1^-1))/(Ø2 − Ø1)

Ø2 = T2/100 där T2 är rökgastemperaturen och
Ø1 = T1/100 där T1 är referenstemperaturen 298,15 K

C_p medel har enheten kJ/kmolK men kan sedan enkelt räknas om till kJ/kgK med hjälp av molvikter eller till kJ/m^3(n)K med hjälp av allmänna gaslagen. Fördelningen blir sedan i proportion till andelen gas av de olika föreningarna.

Används ovanstående polynom för att beräkna C_p för fall 1 fås:
$C_{p,\,H2O}$ = 1,525 kJ/(m^3(n) · °C)
$C_{p,\,O2}$ = 1,340 kJ/(m^3(n) · °C)
$C_{p,\,CO2}$ = 1,818 kJ/(m^3(n) · °C)
$C_{p,\,N2}$ = 1,304 kJ/(m^3(n) · °C)

$C_p = \Sigma\,(x_i \cdot C_{p,\,i})$ = 1,423 kJ/(m^3(n) · °C), dvs en god överensstämmelse då medelvärden för C_p från 25 – 200 °C har använts (jfr sid 5 – 6)

Tillförd effekt, P_b (MW), beräknas sedan enligt

$$P_b = (P_{nytt} + P_{strål} + P_{aska})/(1 - g \cdot C_p \cdot (T_{rök} - 25)/H_{eff}) =$$
$$= (5{,}95 + 0{,}09 + 0)/(1 - 3{,}809 \cdot 1{,}41 \cdot (203 - 25)/6{,}77 \cdot 0{,}001) =$$
$$= 7{,}03 \text{ MW}$$

Bränsleflödet, q_b (kg/h), beräknas enligt

$$q_b = P_b / H_{eff} \cdot 3\,600 = 7{,}03/6{,}77 \cdot 3\,600 = 3\,742 \text{ kg/h}$$

Torrt rökgasflöde = $q_b \cdot g_t = 3\,742 \cdot 2{,}734 = 10\,231$ m^3(n tg)/h

Vått rökgasflöde = $q_b \cdot g = 3\,742 \cdot 3{,}809 = 14\,252$ m^3(n)/h

NO_x-utsläpp (kg/h; som NO_2): (g_t = 10 231 m^3/h)

$$NO_x = NO/(1 - NO_2/100) \cdot 2{,}05 \cdot g_t \cdot 10^{-6} =$$
$$= 129/(1 - 0/100) \cdot 2{,}05 \cdot 10\,231 \cdot 10^{-6} = 2{,}71 \text{ kg/h (som } NO_2)$$

NO_x-utsläpp (mg/MJ; som NO_2):

$$NO_x = NO_x \text{ (kg/h)} \cdot 10^6/(P_b \cdot 3\,600) = 2{,}71 \cdot 10^6/(7{,}03 \cdot 3\,600) =$$
$$= 106{,}9 \text{ mg/MJ (som } NO_2)$$

5.28.2.2 Fall 2

Förutsättningar:

Oljeeldad panna med en nominell effekt om 150 MW. Bränslet består av Eo 5. Pannan producerar ånga till process.

Bränsleflödet mäts. Rökgaserna analyseras i ett extraktivt och torrt mätsystem.

Driftsdata fall 2.

Storhet	**Enhet**	**Värde**
Oljeflöde	kg/s	1,6
Förbränningsluftens temperatur	^{o}C	25
Förbränningsluftens relativa fuktighet	%	80
Andel NO_2 av NO_x	%	1,1
O_2-halt	vol-% torr gas	2,6
NO-halt	ppm torr gas	123
SO_2-halt	ppm torr gas	Allt svavlet i bränslet släpps ut

Bränsledata fall 2.

Storhet	**Enhet**	**Värde**
Värmevärde	MJ/kg	42,1
Fukt	vikts-%	0,2
Kol	vikts-%TS	87,6
Väte	vikts-%TS	11,8
Syre	vikts-%TS	0,1
Kväve	vikts-%TS	0,18
Svavel	vikts-%TS	0,43
Aska	vikts-%TS	0

Exempel på beräkning

Bränsle				**mol per kg bränsle**				
Elementaranalys			**Molvikt**	**Syre-behov**	**Rökgaser**			
Ämne	**Vikts-% Torr**	**Våt**		**O_2**	**CO_2**	**H_2O**	**SO_2**	**N_2**
C	87,6	87,42	12,01	72,79	72,79			
H	11,8	11,78	2 · 1,008	29,21		58,41		
O	0,10	0,10	2 · 16,00	− 0,03				
N	0,18	0,18	2 · 14,005					0,06
S	0,43	0,43	32,06	0,13			0,13	
Fukt		0,2	18,016			0,11		
Aska	0,0	0						
Summa mol/kg bränsle =				102,10	72,79	58,53	0,13	0,06
N_2 i förbränningsluften = 3,77 · ΣO_2								384,93

Luftbehov, torr luft vid stökiometrisk förbränning:

$l_{ot} = (\Sigma O_2 + 3{,}77 \cdot \Sigma O_2) \cdot 22{,}41/1000 = (102{,}10 + 384{,}93) \cdot 0{,}02241 =$

$= 10{,}914\ m^3(n)/kg$ bränsle

Luftbehov, fuktig luft vid stökiometrisk förbränning:

$l_o = 101{,}3 \cdot l_{ot} / (101{,}3 - p_{wl})$

Relativa fuktigheten = 80 %, temperaturen = 25 °C;
Ur tabell: $p_{wl} = 3{,}16\ kPa \cdot 0{,}80 = 2{,}53\ kPa$

$l_o = l_{ot} \cdot 1{,}026 = 11{,}194\ m^3(n)/kg$ bränsle

Teoretisk mängd torr rökgas per kg bränsle:

$g_{ot} = (\Sigma CO_2 + \Sigma SO_2 + \Sigma N_2) \cdot 22{,}41/1000 =$

$= (72{,}79 + 0{,}13 + 384{,}99) \cdot 0{,}02241 = 10{,}262\ m^3(n)/kg$ bränsle

Teoretisk mängd fuktig rökgas per kg bränsle:

$$g_o = g_{ot} + (l_o - l_{ot}) + \Sigma(H_2O) \cdot 22{,}41/1000 = 10{,}262 + 11{,}194 - 10{,}914 + \\ + 58{,}53 \cdot 0{,}02241 = 11{,}853 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Verklig mängd torr rökgas per kg bränsle:

$$g_t = g_{ot} + l_{ot} \cdot (m - 1{,}0)$$

$$m = 1{,}0 + K \cdot \frac{(O_2)_t}{20{,}95 - (O_2)_t}; \quad \text{där } K = g_{ot}/l_{ot}$$

$$m = 1{,}0 + 10{,}262/10{,}914 \cdot (2{,}6/(20{,}95 - 2{,}6)) = 1{,}13$$

$$g_t = 10{,}262 + 10{,}914 \cdot (1{,}13 - 1{,}0) = 11{,}716 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Verklig mängd våt rökgas per kg bränsle:

$$g = g_o + l_o \cdot (m - 1{,}0) = 11{,}853 + 11{,}194 \cdot (1{,}13 - 1{,}0) = \\ = 13{,}345 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Tillförd effekt, P_b (MW), beräknas enligt

$$P_b = \text{oljeflöde} \cdot H_{eff} = 1{,}6 \cdot 42{,}1 \cdot (1 - 0{,}2/100) = 67{,}23 \text{ MW}$$

Bränsleflödet, q_b (kg/h), beräknas enligt

$$q_b = \text{oljeflödet} \cdot 3\,600 = 1{,}6 \cdot 3\,600 = 5\,760 \text{ kg/h}$$

Torrt rökgasflöde $= q_b \cdot g_t = 5\,760 \cdot 11{,}716 = 67\,484 \text{ m}^3\text{(n tg)/h}$

Vått rökgasflöde $= q_b \cdot g = 5\,760 \cdot 13{,}345 = 76\,866 \text{ m}^3\text{(n)/h}$

NO_x-utsläpp (kg/h; som NO_2): (NO-halt i torr gas = 123 ppm; $g_t = 67\,484$ m^3/h)

$$NO_x = NO/(1 - NO_2/100) \cdot 2{,}05 \cdot g_t \cdot 10^{-6} = 17{,}21 \text{ kg/h (som } NO_2)$$

NO_x-utsläpp (mg/MJ; som NO_2):

$$NO_x = NO_x \text{ (kg/h)} \cdot 10^6/(P_b \cdot 3\,600) = 17{,}21 \cdot 10^6/(67{,}23 \cdot 3\,600) = \\ = 71{,}1 \text{ mg/MJ (som } NO_2)$$

SO_2-utsläpp (kg/h; som S): (allt svavlet i bränslet släpps ut, dvs 0,43 vikts-%/kg TS)

$$SO_2 = 0{,}43 \cdot (1 - 0{,}2/100) \cdot 5\,760/100 = 24{,}72 \text{ kg/h (som S)}$$

SO_2-utsläpp (mg/MJ; som S):

$$SO_2 = SO_2 \text{ (kg/h)} \cdot 10^6/(P_b \cdot 3\,600) = 24{,}72 \cdot 10^6/(67{,}23 \cdot 3\,600) = \\ = 102{,}1 \text{ mg/MJ (som S)}$$

5.28.2.3 Fall 3

Förutsättningar:

Gaseldad panna med en nominell effekt om 27 MW. Bränslet består av fossilgas. Pannan producerar hetvatten.

Bränsleflödet mäts. Rökgaserna analyseras i ett extraktivt och torrt mätsystem.

Driftsdata fall 3.

Storhet	**Enhet**	**Värde**
Gasflöde	$m^3(n)/h$	2116
Förbränningsluftens temperatur	^oC	25
Förbränningsluftens relativa fuktighet	%	80
Andel NO_2 av NO_x	%	0
O_2-halt	vol-% (torr gas)	2,19
NO-halt	ppm (torr gas)	80,7
SO_2-halt	ppm (torr gas)	0

Bränsledata fall 3.

Storhet	**Enhet**	**Värde**
Värmevärde (H_{eff})	$MJ/m^3(n)$	39,9
Metan	vol-%	88,13
Etan	vol-%	6,58
Propan	vol-%	2,77
Butan	vol-%	1,0
Pentan	vol-%	0,2
Kväve	vol-%	0,33
Koldioxid	vol-%	0,99

Naturgasens sammansättning (per m^3):

Ämne	vol -%	molvikt	gram tot	gram C	gram H
Metan	88,13	16,04	630,8	472,3	158,5
Etan	6,58	30,07	88,3	70,5	17,8
Propan	2,77	44,11	54,5	44,5	10,0
Butan	1,0	58,13	25,9	21,4	4,5
Pentan	0,2	72,15	6,4	5,4	1,1
Kväve	0,33	28,01	4,1		
Koldioxid	0,99	44,01	19,4		
Totalt			829,6	614,2	191,8
vikts-%			100	74,0	23,1

Exempel på beräkning

Bränsle				**mol per kg bränsle**				
Elementaranalys			**Molvikt**	**Syre-behov**	**Rökgaser**			
	Vikts-%							
Ämne	**Torr**	**Våt**		**O_2**	**CO_2**	**H_2O**	**SO_2**	**N_2**
C	74,0		12,01	61,65	61,65			
H	23,0		2 · 1,008	57,35		114,7		
O	0,0		2 · 16,00					
N	0,0		2 · 14,005					
S	0,0		32,06					
N_2 i naturgasen								0,18
CO_2 i naturgasen					0,53			
Summa moler/kg bränsle =				119,00	62,18	114,7	0,0	0,18
N_2 i förbränningsluften = 3,77 · ΣO_2								448,63

Luftbehov, torr luft vid stökiometrisk förbränning:

$l_{ot} = (\Sigma O_2 + 3{,}77 \cdot \Sigma O_2) \cdot 22{,}41/1000 = (119{,}0 + 448{,}63) \cdot 0{,}02241 =$
$= 12{,}720\ m^3(n)/kg$ bränsle

Luftbehov, fuktig luft vid stökiometrisk förbränning:

$l_o = 101{,}3 \cdot l_{ot} / (101{,}3 - p_{wl})$

Relativa fuktigheten = 80 %, temperaturen = 25 ^oC;

Ur tabell: $p_{wl} = 3{,}16\ kPa \cdot 0{,}80 = 2{,}53\ kPa$

$l_o = l_{ot} \cdot 1{,}026 = 13{,}051\ m^3(n)/kg$ bränsle

Teoretisk mängd torr rökgas per kg bränsle:

$g_{ot} = (\Sigma CO_2 + \Sigma SO_2 + \Sigma N_2) \cdot 22{,}41/1000 =$
$= (62{,}18 + 0 + 448{,}81) \cdot 0{,}02241 = 11{,}451\ m^3(n)/kg$ bränsle

Teoretisk mängd fuktig rökgas per kg bränsle:

$g_o = g_{ot} + (l_o - l_{ot}) + \Sigma(H_2O) \cdot 22{,}41/1000 = 11{,}451 + 13{,}051 - 12{,}720 +$
$+ 114{,}7 \cdot 0{,}02241 = 14{,}353\ m^3(n)/kg$ bränsle

Verklig mängd torr rökgas per kg bränsle:

$g_t = g_{ot} + l_{ot} \cdot (m - 1{,}0)$

$$m = 1{,}0 + K \cdot \frac{(O_2)_t}{20{,}95 - (O_2)_t}; \quad \text{där } K = g_{ot}/l_{ot}$$

$m = 1{,}0 + 11{,}451/12{,}720 \cdot (2{,}19/(20{,}95 - 2{,}19)) = 1{,}11$

$g_t = 11{,}451 + 12{,}720 \cdot (1{,}11 - 1{,}0) = 12{,}787\ m^3(n)/kg$ bränsle

Verklig mängd våt rökgas per kg bränsle:

$g = g_o + l_o \cdot (m - 1{,}0) = 14{,}353 + 13{,}051 \cdot (1{,}11 - 1{,}0) =$
$= 15{,}724\ m^3(n)/kg$ bränsle

Tillförd effekt, P_b (MW), beräknas enligt

P_b = gasflöde (m^3/s) $\cdot H_{eff} = 2\ 116/3\ 600 \cdot 39{,}9 = 23{,}45$ MW

Bränsleflödet $q_b = 2\ 116 \cdot 0{,}8296 = 1\ 755$ kg/h

Torrt rökgasflöde $= q_b \cdot g_t = 1\ 755 \cdot 12{,}787 = 22\ 446\ m^3(n\ tg)/h$

Vått rökgasflöde $= q_b \cdot g = 1\ 755 \cdot 15{,}724 = 27\ 601\ m^3(n)/h$

NO_x-utsläpp (kg/h; som NO_2): (NO-halt i torr gas = 80,7 ppm; g_t = 22 446 m^3/h)

$NO_x = NO/(1 - NO_2/100) \cdot 2{,}05 \cdot g_t \cdot 10^{-6}$ = 3,71 kg/h (som NO_2)

NO_x-utsläpp (mg/MJ; som NO_2):

$NO_x = NO_x$ (kg/h) $\cdot 10^6/(P_b \cdot 3\,600) = 3{,}71 \cdot 10^6 /(23{,}45 \cdot 3\,600) =$

= 44,0 mg/MJ (som NO_2)

5.28.2.4 Fall 4

Förutsättningar:

Bark- och oljeeldad panna med en nominell effekt om 21 MW. Pannan producerar ånga för processändamål. Oljeflödet mäts. Barkflödet beräknas. Rökgaserna analyseras i ett extraktivt och torrt mätsystem.

Driftsdata fall 4.

Storhet	**Enhet**	**Värde**
Temperatur mava	^oC	130
Tryck mava	bar	3
Temperatur ånga	^oC	442
Tryck ånga	bar	60
Ångflöde ($q_{ång}$)	ton/h	16,7
Oljeflöde	kg/s	0,08
Strålningsförlust	MW	0,2
Rökgastemperatur	^oC	182
Förbränningsluftens temperatur	^oC	25
Förbränningsluftens relativa fuktighet	%	80
Andel NO_2 av NO_x	%	3,6
O_2-halt	vol-% (torr gas)	11,4
NO-halt	ppm (torr gas)	63,5
SO_2-halt	ppm (torr gas)	42

Bränsledata fall 4.

Storhet	**Enhet**	**Olja**	**Bark**
Värmevärde	MJ/kg	41,6	7,27
Fukt	vikts-%	0	55,0
Kol	vikts-%TS	86,0	51,0
Väte	vikts-%TS	12,0	5,9
Syre	vikts-%TS	0	40,0
Kväve	vikts-%TS	0,37	0,3
Svavel	vikts-%TS	0,47	0,05
Aska	vikts-%TS	1,16	2,75

Exempel på beräkning

Bränsle = olja				**mol per kg bränsle**				
Elementaranalys			**Molvikt**	**Syre-behov**	**Rökgaser**			
	Vikts-%							
Ämne	**Torr**	**Våt**		**O_2**	**CO_2**	**H_2O**	**SO_2**	**N_2**
C	86,0		12,01	71,61	71,61			
H	12,0		2 · 1,008	29,76		59,52		
O	0		2 · 16,00					
N	0,37		2 · 14,005					0,13
S	0,47		32,06	0,15			0,15	
Fukt	0		18,016					
Aska	1,16							
Summa moler/kg bränsle =				101,52	71,61	59,52	0,15	0,13
N_2 i förbränningsluften = 3,77 · ΣO_2								382,71

Luftbehov, torr luft vid stökiometrisk förbränning av olja:

$$l_{ot} = (\Sigma O_2 + 3{,}77 \cdot \Sigma O_2) \cdot 22{,}41/1000 = (101{,}52 + 382{,}71) \cdot 0{,}02241 =$$
$$= 10{,}852 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Luftbehov, fuktig luft vid stökiometrisk förbränning av olja:

$$l_o = 101{,}3 \cdot l_{ot} / (101{,}3 - p_{wl})$$

Relativa fuktigheten = 80 %, temperaturen = 25 ^oC;
Ur tabell: $p_{wl} = 3{,}16 \text{ kPa} \cdot 0{,}80 = 2{,}53 \text{ kPa}$

$$l_o = l_{ot} \cdot 1{,}026 = 11{,}134 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Teoretisk mängd torr rökgas per kg olja:

$$g_{ot} = (\Sigma CO_2 + \Sigma SO_2 + \Sigma N_2) \cdot 22{,}41/1000 =$$
$$= (71{,}61 + 0{,}15 + 382{,}84) \cdot 0{,}02241 = 10{,}184 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Teoretisk mängd fuktig rökgas per kg olja:

$$g_o = g_{ot} + (l_o - l_{ot}) + \Sigma(H_2O) \cdot 22{,}41/1000 = 10{,}184 + 11{,}134 - 10{,}852 +$$
$$+ 59{,}52 \cdot 0{,}02241 = 11{,}801 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Verklig mängd torr rökgas per kg olja:

$$g_t = g_{ot} + l_{ot} \cdot (m - 1{,}0)$$

$$m = 1{,}0 + K \cdot \frac{(O_2)_t}{20{,}95 - (O_2)_t}; \quad \text{där } K = g_{ot} / l_{ot}$$

$$m = 1{,}0 + 10{,}184/10{,}852 \cdot (11{,}4 / (20{,}95 - 11{,}4)) = 2{,}12$$

$$g_t = 10{,}184 + 10{,}852 \cdot (2{,}12 - 1{,}0) = 22{,}341 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Verklig mängd våt rökgas per kg olja:

$$g = g_o + l_o \cdot (m - 1{,}0) = 11{,}801 + 11{,}134 \cdot (2{,}12 - 1{,}0) =$$
$$= 24{,}275 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Bränsle = bark				**mol per kg bränsle**				
Elementaranalys			**Molvikt**	**Syre-behov**	**Rökgaser**			
Ämne	**Vikts-%**							
	Torr	**Våt**		**O_2**	**CO_2**	**H_2O**	**SO_2**	**N_2**
C	51,0	22,95	12,01	19,11	19,11			
H	5,9	2,66	2 · 1,008	6,58		13,17		
O	40,0	18,0	2 · 16,00	−5,63				
N	0,3	0,14	2 · 14,005					0,05
S	0,05	0,023	32,06	0,007			0,007	
Fukt		55,0	18,016			30,53		
Aska	2,75	1,24						
Summa moler/kg bränsle =				20,08	19,11	43,70		0,05
N_2 i förbränningsluften = 3,77 · ΣO_2								75,72

Luftbehov, torr luft vid stökiometrisk förbränning av bark:

$$l_{ot} = (\Sigma O_2 + 3{,}77 \cdot \Sigma O_2) \cdot 22{,}41/1000 = (20{,}08 + 75{,}72) \cdot 0{,}02241 =$$
$$= 2{,}147 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Luftbehov, fuktig luft vid stökiometrisk förbränning av bark:

$$l_o = 101{,}3 \cdot l_{ot} / (101{,}3 - p_{wl})$$

Relativa fuktigheten = 80 %, temperaturen = 25 °C;
Ur tabell: $p_{wl} = 3{,}16 \text{ kPa} \cdot 0{,}80 = 2{,}53 \text{ kPa}$

$$l_o = l_{ot} \cdot 1{,}026 = 2{,}203 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Teoretisk mängd torr rökgas per kg bark:

$$g_{ot} = (\Sigma CO_2 + \Sigma SO_2 + \Sigma N_2) \cdot 22{,}41/1000 =$$
$$= (19{,}11 + 0{,}02 + 75{,}77) \cdot 0{,}02241 = 2{,}126 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Teoretisk mängd fuktig rökgas per kg bark:

$$g_o = g_{ot} + (l_o - l_{ot}) + \Sigma(H_2O) \cdot 22{,}41/1000 = 2{,}126 + 2{,}203 - 2{,}147 + \\ + 43{,}70 \cdot 0{,}02241 = 3{,}161 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Verklig mängd torr rökgas per kg bark:

$$g_t = g_{ot} + l_{ot} \cdot (m - 1{,}0)$$

$$m = 1{,}0 + K \cdot \frac{(O_2)_t}{20{,}95 - (O_2)_t}; \quad \text{där } K = g_{ot}/l_{ot}$$

$$m = 1{,}0 + 2{,}126/2{,}147 \cdot (11{,}4/(20{,}95 - 11{,}4)) = 2{,}18$$

$$g_t = 2{,}126 + 2{,}147 \cdot (2{,}18 - 1{,}0) = 4{,}664 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

Verklig mängd våt rökgas per kg bark:

$$g = g_o + l_o \cdot (m - 1{,}0) = 3{,}161 + 2{,}203 \cdot (2{,}18 - 1{,}0) = \\ = 5{,}766 \text{ m}^3\text{(n)/kg bränsle}$$

C_p i rökgasen beräknas genom en viktning av de olika komponenterna mot de molära andelarna (x_i , vilket ungefär motsvarar volymkoncentrationerna). Medelvärden på C_p (från 25 - 200 ^oC) har hämtats från ref. 14. Vid barkeldning fås då:

H_2O:	x_{H2O}	$= (g - g_t)/g$	$= 0{,}191;$	$C_{p,\,H2O}$	$= 1{,}505\ \text{kJ/(m}^3\text{(n)} \cdot {}^o\text{C)}$
O_2 :	x_{O2}	$= 11{,}4 \cdot (1 - x_{H2O})/100$	$= 0{,}0922;$	$C_{p,\,O2}$	$= 1{,}325\ \text{kJ/(m}^3\text{(n)} \cdot {}^o\text{C)}$
CO_2 :	x_{CO2}	$= \Sigma CO_2 \cdot 22{,}4 \cdot 0{,}001/g$	$= 0{,}0742;$	$C_{p,\,CO2}$	$= 1{,}780\ \text{kJ/(m}^3\text{(n)} \cdot {}^o\text{C)}$
N_2 :	x_{N2}	$= 1 - x_{H2O} - x_{O2} - x_{CO2}$	$= 0{,}643;$	$C_{p,\,N2}$	$= 1{,}295\ \text{kJ/(m}^3\text{(n)} \cdot {}^o\text{C)}$

C_p(bark)= $\Sigma\ (x_i \cdot C_{p,\,i}) = 1{,}37\ \text{kJ/(m}^3\text{(n)} \cdot {}^o\text{C))}$

På motsvarande sätt fås vid oljeeldning:

H_2O:	x_{H2O}	$= (g - g_t)/g$	$= 0{,}0796;$	$C_{p,\,H2O}$	$= 1{,}505\ \text{kJ/(m}^3\text{(n)} \cdot {}^o\text{C)}$
O_2 :	x_{O2}	$= 11{,}4 \cdot (1 - x_{H2O})/100$	$= 0{,}105;$	$C_{p,\,O2}$	$= 1{,}325\ \text{kJ/(m}^3\text{(n)} \cdot {}^o\text{C)}$
CO_2 :	x_{CO2}	$= \Sigma CO_2 \cdot 22{,}4 \cdot 0{,}001/g$	$= 0{,}0661;$	$C_{p,\,CO2}$	$= 1{,}780\ \text{kJ/(m}^3\text{(n)} \cdot {}^o\text{C)}$
N_2 :	x_{N2}	$= 1 - x_{H2O} - x_{O2} - x_{CO2}$	$= 0{,}749;$	$C_{p,\,N2}$	$= 1{,}295\ \text{kJ/(m}^3\text{(n)} \cdot {}^o\text{C)}$

C_p(olja) = $1{,}35\ \text{kJ/(m}^3\text{(n)} \cdot {}^o\text{C)}$

Beräkning av bränsleflöden

Det nyttiggjorda energiflödet, P_{nytt}, beräknas från summan av det upptagna värmet för ångproduktionen ($P_{ång}$), sotningsångan (P_{sot}), och bottenblåsningen (P_{bott}), enligt

$$P_{nytt} = P_{ång} + P_{sot} + P_{bott}$$

Om P_{sot} och P_{bott} kan anses vara försumbar i sammanhanget fås

$P_{nytt} = P_{ång} = q_{ång} (i_{ång} - i_{mava})$

$q_{ång} = 16\,700/3\,600 = 4{,}634$ kg/s (givet)

$i_{ång} = 3{,}2827$ MJ/kg (ur tabell, ref. 15)

$i_{mava} = 0{,}5464$ MJ/kg (ur tabell, ref. 15)

$P_{nytt} = P_{ång} = 4{,}634 \cdot (3{,}2827 - 0{,}5464) = 12{,}693$ MW

Tillförd oljeeffekt = P_{olja} = oljeflödet $\cdot$ $H_{eff,\,olja} = 0{,}08 \cdot 41{,}6 = 3{,}328$ MW

Rökgasförlust, olja:

$$P_{rök,olja} = P_{olja} \cdot g \cdot C_p \cdot (T_{rök} - 25)/ H_{eff,\,olja} \cdot 0{,}001 =$$
$$= 3{,}328 \cdot 24{,}275 \cdot 1{,}35 \cdot (182 - 25)/41{,}6 \cdot 0{,}001 = 0{,}411 \text{ MW}$$

Nyttig effekt från olja = $3{,}328 - 0{,}411 = 2{,}917$ MW

Nyttig effekt från bark: = $12{,}693 - 2{,}917 = 9{,}776$ MW

Tillförd effekt från bark, P_b (bark), beräknas enligt

$$P_b(\text{bark}) = (P_{nytt} + P_{strål} + P_{aska})/(1 - g \cdot C_p \cdot (T_{rök} - 25)/H_{eff}) =$$
$$= (9{,}776 + 0{,}2 + 0)/(1 - 5{,}766 \cdot 1{,}37 \cdot (182 - 25)/7{,}27 \cdot 0{,}001) =$$
$$= 12{,}034 \text{ MW}$$

Totalt tillförd effekt = 3,328 + 12,034 = 15,36 MW

Barkflödet, q_{bark} (kg/h), beräknas enligt

$$q_{bark} = P_{bark}/H_{eff,bark} \cdot 3\,600 = 12{,}034/7{,}27 \cdot 3\,600 = 5\,959 \text{ kg/h}$$

Torrt rökgasflöde = $5\,959 \cdot 4{,}664 + 0{,}08 \cdot 3\,600 \cdot 22{,}341 = 34\,219$ m^3(n tg)/h

Vått rökgasflöde = $5\,759 \cdot 5{,}766 + 0{,}08 \cdot 3\,600 \cdot 24{,}275 = 41\,339$ m^3(n)/h

NO_x-utsläpp (kg/h; som NO_2): ($g_t = 34\,219$ m^3/h)

$$NO_x = NO / (1 - NO_2/100) \cdot 2{,}05 \cdot g_t \cdot 10^{-6} = 4{,}62 \text{ kg/h (som } NO_2)$$

NO_x-utsläpp (mg/MJ; som NO_2):

NO_x = NO_x (kg/h) · 10^6 /(P_b · 3 600) = 4,62 · 10^6/(15,36 · 3 600) =
= 83,6 mg/MJ (som NO_2)

SO_2-utsläpp (kg/h; som S): (SO_2-halt i torr gas = 42 ppm; g_t = 34 219 m^3/h)

SO_2 = SO_2 · 2,94 · 64/32 · g_t · 10^{-6} = 2,11 kg/h (som S)

SO_2-utsläpp (mg/MJ; som S):

SO_2 = SO_2 (kg/h) · 10^6 /(Pb · 3 600) = 2,07 · 10^6 /(15,36 · 3 600) =
= 38,2 mg/MJ (som S)

5.28.3 REFERENSER

SS-EN ISO 16911-1:2013 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av hastighet och volymflöde i kanaler – Del 1: Manuell referensmetod. Utgåva 1, 2013-03-12.

Beräkning av rökgasflöde, 2006. Naturvårdsverket informationsblad.

Bränslehandboken 2012. Värmeforsk, rapport nr 1234.

SS-EN 14918 (Svensk Standard): Fasta biobränslen – Bestämning av kalorimetriskt värmevärde. (Utgåva 1, 1996-02-23)

Mörtstedt, S.-E. och Hellsten, G, 1987. Data och diagram. Esselte studium.

Van Wylen, G.J., Sonntag, R.E. and Borgnakke, C., 1994. Fundamentals of Classical Thermodynamics (fourth edition) John Wiley & Sons, Inc; ISBN 0-471-07257-5.

Wester, L., 1998. Tabeller och diagram för energitekniska beräkningar.

Kapitel 5.29

RÖKGASTEMPERATUR

Innehåll

5.29.1 Syfte och tillämpningsområde

5.29.2 Princip

5.29.3 Utrustning
- 5.29.3.1 Temperaturgivare
- 5.29.3.2 Mätinstrument
- 5.29.3.3 Kompensationsledning för termoelement

5.29.4 Mätning
- 5.29.4.1 Förberedelser
- 5.29.4.2 Kontroll av mätsystemet
- 5.29.4.3 Montering av fast temperaturgivare
- 5.29.4.4 Kontroll av mätplanet
- 5.29.4.5 Mätningens genomförande

5.29.5 Praktiska råd

5.29.6 Referenser

RÖKGASTEMPERATUR

5.29.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av rökgasers temperatur. Rökgastemperaturen mäts vanligen i syfte att beräkna gasdensiteten för gasflödesbestämning eller för bestämning av rökgasförlusten vid verkningsgradsbestämningar, men temperaturen kan också vara en primärt efterfrågad mätparameter vid processtyrning eller t ex då en garanterad temperatur eller maxtemperatur skall kontrolleras.

5.29.2 PRINCIP

Principen för mätmetoden är att ett termoelement typ K eller PT100-givare införs i rökgaskanalens mätplan och att ett anslutet mätinstrument används för indikering och i vissa fall även registrering av rökgastemperaturen. Även andra typer av temperaturgivare kan användas under förutsättning att motsvarande tekniska prestanda innehålles.

