

EQUIVALENTIE VAN CO METING MET DE REFERENTIEMETHODE EN BEPALING VAN DE MEETONZEKERHEID VOLGENS PrEN 15058

W. Swaans, R. De Fré, R. Brabers

Studie uitgevoerd door het referentielaboratorium

Projectenmanager:	J. Theunis
Projectverantwoordelijke:	R. De Fré

2006/MIM/R/022

April 2006

INHOUDSTABEL

SAMENVATTING.....	5
1 INLEIDING.....	7
2 BESCHRIJVING VAN HET NDIR TOESTEL SIEMENS ULTRAMAT 5E.....	8
2.1 Meetprincipe	8
2.2 Meetbereik en leveranciersspecificaties	10
3 PERFORMANTIEKARAKTERISTIEKEN	11
3.1 Responstijd	11
3.2 Detectie- en kwantificatielimiet.....	11
3.3 Zero- en spandrift op 24h	12
3.4 Herhaalbaarheid op zero- en spanniveau.....	12
3.5 Lack of fit vanuit regressielijn.....	13
3.6 Interferenties	14
3.7 Verliezen/lekkens in de bemonsteringsleiding en conditionering.....	15
4 RESULTATEN KARAKTERISTIEKEN MONITOR	16
4.1 Responstijd	16
4.2 Detectie- en kwantificatielimiet.....	17
4.3 Zero- en spandrift op 24 h	17
4.4 Herhaalbaarheid.....	18
4.4.1.1 Herhaalbaarheid op span-niveau.....	18
4.4.1.2 Herhaalbaarheid op zero-niveau.....	19
4.5 Lack of fit vanuit de regressielijn ten opzichte vanuit gegenereerde concentraties	20
4.6 Interferenties	21
4.7 Verliezen/lekkens in bemonsteringsleiding en conditionering	23
4.8 Overzicht karakteristieken van de CO-monitor en vergelijking met de performantiekarakteristieken van de norm	27
5 BEREKENING MEETONZEKERHEID VANUIT KARAKTERISTIEKEN TOESTELLEN	28
6 EQUIVALENTIE MET DE REFERENTIEMETHODE.....	43
7 BESLUITEN.....	44
8 REFERENTIES	45
Bijlage: Generatiegegevens	

SAMENVATTING

Voor de meting van CO in emissies wordt in 2007 een referentiemethode ingevoerd die beschreven is in de Europese norm prEN 15058. De toegelaten meettechnieken zijn de niet-dispersieve infrarood methodes NDIR en gasfiltercorrelatie (GFC). Een experimenteel validatieprogramma werd uitgevoerd om de equivalentie met de prEN-norm te testen bij metingen met een Siemens NDIR toestel met een meetbereik van 0 tot 1000 ppm CO.

De belangrijkste elementen in het aantonen van de conformiteit zijn enerzijds het toetsen van de toestelkarakteristieken aan de specificaties en anderzijds het voldoen aan het criterium voor de totale meetonzekerheid van 6 %.

Bij het testen van de performantiekarakteristieken werden volgende parameters experimenteel onderzocht en getoetst aan de criteria van de prEN:

- Responstijd
- Detectielimiet
- Lineariteit (lack of fit)
- Zero-drift
- Spandrift
- Interferenties
- Verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering
- Herhaalbaarheidsstandaardafwijking op zero-niveau
- Herhaalbaarheidsstandaardafwijking op getest niveau (800 ppm)

Voor een deel van de toestelkarakteristieken werden geen proeven verricht maar werd gebruik gemaakt van gegevens van de fabrikant van het toestel, waaruit de conformiteit met de prEN blijkt:

- Gevoeligheid aan omgevingstemperatuur
- Gevoeligheid aan elektrische spanning bij span-niveau

Voor volgende karakteristieken ontbraken de gegevens van het toestel:

- Gevoeligheid aan atmosferedruk
- Gevoeligheid aan gasvolumeflow

Voor de verdere berekening van de meetonzekerheid werd voor deze factoren de specificatie van de norm toegepast.

De bepaling van de meetonzekerheid volgens de methode van de prEN en met de experimenteel bepaalde waarden bracht aan het licht dat met de huidige toestellen niet kan worden voldaan aan het M.O. criterium wegens te grote gevoeligheid aan temperatuur, druk en netspanning, of door de hoge inschatting van deze factoren volgens normspecificatie wegens gebrek aan informatie van de fabrikant.

Dit wordt aangetoond via een aantal berekeningen van de meetonzekerheid met en zonder deze factoren.