Rökgastemperaturen mäts vanligen kontinuerligt eller med upprepade avläsningar i en fast punkt i rökgaskanalens mätplan. I de fall närvaron av temperaturskiktad strömning konstaterats, kompletteras den kontinuerliga eller intermittenta enpunktsmätningen med traverseringsmätningar eller kontinuerlig mätning i ett antal mätpunkter som jämnt fördelats över mätplanet i enlighet med de regler som gäller för gasflödesmätningar.

5.29.3 UTRUSTNING

5.29.3.1 Temperaturgivare

För mätning av rökgastemperaturen används termoelement typ K och PT100-givare eller andra temperaturgivare med motsvarande tekniska prestanda.

Termoelement typ K

För temperaturmätningar i rökgaser används normalt manteltermoelement där termoelementets trådar är inlagda i hårt packad magnesiumoxid som i sin tur är innesluten i en mantel av stål eller annat högtemperaturmaterial. Mätpunkten bör vara isolerad från stålhöljet. Mätpunkter som är svetsade i kontakt med höljet, jordad mätpunkt, används ibland då man önskar snabbare temperatursvar, men det finns då risk för skada vid snabba och stora temperaturförändringar. Jordade mätpunkter kan också ge problem vid datainsamlingen om termoelementens höljen monteras i elektriskt ledande material. Exponerad mätpunkt användes endast i undantagsfall då temperaturområdet är begränsat och det föreligger ett krav på extremt kort svarstid. Tätningsmaterialet i spetsen kan lätt spricka med fuktproblem som följd.

Termoelementet utgör i normalfallet mätkedjans osäkraste del även förutsatt att kompensationsledning används ända fram till instrumentet. Vid lägre temperaturer är toleransen ofta ± 1 - 2 °C och över 300 °C gäller en procentsats, ofta 0,75 % av aktuellt mätvärde.

I tabell 5.29.1 anges max arbetstemperatur och maxtemperaturen (enligt tillverkaren) för manteltermoelement av Inconel 600. ***Max arbetstemperatur*** är den högsta temperatur som manteltermoelementet får användas vid under längre tidsperioder. ***Maxtemperaturen*** avser en absolut högsta temperatur som manteltermoelementet får utsättas för endast kortvarigt. Begreppen är avsiktligt vaga eftersom de verkliga applikationerna ofta innebär helt olika förutsättningar med hänsyn till omgivningens miljö och dess påverkan på termoelementets drifttid.

Tabell 5.29.1 Arbetstemperaturer för termoelement med Inconelmantel.

Nominell diameter (mm)	Max arbetstemperatur (°C)	Maxtemperatur (°C)
0,5	600	700
1,0	700	850
2,0	800	900
3,0	900	950
5,0	950	1000
6,0	1000	1050
8,0	1050	1100
10,0	1050	1100
12,7	1100	1150

Mätpunkten kan hopfogas medelst svetsning, lödning, pressning eller tvinning. Det viktigaste är att en varaktig elektrisk förbindelse uppstår. Vid svetsning är det ur hållfasthetssynpunkt bra om skyddsgas används.

Följande toleransklasser anges för termoelement typ K enligt SS-IEC 584-2 (temperaturen, t, i °C; referensställe 0 °C):

	Klass 1	**Klass 2**	**Klass 3**
Temperatur	$-40 < t < 375$	$-40 < t < 333$	$-167 < t < 40$
Tolerans (°C)	± 1,5	± 2,5	± 2,5
Temperatur	$375 < t < 1000$	$333 < t < 1200$	
Tolerans (°C)	$\pm 0{,}004 \cdot \lvert t \rvert$	$\pm 0{,}0075 \cdot \lvert t \rvert$	

PT100-givare

Industriella PT100-givare i mantelmaterial med Ø 3, 4, 5 eller 6 mm kan användas upp till 500 - 600 °C med rimlig mätnoggrannhet. PT100-givarna klassas enligt DIN 43762 i två grupper: klass A och klass B.

För klass B gäller följande toleranser:

Temp (°C)	**Tolerans (°C)**
0	0,3
100	0,8
200	1,3
300	1,8
400	2,3
500	2,8
600	3,3

Normalt håller PT100-givarna väsentligt bättre toleranser, varför följande benämningar förekommer hos tillverkare av PT100-givare:

1/1 DIN som motsvarar klass	B
1/2 DIN	A
1/3 DIN	B/3
1/5 DIN	B/5
1/10 DIN	B/10

Man utgår från toleranserna i klass B och delar dem i snävare intervall. Klass 1/10 DIN innehåller selekterade mätelement med toleransen ± 0,03 °C. Alla klassningar gäller vid 0 °C. Lutningen på toleranskurvan blir aldrig bättre än motsvarande klass A.

Strålningsskydd för temperaturgivare

Då höga krav ställs på att begränsa mätosäkerheten och då risk föreligger för strålningspåverkan på givaren bör man överväga att använda strålningsskyddade temperaturgivare. Detta gäller särskilt om strålningsutbyte kan ske mellan temperaturgivaren och kalla eller varma ytor i dess närhet, t ex oisolerade kanalytor, värmeväxlarytor eller flammor.

Instickslängd, termometerfickor

Vid kort instickslängd och termometerfickor kan den till infästningspunkten för fickan eller utanförliggande delar bortledda värmen orsaka betydande temperaturändring i själva mätpunkten. Infästningspunkt och utstickande delar bör isoleras. För förbättrad värmeöverföring bör olja eller värmeledande pasta användas i termometerfickor.

5.29.3.2 Mätinstrument

Till termoelement och PT100 finns ett stort antal olika mätinstrument. Man kan utskilja två huvudgrupper:

Grupp 1: Instrument med inbyggd anpassning för temperaturgivare. Gruppen omfattar bl a panelindikatorer, handinstrument och flerkanalsinstrument för avläsning, registrering eller loggning. Instrumenten har i många fall förprogrammerade ingångar för de vanligaste termoelementtyperna och PT100-konfigurationerna.

Grupp 2: Instrument med standardiserad ingång, t ex 4 - 20 mA. Gruppens instrument karaktäriseras av att en signalanpassning behövs mellan givare och signalingång. Detta klaras med en transmitter som kan placeras antingen i temperaturgivarens kopplingshuvud eller i ett instrumentskåp. Transmittrar tillför en alltför stor mätosäkerhet, varför denna typ av temperaturmätsystem ej kan rekommenderas för mätningar enligt denna mätmetod.

Instrument för termoelement

Instrumentens mätosäkerhet ligger ofta inom 0,1 - 0,3 °C, medan kombinationen termoelement och instrument efter kalibrering kan klara ± 0,5 °C vid låg temperatur. Utan kalibrering erhålles osäkerheter i storleksordningen 1 - 2 °C och vid högre temperaturer riskerar mätosäkerheten att stiga kraftigt. Instrumenten skall ha inbyggd elektronisk kompensering för "kalla lödställets temperatur", dvs referensstället där termoelementmaterialet övergår i kopparledare.

Instrument för PT100-givare

Instrumenten för PT100-givare ger i allmänhet mätosäkerheter i storleksordningen 0,02 till 0,2 °C.

5.29.3.3 Kompensationsledning för termoelement

Termoelementet ansluts till mätinstrumentet via en kompensationsledning med termoelementtråd uppbyggda av termoelementets material. Vid användandet av kompensationsledningar erhålles i allmänhet inga felbidrag p g a temperaturgradienter i ledningsdragningen. Enligt IEC 584-2 indelas kompensationsledningarna i följande klasser:

K Termoelementmaterial enligt standard.

KX Anslutningskabel av samma material men t ex mångtrådig för ökad flexibilitet.

KC Kompensationsledning, dvs annat material som har samma egenskaper som termoelementet men inom ett begränsat temperaturområde, vanligen under 200 °C.

KK Dubbel termoelementbokstav brukar av fabrikanterna beteckna bättre sortering, vanligen halv tolerans mot standard.

För närvarande finns fyra färgkodningssystem för kabel och kontakter. Enligt SS-IEC 584-2 är isoleringen på den negativa ledaren alltid vit oavsett typ. Eventuellt yttre hölje har samma färg som den positiva ledarens isolering.

ASTM föreskriver genomgående röd färg på negativa ledare medan DIN har röd för positiva ledare. Detta gör att risk finns för polvändning av skarvarna vid blandade kablage vilket kan resultera i betydande mätfel.

5.29.4 MÄTNING

5.29.4.1 Förberedelser

Före mätningen skall följande gås igenom:

- *Mätplanets placering*: Mätplanet för temperaturmätningen sammanfaller i regel med mätplanet för gasflödesmätning varför valet av mätplan sker enligt samma principer som för gasflödesmätningen. Den fasta temperaturgivaren får dock inte störa gasströmningen i gasflödesmätningens mätpunkter.

- *Mätuttagens antal*: Normalt räcker ett mätuttag eftersom temperaturtraverseringen kan ske via gasflödesmätningens mätuttag. Det är ibland fördelaktigt att utföra samtidig gasflödes- och temperaturtraversering med ett prandtlrör eller S-pitotrör som försetts med en temperaturgivare. Kontinuerlig mätning i ett flertal mätpunkter kan vara aktuellt vid stora temperaturgradienter i mätplanet och då höga krav på mätnoggrannhet föreligger.

  Observera att det även i dessa fall oftast räcker att fastlägga förhållandet mellan mätplanets medeltemperatur och den fasta mätpunktens temperatur genom upprepade temperaturtraverseringar med den kontinuerliga temperaturmätaren i en fast mätpunkt.

- *Mätuttagens utformning*: Temperaturmätning i fast mätpunkt erfordrar vanligen R½"rörmuff med invändig gänga (se kapitel 2.7) i vilken lämplig fattning sätts. Strålningsskyddade temperaturgivare kan behöva större dimension.

- *Val av mätsystem*: Utformningen av mätsystemet görs med ledning av
  - temperaturnivån,
  - mätplanets dimensioner,
  - behov av strålningsskydd,
  - mätosäkerhetskrav,
  - risk för temperaturskiktad strömning.

5.29.4.2 Kontroll av mätsystemet

Före mätstart kontrolleras samtliga givare vid en och samma temperatur, t ex omgivningstemperaturen, rökgastemperaturen eller i en mobil temperaturkälla. Dokumentera att kontrollen är utförd, liksom differensen mellan högsta och lägsta värdet. Genomför felsökning i det fall att någon temperatur avviker mer än toleransen för de använda temperaturgivarna eller om någon givare lämnar oroliga värden. Åtgärda genom att t ex byta ut termoelement eller kompensationsledning.

5.29.4.3 Montering av fast temperaturgivare

Den fasta temperaturgivaren monteras före mätstart på ett sådant sätt att den inte kommer ur läge eller glider ur kanalen. Täta om så erfordras mätuttaget så att temperaturgivarens kontakt inte riskerar att skadas eller påverkas av utläckande rökgas, eller att temperaturgivaren eller annan nedströms placerad mätutrustning påverkas av inläckande luft.

5.29.4.4 Kontroll av mätplanet

Utför temperaturtraversering i mätplanet. Utnyttja mätuttagen för gasflödesmätning. Markera mätpunkternas lägen på temperatursonden för att underlätta traverseringen eller använd ett prandtlrör eller S-pitotrör med temperaturgivare. Vid traverseringen avläses för varje enskild mätpunkts temperatur även temperaturen i en fast mätpunkt. Därmed kan inflytandet av eventuell tidsmässig temperaturvariation indikeras och elimineras. I det fallet att mätningen skall genomföras med flera fasta temperaturgivare måste ett särskilt mätplan för temperaturmätningen anordnas.

Utpräglade temperaturgradienter kan förväntas i följande fall:

- I närheten av utloppet från panna, economiser eller värmeväxlare;
- I kanaler nedströms en sammanslagning av två eller flera rökgasflöden;
- Efter anläggningskomponenter där risk för inläckage av luft föreligger.

5.29.4.5 Mätningens genomförande

I det fallet att inga temperaturgradienter kan iakttagas eller om variationerna i mätplanet bedöms som försumbara kan temperaturmätningen utföras med en temperaturgivare i en fast mätpunkt. Mätningen kan ske kontinuerligt eller med intermittenta avläsningar om stabila temperaturförhållanden råder. Kontinuerlig mätning rekommenderas.

I det fallet att större temperaturgradienter konstaterats skall upprepade temperaturtraverseringar utföras samtidigt som den kontinuerliga temperaturmätningen sker i en fast mätpunkt. Med hjälp av traverseringarna bestäms förhållandet mellan mätplanets medeltemperatur och den fasta mätpunktens temperatur. Därigenom blir det möjligt att via en omräkningsfaktor, $f = t_{medel} / t_{fix}$, justera den fasta mätpunktens temperatur till mätplanets medeltemperatur. Det är i allmänhet tillräckligt att beräkna medeltemperaturen i mätplanet som det aritmetiska medelvärdet av de enskilda mätpunkternas temperaturer. Om stora gashastighetsskillnader finns bör dock ett massflödesvägt temperaturmedelvärde beräknas.

Alternativet till traverseringsmätningar är kontinuerlig temperaturmätning i mätplanets samtliga mätpunkter. Därvid erfordras i regel ett eget mätplan som placeras nedströms gasflödesmätningens mätplan.

5.29.5 PRAKTISKA RÅD

Givare, kontakter och kablar skall hanteras varsamt och återkommande kontrolleras för att undvika mätfel. Mätfel som uppkommer p g a korroderade kontakter eller mekanisk skada på signalledningen kan vara svåra att upptäcka. Särskilt stor risk för korrosionsskador föreligger vid övertryck i rökgaskanalen och otillräcklig tätning kring temperaturgivaren.

Om dykrör (termometerfickor) används är det viktigt att se till att kontakten mellan givare och dykrör vid mätpunkten är god. Det är också viktigt att så långt möjligt genom isolering etc förhindra värmebortledning från mätpunkten via dykrörets väggar.

Temperaturgivarens maximalt tillåtna temperatur får ej överskridas. Långvarigt överskridande kan göra givaren obrukbar eller medföra ett kvarstående mätfel.

5.29.6 REFERENSER

SS-IEC 584-2 (Svensk Standard): Industriella termoelement – Del 2: Toleranser. Utgåva 1, 1992-06-03.

SS-EN 60584-3 (Svensk Standard): Industriella termoelement – Del 3: Anslutningskablar och kompensationskablar – Toleranser och märkning. Utgåva 1, 2008-06-30.

DIN 43762: Measurement and control – Electrical temperature sensors – Sensor units for resistance thermometers. (1986-03)

Kapitel 5.30

ELDSTADSTEMPERATUR

Innehåll

5.30.1 Syfte och tillämpningsområde

5.30.2 Princip

5.30.3 Utrustning
- 5.30.3.1 Temperaturgivare
- 5.30.3.2 Sugpyrometer
- 5.30.3.3 Mätinstrument
- 5.30.3.4 Kompensationsledning för termoelement

5.30.4 Felkällor

5.30.5 Praktiska råd

5.30.6 Referenser

MÄTNING AV ELDSTADSTEMPERATUR

5.30.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden avser bestämning av förbränningsgasers temperatur i eldstadsrummet. Gastemperaturen kan dels mätas kontinuerligt av driftövervaknings- och processtyrningsskäl, dels under kortare tid för att t.ex. verifiera att kravet på lägsta gastemperatur vid avfallsförbränning i IED-direktivet är uppfyllt. Den nedan beskrivna metoden avser i första hand korttidsmätningar av gastemperatur.

5.30.2 PRINCIP

Principen för mätning av gastemperatur i eldstaden är att ett termoelement av typ N eller ev. typ K placeras i avsedd mätpunkt. För att minska mätfelet skall termoelementet vara placerat i en s.k. **sugpyrometer**, genom vilken förbränningsgaser sugs ut med hög hastighet runt termoelementet. På detta sätt maximeras den konvektiva värmeöverföringen från gasen till termoelementet samtidigt som strålningsutbytet med omgivande väggar och gas minimeras.

5.30.3 UTRUSTNING

5.30.3.1 Temperaturgivare

För mätning av gastemperatur i eldstaden används termoelement av typ N eller ev. typ K. För en allmän beskrivning av termoelement hänvisas till avsnitt 5.29.

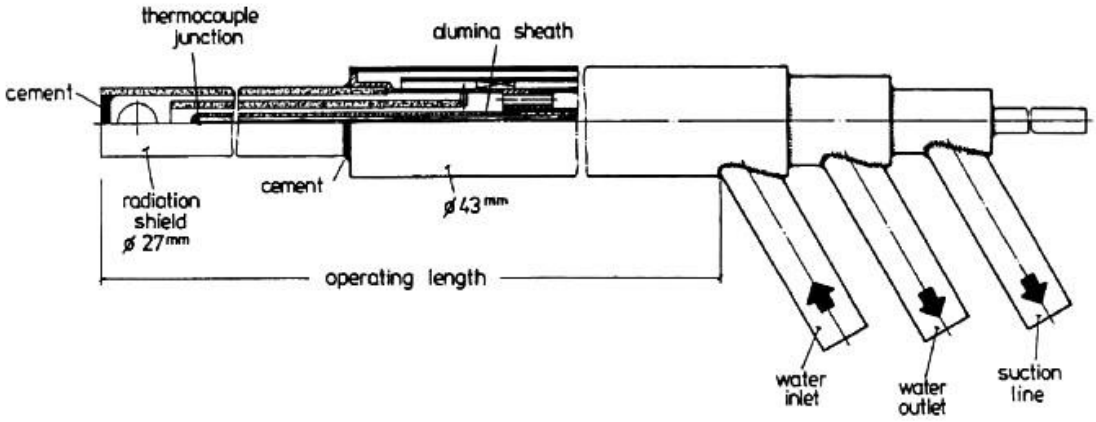
Termoelement av typ N har bättre beständighet vid höga temperaturer än typ K och kan användas vid något högre temperaturer än typ K (upp till 1300 °C enligt tillverkaren). De drabbas framför allt inte av s.k. ”grönröta” som är en kemisk nedbrytningsprocess som uppstår i typ K-element vid längre tids användning i temperaturer över 950 °C. Denna ”grönröta” medför ett smygande mätfel på tiotals grader som kan vara svårt att upptäcka. Då fel däremot uppstår på termoelement av typ N erhålls vanligen orimliga resultat varför felet lättare upptäcks.

Toleransklasserna enligt SS-IEC 584-2 för termoelement av typ N är desamma som för typ K:

	Klass 1	**Klass 2**	**Klass 3**
Temperatur	$-40 < t < 375$	$-40 < t < 333$	$-167 < t < 40$
Tolerans (°C)	$\pm 1{,}5$	$\pm 2{,}5$	$\pm 2{,}5$
Temperatur	$375 < t < 1000$	$333 < t < 1200$	$-200 < t < -167$
Tolerans (°C)	$\pm 0{,}004 \cdot \lvert t \rvert$	$\pm 0{,}0075 \cdot \lvert t \rvert$	$\pm 0{,}015 \cdot \lvert t \rvert$

5.30.3.2 Sugpyrometer

Sugpyrometern består av ett skyddsrör runt temperaturgivaren samt en kylmantel. Principen framgår av Fig 5.30.1.



Figur 5.30.1 Principskiss över sugpyrometer. Källa: International Flame Research Foundation (IFRF).

Genom skyddsröret sugs med hög hastighet den gas vars temperatur skall mätas med t.ex. en ejektorpump. På detta sätt erhålls en mycket god konvektiv värmöverföring från gasen till termoelementet samtidigt som felet på grund av strålningsutbyte med t.ex. omgivande väggar minimeras. Den goda konvektiva värmeöverföringen gör också att inverkan av värmeledning längs termoelementet blir mycket liten.

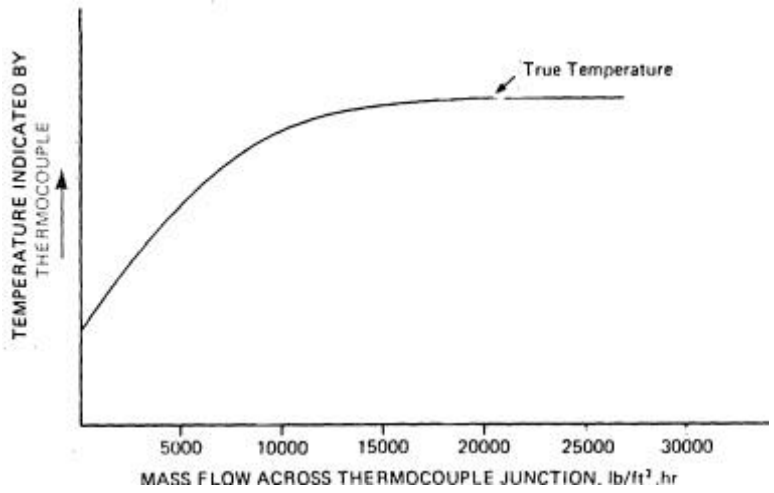
Skyddsröret utförs normalt i rostfritt stål med diametern 5-20 mm, men kan också i spetsen utföras av keramiskt material. Detta ger en något högre mätnoggrannhet eftersom värmeledningen blir mindre men gör samtidigt utrustningen mycket skör. Termoelementet ligger längs med hela sugpyrometern i skyddsröret. I mätspetsen skall en centrering finnas så att termoelementet inte ligger an mot skyddsröret. Denna skall vara utformad så att flödet inte stryps alltför mycket. Vissa typer av sugpyrometrar har flera koncentriska skyddsrör där gas sugs i varje rör.

Sugpyrometern kyls genom cirkulation av vatten i dess kylmantel. Om inte kylningen är tillräcklig finns risk att sugpyrometern mjuknar och eventuellt viker sig och förstörs. Ett flöde med vanligt tappvatten är dock oftast tillräckligt. Lämplig trycknivå är 4 bar.

Sugpyrometrar kan i praktiken utformas på många sätt. Exempel på parametrar som påverkar utförandet är följande:

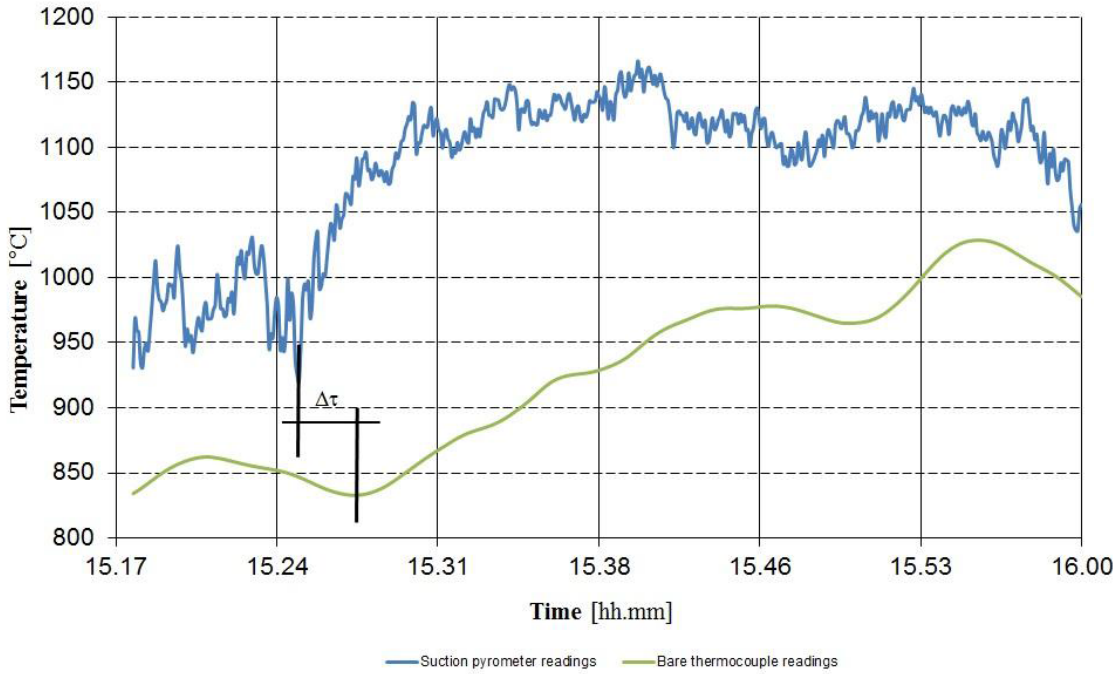
- nödvändig instickslängd (kan vara upp till 10 m);
- tillåten diameter med hänsyn till tillgängliga mätuttag. För mätning genom hål i fenorna i panelväggar kan ett rektangulärt utförande krävas;
- materialval med hänsyn till eldstadstemperatur och risk för reaktioner med aggressiva komponenter i förbränningsgaserna;
- ev. utsugsledning för parallell analys av gassammansättningen i mätpunkten;
- risk för igensättning och beläggningar med t.ex. smälta askpartiklar.

Det avlästa temperaturvärdet för en given sugpyrometer ökar med ökande massflödeshastighet mellan de inre och yttre skyddsrören. Det är därför viktigt att säkerställa att en tillräckligt hög massflödeshastighet upprätthålls under mätningen. Detta görs säkrast genom att ta fram ”effektivitetskurva” enligt Figur 5.30.2 för varje individuell sugpyrometerkonstruktion. Underlag för kurvan tas fram genom att mäta temperaturen vid ett antal olika massflöden från ca 10 % av pyrometerns kapacitet och uppåt. Då flödet ökas kommer temperaturen så småningom att nå jämvikt vid den verkliga gastemperaturen. Det flöde vid vilket detta sker är det minsta flöde som måste upprätthållas för att pyrometer skall visa den verkliga temperaturen.



Figur 5.30.2 Effektivitetskurva för sugpyrometer för bestämning av minsta massflödeshastighet. Källa: AEA Technology Report P4-100/TR.

Metoden med användning av sugpyrometer har stora fördelar i fråga om mätnoggrannhet. I en jämförelse med mätning med ett oskyddat termoelement kan ofta det senare mäta i storleksordningen 100 °C lägre temperaturer än vad sugpyrometern gör. I Figur 5.30.3 visas resultatet från samtidig mätning med sugpyrometer och med oskyddat termoelement i en avfallspanna under varierande driftförhållanden. Figuren åskådliggör också den stora skillnaden i responstid till sugpyrometerns fördel.



Figur 5.30.3 Resultat från samtidig mätning med sugpyrometer och med oskyddat termoelement i en avfallspanna under varierande driftförhållanden. Källa: Rinaldi and Janafi, Sensors 2013, 13, p. 15633 – 15655.

Den har dock också nackdelar. Metoden är invasiv, dvs. mätsonden måste placeras i mätpunkten vilken åtminstone i någon utsträckning stör det fria gasflödet. Den kräver också stor manuell insats, speciellt om mätningar skall ske i flera punkter och sonden måste flyttas med jämna mellanrum. Pyrometern är tung och ofta lång och de anslutna vattenslangarna gör den svår att hantera. En tredje nackdel är att pyrometern ganska snabbt kan sätta igen, särskilt i stoftrika miljöer i avfallspannor, och att mättiden därför ibland blir begränsad. Trots dessa nackdelar så finns egentligen inget verkligt alternativ till sugpyrometern då noggranna mätningar av eldstadstemperaturen är nödvändiga.

5.30.3.3 Mätinstrument

Se avsnitt 5.29.3.2.

5.30.3.4 Kompensationsledning för termoelement

Se avsnitt 5.29.3.3 (beteckningar för typ N är dock N, NX, NCA resp NN).

5.30.4 FELKÄLLOR

I Värmeforskrapport 884 har en omfattande analys av inverkan av olika parametrar på mätresultatet från sugpyrometrar genomförts. Följande slutsatser kan dras:

- gashastigheten i sugpyrometerns inlopp har stor betydelse för mätfelets storlek. En ökning av hastigheten från noll till 20 m/s minskar teoretiskt mätfelet till en tredjedel och är max 5 % vid en hastighet på 60 m/s;

- strålningstemperaturen har stor betydelse för mätfelets storlek. För strålningstemperaturer som överstiger gastemperaturen, t.ex. vid mätning i eller nära eller en flamma, uppstår stora positiva mätfel, dvs för höga värden erhålls;

- mätfel på flera tiotals grader kan uppstå då emissiviteten hos termoelement och/eller skyddsrör förändras efter längre tids användning, t.ex. på grund av korrosion;

- skillnaden i mätfel mellan sugpyrometer med stålspets och keramikspets på skyddsröret är marginell. Keramikspets behöver därför endast användas då temperaturen så kräver;

- skillnaden i mätfel beroende på termoelementets dimension (3 mm resp. 1,5 mm) är marginell.

Tabell 5.30.1 sammanfattar beräkningsresultaten för en gastemperatur på 827 °C.

Tabell 5.30.1 Beräkning av uppmätt temperatur med sugpyrometer under olika betingelser, gastemperatur 827 °C. Källa: Värmeforskrapport nr 884.

Strålnings-temperatur, °C	Gas-hastighet, m/s	Emissivitet, skyddsrör, -	Emissivitet, termoelement, -	Diameter, mm	Relativt fel, %	Absolut fel, °C
427	100	0,8	0,8	3	2,5	21,1
1227	100	0,8	0,8	3	10	83
427	10	0,8	0,8	3	9	77,6
1227	10	0,8	0,8	3	25	204
427	60	0,8	0,8	3	4,2	34,3
1227	60	0,8	0,8	3	13,8	114
427	50	0,4	0,8	3	3	25
427	50	0,4	0,4	3	1,8	15
427	40	0,8	0,8	3	4,9	40,2

5.30.5 PRAKTISKA RÅD

Vid mätning med sugpyrometer är följande råd användbara.

- Se till att termoelementen är så raka som möjligt innan de förs in i sugpyrometern.
- Se till att inte termoelementen är felkopplade. Vanliga fel är polvändning, kortslutning och avbrott.
- Se till att termoelementet är centrerat i sugpyrometern och att dess ände är nära insugsöppningen, ca 0,5 – 1 cm från öppningen.
- Kontrollera tätheten i alla anslutningar. Använd alltid minst två slangklämmor för anslutningarna.
- Byt ut termoelementet med jämna mellanrum. Speciellt gäller detta om termoelement av typ K används.
- Använd en datainsamlingsutrustning så att temperaturen kan följas under mätningen. På så vis kan onaturliga temperaturförändringar då t.ex. pyrometern sätts igen upptäckas.
- Kontrollera gasflödet i pyrometern genom att antingen mäta detta kontinuerligt eller att känna försiktigt med handen.
- Mätning i en punkt bör ske under minst några minuter. På så sätt får pyrometern tid att stabilisera sig och ett representativt medelvärde av gastemperaturen erhålls.
- Repetera mätningar och jämför. Om driftbetingelserna inte har förändrats mycket mellan mätningarna och temperaturen skiljer sig mycket bör sugpyrometern och övrig utrustning kontrolleras.
- En samplingstid på 10 sekunder är lämplig.

5.30.6 REFERENSER

SS-IEC 584-2 (Svensk Standard): Industriella termoelement – Del 2: Toleranser. Utgåva 1, 1992-06-03.

SS-EN 60584-3 (Svensk Standard): Industriella termoelement – Del 3: Anslutningskablar och kompensationskablar – Toleranser och märkning. Utgåva 1, 2008-06-30.

Blom, E., Gårdhagen, R., Hägglund, J., Lindqvist, H., Wahlström K., och Loyd, D.: Mätningar av temperaturer enligt EU:s direktiv om förbränning av avfall – Undersökande temperaturmätningar och simuleringar. Värmeforsk Rapport 801, mars 2003.

Blom, E., Nyqvist, P. och Loyd, D.: Sugpyrometern – en analys av instrumentet och råd till användare. Värmeforsk Rapport 884, oktober 2004.

Datablad på sugpyrometer från International Flame Research Foundation (IFRF), nedladdat maj 2015. www.ifrf.net

Review of BAT for New Waste Incineration Issues – Part 2 Validation of Combustion Conditions. AEA Technology, Technical Report P4-100/TR, Environment Agency, Bristol 2001.

Rinaldi, F. and Najafi, B.: Temperature Measurements in WTE Boilrs Using Suction Pyrometers. Sensors 2013, 13, 15633-15655.

Kapitel 5.31

BRÄNSLEPROVER

Innehåll

5.31.1 Syfte och tillämpningsområde

5.31.2 Princip

5.31.3 Utrustning

5.31.4 Prover och delprover
- 5.31.4.1 Maximal partistorlek
- 5.31.4.2 Minsta provstorlek
- 5.31.4.3 Antal delprov
- 5.31.4.4 Minsta delprovsmängd

5.31.5 Metoder för provuttag
- 5.31.5.1 Provtagning från transportband
- 5.31.5.2 Provtagning i fallande ström
- 5.31.5.3 Provtagning i mindre lager (volym <100 m^3)
- 5.31.5.4 Sammanslagning och neddelning av prover
- 5.31.5.5 Märkning, förvaring och transport av prover

5.31.6 Referenser

BRÄNSLEPROVER

5.31.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Bränsleprov och bränsleanalys kan behövas dels för dokumentation av driftfallet, dels för beräkningar vid utvärderingen. För att få analysdata som är relevanta för hela det aktuella bränslepartiet är det mycket viktigt att bränsleprover tas ut på ett representativt sätt. Delprover tas därför fördelade i tiden och slås samman till ett generalprov som därefter neddelas till ett analysprov. Vanliga analyser för beräkningar vid utvärderingen är t.ex. värmevärde, fukthalt, askhalt och elementarsammansättning. För fasta bränslen kan också bestämning av asksmältpunkt, bulkdensitet, hållfasthet, partikelstorleksfördelning m.m. vara aktuell.

För provtagning finns svenska, internationella och europeiska standarder utarbetade:

För **flytande bränslen** (olja) gäller SS-EN ISO 3170:2004 och SS-EN ISO 3171.

För **stenkol** gäller ISO 18283:2006/Cor 1:2009, ISO 13909-1 till 13909-8 och SS 187133.

För **fasta biobränslen** gäller SS-EN 14778:2011 och SS-EN 14780:2011. Denna metodbeskrivning baseras på dessa dokument.

För **fasta återvunna bränslen** (avfallsbränslen) gäller SS-EN 15442:2011 och SS-EN 15443:2011.

För **torv** gäller SS 187113 och SS 187114.

Texten i detta kapitel fokuserar helt på provtagning av fasta biobränslen och fasta återvunna bränslen.

OBS! Vid all provtagning av bränsle är det viktigt att man tar hänsyn till säkerhetsaspekterna vilket bland annat innebär användandet av lämplig skyddsutrustning (andningsskydd, skyddsglasögon etc.)

5.31.2 PRINCIP

För att få analysdata som är relevanta för hela den aktuella bränslemängden är det mycket viktigt att bränsleprover tas ut på ett representativt sätt. Detta innebär att varje delmängd av det aktuella partiet skall ha lika stor sannolikhet att komma med i provet. Delprover tas därför fördelade i tiden och slås samman till ett generalprov som därefter neddelas till ett analysprov. Prov skall om möjligt tas ut från material i rörelse, t.ex. på ett transportband eller i fallande ström. Prov skall vidare tas ut så nära inmatningen till pannan som möjligt, helst i bränslestupet. Vid planeringen måste man försäkra sig om att detta är möjligt. Hänsyn skall tas till eventuell tidsförskjutning mellan provtagningspunkt och förbränning i pannan.

5.31.3 UTRUSTNING

För fasta bränslen skall, beroende på typen av bränsle, provtagning ske exempelvis med hjälp av **provtagningsbehållare, skopa, skyffel, grep eller provtagningsborr**. Provtagningsstandarden för fasta återvunna bränslen anger följande tre principiella krav på utrustningen:

1. Provtagningsutrustningen ska inte kontaminera eller på annat sätt påverka provet som tas,
2. Alla partiklar ska ha samma sannolikhet att hamna i provet, och
3. Storleken på utrustningen ska vara minst 3 gånger den nominellt största styckestorleken d_{95} (2,5 gånger för fasta biobränslen).

En **provtagningsbehållare** skall vara kvadratisk eller rektangulär. Bredden skall vara minst 2,5 ggr (fasta biobränslen) eller minst 3 ggr (fasta återvunna bränslen) den maximala styckestorleken hos bränslet och längden sådan att ramen täcker hela tvärsnittet av den ström där prov skall tas ut. Volymen skall vara så stor att den inte fylls helt vid uttagning av prov.

En **skopa, skyffel eller grep** för provtagning av fasta biobränslen skall ha en bredd som är minst 2,5 ggr den maximala styckestorleken hos bränslet. Längden skall vara minst 2,5 ggr den maximala styckestorleken hos bränslet, och höjden för en skopa minst 2,5 ggr den maximala styckestorleken hos bränslet. För fasta återvunna bränslen gäller generellt kravet 3 ggr istället för 2,5 ggr ovan. En skyffel skall ha kanter som förhindrar att material faller av efter uttag av provet. En grep skall vara utformad så att inget material faller av eller genom grepen efter uttag av provet.

Ett **provtagningsborr** består av ett rör med ett antal öppningar fördelade över borrets periferi. Borret trycks ned i bränslepartiet som skall provtas så att det når hela det avsedda djupet, vrids om så att bränsle fyller borret genom periferiöppningarna och dras sedan ut varvid medföljande material samlas upp till ett prov. Ett provtagningsborr kan användas för provtagning av material med en maximal styckestorlek på högst 25 mm. Innerdiametern på provtagningsborret skall vara minst tre gånger den maximala styckestorleken. Provtagningsborret skall rengöras efter varje delprov.

5.31.4 PROVER OCH DELPROVER

5.31.4.1 Maximal partistorlek

För fasta biobränslen gäller att den maximala partistorleken som provtagningen kan anses vara representativ för är 2500 ton. Vid partier större än detta ska de delas upp i delpartier som vart och ett maximalt får representera 2500 ton.

Exempel: Om ett parti på 3000 ton kommer in med båt måste det delas upp i två delpartier (företrädelsevis 1500 ton i varje). Sedan får provtagningen göras på respektive delparti.

För fasta återvunna bränslen är motsvarande gräns 1500 ton.

5.31.4.2 Minsta provstorlek

För fasta biobränslen skall den minsta provstorleken vara det minsta antalet delprover multiplicerat med den minsta provmängden per delprov. Denna provstorlek måste också vara tillräckligt stor för att alla analyser ska kunna genomföras på materialet.

För fasta återvunna bränslen bestäms den minsta provstorleken av följande formel:

$$m_m = \frac{\pi}{6\times10^9} \times d_{95}^3 \times f \times \lambda \times g \times \frac{(1-p)}{(cv)^2 \times p}$$

där m_m är massan av den minsta provstorleken i mottaget tillstånd (”as recieved”)
d_{95} är den nominella maxstorleken
f är en formfaktor (enhet mm^3/mm^3)
λ är den genomsnittliga partikeldensiteten (kg/m^3 i mottaget tillstånd)
g är en korrektionsfaktor för partikelstorleksfördelningen
p är andelen partiklar som har en specifik egenskap (kg/kg) och antas vara 0,1
cv är en variationskoefficient som sätts till 0,1

Den framräknade provstorleken ovan måste dock uppfylla villkoret att det är större än mängden som fås om man multiplicerar minsta antal delprover med minsta delprovmängd, samt att den måste vara större än den mängd material som krävs för de analyser som ska utföras.

5.31.4.3 Antal delprov

För fasta biobränslen gäller att antalet delprover som måste tas från ett parti (eller delparti) varierar beroende på vilken egenskap som ska bestämmas, vilken precision i resultaten som önskas, vilken nominell maxstorlek bränslet har samt hur välblandat bränslet är.

Som grundregel skall inte färre än 10 delprover tas ut. SS-EN 14788:2011 anger beräkningssätt för att bestämma minsta antalet delprover. Standardens bilaga E ger också en förenklad metodik för några utvalda bränslen och parametrar. Viktigt att tänka på är att om flera egenskaper skall analyseras (exempelvis fukt, askhalt och värmevärde) så styrs antal delprover som tas ut av den parameter som kräver flest delprover för att erhålla ett representativt prov.

Exempel:
Vid analys av träflis med avseende på fukthalt, askhalt och partikelstorleksfördelning ger standarden att det krävs 65 delprover för att nå önskad precision i fukthaltsbestämningen, 24 delprover för att nå precisionen för askhalten och 181 delprover för att nå precisionen i partikelstorleksfördelningen. För att analysera alla parametrarna med önskad precision krävs därför att 181 delprover tas ut ur det parti som ska undersökas.

För provtagning på fasta återvunna bränslen ska minst 24 delprover tas ut. Fler delprover kan tas ut om det behövs en större sammanslagen provvolym eller att det på annat sätt förenklar provtagningsplanen.

5.31.4.4 Minsta delprovsmängd

För fasta biobränslen gäller att delprovsvolymen V_{min} skall vara minst

$V_{min} = 0{,}5$ för $d \leq 10$

$V_{min} = 0{,}05 \times d$ för $d \geq 10$

där V_{min} = minsta tillåtna volym hos provtagningsutrustningen i liter;
d = maximal styckestorlek i mm.

För fasta återvunna bränslen beror den minsta delprovsmängden av var provtagningen sker; provtagning i fallande flöde, på transportband eller i en statisk massa.

Mekanisk provtagning i fallande flöde:

$$m_i = \emptyset_d \frac{b}{v_c}$$

där m_i är minsta delprovmängden (kg)
$\emptyset_d$ är flödet av material som ska provtas (kg/s)
b är bredden på delprovet (eller på utrustningen som tar ut delprovet, min 3 gånger den nominella maxstorleken)
v_c är hastigheten som provtagningsutrustningen rör sig med (max 0,6 m/s)

Manuell provtagning i fallande flöde:

$$m_i = \emptyset_d \times t_m$$

där m_i är minsta delprovmängden (kg)
$\emptyset_d$ är flödet av material som ska provtas (kg/s)
t_m är provtagningstiden (s)

Provtagning från transportband:

$$m_m = b \times G = \frac{3 \times d_{95} \times G}{1000}$$

där m_m är minsta delprovmängden (kg)
b är bredden på delprovet
G är fyllgraden på bandet (kg/m)
d_{95} är den nominella maxstorleken

För manuell provtagning i stationära massor gäller att den minsta delprovsmängden skall volymmässigt vara minst 3 gånger den maximala partikelstorleken i alla dimensioner, dvs. om den maximala partikelstorleken (d_{95}) är 0,1 m blir den minsta provvolymen 0,3 x 0,3 x 0,3 m^3.

5.31.5 METODER FÖR PROVUTTAG

5.31.5.1 Provtagning från transportband

Prov tas ut antingen manuellt från stillastående band med hjälp av provtagningsbehållare, eller med hjälp av automatisk provtagare om sådan finns i anläggningen. Det skall tillses att allt material som faller innanför provtagningsbehållaren kommer med i delprovet. Om material hamnar under behållarens kanter skall det som fastnat på ena sidan tillföras provet och det som fastnat på motstående sida ej tillföras provet.

5.31.5.2 Provtagning i fallande ström

Prov kan tas ut antingen manuellt eller med hjälp av automatisk provtagare om sådan finns i anläggningen. För provtagningen skall en provtagningsbehållare eller annan lämplig anordning användas, som kan föras genom den fallande strömmen så att material erhålls från hela tvärsnittet i samma utsträckning. Volymen skall vara så stor att den inte fylls helt under rörelsen genom den fallande strömmen. Provtagningsanordningen skall föras genom strömmen med en jämn hastighet som inte överstiger 1,5 m/s eller 0,3 + 0,1x (b/d) m/s för fasta biobränslen och inte överstiger 0,6 m/s för fasta återvunna bränslen.

Delproverna skall tas ut med jämna tidsintervall, och tiden mellan delproverna skall vara sådan att en massa motsvarande minst tio gånger ett delprov passerar mellan delproven.

5.31.5.3 Provtagning i mindre lager (volym <100 m^3)

För provtagning används en skopa, skyffel, grep eller provtagningsborr beroende på typen av bränsle. Bränslepartiet delas visuellt in i tre horisontella lager för att bestämma på vilken höjd delproverna skall tas. Antalet delprov i varje lager fördelas i förhållande till volymen hos resp. lager. Inom varje lager skall delproven fördelas likformigt över omkretsen. Delprover skall inte tas från den understa delen av partiet (upp till 300 mm höjd).

5.31.5.4 Sammanslagning och neddelning av prover

De uttagna delproverna kan hanteras på olika sätt beroende på hur och var laboratorieprovet skall skapas. Följande alternativ är tänkbara:

a) Alla delprover slås omedelbart samman i en behållare till ett sammanslaget prov som transporteras till laboratoriet. Detta utgör då laboratorieprovet.

b) Delproverna slås samman och blandas till ett sammanslaget prov som delas i två eller flera laboratorieprover. Neddelningen skall ske enligt beskrivning nedan. Laboratorieproverna placeras i var sin behållare och transporteras till laboratoriet.

c) Varje delprov placeras i en egen behållare och transporteras till laboratoriet, där delproven slås samman till ett laboratorieprov.

d) Varje delprov delas i två eller flera underprov enligt beskrivning nedan. Varje delprov skall delas på samma sätt. Ett eller flera sammanslagna prov skapas genom att slå samman ett underprov från varje delprov. Varje sammanslaget prov placeras i en behållare och transporteras till laboratoriet och utgör då ett laboratorieprov.

I det fall att det sammanslagna provet skall neddelas på plats till ett laboratorieprov med mindre massa skall detta ske så att laboratorieprovets sammansättning blir så lik det sammanslagna provets som möjligt.

Det vanligaste sättet är neddelning genom **kvartering.** Kvartering är lämpligt för material som kan hanteras enkelt med en skyffel, t.ex. sågspån och flis. Metoden kan producera laboratorieprover ned till ca ett kg.. Vid kvartering öses det sammanslagna provet med en skyffel upp i en konisk hög genom att varje skyffel töms över föregående så att materialet faller ned längs konens alla sidor. Detta upprepas tre gånger så att det varje gång bildas en ny kon. Den tredje konen plattas därefter till genom att upprepade gånger sätta i skyffeln vertikalt i konens spets så att en platt hög med jämn tjocklek, ej högre än skyffelns blad, och jämn diameter bildas. Därefter delas den platta högen i fyra delar genom att sätta i skyffeln vertikalt två gånger i rät vinkel mot varandra (kvarteras). Två motsatta delar av högen kastas därefter. De två kvarvarande delarna slås ihop och processen upprepas därefter till dess att ett prov av önskad storlek erhållits.

Ett alternativt sätt för neddelning är **strängdelning.** I denna metod formas det väl blandade materialet till en lång sträng med jämn bredd och höjd. Förhållandet längd/bredd för strängen skall vara minst 10:1. Laboratorieprovet skapas därefter genom att ta ut minst tjugo delprover som tvärsnitt med lika bredd och jämnt fördelade längs strängen. Delproverna tas ut genom att sätta i två parallella plåtar med samma avstånd vertikalt i strängen, och därefter samla upp allt material mellan plåtarna.

En variant på denna metod, lämplig för material med liten partikelstorlek, är att forma det väl blandade sammanslagna provet till en jämntjock rektangel och dela upp denna i tjugo st lika stora delar, t.ex. i 5 x 4 rutor. Därefter tas lika stora delprover slumpvis ur samtliga rektanglar i så många omgångar att ett tillräckligt stort laboratorieprov erhålls.

5.31.5.5 Märkning, förvaring och transport av prover

Prover, särskilt fuktiga sådana, skall omgående placeras och förvaras i tättslutande plastkärl eller plastsäckar som försluts så att inte fukthalten förändras. För att inte biologisk aktivitet skall påverka provet skall analys ske inom 24 h. Om detta inte är möjligt skall provet förvaras kallt (ca 5 °C) och analyseras inom en vecka. Alternativt kan provet torkas i luft och viktförlusten bestämmas och redovisas till laboratoriet tillsammans med provet. Om transparent förvaringskärl eller säck används skall proverna skyddas mot direkt solljus.

Om fukthalten skall bestämmas, vilket är normalt, skall massan hos förvaringskärlet eller säcken efter tömning bestämmas före och efter torkning för att kompensera för eventuellt adsorberad fukt.

Provkärlet eller säcken skall märkas med följande:

- ett referensnummer för den aktuella provtagningsplanen
- ett unikt identitetsnummer för det enskilda provet
- provtagarens namn
- datum och tidpunkt för provuttaget
- identiteten för det aktuella bränslepartiet

Ett provtagningscertifikat skall utfärdas och åtfölja proverna.

5.31.6 REFERENSER

SS-EN 14778:2011 (Svensk Standard): Fasta biobränslen – Provtagning. Utgåva 1, 2011-06-27.

SS-EN 14780:2011 (Svensk Standard): Fasta biobränslen – Provberedning. Utgåva 1, 2011-06-27.

SS-EN 15442:2011 (Svensk Standard): Fasta återvunna bränslen – Provtagningsmetoder. Utgåva 1, 2011-03-28.

SS-EN 15443:2011 (Svensk Standard): Fasta återvunna bränslen – Metoder för beredning av laboratorieprov. Utgåva 1, 2011-03-28.

ISO 18283:2006/Cor 1:2009 (Internationell Standard): Hard coal and coke – Manual sampling. Utgåva 1, 2009-04-24.

ISO 13909-1 till 13909-8 (Internationell Standardserie): Hard coal and coke – Mechanical sampling. Utgåva 1, 2001-04-24.

SS 187133 (Svensk Standard): Stenkol – Provberedning. Utgåva 1, 1988-04-27.

SS 187113 (Svensk Standard): Biobränslen och torv – Provtagning. Utgåva 2, 1998-09-14.

SS 187114 (Svensk Standard): Biobränslen och torv – Provberedning. Utgåva 1, 1992-06-03.

SS-EN ISO 3170:2004 (Svensk Standard): Petroleumprodukter – Manuell provtagning. Utgåva 2, 2004-09-24.

SS-EN ISO 3171 (Svensk Standard): Flytande petroleumprodukter – Automatisk provtagning ur rörledning. Utgåva 1, 1999-04-23.

Kapitel 5.32

ASKPROVER

Innehåll

5.32.1 Syfte och tillämpningsområde

5.32.2 Princip

5.32.3 Utrustning

5.32.4 Prover och delprover
- 5.32.4.1 Antal delprov
- 5.32.4.2 Provstorlek

5.32.5 Metoder för provuttag
- 5.32.5.1 Provtagning från transportband
- 5.32.5.2 Provtagning i fallande ström
- 5.32.5.3 Provtagning i behållare
- 5.32.5.4 Sammanslagning och neddelning av prover
- 5.32.5.5 Märkning, förvaring och transport av prover

5.32.6 Referenser

ASKPROVER

5.32.1 SYFTE OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Vid förbränning av i första hand fasta bränslen bildas aska av olika kvalitet och mängd. Askans sammansättning beror på förbränningens effektivitet, bränslets sammansättning och funktionen hos rökgasreningsutrustningen och utgör därför väsentlig information vid t.ex. en emissionsmätning. Den har också avgörande betydelse för hur askan skall omhändertas.

Beroende på var askan avskiljs från förbränningsgaserna skiljer man mellan bottenaska och flygaska. Den senare kan förekomma som filteraska, cyklonaska och för fluidiserande bäddar dessutom vändschaktsaska. Askprov och askanalys kan behövas dels för dokumentation av driftfallet, dels för beräkningar vid utvärderingen. Vanliga analyser för beräkningar vid utvärderingen är t.ex. halt oförbränt, fukthalt, svavelhalt och metallhalter.

För provtagning fanns tidigare en svensk standard utarbetad, SS 187116, men den är numera indragen. Denna metodbeskrivning baseras på denna f.d. standard, samt Nordtest NT ENVIR 004 och SIS-CEN/TR 15310-1:2006.

5.32.2 PRINCIP

För att få analysdata som är relevanta för den aska (de askor) som produceras under mätningen är det mycket viktigt att askprover tas ut på ett representativt sätt. Detta innebär att varje delmängd av den aska som bildas skall ha lika stor sannolikhet att komma med i provet. Delprover tas därför fördelade i tiden och slås samman till ett samlingsprov som därefter neddelas till ett analysprov. Prov skall i första hand tas ut från material i rörelse, t.ex. på ett transportband eller i fallande ström (Nordtest NT ENVIR 004 anger dock att det bästa alternativet för provtagning är från ett stoppat transportband). Prov skall vidare tas ut så nära utmatningen från pannan resp avskiljningsanordningen som möjligt. Vid planeringen måste man försäkra sig om att detta är möjligt. Hänsyn skall tas till eventuell tidsförskjutning mellan provtagningspunkt och förbränning i pannan. Om provtagning från material i rörelse är omöjligt kan provtagning från mottagningsbehållare eller liknande tillämpas om det kan säkerställas att hela askmängden härrör från mätperioden.

OBS! Vid val av provtagningsmetod och hantering av prover skall hänsyn tas till förekommande risker för brännskador, exponering av giftiga eller frätande gaser och risk för damning!

5.32.3 UTRUSTNING

Beroende på typ av aska och provtagningsställe kan provtagning ske med exempelvis **provtagningsspjut, skopa eller provtagningsborr.** Om anläggningen är försedd med inbyggda mekaniska provtagare i t.ex. slutna rörsystem används dessa provtagare.

Ett **provtagningsspjut** består av ett rör med ett antal öppningar fördelade över borrets periferi. Spjutet trycks ned i materialet som skall provtas så att det når hela det avsedda djupet, vrids om så att spjutet fylls genom periferiöppningarna och dras sedan ut varvid medföljande material samlas upp till ett prov. Ett provtagningsspjut kan användas för provtagning av material med en maximal styckestorlek på högst 25 mm. Innerdiametern och öppningen på provtagningsborret skall vara minst tre gånger den maximala styckestorleken, dock minst 25 mm. Gods som fastnar utvändigt på spjutet skall avlägsnas. Provtagningsspjutet skall rengöras efter varje delprov.

En **skopa** skall ha en bredd som är minst 2,5 ggr (3 ggr enligt Nordtest NT ENVIR 004) den maximala styckestorleken hos bränslet. Längden skall vara minst 5,0 ggr den maximala styckestorleken hos bränslet, och höjden för en skopa minst 2,5 ggr den maximala styckestorleken hos bränslet. En skopa kan användas för provtagning av material med en maximal styckestorlek på högst 80 mm.

Ett **provtagningsborr** skall ha öppningar och innerdiameter som är minst 2,5 ggr det provtagna godsets maximala styckestorlek.

Inbyggda provtagare kan t.ex. vara av typen fallrörsprovtagare, där provet fångas upp av en speciellt utformad provtagningsskopa som roterar kring en vertikal axel. Inloppet på skopan är så utformat att alla punkter i materialströmmens tvärsektion genomskärs inom samma tidsperiod, så att ett representativt prov erhålls.

5.32.4 PROVER OCH DELPROVER

5.32.4.1 Antal delprov

Antalet delprover som ska tas ut beror på hur varierande egenskaper materialet som provtas har, samt vilken precision som önskas i resultaten. Beräkningsförfarande ges i Nordtest-metoden och är en iterativ process.

I Tabell 5.32.1 anges en förenklad variant för att uppskatta antalet delprov från ett parti. Antalet är baserat på en materialmängd på 30 ton (en lastbil), och anger det minsta antalet delprover som bör tas ut.

För partier som är större än 30 ton kan följande samband användas:

$$n = 0{,}183 \times \sqrt{w} \times N$$

där n är minsta antalet delprover
w är totala mängden i partiet som ska provtas (ton)
N är en faktor som beror av heterogeniteten på provet, i praktiken 5, 7 eller 10 (Tabell 5.32.1).

Tabell 5.32.1: Antal delprov för restprodukter från förbränning, materialmängd 30 ton

Provomfattning	Provtagningssituation	Antal prov
A	Homogena produkter som flygaska, avsvavlingsprodukter och bäddmaterial som provtas i fallande ström	5
B	Inhomogena produkter som bottenaska från rostereldning som provtas i fallande ström	7
C	Inhomogena produkter som provtas i hög	10

5.32.4.2 Provstorlek

Den totala provstorleken utgörs av summan av de uttagna delproverna. Storleken på delprover beror på hur provtagningen sker och är starkt beroende av den nominella maximala partikelstorleken i materialet som ska provtas.

För provtagning på transportband kan följande samband användas:

$$L = 0{,}003 * d_{95};\ L \geq 0{,}03 \text{ m}$$

där L är den minsta längden av transportbandet som provet samlas in utmed (m)
d_{95} är den maximala partikelstorleken (mm)

För provtagning i fallande ström eller ur en stationär massa kan följande samband användas:

$$V = (0{,}03 \times d_{95})^3;\ V \geq 1\ dm^3$$

där V är den minsta delprovvolymen (dm^3)
d_{95} är den maximala partikelstorleken (mm)

5.32.5 METODER FÖR PROVUTTAG

5.32.5.1 Provtagning från transportband

Prov tas ut antingen manuellt från stillastående band eller band i rörelse, eller med hjälp av automatisk provtagare om sådan finns i anläggningen. Det mest representativa sättet anses vara provtagning från stillastående band, men av praktiska skäl används detta främst som referensmetod. I detta fall används en avskiljare utformad som två plåtar på lämpligt avstånd från varandra och med botten avpassad för transportbandets profil. Avskiljaren trycks ned vinkelrätt mot bandriktningen och det material som hamnar inom avskiljaren tas ut som delprov. Det skall tillses att allt material som faller innanför avskiljaren kommer med i delprovet. Om material hamnar under kanterna skall det som fastnat på ena sidan tillföras provet och det som fastnat på motstående sida ej tillföras provet.

Manuell provtagning från band i rörelse sker med provtagningsskopa. För att uttaget skall motsvara ett momentant tvärsnitt av materialströmmen skall skopan föras in vinkelrätt mot bandet och samtidigt föras i flödets riktning med den hastighet flödet har. Det är viktigt att få med alla fina partiklar, vilket kan vara svårt när bandet är i rörelse.

5.32.5.2 Provtagning i fallande ström

Prov kan tas ut antingen manuellt eller med hjälp av automatisk provtagare om sådan finns i anläggningen. För provtagningen skall en provtagningsskopa eller annan lämplig anordning användas, som kan föras genom den fallande strömmen så att material erhålls från hela tvärsnittet i samma utsträckning. Volymen skall vara så stor att den inte fylls helt under rörelsen genom den fallande strömmen. Provtagningsanordningen skall föras genom strömmen med en jämn hastighet som inte överstiger 1,5 m/s eller 0,3 + 0,1x (b/d) m/s.

5.32.5.3 Provtagning i behållare

Provtagning i behållare skall endast användas då det är praktiskt omöjligt att utföra provtagning från transportband eller i fallande ström. Behållaren skall endast innehålla aska från den tidsperiod provet avser. Detta innebär att en tom behållare skall anslutas till askutmatningen vid den tidpunkt då aska från provets start beräknas börja matas ut och tas bort vid motsvarande tidpunkt efter provet.

Minst ett delprov skall tas med provtagningsspjut från mitten av behållaren. Om mängden material är större eller materialet är inhomogent skall flera delprover enligt kapitel 5.32.4.2 tas ut. Högen delas då visuellt in i tre horisontella lager och antalet delprov i varje lager fördelas i förhållande till volymen hos resp. lager. Inom varje lager skall delproven fördelas likformigt över omkretsen. För provtagning används en skopa eller provtagningsborr beroende på typen av material.

5.32.5.4 Sammanslagning och neddelning av prover

De uttagna delproverna kan hanteras på olika sätt beroende på hur och var laboratorieprovet skall skapas. Följande alternativ är tänkbara:

a) Alla delprover av samma slag slås omedelbart samman i en behållare till ett sammanslaget prov som transporteras till laboratoriet. Detta utgör då laboratorieprovet.

b) Delproverna slås samman och blandas till ett sammanslaget prov som delas i två eller flera laboratorieprover. Neddelningen skall ske enligt beskrivning nedan. Laboratorieproverna placeras i var sin behållare och transporteras till laboratoriet.

c) Varje delprov placeras i en egen behållare och transporteras till laboratoriet, där delproven slås samman till ett laboratorieprov.

d) Varje delprov delas i två eller flera underprov enligt beskrivning nedan. Varje delprov skall delas på samma sätt. Ett eller flera sammanslagna prov skapas genom att slå samman ett underprov från varje delprov. Varje sammanslaget prov placeras i en behållare och transporteras till laboratoriet och utgör då ett laboratorieprov.

I det fall att det sammanslagna provet skall neddelas till ett laboratorieprov med mindre massa skall detta ske så att laboratorieprovets sammansättning blir så lik det sammanslagna provets som möjligt. Neddelning kan ske manuellt eller med mekanisk neddelare. Manuell neddelning bör endast användas för någorlunda homogena material, och kan då ske genom **kvartering** eller **strängdelning (**för beskrivning se kapitel 5.31.4.3).

Speciellt för inhomogena material och material med stor styckestorlek rekommenderas att neddelning sker med hjälp av någon form av mekanisk neddelare, t.ex. spaltneddelare eller roterande neddelare. Om provet innehåller material med stor styckestorlek kan provet behöva krossas före neddelning. Det skall tillses att den kross som används är väl rengjord så att t.ex. korrosionsprodukter inte förorenar provet. Med hänsyn till kravet på utrustning för neddelning är det i de flesta fall lämpligt att detta sker på laboratorium.

5.32.5.5 Märkning, förvaring och transport av prover

Prover, särskilt fuktiga sådana, skall omgående placeras och förvaras i rena, torra, tättslutande plastkärl eller metallkärl med plastpåse som försluts så att inte fukthalten förändras och så att inte korrosion uppstår. Det skall observeras att inte proven har så hög temperatur att provkärlen skadas. Provkärlen märks och förvaras frostfritt.

Provkärlet eller påsen skall märkas med följande:

- ett referensnummer för den aktuella provtagningsplanen
- ett unikt identitetsnummer för det enskilda provet
- provtagarens namn
- datum och tidpunkt för provuttaget

En provtagningsrapport skall vidare utfärdas och åtfölja proverna. Denna skall innehålla minst följande uppgifter:

- beskrivning av vilken provtagningsmetod som använts
- identifiering av det material som provtagits
- tid och plats för provtagningen
- vem och vilket företag som utfört provtagningen
- provens märkning

5.32.6 REFERENSER

SS 187116 (f.d. Svensk Standard): Fasta bränslen – Provtagning av fasta restprodukter från förbränningsanläggningar. Utgåva 1, 1995-03-08.

Nordtest NT ENVIR 004: Solid waste, particulate materials: Sampling. Approved 1996-05.

SIS-CEN/TR 15310-1:2006 (Teknisk Rapport): Characterization of waste – Sampling of waste materials – Part 1: Guidance on selection and application of criteria for sampling under various conditions. Utgåva 1, 2006-12-06.

SS EN 932-1 (Svensk Standard): Ballast – Generella metoder – Del 1: Provtagning. Utgåva 1, 1997-02-28.

Hjalmarsson, A.-K., Bjurström, H. och Sedendahl, K.: Handbok för restprodukter från förbränning. Fjärrvärmeföreningen 1999.