Het hoge meetbereik van het CO-toestel is eveneens verantwoordelijk voor het niet voldoen aan het meetonzekerheids criterium, aangezien veel M.O. bijdragen proportioneel zijn met het meetbereik.

Belangrijke conclusies voor de toepassing in het kader van Vlarem is dat de vereiste voor een voldoende hoog meetbereik voor CO tegenstrijdig is aan de nauwkeurigheidsvereiste van 6%. Een mogelijke oplossing is dat verschillende toestellen dienen gebruikt voor het controleren van verschillende emissiegrenswaarden, of dat toestellen met meervoudig meetbereik worden ingevoerd.

Verder zullen de toestelbouwers, zodra de EN 15058 van kracht wordt, alle vereiste informatie bij een toestel moeten specificeren om de conformiteit aan te tonen. Tevens is te verwachten dat aanpassingen aan de toestellen zullen moeten uitgevoerd worden om de meetonzekerheid binnen de grenzen van EN 15058 te houden.

1 INLEIDING

In 2006 worden nieuwe EN normen van kracht voor het meten van water, SO₂ en NO_x in emissies volgens referentiemethodes. De publicatie van de EN-norm met de referentiemethode voor CO, thans nog prEN15058, is voorzien in maart 2007, waarna de lidstaten binnen de 6 maand de omzetting naar nationale norm dienen te verzekeren.

Het belang van deze referentiemethodes bestaat erin dat ze moeten worden toegepast

- voor de controle van emissies die door E.U. Richtlijnen zijn geregeld (grote stookinstallaties, afvalverbranding)
- voor de kalibratie van continue emissiemeettoestellen ("CEMs")
- als standaard voor de validatie van alternatieve methodes.

Als meetprincipe zijn volgens de referentiemethode voor CO twee methodes toegestaan die gebruik maken van fometrische absorptiemeting van infrarood licht, namelijk:

- de niet-dispersief infrarood meettechniek (NDIR)
- de gasfiltercorrelatie techniek (GFC).

In de nieuwe pre-norm prEN 15058 zijn performantiekarakteristieken voor de meting met deze technieken vastgelegd. Indien de referentiemethode wordt toegepast, moet aangetoond worden dat de performantiekarakteristieken van de methode beter zijn dan de performantiekarakteristieken die in de norm gedefinieerd worden en dat de uitgebreide meetonzekerheid van de methode bij de dagelijkse emissiegrenswaarde kleiner is dan 6 % relatief. Een andere vereiste van de norm betreft het meetbereik dat 200 % van de 30-minuuts-emissiegrenswaarde dient te bedragen, en hoger dan de piekmissies.

Voor de definitie en de testmethodes van de performantiekarakteristieken wordt de prEN 15267-3 (2005) toegepast.

Een alternatieve methode kan gebruikt worden indien equivalentie met de referentiemethode volgens CEN TS 14793 wordt aangetoond. Het aantonen van de equivalentie van methodes volgens deze Technische Specificatie bestaat uit volgende stappen:

- 1) Methodebeschrijving en aflijnen toepassingsbereik voor equivalentie van alternatieve methode;
- 2) Performantiekarakteristieken bepalen van de alternatieve methode;
- 3) Totale meetonzekerheid bepalen en aantonen dat die voldoet aan het criterium van de referentiemethode;
- 4) Bepalen van herhaalbaarheid en systematische afwijking van de alternatieve methode in het veld in vergelijking met de referentiemethode voor de matrix gedefinieerd in het toepassingsbereik voor equivalentie.

In dit verslag wordt onderzocht of de meting van CO met een thans beschikbare NDIR monitor voldoet aan de prEN15058. Aangezien het meetprincipe overeenkomt met de referentiemethode is geen equivalentiebewijs volgens TS 14793 vereist. De performantiekarakteristieken voor de NDIR CO-monitor worden vergeleken met de criteria van de norm en er werd nagegaan of voldaan is aan het meetonzekerheids criterium van 6 %.