Kapitel 6

KVALITETSSÄKRING AV AUTOMATISKA MÄTSYSTEM (AMS)

Innehåll

6.1 Allmänt

6.2 QAL 1 – Certifiering

6.3 QAL 2 – Kalibrering och kontroll
- 6.3.1 Allmänt
- 6.3.2 Funktionskontroll
- 6.3.3 Parallellmätningar med standardreferensmetod
- 6.3.4 Utvärdering av data
- 6.3.5 Bestämning av kalibreringsfunktion
- 6.3.6 Beräkning av variabilitet
- 6.3.7 Kontroll av variabilitet
- 6.3.8 Rapport från QAL 2

6.4 QAL 3 – Fortlöpande kontroll
- 6.4.1 Allmänt
- 6.4.2 Utvärdering av data

6.5 AST – Årlig tillsynskontroll
- 6.5.1 Allmänt
- 6.5.2 Funktionskontroll
- 6.5.3 Parallellmätningar med standardreferensmetod
- 6.5.4 Utvärdering av data
- 6.5.5 Beräkning av variabilitet
- 6.5.6 Kontroll av variabilitet och giltighet hos kalibreringsfunktionen
- 6.5.7 Rapport från AST

6.6 Referenser

KVALITETSSÄKRING AV AUTOMATISKA MÄTSYSTEM (AMS)

6.1 ALLMÄNT

De flesta förbränningsanläggningar är idag försedda med automatiskt emissionsmätsystem (AMS). Uppbyggnaden och omfattningen av detta varierar kraftigt beroende på både myndighetskrav och behov av driftövervakning och processtyrning. De mest omfattande myndighetskraven har sitt ursprung i IED-direktivet, gällande avfallsförbränning respektive stora förbränningsanläggningar. Mot denna bakgrund har EN-standarder för uppföljning och kontroll av de mätsystem som används för att kontrollera lagstiftningens utsläppskrav utarbetats.

Kvalitetssäkringssystemet omfattar fyra olika kvalitetssäkringsnivåer (Quality Assurance Levels, QAL):

- QAL 1: Certifiering av automatiska mätsystem

- QAL 2: Kalibrering och kontroll av ett mätsystem

- QAL 3: Kvalitetssäkring under fortlöpande drift

- AST: Årlig tillsynskontroll

QAL 1 innebär att mätsystemet ”typprovas” och att den totala osäkerheten beräknas genom summering av alla relevanta osäkerhetskomponenter som härrör från enskilda karakteristiska prestanda. Normalt genomförs denna typprovning av ett certifieringsorgan (vanligen TÜV eller MCERTS) på uppdrag av instrumentleverantören. QAL 1 beskrivs i SS-EN 15267-3:2007. För typprovade instrument finns vanligen ett s.k. QAL 1-certifikat att tillgå, se exempelvis www.qal1.de.

QAL 2, QAL 3 samt AST beskrivs i standarden SS-EN 14181:2014. QAL 2 samt AST genomförs av externa mätlaboratorier som anlitas av anläggningen. Dessa skall vara ackrediterade enligt SS-EN ISO/IEC 17025:2005. QAL 3 genomförs däremot löpande av anläggningens driftpersonal.

Syftet med de aktuella standarderna är att säkerställa att de kvalitetssäkringsförfaranden som används för automatiska mätsystem skall uppfylla lagstiftningens krav på mätosäkerhet. Med lagstiftningen menas i första hand IED-direktivet. I detta direktiv anges osäkerhetskrav för följande storheter:

- NO_x-halt
- SO_2-halt
- Stofthalt
- TOC-halt
- HCl-halt
- HF-halt
- CO-halt

Också i annan, nationell lagstiftning eller i krav från behörig myndighet kan osäkerhetskrav anges i samband med att kontinuerlig mätning föreskrivs. Även i dessa fall bör standardens metodik för kvalitetssäkring tillämpas. Detta kan också gälla andra mätstorheter som t.ex. NH_3 och N_2O. För systemet med handel med utsläppsrätter (ETS) kan det vara aktuellt att utföra proceduren för fast installerade flödesmätare och CO2-mätare. För kalibrering av flödesmätare finns SS-EN ISO 16911-2:2013 som ger kompletterande vägledning till SS-EN 14181:2014. Vid kalibrering av stoftmätare finns också kompletterande vägledning i SS-EN 13284-2:2004.

Nedan ges översiktliga beskrivningar av vad de olika kvalitetssäkringsförfarandena innebär och hur de skall genomföras.

6.2 QAL 1 – CERTIFIERING

Certifiering av AMS innebär att lämpligheten hos detta för sin uppgift utvärderas vid en typprovning dels i laboratorium, dels i fält. Certifieringen genomförs av ett ackrediterat laboratorium på tillverkarens uppdrag. Eftersom genomförandet inte direkt berör varken anläggningsägare eller mätkonsulter ges här endast en mycket översiktlig beskrivning av förfarandet. Standarden SS-EN ISO 14956 beskriver i mera generella termer hur utvärdering av en mätprocedurs lämplighet genom jämförelse med en krävd mätosäkerhet skall gå till.

Enligt SS-EN 15267-3:2007 skall följande prestanda hos AMS utvärderas vid certifieringen:

- svarstid;
- repeterbarhet vid nollpunkt och referenspunkt;
- linjäritet under laboratorie- och fältförhållanden;
- nollpunkts- och referenspunktsdrift under laboratorie- och fältförhållanden;
- inverkan av omgivningsbetingelser (temperatur, spänning, vibration);
- inverkan av variationer i trycket i rökgaskanalen;
- inverkan av variationer i gasflöde på extraktiva AMS;
- tvärkänslighet för andra sannolika komponenter i rökgasen;
- känslighet för positionering av strålen i in-situ AMS;
- konvertereffektivitet för NOx AMS;
- responsfaktorer;
- prestanda och noggrannhet hos AMS jämfört med en standardreferensmetod (SRM) under fältförhållanden;
- reproducerbarhet mellan två AMS under identiska fältförhållanden;
- tillgänglighet och underhållsintervall under fältförhållanden;
- utformning av mätsystemet.

Utvärderingen i fält skall omfatta minst tre månaders drift i en processanläggning som är representativ för det avsedda användningsområdet för AMS.

Utvärderingen och certifieringen av AMS vid QAL 1 utgör en bas för den fortsatta kvalitetssäkringen av det enskilda AMS i respektive anläggning.

6.3 QAL 2 – KALIBRERING OCH KONTROLL

6.3.1 Allmänt

QAL 2 innefattar följande delar:

- kontroll av installationen av AMS.
- kalibrering av AMS med hjälp av parallella mätningar med en standardreferensmetod (SRM). Detta innebär bl.a. att en kalibreringsfunktion för AMS fastställs samt att giltighetsområdet för denna fastställs.
- bestämning av variabiliteten hos AMS samt en kontroll av överensstämmelsen med den krävda osäkerheten.

QAL 2-förfarandet skall genomföras i följande fall:

- minst vart femte år för alla AMS och oftare om detta krävs av lagstiftningen eller den behöriga myndigheten.
- efter varje större förändring i anläggningens drift (t.ex. förändring i rökgasreningssystem eller byte av bränsle).
- efter varje större förändring eller reparation av AMS som signifikant kan påverka de resultat som erhålls.

De olika momenten i kalibrering och kontroll av variabilitet genomförs i följande ordning.

a) Parallella mätningar med standardreferensmetod (SRM)
b) Utvärdering av data
c) Bestämning av kalibreringsfunktion och dess giltighetsområde
d) Beräkning av variabilitet
e) Kontroll av variabilitet

6.3.2 Funktionskontroll

Funktionskontrollen vid QAL 2, som skall göras före kalibrering och kontroll av variabilitet, skall visa att AMS har tagits i drift på ett tillfredsställande sätt, dvs enligt anvisningar från leverantören och/eller tillverkaren av AMS. Funktionskontrollens omfattning beskrivs i tabell 1.

Tabell 6.1 Funktionskontroller vid QAL2 och AST.

Aktivitet	QAL2/AST	
	Extraktiv AMS	Icke-extraktiv AMS
Uppriktning och renhet		X
Provtagningssystem	X	
Dokumentation och protokoll	X	X
Tillgänglighet för service	X	X
Täthetskontroll	X	
Kontroll av nollpunkt och referenspunkt	X	X
Linjäritet	X	X
Interferenser	X	X
Nollpunkts- och referenspunktsdrift (QAL3 revision)	X	X
Svarstid	X	X
Rapportering	X	X

Närmare anvisningar om hur dessa kontroller skall ske ges i Bilaga A i standarden SS-EN 14181:2014. En metod för kontroll av linjäriteten ges i Bilaga B i standarden.

6.3.3 Parallellmätningar med standardreferensmetod

Syftet med de parallella mätningarna med AMS och motsvarande standardreferensmetod är att bestämma en kalibreringsfunktion som skall ta bort systematiska avvikelser hos AMS och definiera ett giltighetsområde för denna. Variabiliteten hos AMS då kalibreringsfunktionen används beräknas därefter och jämförs med den krävda mätosäkerheten.

Parallellmätningar skall ske i rökgasen från anläggningen där AMS är installerad. Standardreferensmetoden skall mäta i ett provtagningsplan som är så nära AMS som möjligt utan att de resultat som erhålls från den ena har påverkats av den andra.

Mätningar i verklig rökgas skall användas bl.a. eftersom referensmaterial normalt inte kan efterlikna rökgasens sammansättning tillräckligt väl och att man med dessa inte kan fastställa att mätuttagen är tillräckligt representativa. Däremot kan, om variationerna i resultat vid AMS/SRM-mätningarna är begränsade och de uppmätta halterna ligger väl under utsläppsgränsvärdena, referensmaterial användas för att extrapolera kalibreringsfunktionen upp till utsläppsgränsvärdet (ELV).

Under parallellmätningarna skall halterna varieras så mycket som möjligt inom ramen för anläggningens normala drift för att erhålla ett så stort giltighetsområde som möjligt för kalibreringsfunktionen. Om tydligt åtskilda tillstånd i anläggningens drift (t.ex. olika bränslen) föreligger, skall en kalibrering genomföras och en kalibreringsfunktion fastställas för varje tillstånd. Kontroll av variabilitet skall ske för varje kalibreringsfunktion.

Varje kalibrering skall omfatta minst femton giltiga mätvärdespar från parallella mätningar med AMS och SRM. Dessa skall vara jämnt fördelade över minst tre dagar och över varje mätdag. Mätningarna behöver inte genomföras under tre dagar i följd, men skall ske inom en period av fyra veckor. Inom ett mätvärdespar skall mätsignalen från AMS och mätvärdet från SRM täcka samma tidsperiod.

Provtagningstiden för varje parallellmätning skall vara minst 30 min, eller minst 4 gånger svarstiden för AMS inklusive provtagningssystemet, vilketdera som är störst. Provtagningstiden skall vara lika med den kortaste tid för medelvärdesbildning som krävs i föreskrivna utsläppsgränsvärden. Om provtagningstiden är kortare än 1 h, skall tidsintervallet mellan starten av varje prov vara minst 1 h.

De resultat som erhålls från SRM skall uttryckas i samma tillstånd som de som uppmätts av AMS (t.ex. tryck- och temperaturförhållanden etc). För att fastställa kalibreringsfunktionen och genomföra kontrollen av variabiliteten skall alla hjälpstorheter och värden som innefattas i korrektionerna till förhållandena för AMS och till standardtillstånd samlas in för varje mätvärdespar.

En uppsättning mätdata är giltig om det för samtliga mätvärdespar gäller att:

- mätningen med SRM har utförts i enlighet med vedertagen standard och uppfyller alla krav som anges i denna standard;
- tidsperioden för varje mätt signal från AMS är längre än 90 % av tiden för medelvärdesbildning (exklusive alla mätta signaler som ligger över 100 % eller under 0 % av mätområdet hos AMS, signaler som erhållits under interna kontroller (autokalibrering) och signaler som erhållits under någon annan felfunktion hos AMS.

6.3.4 Utvärdering av data

För mätvärden från SRM gäller följande schema:

1) mätvärdena räknas om till mätbetingelserna för AMS $\Rightarrow y_i$
2) mätvärdena räknas om till standardtillstånd med SRM-utrustning $\Rightarrow y_{i,s}$
3) kalibreringsförfarande väljs

För mätvärden från AMS gäller följande schema:

1) Ev. omräkning mellan enheter (t.ex. mA till mg/m^3) $\Rightarrow x_i$
2) Beräkning av kalibreringsfunktionen med hjälp av y_i och x_i
3) Beräkning av kalibrerade värden med kaliberingsfunktionen $\Rightarrow \hat{y}_i$
4) Omräkning till standardtillstånd med anläggningens utrustning $\Rightarrow \hat{y}_{i,s}$
5) Kontroll av variabilitet med hjälp av $y_{i,s}$ och $\hat{y}_{i,s}$

6.3.5 Bestämning av kalibreringsfunktion

Kalibreringsfunktionen definieras av

$$y\hat{}_i = \hat{a} + \hat{}bx_i$$

där $y\hat{}_i$ = det kalibrerade värdet för AMS
x_i = mätsignalen från AMS

Kalibreringsfunktionen kan alltså innefatta både omräkning till koncentrationsenheter och korrigering enligt den genomförda kalibreringen.

Vid utvärderingen beräknas medelvärdena av x_i resp. y_i samt skillnaden mellan den högsta och lägsta uppmätta koncentrationen ($y_{s,max} - y_{s,min}$). Beroende på om ($y_{s,max} - y_{s,min}$) är större eller mindre än 15 % av utsläppsgränsvärdet beräknas $\hat{a}$ och $\hat{}b$ på olika sätt, se SS-EN 14181:2014.

Det giltiga kalibreringsområdet för AMS definieras som området från noll till 1,1 x $y\hat{}_{s,max}$, dvs upp till den högsta uppmätta korrigerade koncentrationen med ett tillägg på 10 % alternativt upp till 20 % av emissionsgränsvärdet (ELV). Endast värden i det giltiga kalibreringsområdet är giltiga mätvärden. För mätningar utanför det giltiga kalibreringsområdet skall dock kalibreringskurvan extrapoleras för att bestämma de koncentrationsvärden som överstiger det giltiga kalibreringsområdet.

Anläggningsägaren skall utvärdera giltigheten för kalibreringsområdet veckovis. En fullständig ny kalibrering (QAL 2) skall genomföras om något av följande förhållanden uppstår:

- mer än 5 % av antalet mätvärden från AMS som beräknas under veckoperioden (baserade på normerade, kalibrerade värde) ligger utanför det giltiga kalibreringsområdet under mer än 5 veckor under perioden mellan två AST.

- mer än 40 % av antalet mätvärden från AMS som beräknas under veckoperioden (baserade på normerade kalibrerade värden) ligger utanför det giltiga kalibreringsområdet under en eller flera veckor.

Om $y\hat{}_{i,s}$ ligger utanför det giltiga kalibreringsområdet men under 50 % av utsläppsgränsvärdet kan den behöriga myndigheten tillåta att anläggningen genomför en tillsynskontroll (AST) i stället för ett QAL 2-förfarande. Om AST visar att den aktuella kalibreringsfunktionen är giltig utanför kalibreringsområdet, kan den behöriga myndigheten tillåta att kalibreringsområdet utsträcks till de maximalt uppmätta koncentrationerna + 10 % (men under 50 % av utsläppsgränsvärdet) som bestämts under AST.

6.3.6 Beräkning av variabilitet

Variabiliteten hos de uppmätta värden beräknas för att kunna jämföra denna med den maximala osäkerhet för uppmätta värden som föreskrivs av myndigheterna. Denna maximala osäkerhet måste därför identifieras, och om nödvändigt omvandlas till en absolut standardavvikelse σ_0.

Om osäkerheten är uttryckt vid en 95-procentig konfidensnivå skall värdet av den absoluta standardavvikelsen bestämmas genom att använda täckningsfaktorn 1,96. Om t.ex. osäkerheten hos AMS uttrycks som halva längden av ett 95-procentigt konfidensintervall för en procentandel *P* av utsläppsgränsvärdet *E* skall den absoluta standardavvikelsen beräknas som $\sigma_0 = PE/1{,}96$.

Kontroll av variabiliteten skall genomföras på de kalibrerade värdena från AMS vid standardtillstånd ($y\hat{}_{i,s}$). Normalisering skall ske med mätvärden för hjälpstorheterna (t.ex. fukthalt, temperatur och syrehalt) från SRM-instrumenten för SRM-resultaten och från anläggningens instrument för AMS-resultaten. Om AMS inte uppfyller variabilitetskontrollen beroende på fel som härrör från mätningar av hjälpstorheter med hjälp av anläggningens mätinstrument är det dock tillåtet att upprepa kontrollen av variabilitet med hjälp av de mätvärden för hjälpstorheter som erhållits vid mätning med SRM. Detta får dock endast ske om åtgärder vidtas för att korrigera felet hos anläggningens instrument för hjälpstorheter.

Variabilitetskontrollen utgår från en beräkning av avvikelsen D_i i de enskilda mätvärdesparen mellan SRM-värdet vid standardtillstånd $y_{i,s}$ och det kalibrerade värdet för AMS-utslaget vid standardtillstånd $y\hat{}_{i,s}$. Utgående från avvikelserna i mätvärdesparen beräknas medelvärdet för dessa samt slutligen standardavvikelsen s_D för D_i enligt följande:

$$D = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} D_1$$

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}\left(D_1 - D\right)^2}$$

6.3.7 Kontroll av variabilitet

Kravet för variabiliteten är följande:

$$s_D \leq \sigma_0 \, k_v$$

där k_v är en faktor som beror på antalet mätvärdespar (se SS-EN 14181:2014 bilaga I).

Endast om AMS uppfyller ovanstående krav kan värden från detta användas för att visa överensstämmelse med utsläppsgränsvärdet, dvs för miljörapportering.

6.3.8 Rapport från QAL 2

Rapporten från QAL 2 skall innehålla minst följande information:

a) en beskrivning av anläggningen och dess provtagningspunkt(-er);

b) en beskrivning av driftbetingelserna i anläggningen och de bränslen som används i anläggningen under kontrollen;
c) namnet på mätlaboratoriet och den personal som genomfört kontrollen;

d) uppgifter angående mätlaboratoriets ackreditering enligt SS-EN ISO/IEC 17025:2005;

e) en beskrivning av den AMS som använts – innefattande de mätstorheter som ingått, dess princip, typ, arbetsområde och placering;

f) en beskrivning av den SRM som använts; dess princip, typ, arbetsområde, repeterbarhet och/eller mätosäkerhet och dess EN- eller ISO-referensnummer om så är tillämpligt;

g) datum och tidpunkter för parallellmätningarna;

h) detaljerade data för alla de mätvärden som erhållits från AMS och från SRM, angivna som medelvärden över relevanta perioder;

i) metod som använts för att identifera uteliggare (avvikande värden) samt skäl för eventuella uteslutanden av värden;

j) kalibreringsfunktionen och det giltiga kalibreringsområdet inklusive alla data som används för att beräkna kalibreringsfunktionen och för att genomföra kontrollen av slumpmässigt fel;

k) x-y-diagrammet för parallellmätningarna, inklusive det giltiga kalibreringsområdet;

l) varje avvikelse från de förfaranden som beskrivs i standarden och en redovisning av möjlig inverkan av dessa på de resultat som erhållits;

m) resultatet från den senaste funktionskontrollen (se bilaga A i SS-EN 14181:2014).

6.4 QAL 3 – FORTLÖPANDE KONTROLL

6.4.1 Allmänt

De rutiner som utgör den fortlöpande kvalitetssäkringen under drift (QAL 3) har som syfte att säkerställa att de uppmätta värden som erhålls från AMS kontinuerligt uppfyller den osäkerhet som garanteras eller krävs. Ansvaret för att implementera och genomföra rutinerna ligger på anläggningsägaren. Likaså är det anläggningsägarens ansvar att tillse att AMS hela tiden arbetar inom det giltiga kalibreringsområde som fastställts under QAL 2 (se kapitel 6.3.4).

QAL 2-rutinerna skall ha implementerats och tagits i drift vid den tidpunkt då insamling av utsläppsdata med hjälp av AMS blir obligatorisk för inrapportering till behörig myndighet. Dock rekommenderas att dessa rutiner tas i drift så snart som möjligt efter installationen av AMS, även om QAL 2 ännu ej genomförts.

QAL 3 innebär en fortlöpande kontroll av att kraven avseende repeterbarhet vid nollpunkt och referenspunkt samt avseende drift uppfylls under pågående användning. I praktiken uppnås detta genom att verifiera att den drift och precision som fastställts under QAL 1 fortfarande gäller. Bestämningen av drift och precision sker med hjälp av referensmaterial för nollpunkt och referenspunkt.

6.4.2 Utvärdering av data

Resultaten från QAL 3 utvärderas med hjälp av kontrolldiagram. Med hjälp av dessa fastställs när underhåll är nödvändigt.

Kontrollen kan ske med två alternativa metoder:

a) genom att bestämma den kombinerade driften och precisionen hos AMS. I detta fall skall osäkerheten från de drifts- och precisionskomponenter som erhållits vid QAL 1 slås samman och jämföras med den kombinerade drift och precision som erhållits i fält. Metoden, som kan utvärderas med s.k. Shewhart-diagram, är enkel men tillåter inte att AMS justeras då det visats att osäkerheten ligger utanför de tillåtna gränserna.

b) genom att bestämma driften och precisionen separat. Denna metod tillåter att AMS justeras då det visats att osäkerheten ligger utanför de tillåtna gränserna. Metoden bestämmer om och med hur mycket nollpunkt och referenspunkt hos AMS skall justeras externt. I detta fall används s.k. CUSUM-diagram vid utvärderingen. Metodiken beskrivs i Bilaga C i SS-EN 14181:2014.

Eftersom metod b) ger en större flexibilitet rekommenderas det att denna används.

Metod a) och utvärdering med Shewhart-diagram innebär att följande görs:

- skillnaderna mellan de uppmätta värdena och de sanna värdena för referensmaterialen för nollpunkt och referenspunkt bestäms;

- dessa skillnader jämförs med och skall vara mindre än de kombinerade värdena för drift och precision (s_{AMS}) som beräknas ur data från QAL 1 multiplicerat med täckningsfaktorn 2.

Standardavvikelsen beräknas oavsett vilken metod som används på följande sätt:

$$s_{AMS} = \sqrt{u_{inst}^2 + u_{temp}^2 + u_{volt}^2 + u_{pres}^2 + u_{others}^2}$$

där

u_{inst} är osäkerheten som beror på instabilitet
u_{temp} är osäkerheten som beror på variationer i omgivningstemperatur
u_{volt} är osäkerheten som beror på variationer i spänning
u_{pres} är osäkerheten som beror på variationer i atmosfärstryck
u_{others} är varje annan osäkerhet som kan påverka utslaget för referensmaterialen vid nollpunkt och referenspunkt.

OBS! s_{AMS} är uttryckt som en standardavvikelse, varför alla osäkerheter ovan är uttryckta som standardavvikelser. Om osäkerheterna från QAL 1 däremot t.ex är uttryckta som värden vid 95 % konfidensnivå skall dessa divideras med täckningsfaktorn 2 för att s_{AMS} skall beräknas korrekt.

6.5 AST – ÅRLIG TILLSYNSKONTROLL

6.5.1 Allmänt

Den årliga tillsynskontrollen, som skall genomföras av ett ackrediterat mätlaboratorium, innebär att variabiliteten hos AMS samt giltigheten för kalibreringsfunktionen kontrolleras. AST består därmed av följande delar:

a) funktionskontroll
b) parallella mätningar med standardreferensmetod (SRM)
c) datautvärdering
d) beräkning av variabilitet
e) kontroll av variabilitet och giltighetsområde för kalibreringsfunktionen
f) rapportering

6.5.2 Funktionskontroll

Funktionskontrollen av AMS skall genomföras på samma sätt som vid QAL 2 (se kapitel 6.3.2).

6.5.3 Parallellmätningar med standardreferensmetod

Vid AST skall minst fem parallellmätningar med en standardreferensmetod genomföras. Detta skall ske på samma sätt som vid QAL 2 (dvs enligt kapitel 6.3.3). Syftet är att verifiera att kalibreringsfunktionen för AMS fortfarande är giltig och att kontrollera att precisionen hos AMS fortfarande ligger inom de föreskrivna gränserna. Om detta är fallet, och om parallellmätningarna vid AST innefattar resultat utanför det giltiga kalibreringsområdet kan det senare utökas med hjälp av dessa mätningar.

6.5.4 Utvärdering av data

Datautvärderingen sker på följande sätt:

Mätvärden från SRM räknas om till standardtillstånd med SRM-utrustning $\Rightarrow y_{i,s}$

För mätvärden från AMS gäller följande schema:

1) Ev. omräkning mellan enheter (t.ex. mA till mg/m^3) $\Rightarrow x_i$
2) Beräkning av kalibrerade värden med kalibreringsfunktionen $\Rightarrow y\hat{}_i$
3) Omräkning till standardtillstånd med anläggningens utrustning $\Rightarrow y\hat{}_{i,s}$

Därefter kontrolleras att de uppmätta värdena från AMS ligger inom det giltiga kalibreringsområdet inklusive den möjliga utökningen av detta som kan göras med AST-värdena som grund. Utökning av området kan göras till maximalt 50 % av utsläppsgränsvärdet och skall medges av den behöriga myndigheten. Resultaten från AST skall däremot **inte** användas för att tillsammans med mätningar från senaste QAL 2 bestämma någon ny kalibreringsfunktion.

6.5.5 Beräkning av variabilitet

Beräkning av variabiliteten sker på samma sätt som vid QAL 2 (se kapitel 6.3.5).

6.5.6 Kontroll av variabilitet och giltighet hos kalibreringsfunktionen

Variabiliteten jämförs med den krävda osäkerheten, och kan godtas om följande olikhet är uppfylld:

$$s_D \leq 1{,}5\sigma_0 \, k_v$$

där k_v är en faktor som beror på antalet mätvärdespar (se SS-EN 14181:2014 bilaga I).

Den tillåtna variabiliteten vid AST är alltså ca 1,5 gånger större än vid QAL 2.

Kalibreringsfunktionen är fortsatt giltig om följande olikhet är uppfylld:

$$\left|D\right| \leq t_{0,95}\left(N - 1\frac{s_D}{\sqrt{N}} \right) + \sigma_0$$

Om endera eller båda av ovanstående olikheter inte uppfylls, dvs kraven på mätosäkerhet inte uppfylls, skall orsakerna till detta fastställas och åtgärdas. Vidare skall förnyade parallellmätningar enligt QAL 2 genomföras, rapporteras och implementeras inom sex månader. Om så är nödvändigt skall också leverantören kontaktas för service före nästa QAL 2.

Endast om AMS uppfyller ovanstående krav kan värden från detta användas för att visa överensstämmelse med utsläppsgränsvärdet, dvs för miljörapportering.

6.5.7 Rapport från AST

Rapporten från QAL 2 skall innehålla minst följande information:

a) en beskrivning av anläggningen och dess provtagningspunkt(-er);

b) en beskrivning av den AMS som använts – innefattande de mätstorheter som ingått, dess princip, typ, arbetsområde och placering;

c) en beskrivning av den SRM som använts; dess princip, typ, arbetsområde, repeterbarhet och/eller mätosäkerhet och dess EN- eller ISO-referensnummer om så är tillämpligt;

d) datum och tidpunkter för parallellmätningarna;

e) detaljerade data för alla de mätvärden som erhållits från AMS och från SRM, angivna som medelvärden över relevanta perioder;

f) metod som använts för att identifera uteliggare (avvikande värden) samt skäl för eventuella uteslutanden av värden;

g) AMS kalibreringsfunktion och dess giltighetsområde;

h) x-y-diagrammet för parallellmätningarna, inklusive det giltiga kalibreringsområdet;

i) testresultaten avseende giltigheten hos precisionen och kalibrering;

j) varje avvikelse från de förfaranden som beskrivs i standarden och en redovisning av möjlig inverkan av dessa på de resultat som erhållits;

k) resultatet från funktionskontrollen vid AST (se bilaga A i SS-EN 14181).

6.6 REFERENSER

SS-EN 14181:2014 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Kvalitetssäkring av automatiska mätsystem, Utgåva 2, 2014-12-02.

SS-EN ISO 16911-2:2013 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av hastighet och volymflöde i kanaler – Del 2: Automatiska mätsystem, Utgåva 1, 2013-03-12.

SS-EN 13284-2:2004 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av låga masskoncentrationer av stoft – Del 2: Automatiska mätsystem, Utgåva 1, 2004-10-08.

SS-EN 15267-3:2007 (Svensk Standard): Utsläpp och utomhusluft – Certifiering av automatiska mätsystem – Del 3: Prestandakrav och testförfaranden för automatiska mätsystem för övervakning av emissioner från fasta förbränningsanläggningar. Utgåva 1, 2007-12-27.

Harnevie, H., Andersson, M. och Gustavsson, L.: Kvalitetssäkring av automatiska emissionsmätsystem – analys och långtidsutvärdering. Värmeforsk Rapport 889, 2004.

Kapitel 7

MÄTOSÄKERHET

Innehåll

7.1 Inledning

7.2 Grundläggande begrepp
- 7.2.1 Mätning
- 7.2.2 Fel och korrektioner
- 7.2.3 Osäkerhet
- 7.2.4 Praktiska överväganden

7.3 Utvärdering av mätosäkerheten
- 7.3.1 Modeller för mätningar
- 7.3.2 Utvärdering av mätosäkerheter av typ A
- 7.3.3 Utvärdering av mätosäkerheter av typ B
- 7.3.4 Bestämning av den kombinerade mätosäkerheten
- 7.3.5 Rapportering av mätosäkerhet

7.4 Praktiska tillämpningar
- 7.4.1 Beräkning av konfidensintervall för en mätserie
- 7.4.2 Jämförande mätningar mellan två mätsystem
- 7.4.3 Provningsjämförelser mellan mätsystem från olika laboratorier
- 7.4.4 Bedömning av mätosäkerheten
  - Exempel på mätosäkerhetsberäkningar
- 7.4.5 Förkastning av mätvärden

7.5 Referenser

Bilaga A: Allmänna mättekniska termer

Bilaga B: Statistiska tabeller

Bilaga C: Utvärdering av provningsjämförelser

Bilaga D: Ackreditering av laboratorier

MÄTOSÄKERHET

Detta kapitel inleds med en teoretisk genomgång av mätosäkerhet. För praktisk tillämpning finns ett antal beräkningsexempel redovisade i kapitel 7.4.4.

7.1 INLEDNING

Datakvalitet och mätosäkerhet är begrepp som flitigt används när tillförlitligheten av utförda mätningar diskuteras. Tyvärr är emellertid begreppsförvirringen stor, och olika personer definierar inte termerna på samma sätt. Mätosäkerhet är en bättre beteckning för vad som tidigare ofta kallades mätonoggrannhet. Mycket har skrivits om mätosäkerhet och datakvalitet och några av källorna till detta kapitel finns i litteraturförteckningen. *Datakvalitén* kan specificeras om man anger ett mätvärde med tillhörande *mätosäkerhet* (dvs ± ett kvantifierat fel).

Mätosäkerheten är ett mått på mätningens tillförlitlighet, ofta statistiskt beräknad för en viss konfidensnivå (sannolikheten att värdet ligger inom felgränserna; vanligen 95 %). Det klassiska sättet att karaktärisera mätosäkerheten (felintervallet) är att jämföra överensstämmelsen mellan ett observerat värde och det sanna värdet. En liten mätosäkerhet innebär ett litet fel och tvärt om. Problemet är emellertid att det sanna värdet i regel inte är känt. På laboratoriet kan man uppskatta det sanna värdet genom att utnyttja t ex högkvalitativa vägningar och volyms-, flödes- och temperaturbestämningar och jämföra med använd utrustning (kalibrering). När det däremot gäller hela mät- och beräkningskedjan inklusive fältprovtagning vid t ex rökgasanalyser är det i stort sett omöjligt att fastställa det sanna värdet eller en tillförlitlig skattning av detta.

Mätosäkerheten är samtidigt också ett mått på mätningens precision, dvs hur mycket mätutslaget varierar vid upprepade mätningar av ett visst mätobjekt. Precisionen kan specificeras antingen som *repeterbarhet (eng. repeatability)* eller *reproducerbarhet (eng. reprocibility)*. Repeterbarheten definieras som samstämmigheten mellan resultat erhållna med samma metod under likadana betingelser (t ex samma laboratorium, samma mättekniker, i en följd, med samma utrustning). Reproducerbarheten definieras som samstämmigheten mellan resultat erhållna med samma metod under olika betingelser (t ex olika laboratorier, olika mättekniker, vid skilda tillfällen, med olika utrustning).

God repeterbarhet eller god reproducerbarhet innebär dock inte att exaktheten i uppmätt värde nödvändigtvis är god utan bara att man mäter lika fel varje gång.

När resultatet från en mätning rapporteras är det en skyldighet att ange vissa kvantitativa mått på mätkvalitén så de som skall använda mätvärdet kan bedöma dess tillförlitlighet. Utan sådana uppgifter kan mätresultat inte jämföras, varken inbördes eller med referensvärden. Det är därför nödvändigt att det finns en färdig, lättbegriplig och allmänt accepterad metod för att karaktärisera kvalitén på mätresultat, dvs för att utvärdera och bestämma dess *mätosäkerhet (eng. uncertainty)*.

Begreppet *mätosäkerhet* som en kvantifierad storhet är relativt nytt inom mättekniken även om *fel (eng. error)* och *felanalys (eng. error analysis)* sedan länge har ingått som en del av mätverksamheten. Det är nu allmänt accepterat att när alla kända felkällor har utvärderats och relevanta korrektioner har gjorts så återstår fortfarande en osäkerhet när det gäller riktigheten av det bestämda resultatet, en osäkerhet om hur väl mätresultatet överensstämmer med det sanna värdet på den storhet som har mätts.

Den ideala metodiken för att utvärdera och kvantifiera osäkerheten av mätresultatet skall vara

- *universell (eng. universal)*: Metoden skall kunna användas för alla slag av mätningar och för alla typer av ingångsdata som används vid mätningen.

Den storhet som används för att kvantifiera osäkerheten skall vara

- *oföränderlig (eng. internally consistent)*: Den skall kunna härledas direkt från de enskilda bidragen till mätosäkerheten men också vara oberoende av hur dessa bidrag grupperas eller om de olika bidragen omgrupperas i underdelar.

- *överförbar (eng. transferable)*: Det skall vara möjligt att använda den osäkerhet som bestämts för ett visst fall som en del i bestämningen av osäkerheten vid en annan mätning där det första resultatet ingår.

Vid många industriella och kommersiella tillämpningar, liksom när det gäller hälsa och säkerhet, är det ofta nödvändigt att ange ett konfidensintervall för mätresultatet. Ett konfidensintervall är det intervall inom vilket det kan antas att huvuddelen (oftast 95 %) av värdena ligger som kan hänföras till mätobjektet (dvs det som har mätts, t ex koncentrationen av NO i en rökgasprov eller diametern av en rökgaskanal). Den ideala metodiken för utvärdering och kvantifiering av osäkerheten vid en mätning skall kunna ge ett intervall vars sannolikhet eller konfidensnivå på ett realistiskt sätt motsvarar mätkraven.

Definitionen av mätosäkerhet är enligt "Guide to the Uncertainty in Measurements" (ISO, 1993):

Mätosäkerhet [eng. uncertainty (of measurement)]: parameter, beräknad från resul-tatet från en mätning (mätserie), som karaktäriserar spridningen av alla värden som kan härledas till mätobjektet.

Observera

1. Mätosäkerheten kan t ex vara standardavvikelsen (jfr bilaga A) eller en given multipel av denna, eller halva bredden av ett intervall med en viss konfidensnivå.

2. Mätosäkerheten består i allmänhet av många delar. Några av dessa delar kan utvärderas från den statistiska fördelningen av resultaten från en mätserie och kan karaktäriseras genom experimentella standardavvikelser (jfr kapitel 7.3.2). De övriga delarna, vilka också kan karaktäriseras genom standardavvikelser, utvärderas från antagna sannolikhetsfördelningar baserade på erfarenhet eller annan information (jfr kapitel 7.3.3).

3. Resultatet av mätningen är den bästa skattningen av mätobjektets numeriska värde och alla delar av osäkerheten, inklusive de som beror på systematiska effekter (jfr kapitel 7.2.2) liksom de delar som är förknippade med korrektioner och referensmaterial, bidrar till mätosäkerheten.

Definitionen ovan av mätosäkerhet är en praktisk definition som fokuserar på mätresultatet och dess utvärderade osäkerhet. Denna definition står emellertid inte i motsatsförhållande till andra definitioner av mätosäkerhet såsom

- ett mått på felet av mätobjektets skattade värde härlett från variationer i resultatet från ett flertal samtidiga mätningar,

- en skattning som karaktäriserar det intervall inom vilket mätobjektets sanna värde ligger.

Dessa två traditionella definitioner är teoretiskt giltiga, men här används storheter som man inte vet något om: "felet" i mätresultatet och det "sanna värdet" för mätobjektet (i motsats till dess skattade värde). Vilken definition man än använder för osäkerheten så måste ändå osäkerheten alltid utvärderas utifrån erhållna mätdata med tillhörande information.

7.2 GRUNDLÄGGANDE BEGREPP

De termer som är skrivna med fetstil första gången de uppträder i texten är definierade i Bilaga A. För att kunna identifiera motsvarande begrepp i engelsk text men också för att i vissa fall underlätta förståelsen, har även de engelska termerna angivits.

7.2.1 Mätning

Syftet med en **mätning (eng. measurement)** är att bestämma **värdet (eng. value)** av ett **mätobjekt (eng. measurand)** dvs värdet av den bestämda **storhet (eng. quantity)** som skall mätas. En mätning börjar därför med att man specificerar mätobjektet, **mätmetoden (eng. method of measurement)** och **mätförfarandet (eng. measurement procedure)**.

I regel är **mätresultatet (eng. result of measurement)** bara en approximation eller skattning av värdet på mätobjektet och är komplett endast om det åtföljs av en uppgift om **mätosäkerheten (eng. uncertainty)**. Mätobjektet skall definieras så fullständigt som **mätnoggrannheten (eng. accuracy of measurement)** kräver.

***Exempel*:** Om längden av en stålstav med en nominell längd av en meter skall mätas med en noggrannhet på 1 µm när, måste dess specifikation innehålla uppgifter om den temperatur och det tryck vid vilka längden är definierad. Mätobjektet skall alltså specificeras som längden av staven vid t ex 25,00 °C och 101,325 kPa (plus specificering av varje annan parameter som bedöms vara nödvändig, exempelvis hur staven är upphängd). Om längden i stället skall bestämmas med mm-noggrannhet behöver dess specifikationer inte innehålla definitioner av temperatur och tryck eller något värde för andra definierande parameter utan

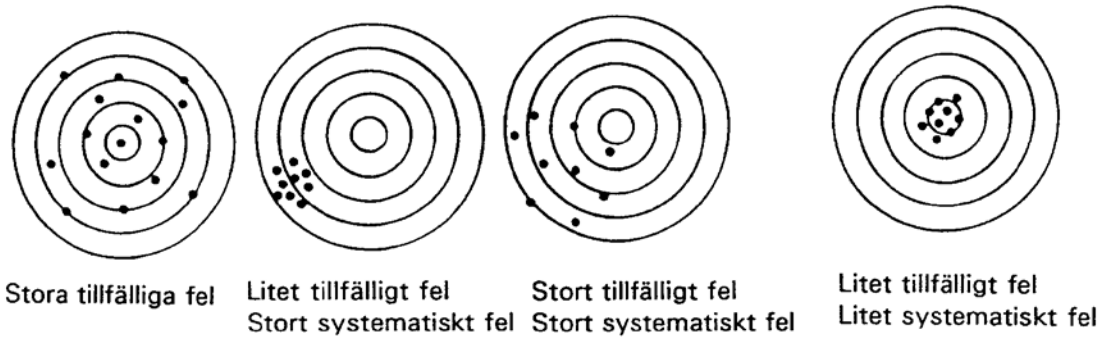
bara en uppskattning att variationen p g a tryck, temperatur och hantering är mycket mindre än 1 mm.

***Observera*:** Ofullständig definition av mätobjektet kan ge upphov till en osäkerhetskomponent som är så stor att den behöver tas i beaktande vid utvärderingen av mätosäkerheten.

Resultatet av en mätning utgörs i många fall av en serie observationer som bestämts under **repeterbara förhållanden (eng. repeatable conditions)**. Observerade variationer av mätutslagets storlek under repeterbara förhållanden antas bero på att de **störkomponenter (eng. influence quantities)** som kan påverka mätresultatet inte varit helt konstanta. Den matematiska modell som används för att omvandla en serie upprepade observationer till ett mätresultat kan också innehåller faktorer som påverkar slutresultatet. Osäkerheten i mätresultatet beror således på variationer mellan de enskilda observationerna men även på den osäkerhet som kan hänföras till systematiska effekter såsom faktorer förknippade med korrigeringar och referensmaterial.

7.2.2 Fel och korrektioner

I allmänhet har en mätning brister som ger upphov till mätfel. Traditionellt har ett fel ansetts bestå av två komponenter, nämligen en **tillfällig = slumpmässig (eng. random)** del och en **systematisk (eng. systematic)** del.



Figur 7.1 Grafisk illustration till begreppen *tillfälligt fel* och *systematiskt fel*

Slumpmässiga (tillfälliga) fel uppkommer företrädesvis från oförutsägbara eller sannolika variationer i tid och rum från påverkande faktorer. Effekten av dessa variationer, kallade *slumpmässiga effekter (eng. random effects)*, blir att de uppmätta värdena kommer att variera vid upprepade mätningar på ett och samma mätobjekt. Fastän det inte är möjligt att kompensera för slumpmässiga fel vid en mätning, kan de i allmänhet reduceras genom att öka antalet observationer (mätvärden); de slumpmässiga felens **väntevärde (eng. expectation, expected value)** (förväntade värde = medelvärdet av ett "oändligt" antal mätvärden) är noll.

Observera:

1. Den experimentella **standardavvikelsen (eng. standard deviation)** är *inte* detsamma som det slumpmässiga felet av medelvärdet, fastän det betecknas så i vissa publikationer. Det är i stället ett mått på den *osäkerhet* av medelvärdet som orsakas av slumpmässiga effekter.

2. Stor vikt skall läggas på att skilja mellan termerna "fel" och "osäkerhet". De är inte synonymer utan representerar helt skilda begrepp: de skall inte blandas ihop med varandra eller användas felaktigt.

Fel = mätresultatets avvikelse från det sanna värdet.
Osäkerhet = mätvärdenas spridning runt medelvärdet.

Systematiska fel kan inte, i likhet med slumpmässiga fel, elimineras men kan ofta reduceras. Om ett systematiskt fel uppkommer genom att en påverkande faktor ger ett känt tillskott till mätresultatet, kallad *systematisk effekt (eng. systematic effect)*, kan denna effekt kvantifieras och om den är signifikant stor i förhållande till den noggrannhet som krävs vid mätningen kan en **korrektionsfaktor (eng. correction factor)** användas för att kompensera för effekten. Mätresultatet skall alltid korrigeras för varje känd systematisk effekt och ansträngningar skall vidtagas för att identifiera och minska storleken på så många felkällor som möjligt.

***Observera*:** Ofta kontrolleras eller kalibreras ett mätsystem mot referensmaterial (t ex referensgaser) för att eliminera systematiska effekter, men osäkerheten hos referensmaterialet måste fortfarande tas i beaktande.

7.2.3 Osäkerhet

Osäkerheten i ett mätresultat avspeglar bristen på kunskap om det exakta värdet av mätobjektet. Mätresultatet efter korrektion för kända systematiska effekter är fortfarande bara en *skattning (eng. estimate)* av mätobjektets värde p g a den osäkerhet som orsakas av slumpmässiga effekter och ofullständig korrigering för systematiska effekter.

***Observera*:** Mätresultatet (efter korrektion) kan, utan att man vet om det, ligga mycket nära mätobjektets värde (och därmed ha ett försumbart fel) trots att det kan ha ett stort värde på osäkerheten. **Därför skall osäkerheten i mätresultat inte blandas samman med det verkliga återstående okända felet.**

I praktiken finns det många möjliga källor till osäkerhet i en mätning, t ex

a) ofullständig definition av mätobjektet,

b) bristfälligt utnyttjande av mätobjektets definitioner,

c) icke representativ provtagning - provet som mäts är inte representativt för mätobjektet,

d) felaktig kunskap om de effekter som miljöfaktorer har på mätningen eller bristfällig bestämning av miljöförhållandena,

e) skillnader mellan olika personers sätt att läsa av analoga instrument,

f) begränsad instrumentupplösning eller olika tröghet (svarstid) i systemen,

g) inte tillräckligt exakta värden på mätstandarder och referensmaterial,

h) inte tillräckligt exakta värden på konstanter och andra parametrar som erhållits från externa källor och som använts vid beräkningarna,

i) approximationer och antaganden som är inarbetade i mätmetoden eller mätförfarandet,

j) variationer mellan upprepade observationer av mätobjektet under skenbart identiska förhållanden.

Dessa källor är inte nödvändigtvis oberoende och några av källorna a) till i) kan bidra till källa j). En okänd systematisk effekt kan naturligtvis inte tas i beaktande vid en utvärdering av mätosäkerheten men väl bidraga till det systematiska felet.

7.2.4 Praktiska överväganden

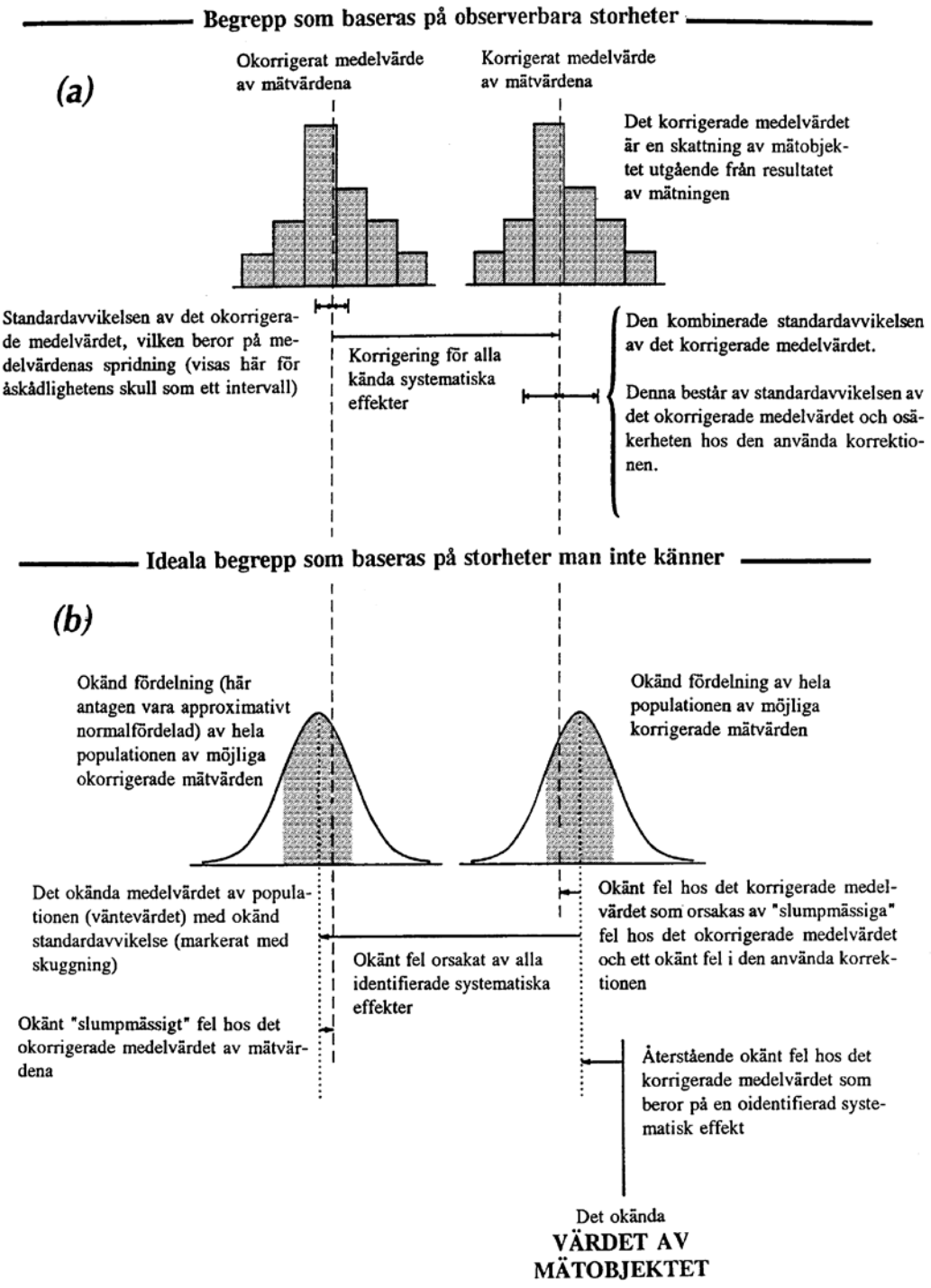
Om alla de storheter på vilka ett mätresultat beror varieras och resultatet mäts, kan osäkerheten bedömas genom statistiska metoder. I praktiken är emellertid detta sällan möjligt p g a begränsad tid och begränsade resurser, utan mätosäkerheten utvärderas i allmänhet med hjälp av matematiska modeller och spridningsberäkningar.

Eftersom en matematisk modell kan vara ofullständig skall man eftersträva att variera alla relevanta faktorer så att en bedömning av osäkerheten i största möjliga utsträckning baseras på observerade värden. När det är lämpligt kan man använda empiriska modeller för mätningarna som grundar sig på långtidsdata. Genom att använda referensprover och kontrolldiagram får man en indikation på att mätningen är under statistisk kontroll. Sådana åtgärder bör vara en del av ansträngningarna att erhålla en trovärdig bedömning av osäkerheten. Den matematiska modellen skall alltid revideras så fort observerade värden, innefattande också resultat av oberoende bestämningar av samma mätobjekt, visar att modellen är ofullständig. Ett välformulerat experiment kan i hög grad underlätta en tillförlitlig bedömning av osäkerheten och är en viktig del i konsten att mäta.

I syfte att avgöra om ett mätsystem fungerar på rätt sätt jämförs ofta de observerade variationerna i utsignal, mätt som den observerade standardavvikelsen, med den förutsagda standardavvikelsen som erhållits genom att kombinera de olika osäkerhetskomponenterna som karaktäriserar mätningen. I sådana fall skall endast de komponenter som kan bidra till de observerade variationerna i utsignalen från de experimentella mätningarna beaktas.
I vissa fall behöver inte osäkerheten i korrektionen av en systematisk effekt tas med vid bedömningen av osäkerheten av mätningen. Även i de fall osäkerheten har utvärderats kan den ignoreras ifall dess bidrag till den kombinerade osäkerheten för mätningen är obetydligt. (Om också värdet för korrektionen är obetydligt i förhållande till den kombinerade osäkerheten, kan också själva korrektionen ignoreras.)

7.3 UTVÄRDERING AV MÄTOSÄKERHETEN

I figur 7.2 ges en grafisk illustration av olika begrepp som ingår i mätosäkerhetsbegreppet såsom värde, korrektionsfaktor, fel, mätosäkerhet av typ A och B, kombinerad mätosäkerhet m m. De begrepp som inte tidigare har definierats beskrivs närmare i detta kapitel.



Figur 7.2 Grafisk illustration av värde, fel och mätosäkerhet

7.3.1 Modeller för mätningar

I de flesta fall mäts inte mätobjektet Y direkt utan bestäms från N andra storheter X_1, X_2, ... , X_N genom funktionen f enligt

$$Y = f(X_1, X_2, ..., X_N) \quad (1)$$

Anmärkningar:

1. I en serie av observationer betecknas observation k av X_i som $X_{i,k}$.

2. Skattningen av X_i (dvs dess väntevärde = medelvärdet av ett oändligt antal observationer) betecknas x_i.

Ingångsdata (eng. input quantities) X_1, X_2, ... , X_N på vilka mätvärdet för Y beror kan också betraktas som mätobjekt och kan i sin tur bero på andra storheter, inklusive korrektioner och korrektionsfaktorer för systematiska effekter, vilket leder till en komplicerad funktion f som det inte går att beskriva fullständigt. Funktionen f kan bestämmas experimentellt, empiriskt eller bara anges som en algoritm som måste utvärderas numeriskt.

Om data indikerar att f inte är en modell som med tillräcklig noggrannhet beskriver erhållna mätresultat, måste ytterligare ingångsdata tillföras f för att eliminera felaktigheten.

Observera: Ekvation (1) kan vara så enkel som $Y = X_1 - X_2$. Detta uttryck är modell för t ex jämförelsen mellan två bestämningar av samma storhet X.

En uppsättning ingångsdata X_1, X_2, ... , X_N kan indelas i kategorier såsom

- storheter vars värden ***och osäkerheter*** bestäms direkt vid den aktuella mätningen. Dessa värden och osäkerheter kan erhållas från t ex en enstaka observation, upprepade observationer eller bedömning baserad på erfarenhet och kan innefatta bestämning av korrektioner till instrumentavläsningar och korrektioner för påverkande storheter såsom omgivningstemperatur, barometertryck och fuktighet,

- storheter vars värden ***och osäkerheter*** hämtas från externa källor såsom storheter som är förbundna med kalibrerade mätnormaler, certifierat referensmaterial och referensvärden erhållna från handböcker.

En skattning av mätobjektet Y, betecknad y, erhålls från ekvation (1) genom att använda *ingångsskattningarna (eng. input estimates)* x_1, x_2, ... , x_N för värdena av storheterna X_1, X_2, ..., X_N. *Utgångsskattningen (eng. output estimate)* y, vilket är resultatet av mätningen, kan då skrivas

$$y = f(x_1, x_2, ..., x_N) \quad (2)$$

***Observera*:** I vissa fall kan skattningen y erhållas från

$$y = \overline{Y} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} Y_k = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} f\left(X_{1,k}, X_{2,k}, ..., X_{N,k}\right)$$

Detta innebär att y är medelvärdet av n oberoende bestämningar Y_k av Y, där varje bestämning har samma osäkerhet och där var och en baseras på en fullständig serie observerade värden av de N ingångsvärdena X_i erhållna vid samma tillfälle. Detta sätt att beräkna medelvärdet är att föredra, hellre än

$$y = f(\overline{X}_1, \overline{X}_2, ..., \overline{X}_N)$$

där $\overline{X}_i = (\sum_{k=1}^{n} X_{i,k})/n$ är medelvärdet av de individuella observationerna $X_{i,k}$ när f är en icke-linjär funktion av ingångsdata $X_1, X_2, ..., X_N$, men de två metoderna är identiska om f är en linjär funktion av X_i.

Standardavvikelsen av utgångsskattningen y (dvs mätresultatet) kallas den *kombinerade mätosäkerheten (eng. combined standard uncertainty)* och betecknas $u_c(y)$ och kan bestämmas från mätosäkerheterna från de olika ingångsskattningarna x_i, betecknad $u(x_i)$ (se vidare kapitel 7.3.4).

Varje ingångsskattning x_i och dess tillhörande mätosäkerhet $u(x_i)$ erhålls från en fördelning av möjliga värden för ingångsdata X_i. Denna sannolikhetsfördelning kan vara frekvensbaserad, dvs bygga på en serie observationer $X_{i,k}$ av X_i, eller ha en antagen fördelning. Ibland talar man om två olika typer av mätosäkerheter beroende på hur de kan utvärderas.

1. Mätosäkerheter av typ A kan utvärderas med hjälp av statistisk analys av en serie observationer.

2. Mätosäkerheter av typ B utvärderas med hjälp av andra metoder.

Utvärderingen av mätosäkerheter av typ A baseras på frekvensfördelning, medan utvärderingen av mätosäkerheter av typ B grundas på en antagen sannolikhetsfördelning. Det måste emellertid poängteras att i båda fallen är fördelningarna modeller som används för att beskriva det aktuella kunskapsläget.

7.3.2 Utvärdering av mätosäkerheter av typ A

I de flesta fall är *medelvärdet (eng. arithmetic mean, average)* $\bar{q}$ den bästa skattningen av väntevärdet μ_q av en storhet q som varierar slumpmässigt (dvs är en stokastisk variabel) och för vilken n oberoende observationer q_k har erhållits under samma mätbetingelser. Medelvärdet beräknas enligt

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} q_k \qquad (3)$$

För ett ingångsvärde X_i, skattat från n oberoende observationer $X_{i,k}$, är medelvärdet $\overline{X}_i$ beräknat enligt ekvation (3) en ingångsskattning av x_i i ekvation (2) vid bestämningen av mätresultatet y, dvs $x_i = \overline{X}_i$. Om dessa ingångsskattningar inte är beräknade från upprepade observationer utan erhålls genom andra metoder, måste utvärderingen av standardavvikelsen ske enligt kapitel 3.3 (se nedan).

De enskilda observationerna q_k skiljer i värde p g a slumpmässiga variationer hos påverkande faktorer eller p g a slumpmässiga effekter. Den experimentella variansen (s^2) av observationerna, vilken är en skattning av σ^2 (variansen för ett "oändligt" antal mätvärden; jfr Bilaga 7 A) för sannolikhetsfördelningen av q, kan beräknas enligt

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^{n} (q_k - \bar{q})^2 \qquad (4)$$

Denna skattning av variansen och dess positiva kvadratrot $s(q_k)$, kallad den *experimentella standardavvikelsen (eng. experimental standard deviation)*, karaktäriserar variationen av de observerade värdena q_k, eller mer exakt uttryckt, deras spridning runt medelvärdet $\bar{q}$.

Anmärkning:

Variansen är summan av kvadraterna på avvikelserna från medelvärdet dividerat med antal värden minus 1, jfr ekvation 4. $\mathbf{s^2}$ är variansen för ett stickprov, dvs när det är fråga om ett litet antal mätningar. σ^2 är variansen för hela populationen, dvs ett stort eller "oändligt" antal mätvärden (jfr Bilaga A, normalfördelning). Standardavvikelsen är den positiva kvadratroten ur variansen.

Den bästa skattningen av $\sigma^2(\bar{q}) = \sigma^2/n$, variansen hos medelvärdena, beräknas enligt

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n} = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^{n} (q_k - \bar{q})^2 \qquad (5)$$

Den experimentella variansen av medelvärdet $s^2(\bar{q})$ och den *experimentella standardavvikelsen av medelvärdet (eng. experimental standard deviation of the mean)* $s(\bar{q})$, (dvs den positiva kvadratroten av $s^2(\bar{q})$), kvantifierar hur bra skattning $\bar{q}$ är av väntevärdet μ_q för q och båda kan användas som ett mått på osäkerheten hos $\bar{q}$.

För ett ingångsvärde X_i bestämt från n oberoende upprepade observationer $X_{i,k}$ kan mätosäkerheten $u(x_i)$ av dess skattning $x_i = \overline{X}_i$ skrivas $u(x_i) = s(\overline{X}_i)$; $s^2(\overline{X}_i)$ beräknas från ekvation (5).

Anmärkningar:

1. Antalet observationer n måste vara tillräckligt stort för att man skall vara säker på att $\overline{q}$ utgör en tillförlitlig skattning av väntevärdet μ_q av den stokastiska variabeln q och för att $s^2(\overline{q})$ skall utgöra en tillförlitlig skattning av variansen $\sigma^2(\overline{q}) = \sigma^2/n$. Skillnaden mellan $s^2(\overline{q})$ och $\sigma^2(\overline{q})$ måste beaktas när man väljer konfidensintervall. Om sannolikhetsfördelningen av q är **normalfördelad (eng. normal distribution)**, tas denna skillnad i beaktande då t-fördelning används. (t-fördelning är ett sätt att "omvandla" ett stickprov till en normalfördelning, jfr bilaga B). Under dessa villkor är $\sigma[s(\overline{q})]/\sigma(\overline{q})$, dvs standardavvikelsen av $s(\overline{q})$ i förhållande till $\sigma(\overline{q})$ ungefär lika med $[2(n-1)]^{-0,5}$. Om $\sigma[s(\overline{q})]$ är osäkerheten i $s(\overline{q})$ så är för n = 10 mätvärden den relativa osäkerheten i $s(\overline{q})$ 24 % och för n = 50 mätvärden den relativa osäkerheten 10 %.

2. Fastän variansen $s^2(\overline{q})$ är den mer fundamentala storheten, är det mer praktiskt att använda standardavvikelsen $s(\overline{q})$ därför att den har samma dimension som q och ger ett lättare jämförbart värde än variansen.

7.3.3 Utvärdering av mätosäkerheter av typ B

För en skattning x_i av ett ingångsvärde X_i som inte har erhållits från upprepade observationer bestäms den tillhörande skattade variansen $u^2(x_i)$ eller standardavvikelsen $u(x_i)$ genom vetenskapliga bedömningar baserade på all tillgänglig information om möjliga variationer i X_i. Den samlade informationen kan innehålla

- tidigare mätdata,
- erfarenhet av eller allmän kunskap om uppförande och egenskaper hos motsvarande material eller instrument,
- tillverkarens specifikationer,
- data erhållna från kalibreringar eller andra certifikat,
- osäkerheter hos referensdata som hämtats från handböcker.

Vid ett riktigt användande av den samlade tillgängliga informationen för utvärdering av mätosäkerhet av typ B krävs en förståelse som baseras på erfarenhet och allmän kunskap. En sådan färdighet kan förvärvas genom övning. Man skall hålla i minnet att en utvärdering av mätosäkerhet enligt typ B kan vara lika tillförlitlig som enligt typ A, särskilt om utvärde-

ringen enligt typ A grundar sig på ett relativt litet antal mätvärden (jfr anmärkning ovan).

Om skattningen av x_i tas från tillverkarens specifikation, kalibreringscertifikat, handbok eller andra källor och dess angivna osäkerhet uppges vara en viss multipel av standardavvikelsen så är mätosäkerheten $u(x_i)$ helt enkelt det angivna värdet dividerat med den angivna multipeln, och den skattade variansen $u^2(x_i)$ är kvadraten av den kvoten.

Den angivna osäkerheten för x_i är inte nödvändigtvis angiven som en multipel av standardavvikelsen utan kan också anges som ett osäkerhetsintervall med en konfidensnivå på 90, 95 eller 99 procent. Om inte annat sägs kan man anta att **normalfördelning** har använts för att beräkna den angivna osäkerheten och standardavvikelsen för x_i erhålls genom att dividera den angivna osäkerheten med en lämplig faktor för normalfördelning. De faktorer som motsvarar de ovan tre nämnda konfidensnivåerna är 1,64, 1,96 och 2,58.

I vissa fall är det endast möjligt att uppskatta gränserna (övre och undre) för X_i och att ange att X_i ligger inom intervallet. Om det inte finns ytterligare information om möjliga värden för X_i inom intervallet kan man bara anta att det är lika sannolikt att X_i ligger varsomhelst inom det. Då är x_i, skattningen av X_i, mittpunkten i intervallet och det gäller att $u^2(x_i) = a^2/3$ och $u(x_i) = a/\sqrt{3}$, där a är intervallets storlek.

7.3.4 Bestämning av den kombinerade mätosäkerheten

De ingående storheterna som behandlas i detta stycke antas vara *oberoende*. Standardavvikelsen av y, där y är en skattning av mätobjektet Y och därmed resultatet av mätningen, erhålls genom att på korrekt sätt kombinera mätosäkerheterna av de ingående skattningarna $x_1, x_2, \ldots x_N$. Den *kombinerade mätosäkerheten* av skattningen y betecknas $u_c(y)$ och är den positiva kvadratroten av den kombinerade variansen $u^2_c(y)$, vilken kan skrivas som

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u_c^2(x_i) \qquad (6)$$

där f är den funktion som definieras i ekvation (1). Varje $u(x_i)$ är en mätosäkerhet utvärderad enligt tidigare beskrivningar (typ A- och typ B-utvärderingar). Den kombinerade mätosäkerheten $u_c(y)$ är en skattad mätosäkerhet och beskriver spridningen av mätvärden från mätobjektet Y.

Den kombinerade variansen $u_c^2(y)$ kan betraktas som summan av de ingående termerna vilka utgör den skattade variansen av y och kan också skrivas

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^{N} [c_i \cdot u(x_i)]^2 \equiv \sum_{i=1}^{N} u_i^2(y) \qquad (7)$$

där $c_i \equiv \partial f/\partial x_i$, $u_i \equiv |c_i| \cdot u(x_i)$.

Observera: Denna formel används då man gör en skattning av den totala osäkerheten utgående från flera olika **oberoende** bidrag. För en stoftbestämning är det t ex fråga om osäkerheter vid flödes-, temperatur-, tryck- och filterviksbestämningar.

En mer fullständig beskrivning av den kombinerade mätosäkerheten för oberoende ingångsdata samt för beroende ingångsdata finns i ISO-guiden, se litteraturlistan.

7.3.5 Rapportering av mätosäkerheten

Fastän i praktiken den mängd information som är nödvändig för att dokumentera ett mätresultat beror på syftet med mätningen, så kvarstår ändå vissa allmänna krav på rapporteringen. När ett resultat och dess osäkerhet rapporteras är det bättre att ge för mycket information än för lite. Så skall t ex

a) de metoder som använts för att beräkna resultatet och dess mätosäkerhet från experimentella observationer och ingångsdata tydligt beskrivas,

b) alla osäkerhetskomponenter listas och klart dokumenteras hur de har blivit framtagna,

c) analysen av data presenteras på ett sådant sätt att varje viktigt led lätt kan följas och uträkningen av det rapporterade resultatet om nödvändigt kan kontrolleras,

d) alla korrektioner och konstanter anges, liksom deras källor.

När resultatet från en mätning rapporteras och då mätosäkerheten är den kombinerade mätosäkerheten $u_c(y)$ skall man

a) ge en fullständig beskrivning av hur mätobjektet Y definieras,

b) ange skattningen y av mätobjektet Y och dess kombinerade mätosäkerhet $u_c(y)$; enheterna för y och $u_c(y)$ skall alltid ges,

c) inkludera den *relativa* kombinerade mätosäkerheten $u_c(y) / |y|$, $|y| \neq 0$, där så är tillämpligt.

Exempel: Mätresultatet från en bestämning av massan (m_s) av en vikt med nominell massa 100 g, anges enligt

"m_s = 100,02147 g med en kombinerad mätosäkerhet u_c = 0,35 mg, alternativt 0,00035 g."

Fastän den kombinerade mätosäkerheten u_c (y) kan användas generellt som ett mått på mätosäkerheten, så är det ändå i många fall nödvändigt att definiera ett intervall kring mätresultatet inom vilket huvuddelen av de enskilda mätvärdena ligger. Det mått som används kallas *konfidensintervall* och betecknas U. Konfidensintervallet U fås genom att multiplicera den kombinerade mätosäkerheten u_c (y) med en faktor k enligt

$$U = k \cdot u_c(y) \qquad (8)$$

Faktorn k är lika med t-fördelningens t-värde. t-fördelning är ett sätt att "omvandla" ett stickprov till en normalfördelning. t-värden för olika konfidensnivåer och antal mätvärden finns i bilaga B.

Resultatet av mätningen kan sedan skrivas som $Y = y \pm U$, vilket i klartext betyder att den bästa skattningen av mätobjektet Y är y och att $y - U$ till $y + U$ är det intervall inom vilket huvuddelen av alla mätvärden ligger. Intervallet kan också skrivas som

$$y - U \leq Y \leq y + U$$

När resultatet rapporteras från en mätning och mätosäkerheten är uttryckt i form av ett konfidensintervall $U = k \cdot u_c(y)$, skall man

a) ge en fullständig beskrivning av hur mätobjektet Y definieras,

b) skriva mätresultatet som $Y = y \pm U$ och ange enheterna för y och U,

c) inkludera det *relativa* konfidensintervallet $U / |y|$, $|y| \neq 0$, där så är tilllämpligt,

d) ange de värden på k som använts för att erhålla U eller, för att underlätta för läsaren, ange både k och u_c (y),

e) ge den konfidensnivå som intervallet $y \pm U$ motsvarar och hur det har bestämts.

***Exempel*:** Mätresultatet från en bestämning av massan (m_s) av en vikt med nominell massa 100 g, anges enligt följande om mätosäkerheten anges som ett konfidensintervall U:

"m_s = (100,02147 ± 0,00079) g, där talet efter symbolen ± är det numeriska värdet av konfidensintervallet $U = k \cdot u_c$; U är bestämt från den kombinerade mätosäkerheten u_c = 0,35 mg och faktorn k = 2,26, vilket motsvarar en t-fördelning för $\nu = 9$ frihetsgrader och en konfidensnivå av 95 %." (Jämför tabell 1, bilaga B).

7.4 PRAKTISKA TILLÄMPNINGAR

I detta kapitel beskrivs några exempel på praktiska tillämpningar av mätosäkerhetsberäkningar enligt de mer teoretiska kapitlen 7.2 och 7.3.

7.4.1 Beräkning av konfidensintervall för en mätserie

Om man vill beräkna ett konfidensintervall (jfr kapitel 7.3.6) för väntevärdet μ (medelvärdet för **hela** populationen, dvs ett stort antal → oändligt antal mätvärden) utgående från en mätserie (stickprov), gäller (jfr ekv 8)

$$\mu = \bar{x} \pm t\, s/\sqrt{n} \qquad (9)$$

där $\bar{x}$ är medelvärdet = $(\Sigma x_i)/n$ av mätserien (jfr ekv. 3),

s är standardavvikelsen = $[(\Sigma(x_i - \bar{x})^2)/(n-1)]^{0,5}$ för mätserien (jfr ekv. 4),

n är antalet mätvärden och t är en storhet (Student's t) som anpassar ett stickprov till en normalfördelningskurva för ett oändligt antal mätvärden. Antalet **frihetsgrader** (= antalet oberoende avvikelser) är (n − 1). Värden för t för olika n och konfidensnivåer finns i bilaga B, tabell 1.

***Observera*:** Ekvation 9 används för att beräkna ett konfidensintervall i de fall upprepade bestämningar har utförts på **samma** mätobjekt, t ex upprepade vägningar av ett visst filter från en stoftprovtagning.

Exempel: 12 upprepade vägningar av ett och samma stoftprov gav följande mätvärden (i mg):

68,90	68,82	68,83	68,87	68,83	69,05
68,75	68,95	69,09	68,95	68,77	68,82

Beräkna mätosäkerheten för vägningsförfarandet och ange ett 95 % konfidensintervall för väntevärdet μ, dvs det "sanna" medelvärdet.

Först beräknas medelvärdet $\bar{x} = (\Sigma x_i)/n$, dvs summan av alla mätvärdena dividerat med antalet mätvärden = 826,63/12 = 68,89.

Därefter beräknas standardavvikelsen $s = [(\Sigma(x_i - \bar{x})^2)/(n-1)]^{0,5}$. För att underlätta beräkningarna skrivs denna formel om enligt $[(\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2/n)/(n-1)]^{0,5}$.

Σx_i^2 = summan av kvadraterna av alla mätvärden = 56 943,22 $(\Sigma x_i)^2/n$ = summan av alla mätvärden i kvadrat dividerat med antalet mätvärden = 826,63 x 826,63/12 = 56 943,0964.

Nu blir $(\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2/n)/(n-1) = (56\,943{,}2205 - 56\,943{,}0954)/11 = 0{,}0113$ = variansen = s^2. Då s är kvadratroten ur variansen fås $s = \sqrt{0{,}0113} = 0{,}1062$.

Den beräknade standardavvikelsen s är detsamma som den ***experimentella standardavvikelsen*** [$s(q_k) = s(x_i) = s$] i ekvation 4 och är ett mått på mätvärdenas spridning runt medelvärdet ($\bar{x}$). Standardavvikelsen är i detta fall detsamma som den kombinerade mätosäkerheten för vägningsförfarandet ($u_c(x)$). Enligt ekvation 8 kan ett konfidensintervall för mätosäkerheten beräknas enligt $U = k \cdot u_c$. För ett 95 % konfidensintervall är k = 2,228 (se bilaga B) vilket ger U = 2,228 x 0,1062 = 0,237. I klartext betyder detta att ett mätvärde med 95 % sannolikhet ligger inom intervallet 68,69 ± 0,24 (68,65 < x < 69,13).

Ett konfidensintervall för **väntevärdet** beräknas enligt ekvation 9, dvs

$$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s / \sqrt{n}$$

t är för 10 (egentligen 11) frihetsgrader och 95 % konfidensnivå 2,228 (se Bilaga B). Då fås $\mu = 68{,}89 \pm 2{,}228 \cdot 0{,}1062 / \sqrt{11} = 68{,}89 \pm 0{,}071$, dvs väntevärdet (det "sanna" medelvärdet) ligger med 95 % sannolikhet inom intervallet $68{,}82 < \mu < 68{,}96$.

Observera: Skilj mellan $s(x_i)$, den *experimentella standardavvikelsen* (jfr ekvation 4) vilken beskriver mätvärdenas **spridning runt medelvärdet** $\bar{x}$ (de enskilda mätvärdenas spridning beräknade enligt ekvation 4), och den *experimentella standardavvikelsen av medelvärdet* $s(\bar{x}) = s(x_i)/n$ (jfr ekvation 5) vilken är ett mått på **osäkerheten hos medelvärdet** $\bar{x}$ (standardavvikelsen för medelvärdena från flera mätserier).

7.4.2 Jämförande mätningar mellan två mätsystem

I Naturvårdsverkets föreskrifter NFS 2004:6 ställs krav på att fast installerade mätsystem för NO_x vid förbränningsanläggningar årligen skall kontrolleras genom jämförande mätningar med ett alternativt mätsystem från ett ackrediterat laboratorium (laboratorium som av SWEDAC, Styrelsen för Ackreditering och Teknisk Kontroll, blivit ackrediterat, godkänt, att utföra vissa analyser). I detta fall är de uppmätta koncentrationerna från en viss (för båda mätsystemen identisk) mätperiod inte samma som för nästa integrationsperiod. Därför måste mätvärdena jämföras parvis, och standardavvikelsen bestämmas från ett antal mätvärdespar. Standardavvikelsen, vilken är ett mått på mätosäkerheten, beräknas enligt

$$s = \sqrt{\frac{\sum z_i^2 - (\sum z_i)^2 / n}{(n-1)}} \qquad (10)$$

där $z_i = y_i - x_i$ = skillnaden mellan mätvärdesparen,
y_i = koncentrationen bestämd med det testade mätsystemet,
x_i = koncentrationen bestämd med referensmätsystemet,
n = antal mätvärdespar.

Observera: Standardavvikelsen bestämd enligt ekv. 10 innehåller alla de effekter som kan orsakas av t ex störande ämnen, variationer av temperaturen (både i gaskanalen och mätlokalen) och nätspänningen, nollpunkts- och referenspunktsdrift hos både det testade mätsystemet och referenssystemet, m m.

En systematisk skillnad mellan mätresultaten föreligger om

$$\left|\bar{z}\right| \geq t \cdot s/\sqrt{n} \qquad (11)$$

där t-värdet fås från tabell 1, bilaga B. För ett 95 % konfidensintervall är $t \approx 2$ om antalet mätvärden > 10 (helst fler). Även en mycket liten skillnad i absoluta tal kan ge en systematisk skillnad om mätsystemens repeterbarhet är god. Därför är det viktigt att också ange ett minsta värde (t ex i procent av mätområdet) som $\left|\bar{z}\right|$ skall överskrida innan det kan anses föreligga en faktisk skillnad mellan mätsystemen.

7.4.3 Provningsjämförelser mellan mätsystem från olika laboratorier

En viktig del av kvalitetssäkringsarbetet är provningsjämförelser ("interkalibreringar") mellan de mätsystem olika mätlaboratorier eller anläggningar använder sig av. Det som skulle ge mest och säkrast information vore att samla alla deltagarna vid samma rökgaskanal och att alla deltagarna mätte samtidigt och under lika långa provtagningstider. De praktiska och kostnadsmässiga aspekterna (bl a att finna en lämplig provplats, alla deltagare skall samlas samtidigt under några dagar) gör att det i praktiken är svårt att genomföra en sådan jämförelse.

Ett alternativt sätt att genomföra en provningsjämförelse är att sända runt gasblandningar innehållande för deltagarna okända koncentrationer och efter det att alla laboratorier har rapporterat sina mätresultat göra en statistisk utvärdering. Nackdelen är att man inte täcker in de felkällor som härrör från gasberedningssystemet eller eventuella interfererande ämnen i verkliga rökgaser, men dessa effekter kan även variera mellan olika förbränningsanläggning beroende på rökgasens sammansättning. Fördelar är att denna typ av provningsjämförelse är lätt att administrera, de deltagande laboratorierna behöver inte avsätta så lång tid för mätningarna och utvärderingen är betydligt enklare p g a att alla mätningarna har skett på samma gasblandningar.

Som exempel har Luftlaboratoriet, ITM, Stockholms Universitet både för Naturvårdsverkets och sedan för SWEDAC:s räkning organiserat och utvärderat provningsjämförelser där varje deltagande laboratorium fick analysera innehållet i två provgastuber med avseende på NO, NO_2, NO_x, SO_2, CO_2 och CO. Utvärderingen gjordes enligt en metod utarbetad av W.J. Youden. Försöksuppläggningen är att varje deltagande laboratorium bestämmer koncentrationen av ett visst ämne i två stycken prov som har ungefär samma halt och sammansättning. Ur det diagram som uppritas på basis av inkomna data kan mätfelens olika komponenter (slumpfel, systematiskt fel och totalfel) uppskattas utan att man behöver köra dubbelprover av varje delprov, se vidare Bilaga C. Andra viktiga fördelar är att

- metoden möjliggör deltagande av ett stort antal laboratorier utan att själva utvärderingen kräver speciellt mycket mer arbete,
- önskat antal parametrar kan ingå i försöket,
- det är relativt lätt att jämföra och åskådliggöra resultaten,
- man slipper att använda komplicerade statistiska metoder.

7.4.4 Bedömning av mätosäkerheten

Som tidigare beskrivits (se t ex kapitel 7.2) skall man försöka identifiera alla de bidrag som påverkar mätresultatet. Om det är möjligt skall man beräkna eller uppskatta storleken och betydelsen av de enskilda felkällorna för att i möjligaste mån kompensera för dess effekter. En bedömning av potentiella felkällor skall omfatta *hela* mätsystemet och avse tänkbara fel av samtliga aktiviteter.

Osäkerheten i ett mätvärde kan härröra från alla led i mätproceduren. För t ex rökgasmätningar från alla delarna i mätsystemet, dvs

- sond,
- stoftavskiljare (filter),
- torkutrustning (t ex kylare, permeationstorkare)
- ledningar (gasslangar),
- instrument,
- logger/skrivare,
- barometer, termometer.

Vid en mätning av NO kan fel orsakas av t ex

- felplacerad sond (icke representativt stråk i huvudflödet),
- nedbrytning på upphettade filter,
- reaktioner med CO, CH_4, NH_3, stoft m m,
- adsorption till rör och slangar ("gaskromatografi"- och minneseffekter),
- avskiljning i torkutrustningen,
- instabilt tryck eller temperatur i torkutrustning,
- läckage,
- instabilt instrument; nollpunkts- och/eller mätvärdesdrift,
- tvärkänslighet (interferenser),
- tryckförändringar i rökgasen och i atmosfären,
- signalöverföringsfel,
- signalstörningar,
- nätspänningsvariationer,
- temperaturförändringar i omgivningen.

Felen kan uppstå vid olika aktiviteter, såsom

- nollpunktskalibrering: nollgaskvalitet, fukt;
- spanpunktskalibrering: referensgaskvalitet, haltområde, fukt, fel tillsatspunkt för referensgas;
- mätning: ändrad rökgaskvalitet (tvärkänslighet, reaktioner med andra ämnen) under mätningen;
- beräkningar: fel i hjälpstorheter, t ex CO_2, fukt, rökgasföde.

Fel kan vara slumpmässiga eller systematiska (jfr kapitel 7.2.2). Slumpmässiga fel kan reduceras genom upprepade mätningar. Systematiska fel kan däremot inte elimineras men ofta reduceras genom korrigering. Om ett systematiskt fel uppkommer genom att en påverkande faktor ger ett känt tillskott till mätresultatet skall man alltid kompensera för denna effekt. Ofta kontrolleras eller kalibreras ett mätsystem mot referensmaterial (t ex kalibreringsgaser) för att eliminera systematiska effekter, men osäkerheten hos referensmaterialet måste alltid tas i beaktande.

Vid beräkning av den *totala mätosäkerheten* görs först korrigering för alla kända systematiska effekter, eller de reduceras i möjligaste mån genom olika kalibreringar (t ex kontroll av mätsignalen mot referensgas, linjäritetstest och interferenstest av instrumenten, kalibrering av termometrar, gasur och flödesmätare, m m). En hel del övriga källor till systematiska fel elimineras genom att kalibreringar och mätningar sker på samma sätt. Det är ju oftast fråga om relativa mätningar (mot en referens eller mot ett mätsystem som skall kontrolleras) och inga absoluta mätningar. Den totala osäkerheten beräknas sedan från de resterande felkällorna. Storleken på vissa av dessa kan fås genom att beräkna standardavvikelsen för upprepade mätningar, för andra genom att använda kända osäkerhetsdata (referensgaserna har t ex en av leverantören garanterad osäkerhet < ± 2 %).

Faktorer att beakta för att minska mätfelet:

- Mätområdet bör väljas efter förväntad halt x 1,5 - 2,0 (t ex förväntad NO_x-halt = 50 ppm → mätområde upp till 100 ppm).

- Kalibrergashalt bör vara 80 % av mätområdet, **dvs strax över förväntad halt!**

- Kalibrering skall omfatta **hela** mätsystemet. Inverkan av provtagningssystemet kontrolleras genom tillförsel av kalibrergas i olika punkter, t ex i provtagningssonden, före kylare och direkt till instrumentet.

- Kalibrering bör ske med rent och av aktuella rökgaser "nedsmutsat" provtagningssystem.

- Instrumentens tvärkänslighet (dvs påverkan av interfererande ämnen) för den aktuella rökgasen skall klarläggas (och korrigeras för). Instrument och utrustning (ex IR eller UV, torkutrustning etc) bör väljas med hänsyn till tvärkänslighet. Eventuellt kan man dubblera med olika instrument, t ex IR + UV eller kemiluminescens för NO_x, i samma mätkedja.

Inverkan av interfererande ämnen är komplex och varierar kraftigt beroende på mätprincip och instrumentfabrikat. Kemiluminescensinstrument är t ex känsliga för CO_2-quenching, dvs CO_2 släcker ut det ljus NO-molekylerna sänder ut. Det använda instrumentets känslighet för CO_2-quenching skall kontrolleras genom att tillföra en referensgasblandning innehållande NO + CO_2. En jämförelse mellan mätsignalen för NO i kvävgas utan och med CO_2 ger ett mått på quenchingeffekten. Vid användandet av kemiluminescensinstrument för NO-mätningar är det viktigt att ta hänsyn till detta ty annars blir mätresultatet systematiskt för lågt.

IR-instrument och UV-instrument är känsliga för bl a olika typer av kolväten, vilket kan ge ett för högt mätvärde.

- Mätsystemets linjäritet skall kontrolleras regelbundet, t ex efter reparation eller annars minst en gång per år. Kontrollen sker genom att med en gasblandningsenhet späda en referensgas. För att instrumentet skall anses vara linjärt får ingen punkt avvika mer än 2 % (av mätområdet) från ideallinjen.

Efter alla kalibreringar och korrektioner kan den totala mätosäkerheten beräknas enligt ekvation 7, vilken kan omskrivas enligt

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2} \qquad (12)$$

där u_c är den kombinerade mätosäkerheten för mätningen och u_i är mätosäkerheten av de ingående bidragen. Observera att de ingående storheterna skall vara *oberoende* av varandra. Se till att alla termer har samma sort, t ex att alla osäkerheter anges i % av mätvärdet.

Exempel på faktorer som kan påverka en NO_x-mätning är osäkerheten i kalibrergasens halt, mätsystemets linjäritet, nollpunkts- och mätvärdesdrift, restfukthalt efter kylaren, interferenser, konvertereffektivitet, tryckvariationer, temperaturförändringar m m. Vid den enskilda mätningen är osäkerheten i kalibrergashalt helt klart ett systematiskt fel, liksom effekten av interfererande ämnen om gassammansättningen är konstant, men om den exakta storleken av dessa inte är kända kan man inte göra korrektioner utan osäkerheterna kommer att vara delar i den totala osäkerheten.

Rapportering av mätosäkerheter beskrivs i kapitel 7.3.5. Det är viktigt att vid rapporteringen lägga ner stor omsorg på att beskriva hur man har gått till väga vid beräkningarna, vilka överväganden som gjorts och vilka felkällor som anses kunna påverka mätresultatet. Ofta är det lämpligt att ange ett osäkerhetsintervall för mätresultatet.

EXEMPEL PÅ MÄTOSÄKERHETSBERÄKNINGAR

Nedan ges typexempel på hur mätosäkerheter kan beräknas för följande mätningar:

1) Mätosäkerhet vid gravimetrisk stoftbestämning i rökgaskanaler
2) Mätosäkerhet vid bestämning av rökgashastighet
3) Mätosäkerhet vid bestämning av gasformiga ämnen med automatiska mätinstrument
4) Mätosäkerhet vid våtkemisk bestämning av gasformiga ämnen
5) Mätosäkerhet vid gravimetrisk bestämning av rökgasens fukthalt

Exempel 1. Mätosäkerhet vid gravimetrisk stoftbestämning i rökgaskanaler

Enligt kapitel 5.23 beräknas stofthalten i rökgaskanalen på följande sätt:

$$C_{ntg} = m_{stoft}/V_{ntg}$$

$$C_k = m_{stoft}/V_k$$

där

C_{ntg} = stofthalten i kanalen vid normal torr gas (0 °C, 101,3 kPa);
C_k = stofthalten i kanalen vid drifttillståndet;
m_{stoft} = invägd korrigerad stofthalt på filtret;
V_{ntg} = den torra provgasvolymen vid normaltillstånd (0 °C, 101,3 kPa);
V_k = provgasvolymen i kanalen vid drifttillståndet.

Vidare gäller att

$$V_{ntg} = V_{gasur} \cdot (273{,}2/T_{gasur}) \cdot (B/101{,}3)$$

$$V_n = V_{ntg} + V_{H2O}$$

$$V_k = V_n \cdot (T_k/273{,}2) \cdot (101{,}3/P_k)$$

där

V_{gasur} = uppmätt provtagningsvolym i gasur (torr);
T_{gasur} = temperaturen i gasuret, B = barometertrycket;
V_n = den våta provgasvolymen vid normaltillstånd;
V_{H2O} = volymen av vattenångan;
T_k = temperaturen i kanalen;
P_k = trycket i kanalen.

De maximala osäkerhetsbidragen från de olika termerna i ekvationen är om standardens krav skall uppfyllas:

m_{stoft}: invägningsosäkerheten < 2 % om tillräcklig mängd stoft insamlats (50 - 100 mg);

V_{gasur}: osäkerheten < 5 %;

B: osäkerhet < 300 Pa, dvs (0,3/101,3) x 100 % → < 0,3 %;

T_{gasur}: osäkerhet < 2 %;

T_k: osäkerhet < 1 %;

p_k: osäkerhet < 1 %;

V_{H2O}: osäkerhet < 10 % av uppmätt värde, vilket ger ca 1 % osäkerhet vid 10 % fukthalt i rökgasen.

Observera:

De ovan använda osäkerhetsbidragen är de maximalt tillåtna enligt standarden. Varje laboratorium kan emellertid själva bestämma sina aktuella osäkerheter och använda dessa vid beräkningen. Följande tillvägagångssätt kan användas:

***Vägning*:** Bestäm osäkerheten genom att väga ett och samma filter 15 - 20 gånger. Beräkna spridningen (se ekvation 4), vilken är ett mått på vägningens repeterbarhet. För att få ett mått på osäkerheten för hela torknings- och vägningsförfarandet måste filtret mellan varje vägning behandlas enligt standarden (värmeskåp + avsvalning). Vägningsosäkerheten blir

$$u(m_{filter}) = s_{filter}/m_{stoft}$$

där

m_{stoft} = det aktuella provets invägda stofthalt;

s_{filter} = filtervägningarnas standardavvikelse.

Bestämningen av s_{filter} dokumenteras och används som en konstant tills en ny bestämning görs. Om s_{filter} är 1 mg innebär det att stofthalten på filtret måste vara minst 50 mg om standardens krav skall vara uppfyllt (osäkerheten < 2 %).

***Gasur*:** Efter korrigering för dokumenterad felvisning mot normal får den återstående mätosäkerheten uppgå till högst 5 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. Osäkerheten blir då $5/\sqrt{3}$ = 2,89 %.

Behöver man ett mer exakt värde på osäkerheten i volymbestämningen kan en variant av metoden i kapitel 7.4.2 tillämpas. Medelvärdet av avvikelserna, $\bar{z}$, används för korrigering av det testade gasurets utslag och standardavvikelsen av skillnaderna mellan mätvärdesparen används för att beräkna mätosäkerheten enligt

$$u(V_{gasur}) = \sqrt{(s_{test})^2 + (s_{ref})^2}$$

där s_{test} = den mätta standardavvikelsen och s_{ref} = den angivna mätosäkerheten i kalibreringsbeviset för referensgasuret.

***Barometer*:** Använd 0,3 kPa som osäkerhetsbidrag eller värdet från spårbar kalibrering om sådan är utförd. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(B) blir då $0,3/\sqrt{3}$ %.

***T*$_{gasur}$:** Kontrollera först att standardens krav är uppfyllda genom kontroll mot spårbart kalibrerad temperaturmätare. Felvisningen skall vara < 2 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(T_{gasur}) blir då $2/\sqrt{3}$ = 1,15 %.

I det fall endast ett fåtal temperaturavläsningar skall representera det verkliga temperaturförloppet i gasuret under ett prov blir osäkerheten större. Särskilt i det första provet i en serie prover händer det att gasurets temperatur förändras avsevärt för att sedan hamna på en någorlunda stabil nivå. Vid stabila temperaturförhållanden används mätosäkerhetsbidraget 2 % och vid större temperaturvariationer upp till 5 %.

Behövs ett mer exakt värde på osäkerheten i temperaturbestämningen, använd samma metod som för gasur.

***T*$_k$:** Kontrollera först att standardens krav är uppfyllda genom kontroll mot spårbart kalibrerad temperaturmätare. Felvisningen skall vara < 1 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7 3.3, sid. 14. u(T_k) blir då $1/\sqrt{3}$ = 0,6 %.

***p*$_k$:** Kontrollera först att standardens krav är uppfyllda genom kontroll mot spårbart kalibrerad tryckmätare. Felvisningen skall vara < 1 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7 3.3, sid. 14. u(p_k) blir då $1/\sqrt{3}$ = 0,6 %.

***V*$_{H2O}$:** Restfukthalten efter torktornet kan mätas eller beräknas ur mätdata för provtagningen, se exempel 5 för närmare detaljer. Mätosäkerhetsbidraget bör i praktiken inte kunna överstiga 1 % av den beräknade, torra provgasvolymen. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(VH2O) blir då

$1/\sqrt{3}$ %.

För att få ett mått på det totala felet måste ytterligare felkällor tas i beaktande. En sammanställning av möjliga felkällor och rekommenderade schablonvärden på det osäkerhetbidrag de förorsakar ges nedan:

variationer i provtagningsförhållandena	< 5 %
avvikelse från isokinetisk provtagning	< 3 %
uppriktningen av sondspetsen i kanalen	< 2 %
inläckage av luft i provtagningssystemet	< 2 %

I alla dessa fall känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 13. Respektive osäkerhetsbidrag blir då $x/\sqrt{3}$ %.

Om ovanstående värden används för att uppskatta osäkerheten för en bestämning av stofthalten i en rökgaskanal fås om ekvation 12 används

$$u(V_{ntg}) = \sqrt{5^2/3 + 2^2/3 + 0{,}3^2/3} = 3{,}1\ \%$$

$$u(V_n) = \sqrt{3{,}1^2 + 1{,}0^2/3} = 3{,}2\ \%$$

$$u(V_k) = \sqrt{3{,}2^2 + 1^2/3 + 1^2/3} = 3{,}3\ \%$$

$$u(C_{ntg}) = \sqrt{2^2 + 5^2/3 + 3^2/3 + 2^2/3 + 2^2/3 + 3{,}1^2} = 5{,}3\ \%$$

$$u(C_k) = \sqrt{2^2 + 5^2/3 + 3^2/3 + 2^2/3 + 2^2/3 + 3{,}3^2} = 5{,}4\ \%$$

Den kombinerade mätosäkerheten för stofthaltsbestämningen är ca 5,5 % både för normal torr rökgas och vid driftstillståndet. Konfidensintervallet för rökgaskoncentrationen, C, blir då

$$U = k \cdot u(C)$$

dvs med 95 % sannolikhet ligger värdet som bestämts för stofthalten i rökgasen i detta exempel inom intervallet

$$0{,}89 \cdot x \leq Y \leq 1{,}11 \cdot x$$

där x är mätvärdet för stoftkoncentrationen i rökgaskanalen. För ett 95 % konfidensintervall är $k \approx 2$.

Exempel 2. Mätosäkerhet vid bestämning av rökgashastighet

Enligt kapitel 5.27 kan gasflödets hastighet (v) beräknas i varje punkt i mätplanet ur gasdensiteten (ρ) och det uppmätta dynamiska trycket (p_d). Mätplanets genomsnittliga gasflödeshastighet beräknas som medelvärdet av hastigheten i mätpunkterna. Gasflödet (q) beräknas som produkten av gasflödeshastigheten och mätplanets area (A).

För beräkning av gasdensiteten krävs kännedom om gassammansättningen samt tryck och temperatur i kanalen. Gassammansättningen erhålls ur gasanalys. Gasdensiteten i kanalen (ρ_k) beräknas enligt

$$\rho_k = \frac{p_k - M}{R - T_k}$$

där p_k = trycket i gaskanalen, R är gaskonstanten, T_k = temperaturen i kanalen och M är molmassan för gasblandningen, dvs $M = \Sigma(y_i \cdot M_i)$. y_i är volymfraktionen av gaskomponenterna i rökgasen (i = O_2, CO_2, N_2, H_2O, CO, NO_x m fl) och M_i är molmassan ("molvikten") för respektive gaskomponent.

***Exempel*:** M_i är för O_2 = 32, för CO_2 = 44, för N_2 = 28 och för H_2O = 18. Om volymsfraktionerna för gaskomponterna i rökgasen är O_2 = 6,5 %, CO_2 = 11 %, N_2 = 67,5 % och H_2O = 15 % blir $M = 0{,}065 \cdot 32 + 0{,}11 \cdot 44 + 0{,}675 \cdot 28 + 0{,}15 \cdot 18 = 28{,}5$ kg/kmol.

Vid ett kanaltryck av 101,3 kPa och en rökgastemperatur av 398 K (125 °C) blir

$$\rho_k = 101{,}3 \cdot 28{,}5 / (8{,}3143 \cdot 398) = 0{,}873 \text{ (kg/m}^3\text{)}.$$

En uppskattning av osäkerhetsbidragen från de olika termerna i ekvationen blir om standardens krav på enskilda komponenter uppfylls:

***p_k* :** osäkerheten < 300 Pa, dvs (0,3/101,3) · 100 % → < 0,3 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr avsnitt 3.3, sid. 13. $u(p_k)$ blir då $0{,}3/\sqrt{3}$ %.

***R*:** en konstant vars vedertagna värde (dvs det konventionellt sanna värdet) i detta sammanhang kan anses vara exakt.

***T_k* :** osäkerheten < 1 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr avsnitt 3.3, sid. 13. $u(T_k)$ blir då $1/\sqrt{3}$ = 0,6 %.

***M*:** beräkning av osäkerheten i bestämningen av molmassan blir vid ett antaget fel av 5 % i volymsbestämningen av de mätta gaserna (O_2, CO_2 och H_2O) och om siffrorna ovan används och man antar att alla avvikelser sker åt samma håll:

a) N_2 = 100 % – O_2-halt (%) – CO_2-halt (%) – H_2O-halt (%) =
= 100 – 0,95 · 6,5 – 0,95 · 11,0 – 0,95 · 15,0 =
= 100 – 6,2 – 10,5 – 14,3 = 69,0 %

b) N_2 = 100 % – O_2-halt (%) – CO_2-halt (%) – H_2O-halt (%) =
= 100 – 1,05 · 6,5 – 1,05 · 11,0 – 1,05 · 15,0 =
= 100 – 6,8 – 11,6 – 15,8 = 65,8 %

vilket ger, med maximalt samverkande osäkerheter

a) M = 0,062 · 32 + 0,105 · 44 + 0,143 · 18 + 0,69 · 28 = 28,5 (kg/m^3)
b) M = 0,068 · 32 + 0,116 · 44 + 0,158 · 18 + 0,658 · 28 = 28,5 (kg/m^3)

Skillnaden i värdet på M blir mycket små trots relativt stora ändringar av de ingående gaskoncentrationerna. För en normal rökgas bör osäkerheten vid bestämningen av molmassan vara < 0,2 %, beroende på att volymsfraktionerna **inte** är oberoende av varandra.

Om ovanstående värden används för att uppskatta osäkerheten i beräkningen av gasdensiteten fås om ekvation 12 används

$$u(\rho_k) = \sqrt{0{,}3^2/3 + 1^2/3 + 0{,}2^2} = 0{,}8\ \%$$

Detta värde understiger väl standardens krav ≤ 0,05 kg/m^3.

Gasflödeshastigheten i en mätpunkt erhålls ur avläst dynamiskt tryck (p_d) och gasdensiteten enligt

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot p_d}{\rho_k}}$$

Osäkerheten i bestämningen av det dynamiska trycket (p_d) antas i exemplet vara < 5 Pa. Bestämningen av det dynamiska trycket är beroende av gashastigheten i kanalen enligt (jfr ovan):

$$p_d = \frac{v^2 \cdot \rho_k}{2}$$

Eftersom osäkerheten i p_d får vara högst 5 Pa blir det maximala felet i bestämningen av p_d beroende på gashastigheten enligt följande, om det tidigare beräknade värdet på ρ_k (0,873) används:

Vid 5 m/s: $u(p_d)$ = 5 · 2 / (5 · 5 · 0,873) = 0,46; dvs $u(p_d)$ = 46 %;

Vid 10 m/s: $u(p_d)$ = 5 · 2 / (10 · 10 · 0,873) = 0,11; dvs $u(p_d)$ = 11 %;

Vid 20 m/s: $u(p_d)$ = 5 · 2 / (20 · 20 · 0,873) = 0,03; dvs $u(p_d)$ = 3 %.

Den genomsnittliga gasflödeshastigheten (v_k) för hela mätplanet beräknas enligt

$$v_k = \frac{\sum v_i}{n}$$

där n = antalet mätpunkter i mätplanet och v_i är hastigheten i punkt *i*.

Vid beräkning av osäkerheten i bestämningen av gashastigheten i kanalen måste man ta hänsyn till kvadratrotstecknet i ekvationen för beräkning av v från dynamiska trycket, vilket medför att $u(v_k)$ beräknas enligt sambandet

$$u(v_k) = \sqrt{1/2 \cdot u(p_d)^2 + 1/2 \cdot u(\rho_k)^2}$$

Om denna formel används blir osäkerheten i bestämningen av gashastigheten i kanalen

$$\text{Vid } v = 5\,\text{m/s}: \; u(v_k) = \sqrt{(1/2 \cdot 46)^2 + (1/2 \cdot 0{,}8)^2} = 23{,}0\ \%$$

$$\text{Vid } v = 10\,\text{m/s}: \; u(v_k) = \sqrt{(1/2 \cdot 11)^2 + (1/2 \cdot 0{,}8)^2} = 5{,}7\ \%$$

$$\text{Vid } v = 20\,\text{m/s}: \; u(v_k) = \sqrt{(1/2 \cdot 3)^2 + (1/2 \cdot 0{,}8)^2} = 1{,}6\ \%$$

Slutsats: Vid låga rökgashastigheter bör gashastigheten bestämmas på annat sätt, t ex ur tillfört bränsle och bränsleanalys.

Vid en gashastighet av ca 10 m/s och 12 upprepade bestämningar av gashastigheten i kanalen, blir osäkerheten av gashastighetens medelvärde i kanalen om $s = u(v_k) = 5{,}7$

$$u(\bar{v}_k) = t \cdot u(v_k)/\sqrt{n} = 2{,}23 \cdot 5{,}7/\sqrt{12} = 3{,}7\ \%$$

t fås ur tabell 1, bilaga B (antal frihetsgrader = 11).

Gasflödet i kanalen erhålls ur mätplanets area och den genomsnittliga gashastigheten enligt

$$q_k = v_k \cdot A$$

där q_k = gasfödet vid drifttillstånd och A är kanalens area. Om osäkerheten i bestämningen av arean < 1 %, fås att osäkerheten i bestämningen av gasflödet i kanalen blir

$$u(q_k) = \sqrt{3{,}7^2 + 1^2} = 3{,}8\ \%$$

Ett 95 % konfidensintervall ($k \approx 2$) för osäkerheten i gasflödet blir

$$U = 2 \cdot 3{,}8 = 7{,}6\ \%$$

dvs med 95 % sannolikhet ligger värdet som bestämts för gasflödet i detta exempel inom intervallet

$$0{,}92 \cdot x \leq Y \leq 1{,}08 \cdot x$$

där x är det uppmätta gasflödet.

Exempel 3. Mätosäkerhet vid bestämning av gasformiga ämnen med automatiska mätinstrument

Vid mätning av t ex NO_x med kontinuerliga, automatiska mätinstrument kalibreras och kontrolleras systemet enligt kapitel 5.4. De huvudsakliga kvarvarande felkällor som kan påverkar mätosäkerheten är

- osäkerheten i referensgasens halt,
- variationer i provgasens restfukthalt,
- interfererande gaskomponenter,
- osäkerheten i instrumentens linjäritet,
- nollpunkts- eller spanpunktsdrift,
- tryck- och temperaturförändringar i omgivningen.

Övriga tänkbara felbidrag (jfr sid 21) anses i detta exempel vara under kontroll (dvs beaktas inte i exemplet).

Om kraven i standarden skall vara uppfyllda skall osäkerhetsbidragen från de olika felkällorna högst vara:

***Kalibrergas*:** analystolerans enligt certifikat ± 2 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(gas) blir då $2/\sqrt{3} = 1{,}15$ %.

***Restfukthalt*:** variationen normalt < 1 % (se vidare exempel 5).

***Interfererande ämnen*:** ≤ 4 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(interferens) blir då $4/\sqrt{3} = 2{,}3$ %.

För att bestämma den inverkan övriga gasformiga föreningar i gaskanalen har på mätvärdet tillförs mätsystemet gasblandningar innehållande den komponent som skall bestämmas och lämpliga koncentrationer av ämnen som misstänks kunna störa. I de fall då den uppmätta interferensen är direkt proportionell mot koncentrationen av det interfererande ämnet kan interferensens storlek anges direkt. Om interferensen inte är

direkt proportionell mot koncentrationen av det interfererande ämnet måste interferensens storlekbestämmas vid olika koncentrationer. Interferensens storlek bestäms för varje enskilt ämne separat och för blandningar av alla interfererande ämnen för att fastställa den kombinerade effekten.

Det i standarden angivna värdet är summan av alla interferenser vid maximal koncentration av interfererande ämnen som kan förekomma i provgasen. En kontrollbestämning bör alltid utföras av mätlaboratoriet även om data har tillhandahållits av instrumentleverantören.

***Avvikelse från linjäritet*:** osäkerheten ≤ 2 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(linjäritet) blir då $2/\sqrt{3}$ = 1,15 %.

***Instrumentdrift*:** osäkerhet ≤ 2 %. Bestäms av laboratoriet genom att vid ett antal mätuppdrag registrera utslaget för referensgasen före och efter mätningen.

***Tryck- och temperaturförändringar*:** osäkerheten normalt ≤ 1 % (om ingen kompensation finns inbyggt i instrumentet och om mätningarna sker under ett begränsat antal timmar). Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. Osäkerheten blir då $1/\sqrt{3}$ = 0,6 %.

Den totala mätosäkerheten blir då

$$u_c = \sqrt{2^2/3 + 1^2 + 4^2/3 + 2^2/3 + 2^2 + 1^2/3} = 3{,}7\ \%$$

Ett 95 % konfidensintervall (k ≈ 2) för osäkerheten i haltbestämningen blir, om ekvation 8 används

$$U = 2 \cdot 3{,}7 = 7{,}4\ \%$$

Exempel 4. Mätosäkerhet vid våtkemisk bestämning av gasformiga ämnen

Manuell våtkemisk provtagning av gasformiga ämnen beskrivs i kapitlen 5.10 till 5.21. Osäkerheten i den kemiska analysen behandlas inte här. Felkällor som påverkar provtagningens osäkerhet är

- avskiljningsgraden i tvättflaskorna,
- gasurets onoggrannhet,
- osäkerheten i bestämningen av gasurets temperatur,
- osäkerheten i bestämningen av lufttrycket,
- restfukthalt,
- inläckage av omgivningsluft i systemet,
- absorption i provtagningssond, slangar och filter,
- avvikelse från isokinetisk provtagning (i förekommande fall).

Övriga tänkbara felbidrag (jfr sid 21) anses i detta exempel vara under kontroll (dvs beaktas inte i exemplet).

Om kraven i standarderna skall vara uppfyllda skall osäkerhetsbidragen från de olika felkällorna högst vara:

***Tvättflaskornas avskiljningsgrad*:** Kravet är minst 95 % avskiljningsgrad. Med två tvättflaskor i serie blir osäkerheten < 0,25 %.

Gasurets onoggrannhet: Efter korrigering för dokumenterad felvisning mot normal får den återstående mätosäkerheten uppgå till högst 2 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. $u(V_{gasur})$ blir då $2/\sqrt{3}$ = 1,15 %.

Behöver man ett mer exakt värde på osäkerheten i volymbestämningen kan en variant av metoden i kapitel 7.4.2 tillämpas. Medelvärdet av avvikelserna, $\bar{z}$, används för korrigering av det testade gasurets utslag och standardavvikelsen av skillnaderna mellan mätvärdesparen används för att beräkna mätosäkerheten enligt

$$u(V_{gasur}) = \sqrt{(s_{test})^2 + (s_{ref})^2}$$

där s_{test} = den mätta standardavvikelsen och s_{ref} = den angivna mätosäkerheten i kalibreringsbeviset för referensgasuret.

***T*$_{gasur}$:** Kontrollera först att standardens krav är uppfyllda genom kontroll mot spårbart kalibrerad temperaturmätare. Felvisning skall vara < 2 °C. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. $u(T_{gasur})$ blir då $2/\sqrt{3}$ °C d v s 1,15/298 = 0,4 % vid 25 °C.

Behövs ett mer exakt värde på osäkerheten i temperaturbestämningen, använd samma metod som för gasur.

***Lufttryck (barometer)*:** Använd 0,3 kPa som osäkerhetsbidrag eller värdet från spårbar kalibrering om sådan är utförd. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(B) blir då $0{,}3/\sqrt{3}$ %.

***Restfukthalt*:** Restfukthalten efter torktornet kan mätas eller beräknas ur mätdata för provtagningen, se exempel 5 för närmare detaljer. Mätosäkerhetsbidraget bör i praktiken inte kunna överstiga 1 % av den beräknade, torra provgasvolymen. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(V_{H2O}) blir då $1/\sqrt{3}$ %.

Inläckage: Inläckaget av omgivningsluft skall vara < 2 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(inläckage) blir då $2/\sqrt{3}$ %.

***Förluster i slangar m m*:** Det fel som kan orsakas p g a absorption i provtagningssond, slangar och filter av den gaskomponent som skall mätas är svår att uppskatta, men vid korta uppehållstider i provtagningssystemet bör osäkerheten inte överstiga 2 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(absorption) blir då $2/\sqrt{3}$ %.

***Avvikelse från isokinetik*:** I de fall även partikelbundna fasen skall ingå i provtagningen måste provtagningen ske isokinetiskt. Osäkerheten kan uppskattas till < 3 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(isokinetik) blir då $3/\sqrt{3}$ %.

Den kombinerade mätosäkerheten blir då vid icke-isokinetisk provtagning

$$u_c = \sqrt{0{,}25^2 + 2^2/3 + 2^2/3 + 0{,}3^2/3 + 1^2/3 + 2^2/3 + 3^2/3} = 3{,}0\ \%$$

Den kombinerade mätosäkerheten vid isokinetisk provtagning blir

$$u_c = \sqrt{3^2 + 3^2/3} = 3{,}5\ \%$$

Ett 95 % konfidensintervall ($k \approx 2$) för osäkerheten i haltbestämningen blir, om ekvation 8 används

$$U = 2 \cdot 3{,}0 = 6{,}0\ \% \quad \text{resp.} \quad U = 2 \cdot 3{,}5 = 7{,}0\ \%$$

Exempel 5. Mätosäkerhet vid gravimetrisk bestämning av rökgasens fukthalt

Viktsandelen fukt i provgasen beräknas ur totalt avskild fukt och den torra provgasvolymen vid normaltillståndet enligt följande:

$V_{ntg} = V_{gasur} \cdot (273/T_{gasur}) \cdot (B/101,3)$ (m^3; normal torr gas)

$V_{H2O} = (m_{H2O}/18) \cdot 22,4$ (m^3; vattenångans volym)

$V_n = V_{ntg} + V_{H2O}$ (m^3; normal fuktig gas)

$y_{H2O} = V_{H2O}/V_n$ (m^3/m^3; fuktens volymandel)

Följande osäkerhetsbidrag vid beräkning av den kombinerade mätosäkerheten skall tas med om man kan anta att restfukthalten är försumbar:

V $_{gasur}$**:** Efter korrigering för dokumenterad felvisning mot normal får den återstående mätosäkerheten uppgå till högst 2 %. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. Osäkerheten blir då $2/\sqrt{3}$ = 1,15 %.

Behöver man ett mer exakt värde på osäkerheten i volymbestämningen kan en variant av metoden i kapitel 7.4.2 tillämpas. Medelvärdet av avvikelsena, $\bar{z}$, används för korrigering av det testade gasurets utslag och standardavvikelsen av skillnaderna mellan mätvärdesparen används för att beräkna mätosäkerheten enligt

$$u(V_{gasur}) = \sqrt{(s_{test})^2 + (s_{ref})^2}$$

där s_{test} = den mätta standardavvikelsen och s_{ref} = den angivna mätosäkerheten i kalibreringsbeviset för referensgasuret.

Barometer**:** Använd 0,3 kPa som osäkerhetsbidrag eller värdet från spårbar kalibrering om sådan är utförd. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. u(B) blir då $0,3/\sqrt{3}$ %.

T $_{gasur}$ **:** Kontrollera först att standardens krav är uppfyllda genom kontroll mot spårbart kalibrerad temperaturmätare. Felvisning skall vara < 2 °C. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning), jfr kapitel 7.3.3, sid. 14. $u(T_{gasur})$ blir då $2/\sqrt{3}$ ^oC d v s 1,15/298 = 0,4 % vid 25 ^oC.

Behövs ett mer exakt värde på osäkerheten i temperaturbestämningen, använd samma metod som för gasur.

***m*$_{H2O}$:** Med en våg bestäms vikten av utkondenserat vatten och torkmedlets viktökning. Vågens osäkerhet skall vara < 2 g. Detta innebär att vid en vikt av 100 g blir osäkerheten 2 %. Vid större viktökningar blir den relativa osäkerheten mindre. Genom upprepade vägningar med en kontrollvikt kan osäkerheten (spridningen) bestämmas mer exakt vid aktuella viktområden. Den relativa osäkerheten beräknas enligt 2/m_{H2O} x 100 %

Exempel: Följande värden erhölls vid en provtagning:

Provgasvolym	= 3,5 m^3
Torkmedlets viktökning	= 100 g
Kondensatets vikt	= 250 g
Vattenångans volym	= 0,4 m^3

Om ovanstående värden används för att uppskatta osäkerheten för bestämningen av fukthalten i en rökgaskanal fås om ekvation 12 används

$$u(V_{ntg}) = \sqrt{2^2/3 + 0{,}4^2 + 0{,}3^2/3} = 1{,}2\ \%$$

$$u(m_{H2O}) = \sqrt{\left(2 \cdot \frac{100}{100}\right)^2 + \left(2 \cdot \frac{100}{250}\right)^2} = 2{,}2\ \%$$

$$u(V_{H20}) = 2{,}2 \cdot 22{,}4/18 = 2{,}7\ \%$$

$$u(V_n) = \sqrt{1{,}2^2 + \left(2{,}7 \cdot \frac{0{,}4}{3{,}5}\right)^2} = 1{,}2\ \%$$

$$u(y_{H2O}) = \sqrt{1{,}2^2 + 1{,}2^2} = 1{,}7\ \%$$

Osäkerhetsbidraget från bestämningen av vattenångans volym har en relativt liten inverkan på osäkerheten för den totala volymen fuktig gas beroende på att fukten utgör endast en mindre del av den totala volymen. Enligt ovan blir i detta exempel osäkerhetsbidraget 0,31 % (2,7 x 0,4/3,5).

7.4.5 Förkastning av mätvärden

Om orsaken till att ett mätvärde avviker mycket från övriga värden kan förklaras utifrån mättekniska skäl (fel på utrustning, defekt filter, felaktiga flöden m m) skall värdet förkastas. Om däremot avvikelsen **inte** kan förklaras av något synbart fel med utrustningen skall värdet tas med i den statistiska bearbetningen.

För att ett avvikande värde skall strykas på statistiska grunder måste höga krav ställas på det osannolika att värdet är riktigt, dvs att värdet med minst 99,5 % sannolikhet (ca 3 ggr standardavvikelsen) faller utanför ramen. Det finns också olika statistiska test (t ex Grubbs test) för att se om ett mätvärde kan betraktas som avvikande, men man skall komma ihåg att för ett måttligt antal mätvärden (< 50 - 100) kan under inga förhållanden mer än **ett** värde strykas p g a **statistisk** osannolikhet. Om flera värden ligger långt från huvudparten av värdena, måste man fundera på om utrustningen verkligen är tillförlitlig eller om det kan finnas någon annan förklaring till avvikelserna. Under alla förhållanden måste en ny mätning ske för att verifiera mätresultatet.

7.5 REFERENSER

EA 4/16 G:2003: EA Guidlines on the expression of uncertainty in quantitative testing. December 2003

Engberg, Helene: Jämförelse av analysmetoder. Handledning – Naturvårdsverket Rapport 3844, 1990.

Engberg, Helene: Utsläppskontroll. Mätstrategi. Statistisk mätvärdeshantering. – Naturvårdsverket, Rapport 3404, 1988.

EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying uncertainty in analytical measurement, 3rd edition, 2012.

EUROLAB Technical Report 1/2002: Measurement Uncertainty in testing.

EUROLAB Technical Report 1/2006: Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results.

EUROLAB Technical Report 1/2007: Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation.

Guide to the Uncertainty in Meaurements (GUM): ISO, 1993. 1st edition.

Hedlund, Britta: Mätteknik och kvalitetssäkring. Några termer och begrepp. – Naturvårdsverket Rapport 4021, 1992.

NFS 2004:6 (Naturvårdsverkets författningssamling): Naturvårdsverkets föreskrifter om mätutrustning för bestämmande av miljöavgift på utsläpp av kväveoxider vid energiproduktion. Beslutade 26 maj 2004.

Nyquist, Gunnar: Automatiska rökgasmätningar– Provningsjämförelse 1999 – Bestämning av halter i referensgasblandningar. ITM rapport 76, Institutet för Tillämpad Miljöforskning vid Stockholms Universitet, 1999.

Nyquist, Gunnar och Blinksbjerg, Peter: Osäkerhetsbudget för direktvisande instrument – Praktiska tillämpningar. ITM rapport 111, Institutet för Tillämpad Miljöforskning vid Stockholms Universitet, maj 2003.

Schlums, C., Abraham, H.-J. und Frenzel, W.: Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle.
Teil I: Bedeutung der externen Qualitätskontrolle – Staub **53**, 1993, pp 177-182.
Teil IV: Auswertung und Bewertung der Ringversuchergebnisse - Staub **53**, 1993, pp 355-361.

Youden, W.J. and Steiner, E.H.: Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists. – Association of Official Analytical Chemists. Washington, 1975.

Tillämpliga svenska och internationella standarder:

Publicerade standarder:

SS 01 42 01 (Svensk Standard): Statistik – Terminologi och beteckningar. Utgåva 2, 1980-07-01.

SS-EN 12384-1 (Svensk Standard): Luftundersökningar – Utsläpp till luft – Bestämning av koncentrationen och massflödet av stoft i gaskanaler – Manuell gravimetrisk metod. Utgåva 1, 2001-12-14.

SS-EN ISO 14956 (Svensk Standard): Luftkvalitet – Utvärdering av en mätprocedurs lämplighet genom att jämföra med en krävd mätosäkerhet (ISO 14956:2002) Utgåva 1, 2002-10-11.

SS-EN ISO/IEC 17025:2005/AC:2007 (Svensk Standard): Allmänna kompetenskrav för provnings- och kalibreringslaboratorier. Utgåva 1, 2007-02-06.

SS-ISO 11222 (Svensk Standard): Luftkvalitet – Bestämning av osäkerheten för tidsmedelvärdet vid luftkvalitetsmätningar. Utgåva 1, 2002-10-11.

SS-ISO 13752 (Svensk Standard): Air quality – Assessment of uncertainty of a measurement method under field conditions using a second method as reference. (Utgåva 1, 1998-10-02)

BILAGA A

Allmänna mättekniska termer

Aritmetiskt medelvärde [eng. arithmetic mean]: Summan av ett antal värden dividerat med detta antal. Medelvärdet av q_1, q_2, ..., q_n är således

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} q_k$$

Drift [eng. drift]: Långsam variation med tiden hos ett mätinstrument.

Interferent [eng. influence quantity]: Objekt som inte är mätobjektet men som påverkar, stör, **mätresultatet**. (Se också **störkomponent**)

Justering [eng. adjustment]: Åtgärd för minska ett mätdons systematiska felbidrag till en för tillämpningen godtagbar nivå. (Ofta används ordet kalibrering när justering avses)

Kalibrering [eng. calibration]: Följd av åtgärder som under specificerade betingelser fastställer sambandet mellan ett mätinstruments eller mätuppställnings utslag och motsvarande kända värde på en mätstorhet.

Anmärkningar:

1. Kalibrering gör det möjligt att skatta visningsfel hos mätdon eller mätsystem, eller att tilldela värden till skalmarkeringar på godtyckliga skalor.

2. En kalibrering kan också bestämma andra mätbara egenskaper.

3. Kalibreringsresultaten kan anges i ett dokument, ibland benämnt kalibreringsbevis eller kalibreringsrapport.

4. Ett kalibreringsresultat anges ibland som en korrektion eller "kalibreringsfaktor" eller som en "kalibreringskurva".

Konventionellt sant värde (av en storhet) [eng. conventional true value (of a quantity)]: Det allmänt vedertagna, t ex genom en konvention, värdet av en bestämd storhet. Ex.: Avogadros tal. (Jämför **sant värde)**

Korrektionsterm [eng. correction]: Att addera ett värde till (det okorrigerade) mätresultatet för att kompensera för systematiska fel.

Anmärkningar:

1. Korrektionstermen är lika med det negativa värdet av det skattade systematiska felet.

2. Eftersom det systematiska felet inte kan vara helt känt kan inte heller kompensationen bli fullständig.

Korrektionsfaktor [eng. correction factor]: Den faktor med vilken (det okorrigerade) mätvärdet multipliceras för att kompensera för ett systematiskt fel.

Anmärkning: Eftersom det systematiska felet inte kan vara helt känt kan inte heller kompensationen bli fullständig.

Korrigerat resultat [eng. corrected result]: Resultatet av en mätning efter korrigering för systematiska fel.

Medelvärde [eng. arithmetic mean]: se **aritmetiskt medelvärde**.

Mätdon [eng. measuring instrument]: Anordning avsedd att, ensam eller i kombination med annan utrustning, användas för mätning.

Anmärkning: Med ett "mätinstrument" menas ett mätdon som omvandlar detekterad storhet till ett mätutslag eller motsvarande information.

Mätfel [eng. error (of measurement)]: Mätresultatet minus mätobjektets (konventionellt) sanna värde.

Anmärkningar:

1. Eftersom det sanna värdet inte kan bestämmas används i praktiken det konventionellt sanna värdet.

2. När det är nödvändigt att skilja mellan "fel" och "relativt fel" kallas det förra ibland **absoluta mätfelet (eng. absolute error of measurement)**.

Mätförfarande [eng. measurement procedure]: Ett antal operationer, specifikt beskrivna, som används för att genomföra en bestämd mätning i enlighet med en given metod.

Mätmetod [eng. method of measurement]: Logisk följd av operationer, allmänt beskrivna, som används för genomförandet av mätningar.

Mätning [eng. measurement]: Serie åtgärder med syfte att bestämma värdet på en storhet. Dessa operationer kan ske automatiskt.

Mätnoggrannhet [eng. accuracy of measurement]: Grad av överensstämmelse mellan ett mätvärde och (konventionellt) sant värde på mätstorheten.

Observera:

- "Noggrannhet" är ett kvalitativt mått.
- Termen **precision (eng. precision)** skall inte användas för "noggrannhet". (Jämför mätosäkerhet)

Mätnormal [eng. (measurement) standard]: mätdon eller mätanläggning avsett att definiera, materialisera, bevara eller reproducera en måttenhet eller ett eller flera kända storhetsvärden för att detta/dessa skall kunna överföras till andra mätinstrument genom jämförelse.

Mätobjekt [eng. measurand]: En bestämd storhet som är föremål för mätning (se också **mätstorhet**).

Exempel: Ångtrycket för ett givet vattenprov vid 20 °C.

Observera: Specificering av ett mätobjekt kan erfordra uppgifter om storheter såsom tid, temperatur och tryck.

Mätonoggrannhet: Ersätts av mätosäkerhet.

Mätosäkerhet [eng. uncertainty (of measurement)]: Parameter, knuten till mätresultatet, som karaktäriserar spridningen av de värden som kan hänföras till mätobjektet.

Anmärkningar:

1. Parametern kan t ex vara standardavvikelsen (eller en multipel av denna) eller halva bredden av ett angivet konfidensintervall.

2. Mätosäkerheten består i allmänhet av många komponenter. Några av dessa komponenter kan utvärderas från den statistiska fördelningen av resultaten från mätserier och kan karaktäriseras genom experimentella standardavvikelser. Andra komponenter, vilka också kan karaktäriseras genom standardavvikelser, kan utvärderas från antagna sannolikhetsfördelningar baserade på erfarenhet eller från annan information.

3. Det är underförstått att resultatet av mätningarna är den bästa skattningen av värdet på mätobjektet och att alla osäkerhetskomponenter, inklusive de som beror på systematiska effekter såsom komponenter förknippade med korrigeringar och referensmaterial, bidrar till spridningen.

Mätprincip [eng. method of measurement]: Den fysikaliska grund som en mätmetod bygger på.

Mätresultat [eng. result of measurement]: Numeriska värdet av ett mätobjekt, erhållet genom mätning.

Observera:

a) Då ett resultat presenteras skall det klart framgå om det hänförs till
   - det avlästa utslaget,
   - det okorrigerade resultatet,
   - det korrigerade resultatet.

b) En fullständig beskrivning av ett mätresultat innehåller också information om mätosäkerheten.

Mätstorhet [eng. measurand]: storhet som är mål för mätning. (Se också **mätobjekt)**

Anmärkning Begreppet kan avse såväl "mätt storhet" som "storhet som skall mätas".

Mätutrustning [eng. measuring equipment]: Samtliga mätdon, mätnormaler, referensmaterial, hjälpapparater och bruksanvisningar som behövs för att utföra mätningar och som t ex används vid provning och kontroll eller vid kalibrering.

Normalfördelning [eng. normal distribution; Laplace-Gauss distribution]: En kontinuerlig stokastisk variabel X sägs vara normalfördelad om den har frekvensfunktionen

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-(x-\mu)^2 / 2\sigma^2\right]$$

för $-\infty < x < +\infty$.

Här är μ *väntevärdet* och σ^2 *variansen* till X. Normalfördelade stokastiska variabler spelar stor roll inom den matematiska statistiken.

Okorrigerat resultat [eng. uncorrected result]: Resultatet av en mätning före korrigering av systematiska fel. (Jämför **mätresultat**)

Referensmaterial [eng. reference material]: Material eller ämne för vilket en eller flera egenskaper har fastlagts tillräckligt väl för att det skall kunna användas för kalibrering av apparatur, värdering av mätmetoder eller för att åsätta egenskapsvärden på material.

Referensvillkor [eng. reference conditions]: Användningsvillkor för ett mätdon vilka föreskrivits för provning av dess egenskaper eller för säkerställande av mätresultats jämförbarhet.

Anmärkning: Referensvillkoren specificerar i allmänhet "referensvärden" eller "referensområden" för de interferenter som påverkar mätinstrumentet.

Relativa felet [eng. relative error]: Mätfelet dividerat med det sanna värdet av mätobjektet.

Anmärkning: Eftersom det sanna värdet inte kan bestämmas används i praktiken det konventionellt sanna värdet.

Repeterbarhet (av mätresultat) [eng. repeatability (of results of measurements)]: Överensstämmelsen mellan resultaten från upprepade mätningar på samma mätobjekt utförd under samma mätförhållanden.

Observera: Repeterbara förhållanden innefattar
- samma mätförhållanden,
- samma observatör,
- samma mätinstrument, använt under samma förhållanden,
- samma mätplats,
- upprepning under en kort tidsperiod.

Reproducerbarhet (av mätresultat) [eng. reproducibility (of results of measurements)]: Överensstämmelse mellan mätresultatet för samma mätobjekt utfört under skilda mätförhållanden.

Observera: De skilda förhållandena kan vara
- ändrad mätprincip,
- ändrad mätmetod,
- annan observatör,
- annat mätinstrument,
- annat referensmaterial,
- annan lokal,
- ändrad tid.

Sant värde (av en storhet) [eng. true value (of quantity)]: Det värde som överensstämmer med definitionen av en bestämd storhet. (Jämför **konventionellt sant värde)**

Observera:
1. Detta är det värde som skulle erhållas vid en perfekt och helt felfri mätning.
2. Det sanna värdet är till sin natur omöjligt att bestämma.

Slumpmässigt fel [eng. random error]: Ett slumpmässigt fel uppkommer företrädesvis från oförutsägbara eller sannolika variationer i tid och rum från påverkande faktorer. Effekten av dessa variationer blir att de uppmätta värdena kommer att variera vid upprepade mätningar på ett och samma mätobjekt.

Anmärkningar:
1. Slumpmässiga felet är lika med (totala) felet minus systematiska felet.

2. P g a att bara ett ändligt antal mätningar kan göras är det endast möjligt att bestämma en skattning av det slumpmässiga felet.

Specificerat mätområde, specificerat arbetsområde [eng. specified measuring range]: Den uppsättning värden på en mätstorhet för vilket ett mätinstruments fel är avsett att ligga inom specificerade gränser.

Spårbarhet [eng. traceability]: Egenskap hos ett mätresultat som innebär att detta kan relateras till lämpliga normaler, vanligen nationella eller internationella, via en obruten kedja av jämförelser.

Stabilitet [eng. stability]: mätinstrumentets förmåga att hålla sina mätegenskaper egenskaper konstanta.

Anmärkning: Vanligen betraktas stabilitet med avseende på tid. Om stabiliteten avser annan storhet skall detta anges.

(Experimentell) standardavvikelse [eng. experimental standard deviation]: För en serie av n mätningar på samma mätobjekt karaktäriserar storheten $s(q_k)$ spridningen (standardavvikelsen) av mätvärdena och beräknas med formeln

$$s(q_k) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n} (q_k - \bar{q})^2}{n - 1}}$$

där q_k är resultatet från den k:te mätningen och $\bar{q}$ är det aritmetiska medelvärdet av *n* mätresultat.

Anmärkningar:

1. Om man betraktar en serie av n mätvärden som ett exempel på en fördelning, så är $\bar{q}$ en objektiv skattning av medelvärdet μ_q och $s(q_k)$ är en objektiv skattning av variansen σ^2 för den spridningen.

2. Uttrycket $s(q_k)/\sqrt{n}$ är en skattning av medelvärdets ($\bar{q}$) standardavvikelse, dvs medelvärdenas spridning, och kallas **(den experimentella) standardavvikelsen av medelvärdet (eng. experimental standard deviation of the mean)**.

3. "(Den experimentella) standardavvikelsen av medelvärdet" kallas ibland felaktigt för *medelvärdets standardfel (eng. standard error of the mean)*.

(Mätbar) storhet [eng. (measurable) quantity]: Utmärkande egenskap hos ett fenomen, kropp eller substans som kan särskiljas kvalitativt och bestämmas kvantitativt.

Observera: Termen storhet kan avse storhet i allmän mening eller en bestämd storhet.

Exempel:

a) *Storheter i allmän mening*: längd, tid, massa, temperatur, elektrisk resistans, koncentration av ett ämne.

b) *Bestämda storheter*: längden av en viss stav, elektrisk resistans hos ett visst exemplar av tråd, halten av koldioxid i ett bestämt rökgasprov.

Störkomponent [eng. influence quantity]: Objekt som inte är mätobjektet men som påverkar mätresultatet. (Se också **interferent**)

Systematiskt fel [eng. systematic error]: Ett systematiskt fel uppkommer genom att en påverkande faktor ger ett ej slumpartat tillskott till mätresultatet.

Anmärkningar:

1. Systematiska felet är lika med (totala) felet minus slumpmässiga felet.

2. I likhet med det sanna värdet kan det systematiska felet och dess orsaker inte vara fullständigt kända.

Upplösning (hos ett instrument) [eng. resolution (of an indicating device)]: kvantitativt uttryck för ett instruments förmåga att få skillnaden mellan mycket närliggande värden på den visade storheten att framträda på ett signifikant sätt.

Varians [eng. variance]: Summan av kvadraterna på avvikelserna från medelvärdet dividerat med antalet värden minus 1, dvs för värdena q_1, q_2, ..., q_n gäller att

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n-1}\sum_{k=1}^{n}(q_k - \bar{q})^2$$

där

$$\bar{q} = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n} q_k$$

dvs det aritmetiska medelvärdet av n mätresultat.

Den experimentella variansen s^2 är en skattning av σ^2, vilken är variansen vid ett oändligt antal mätningar.

Väntevärde (förväntade värde; medelvärde) [eng. expectation; expected value; mean]:

1) För en diskret stokastisk variabel (dvs en variabel som kan anta ett ändligt antal värden, definierade med en viss sannolikhet) X som kan anta värdena x_i med sannolikheten p_i är väntevärdet

$$\mu = E(X) = \sum p_i \cdot x_i$$

Väntevärdet kan betraktas som genomsnittsvärdet av X vid ett stort antal mätvärden.

2) För en kontinuerlig stokastisk variabel X med sannolikhetsfunktionen f(x) är väntevärdet

$$\mu = E(X) = \int x \cdot f(x)\,dx$$

Värde (av en storhet) [eng. value (of a quantity)]: Storleken av en bestämd storhet, i allmänhet uttryckt som en måttenhet multiplicerad med ett tal.

BILAGA B

Statistiska tabeller

Tabell 1: t-värden vid olika sannolikheter (konfidensnivåer) och frihetsgrader ($\nu = n - 1$).

Frihetsgrader, ν	95 %	99 %	99,5 %
1	12,71	63,66	127,3
2	4,303	9,925	14,09
3	3,182	5,841	7,453
4	2,776	4,604	5,598
5	2,571	4,032	4,773
6	2,447	3,707	4,317
7	2,365	3,499	4,029
8	2,306	3,355	3,832
9	2,262	3,250	3,960
10	2,228	3,169	3,581
15	2,131	2,602	3,286
20	2,086	2,845	3,153
25	2,060	2,787	3,078
30	2,042	2,750	3,030
49	2,010	2,680	2,940
99	1,984	2,626	2,871
∞	1,960	2,576	2,807

BILAGA C

Utvärdering av provningsjämförelser

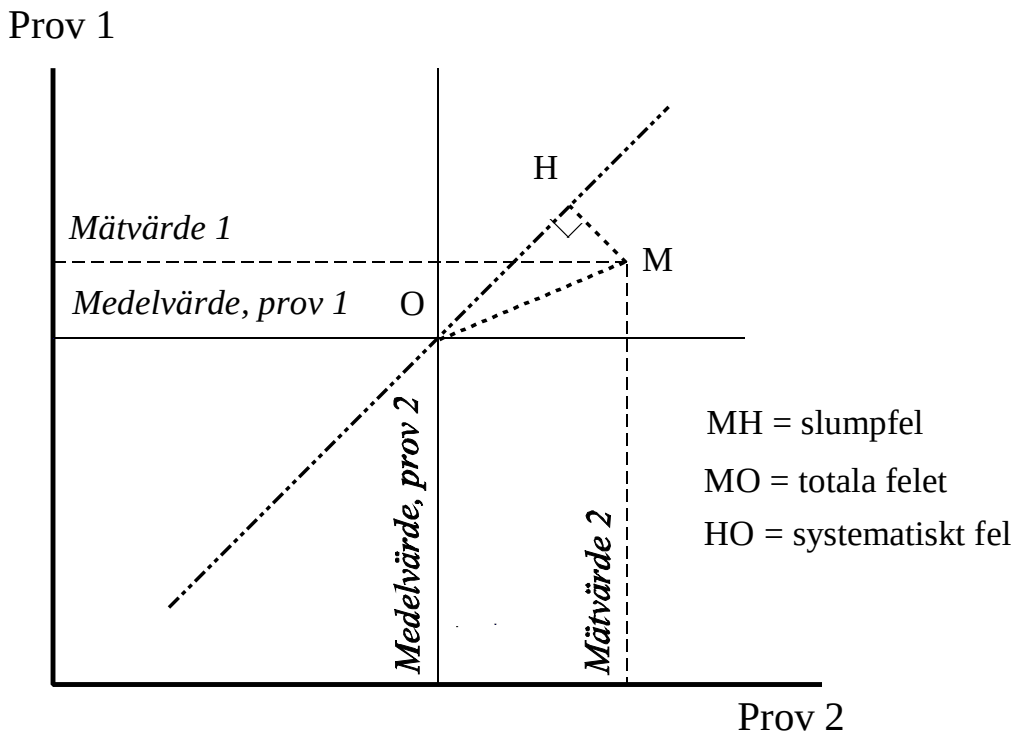
Ett sätt att genomföra en provningsjämförelse är att sända runt gasblandningar av för deltagarna okända koncentrationer i stället för att samla alla deltagarna vid en och samma naturliga källa, t ex en rökgaskanal från en förbränningsanläggning. Efter det att alla laboratorier har rapporterat sina mätresultat görs en statistisk utvärdering. Nackdelen är att man inte täcker in de felkällor som härrör från gasberedningssystemet eller eventuella interfererande ämnen i verkliga rökgaser, men dessa effekter kan variera från en förbränningsanläggning till nästa beroende på rökgasens sammansättning. Fördelar är att denna typ av provningsjämförelse är lätt att administrera, de deltagande laboratorierna behöver inte avsätta så lång tid för mätningarna och utvärderingen är betydligt enklare p g a att alla mätningarna har skett på samma gasblandningar.

7.C.1 Utvärderingsmetodik

För utvärderingen av mätdata kan med fördel "Youden-diagram" användas. Principen för dessa diagram har utarbetats av W. J. Youden (se referens i kapitel 7.5) för att analysera resultaten från provningsjämförelser där flera olika laboratorier har mätt på samma prover. Försöksuppläggningen är att varje deltagande laboratorium bestämmer koncentrationen av ett visst ämne i två stycken prov som har ungefär samma halt och sammansättning. Ur det diagram som uppritas på basis av inkomna data kan mätfelens olika komponenter (slumpfel, systematiskt fel och totalfel) uppskattas utan att man behöver köra dubbelprover av varje delprov. Andra viktiga fördelar är att

- metoden möjliggör deltagande av ett stort antal laboratorier utan att själva utvärderingen kräver speciellt mycket mer arbete,
- önskat antal parametrar kan ingå i försöket,
- det är relativt lätt att jämföra och åskådliggöra resultaten,
- man slipper att använda komplicerade statistiska metoder.

I figuren nedan visas principen för utvärdering med "Youden-diagram".



Resultatet från varje parameter i prov 1 och 2 avsätts som en punkt i ett rätvinkligt koordinatsystem (M i figuren). Linjer för de "sanna" värdena ritas in. Skärningen mellan dessa linjer anger det "sanna" värdet, dvs där alla analysresultaten borde ligga. Det sanna värdet är i regel inte känt, men i en provningsjämförelse med referensgasblandningar är det lämpligt att använda medelvärdena som det "sanna" värdet. Då kan man lätt avgöra vilka laboratorier som har fått ett avvikande resultat från de övriga.

Om det inte vore någon spridning mellan mätresultaten skulle alla mätpunkter ligga samlade i en punkt (O i figuren). Om alla avvikelser i stället vore slumpfel (tillfälliga fel), skulle mätpunkterna fördelas jämt över diagrammet. Nu dominerar emellertid vanligtvis de systematiska felen. Dessa fel påverkar båda mätningarna lika mycket, med resultatet att mätpunkten (M i figuren) kommer att ligga antingen för högt eller för lågt. Mätpunkterna kommer att ligga längs en 45°-linje. Avståndet från mätpunkten till 45°-linjen är ett mått på slumpfelets storlek, avståndet till det "sanna" värdet är ett mått på det totala felets storlek.

7.C.2 Beräkningar

Resultaten från en provningsjämförelse med två likartade prov, X och Y, kan sammanställas enligt

Laboratorium nr	**1**	**2**	**3 ...**	**n**	**Totalt**
Prov X	x_1	x_2	x_3 ...	x_n	Σx
Prov Y	y_1	y_2	y_3 ...	y_n	Σy
Skillnad $(x_i - y_i)$	D_1	D_2	D_3 ...	D_n	ΣD
Summa $(x_i + y_i)$	T_1	T_2	T_3 ...	T_n	ΣT

Varje X-värde innehåller ett systematiskt fel från respektive laboratorium. Detsamma gäller för Y-värdena. Det viktiga är att det systematiska felet i x_1 är detsamma som i y_1. När man tar skillnaden D för ett visst laboratorium, innehåller värdet på D inget bidrag från något systematiskt fel utan bara från de tillfälliga felen. Spridningen för de tillfälliga felen blir då

$$s_r = \sqrt{\frac{\Sigma (D_i - \overline{D})^2}{2(n-1)}}$$

s_r är en uppskattning av det tillfälliga felet i mätningen. Antalet frihetsgrader är (n − 1). Faktorn 2 i nämnaren beror på att varje värde på D är skillnaden mellan *två* mätvärden.

Standardavvikelsen för det totala felet, s_d, kan beräknas antingen från X-provserien eller Y-provserien, men allra bäst är att kombinera informationen från de två serierna genom att använda summan, dvs ΣT. Men summan innehåller det totala felet två gånger vilket innebär att man måste dividera med 2. Standardavvikelsen, s_d, (dvs den totala mätosäkerheten) blir då

$$s_d = \sqrt{\frac{\Sigma (T_i - \overline{T})^2}{2(n-1)}}$$

Om inget systematiskt fel förelåg, eller om alla laboratorier hade **samma** systematiska fel, skulle s_d inte innehålla bidrag från något systematiskt fel. I så fall skulle det totala felet endast bero på oberoende tillfälliga fel. I detta fall skulle standardavvikelsen för summan av de två mätningarna, T, bli lika med standardavvikelsen för skillnaden mellan mätningarna, D. I frånvaro av ett systematiskt fel blir s_d^2 och s_r^2 båda skattningar av standardavvikelsen för det tillfälliga felet. Med ett statistiskt F-test kan man undersöka om det är en signifikant skillnad mellan varianser, dvs i detta fall om det totala felet är signifikant större än det tillfälliga genom att beräkna

$$F = s_d^2 / s_r^2$$

Antalet frihetsgrader är n − 2. En signifikant skillnad föreligger om $F_{95\%}$ är ≥ 2,12 (95 % konfidensintervall, antal frihetsgrader 20), alt. $F_{99\%} \geq 2{,}94$.

Från s_r kan ett konfidensintervall för det tillfälliga felet, D1, beräknas och från s_d ett konfidensintervall för det totala felet, D2, enligt

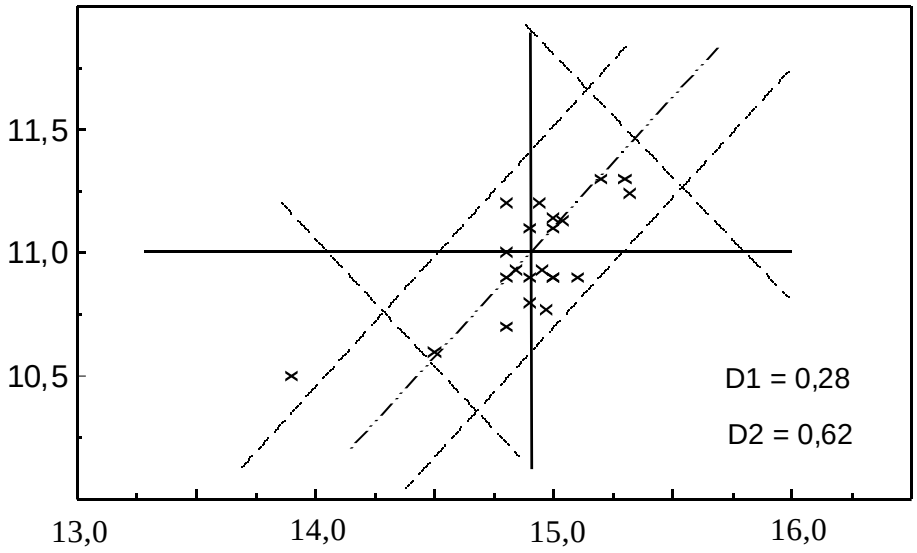
$$D1 = t \cdot s_r$$

$$D2 = t \cdot s_d$$

Värdet på t (Student's t) är för 21 frihetsgrader och ett 95 % konfidensintervall 2,08. Konfidensintervallet för det tillfälliga felet utgörs av två räta linjer med lutningen 1 (45°) på avståndet ± D1 ifrån det "sanna" värdet. Konfidensintervallet för det totala felet utgörs av två räta linjer med lutningen −1 (45°) på avståndet ± D2 ifrån det "sanna" värdet.

Betydelsen av de i Youden-diagrammen uppritade rektanglarna med sidorna 2 · D1 respektive 2 · D2 är enkelt uttryckt att ett analyspar har 95 % chans att hamna inuti rektangeln. Det betyder också att punkter som hamnar utanför dessa linjer har för stora fel i sina mätningar, slumpmässiga fel eller totalfel, beroende på var i diagrammet de hamnar.

Ett exempel på hur ett Youden-diagram (med inlagda konfidensintervall) från en provningsjämförelse kan se ut finns i figuren nedan. Antalet mätpunkter är 20 (= 20 deltagande laboratorier).



BILAGA D

Ackreditering av laboratorier

Om ett laboratorium har tillräcklig kompetens kan det efter ansökan och prövning få ackreditering för önskade metoder. Ackrediteringen utgör en bekräftelse på att laboratoriet har kompetens i överensstämmelse med kraven för ackreditering och att det har accepterat att följa de regler som är förbundna med ackrediteringen.

Laboratorier som vill bli ackrediterade ansöker om detta hos SWEDAC (Styrelsen för ackreditering och teknisk kontroll). De krav som ställs på ackreditering baseras på europeisk harmoniserad standard. När en ansökan kommer in lämnar SWEDAC en offert och föreslår en teknisk bedömare. Efter att den sökande accepterat pris och bedömare granskas de översända dokumenten varefter en bedömning görs på plats hos sökanden.

De föreskrifter från SWEDAC som ligger till grund för ackreditering av laboratorier är STAFS 2010:10 och STAFS 2011:33. Dessa föreskrifter anger de allmänna krav som gäller för provningslaboratorier. Tillämpningen av föreskriften skall säkerställa att ett ackrediterat laboratorium uppfyller kraven i SS-EN ISO/IEC 17025:2005: "Allmänna kompetenskrav-krav för provnings- och kalibreringslaboratorier." SS-EN ISO/IEC 17025:2005 anger krav på bl a organisation, kompetens, ledning, lokaler och utrustning samt den dokumentation som skall finnas. Man kan få en god uppfattning vad ackreditering innebär ifråga om dokumentation och rutiner genom att studera kapitelrubrikerna i SS-EN ISO/IEC 17025:2005:

- Krav på ledningssystemet
    - Organisation
    - Kvalitetssystem
    - Dokumentstyrning
    - Genomgång av förfrågningar, offerter och kontrakt
    - Kontrakteringar av provningar och kalibreringar från underleverantörer
    - Inköp av tjänster och varor
    - Samarbete med kunden
    - Klagomål
    - Styrning av avvikande provnings- och/eller kalibreringsarbete
    - Korrigerande åtgärder
    - Förebyggande åtgärder
    - Styrning av redovisande dokument
    - Interna revisioner
    - Ledningens genomgång

- Tekniska krav
  - Personal
  - Lokaler och miljöförhållanden
  - Provnings- och kalibreringsmetoder och metodvalidering
  - Utrustning
  - Mätningars spårbarhet
  - Provtagning
  - Hantering av provnings- och kalibreringsobjekt
  - Kvalitetssäkring av provnings- och kalibreringsresultat
  - Rapportering och resultat

När eventuella avvikelser från SWEDACs krav har åtgärdats kan beslut om ackreditering fattas av SWEDAC. Efter det att ackreditering meddelats genomförs tillsyn av det ackrediterade laboratoriet med 16 månaders intervall. Tillsynen skall i första hand omfatta en teknisk bedömning, kompletterad med en bedömning av valda delar av kvalitetssystemet. Vart fjärde år genomförs en förnyad bedömning av det ackrediterade laboratoriet. Förnyad bedömning skall till sin inriktning och omfattning motsvara den bedömning som görs vid ny ackreditering.

Omvärldens tilltro till ackrediteringsverksamheten förutsätter att såväl bedömningsproceduren som den fortlöpande tillsynen är enhetlig och tillförlitlig och att SWEDAC har tillräckligt effektiva rutiner för att spåra och påvisa eventuella felaktigheter och oegentligheter i laboratorier som ackrediterats.

Ansvaret för bedömningen i sin helhet och för den fortlöpande tillsynen av ackrediteringen ligger hos SWEDAC. Det är också SWEDACs ansvar att samtliga handläggare och bedömare har tillräcklig kompetens, är försedda med relevanta dokument och i övrigt är väl lämpade för uppgiften.

Ackrediterade laboratorier får använda SWEDACs ackrediteringsmärke. Märket kan finnas i provningsrapporter, kontroll- och besiktningsrapporter, information m m. Ackrediteringsmärket skall alltid återges tillsammans med det tilldelade ackrediteringsnumret.

REFERENSER

STAFS 2010:10 (Styrelsens för ackreditering och teknisk kontroll författningssamling): Styrelsens för ackreditering och teknisk kontroll föreskrifter och allmänna råd om ackreditering. Konsoliderad version t.o.m. STAFS 2014:7.

STAFS 2011:33 (Styrelsens för ackreditering och teknisk kontroll författningssamling): Styrelsens för ackreditering och teknisk kontroll (Swedac) föreskrifter och allmänna råd om ackreditering av laboratorier. Konsoliderad version t.o.m. STAFS 2013:19.

SS-EN ISO/IEC 17025:2005/AC:2007 (Svensk Standard): Allmänna kompetenskrav för provnings- och kalibreringslaboratorier. Utgåva 1, 2007-02-06.

Kapitel 8

VALIDERING AV ALTERNATIVA MÄTMETODER

Innehåll

8.1 Bakgrund

8.2 Valideringsförfarande

8.2.1 Beskrivning av den alternativa metoden
8.2.2 Bedömning av osäkerhetsfaktorer
8.2.3 Beräkning av den totala osäkerheten
8.2.4 Fältvalidering

8.3 Utvärderingar
8.3.1 Repeterbarhet
8.3.2 Systematisk avvikelse

8.4 Referenser

VALIDERING AV ALTERNATIVA MÄTMETODER

8.1 BAKGRUND

Mätningar för kontroll av EU-direktiv skall ske enligt angiven referensmetod om sådan är definierad. Emellertid får en annan mätmetod än referensmetoden användas om det har visats att den ger likvärdiga resultat med referensmetoden. Ett intensivt och omfattande arbete pågår inom många organisationer och arbetsgrupper med att ta fram procedurer och vägledningar som skall kunna användas för att verifiera och testa att en metod är likvärdig med referensmetoden. Av särskilt intresse i detta sammanhang är att för emissionsmätningar har en arbetsgrupp inom CEN/TC 264 (Air Quality) tagit fram en vägledning för att validera en metods likvärdighet med en referensmetod. Resultatet är den tekniska specifikationen SIS-CEN/TS 14793:2005. Den tekniska specifikationen är vid handbokens framtagande under slutfasen av att revideras till en standard, det slutgiltiga utkastet som cirkulerats för kommentarer är benämnt prEN 14793:2014, och det är denna version som ligger till underlag för den metod som beskrivs här.

Syftet med denna tekniska specifikation är att specificera en valideringsprocedur för att visa om en alternativ metod kan användas som ett alternativ till en standardreferensmetod vid mätning på ett visst objekt.

Om den alternativa metoden uppfyller kraven i proceduren kan laboratoriet som utförde valideringen använda metoden i stället för referensmetoden vid sådana tillämpningar där likvärdigheten har demonstrerats.

Om valideringsprocessen innefattar minst fyra olika ackrediterade laboratorier som utför samtidiga parallella mätningar i fält och om den alternativa metoden framgångsrikt klarar alla procedurens tester, kan metoden föreslås till CEN som en alternativ referensmetod.

Användandet av den i specifikationen beskrivna proceduren förutsätter att en referensmetod har definierats av en myndighet eller i ett kontrakt och att den har blivit validerad.

8.2 VALIDERINGSFÖRFARANDE

Den som använder en alternativ metod är ansvarig för att säkerställa att den är tillfredställande validerad. Valideringen skall innefatta följande punkter:

- beskrivning av den alternativa metoden;
- bedömning av osäkerhetsfaktorer;
- beräkning av den totala osäkerheten;
- fältvalidering.

8.2.1 Beskrivning av den alternativa metoden

En noggrann beskrivning av den alternativa metoden skall finnas. Viktiga punkter är mät- och analysprinciper, beskrivning av utrustningen, kvalitetssäkringsrutiner, användningsområden (provgasens sammansättning, koncentrationsintervall, krav på omgivningsförhållanden) m m.

8.2.2 Bedömning av osäkerhetsfaktorer

Principen för att bestämma osäkerheten för instrumentella metoders osäkerhet beskrivs i SS-EN ISO 14956. Enligt standarden skall alla osäkerheter som påverkar mätresultatet identifieras. Detta innebär att storleken och betydelsen av alla enskilda felkällor om möjligt skall beräknas eller uppskattas. En bedömning av potentiella felkällor skall omfatta *hela* mätsystemet och avse alla tänkbara fel från samtliga aktiviteter (jfr kapitel 7.4.4).

För att kunna beräkna mätosäkerheten för automatiska instrument krävs att en rad osäkerhetsfaktorer är kända eller kan skattas. Vissa osäkerheter kan vara mycket besvärliga och omständliga att bestämma. Det är därför inte rimligt att varje enskild användare skall utföra alla analyser av det använda instrumentet. Inom CEN har testprocedurer för typtestning och produktcertifiering standardiserats och en tillverkare av ett instrument kan få typtestning utförd av sina produkter. Ett instrumentcertifikat skall gälla inom hela EU och användaren får den nödvändiga informationen från tillverkaren om de enskilda osäkerhetsbidragen för den fortsatta osäkerhetsberäkningen.

Som komplement till typtestningen skall instrumentet också utvärderas med avseende på de speciella förhållandena på provtagningsplatsen. Så kan t ex temperaturvariationerna eller andra förhållanden på mätplatsen ge ett osäkerhetsbidrag som skall beaktas och som får bedömas från fall till fall.

8.2.3 Beräkning av den totala osäkerheten

Beräkning av den alternativa metodens totala mätosäkerhet sker enligt kapitel 7.4.4. Den framräknade maximala totala mätosäkerheten för den alternativa metoden skall vara mindre än eller lika med den maximala totala osäkerheten för standardreferensmetoden vid gränsvärdet.

8.2.4 Fältvalidering

Vid laboratorietester kan storleken och inverkan av varje enskild faktor bestämmas men alla de faktorer som påverkar mätningen i fält kan inte simuleras. Därför behöver samtidiga mätningar med den alternativa metoden och referensmetoden utföras vid en lämplig anläggning, gärna med höga halter av interfererande gaser. Om jämförelsen med referensmetoden visar att resultatet överensstämmer med den alternativa metoden och om det inte finns några tekniska skäl emot, kan resultaten i så fall också anses gälla för andra typer av anläggningar. Om t ex den alternativa metoden uppfyller kraven vid avfallsförbränningsanläggningar kan metoden också anses kunna gälla vid förbrännings- eller samförbränningsanläggningar.

Om den alternativa metoden vid laboratorietest har visat att linjäriteten och den totala mätosäkerheten uppfyller kraven behöver jämförelsen i fält inte omfatta hela koncentrationsintervallet.

För att genomföra testet och kunna täcka ett stort koncentrationsintervall, kan data tagna från försök som utförts vid en eller flera anläggningar av samma typ accepteras.

För att bestämma repeterbarheten krävs två instrumentuppsättningar per metod som mäter parallellt och samtidigt. Ifall referensmetoden och den alternativa metoden båda är automatiska metoder och har validerats vid laboratorietest är det tillräckligt att använda en mätutrustning för vardera metoden.

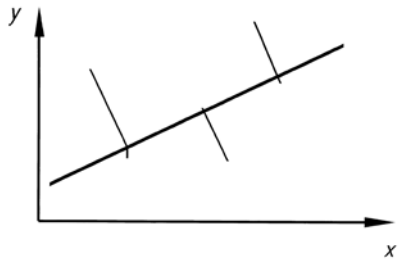
8.3 UTVÄRDERINGAR

Vid samtidiga parallella mätningar mellan den alternativa metoden och referensmetoden noteras följande värden:

y_i = koncentrationen bestämd med den alternativa metoden,
x_i = koncentrationen bestämd med referensmetoden,
n = antal mätvärdespar.

Målet med testet är att finna ett möjligt linjärt förhållande mellan de två dataserierna från referensmetoden och den alternativa metoden. I de flesta fall kan inte klassisk linjär regression användas därför att osäkerheten som är förknippat med varje resultat från referensmetoden inte alltid är försumbar i förhållande till de enskilda resultaten från resultaten med den alternativa metoden. Därför skall ortogonal linjär regression användas.

Ekvationen för den räta linjen beräknas så att summan av kvadraterna av de ortogonala avstånden mellan punkterna och linjen har ett minimum. Ortogonal regression är symmetrisk i x-led och y-led och beror inte på sättet som punkterna har ritats in.



Figur 8.1 Principen för ortogonal regression.

8.3.1 Repeterbarhet

Repeterbarheten för den alternativa metoden respektive referensmetoden kan bestämmas genom att mäta parallellt med två mätutrustningar för vardera metoden. Först beräknas repeterbarheten för de båda metoderna. För att uppfylla kraven skall standardavvikelserna (beräknas från varianserna, jfr kapitel 7.3.2) för de parallella mätvärdena för den alternativa metoden och referensmetoden båda var mindre än eller lika med den maximalt tillåtna standardavvikelsen som anges i standardreferensmetoden. Om både den alternativa metoden och referensmetoden är automatiska metoder som har validerats på laboratorium och i fält avseende repeterbarhet räcker det att använda en mätutrustning för vardera metoden.

8.3.2 Systematisk avvikelse

Mätresultaten från de samtidiga parallella mätningarna med den alternativa metoden och referensmetoden ritas in i ett diagram och det ortogonala linjära förhållandet mellan variablerna x och y beräknas enligt

$$y = a + b \cdot x$$

där

$$b = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum (x_i - \bar{x})^2 + \sqrt{\left[\sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum (x_i - \bar{x})^2\right]^2 + 4 \cdot \sum \left[(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})\right]^2}}{2 \cdot \sum \left[(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})\right]}$$

och

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$$

Den alternativa metoden är validerad om

1) $r \geq 0{,}97$

r = regressionskoefficienten som beräknas enligt

$$r = \frac{\sum[(y_i - \bar{y}) \cdot (x_i - \bar{x})]}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

2) $|a| \leq s_R(y)$

$|a|$ = den räta linjens intercept med y-axeln och $s_R(y)$ är reproducerbarhet mellan metoderna. Samband för att beräkna maximalt tillåtet värde på $s_R(y)$ anges i referensmetoden.

3) $1 - s_R(y)/\bar{y} < b < 1 + s_R(y)/\bar{y}$

b = den räta linjens lutning och $s_R(y)$ är reproducerbarhet mellan metoderna. Samband för att beräkna maximalt tillåtet värde på $s_R(y)$ anges i referensmetoden.

8.4 REFERENSER

SIS-CEN/TS 14793:2005 (Teknisk Specifikation): Utsläpp och utomhusluft – Validering av en alternativ metod mot en referensmetod. Utgåva 1, 2005-11-07.

prEN 14793:2014 (preliminär Europastandard): Stationary source emissions – Demonstration of equivalence of an alternative method with a reference method. October 2014.

SS-EN ISO 14956 (Svensk Standard): Luftkvalitet – Utvärdering av en mätprocedurs lämplighet genom att jämföra med en krävd mätosäkerhet. Utgåva 1, 2002-10-11.

Emissionsmäthandbok 2015

Emissionsmäthandboken för förbränningsanläggningar är en uppdatering av Värmeforsks Mäthandbok. Mäthandboken används av anläggningar, konsulter, laboratorier, forskare och myndigheter. Den ger vägledning om hur emissionsmätningar ska utföras för att få relevanta och jämförbara resultat. Denna uppdatering, som är den fjärde i ordningen, tar hänsyn till den utveckling som skett inom mätteknikområdet de senaste åren och hänvisar till de senaste internationella och europeiska standarderna.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se

Energiforsk