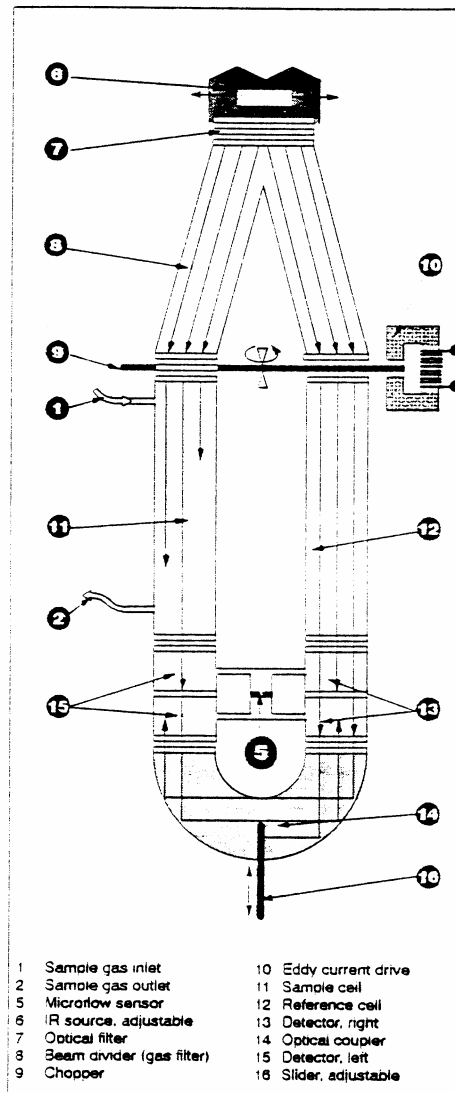
2 BESCHRIJVING VAN HET NDIR TOESTEL SIEMENS ULTRAMAT 5E

2.1 Meetprincipe

Het meetprincipe van de Siemens Ultramat monitor is gebaseerd op het moleculspecifiek absorberen van infraroodstralingsbanden. De geabsorbeerde golflengtes zijn karakteristiek voor de individuele gassen, maar ze overlappen soms. Deze zogenaamde “kruisgevoeligheid” wordt in de monitor tot een minimum beperkt door volgende maatregelen:

- gasgevulde filtercel (beam divider)
- dubbellaagdetector met optisch koppelmechanisme
- optische filters (indien nodig)

Een stralingsbron (6) die verhit wordt tot 700 °C en verschoven kan worden om het systeem uit te balanceren, wordt door een straalverdeler in twee gelijke straalbundels verdeeld. De straalverdeler fungeert tegelijkertijd ook als filtercel. De referentiebundel gaat door de referentiecel die met stikstof gevuld is en bereikt de detector (13) praktisch onverzwakt. De tweede straalbundel gaat doorheen de cel met het te bemonsteren gas (11) en bereikt de andere kant van de detector. De verzwakking van deze bundel is afhankelijk van de concentratie van de te meten gascomponent. De detector is uitgevoerd als een dubbellaagdetector. Het midden van de absorptieband wordt bij voorkeur geabsorbeerd in de bovenste detectorlaag, de randen van de absorptieband worden in ongeveer dezelfde mate in de bovenste en in de onderste laag geabsorbeerd. De onderste en bovenste detectorlagen worden verbonden via een microflowsensor (5). Als absorptie in de cel plaatsvindt, dan wordt een pulserende stroom geproduceerd die door de microflowsensor omgezet wordt tot een elektrisch signaal.



Figuur 1: Werkingsprincipe van de Siemens Ultramat monitor

2.2 Meetbereik en leveranciersspecificaties

In Tabel 1 zijn de door de fabrikant opgegeven toestelspecificaties van de monitor opgenomen.

Tabel 1: Toestelspecificaties van de Siemens Ultramat 5E NDIR monitor (leveranciersgegevens) MIM-ILU-070

Parameter	Numerieke waarde
Meetbereik	0-1000 ppm CO
Zerodrift	$\pm 0,01 \dots 1\%$ van de span/week, meetbereikafhankelijk
Gevoeligheid ⁽¹⁾	$\pm 0,01 \dots 1\%$ van de ingestelde waarde/week, meetbereikafhankelijk
Gevoeligheid aan gasdruk	$< 1,5\%$ van de ingestelde waarde /10 mbar
Gevoeligheid aan barometerdruk	Niet gedefinieerd
Gevoeligheid aan omgevingstemperatuur	$< 1\%$ van de spanwaarde/10 K
Gevoeligheid aan elektrische spanning (+10%/-15%)	$< 2\%$ van de spanwaarde
Interferenten	Niet gedefinieerd
Lineariteitsafwijking	Niet gedefinieerd

⁽¹⁾ uit wijze waarop de numerieke is uitgedrukt valt of te leiden dat hiermee spandrift wordt bedoeld

Bij deze specificaties van de leverancier dient opgemerkt dat het om een toestel gaat dat op de markt werd gebracht lang vóór de publicatie van de eerste teksten van de prEN 15058. Zowel de parameters die worden gespecificeerd, als de numerieke waarden zijn bijgevolg nog niet afgestemd op de prEN 15058.

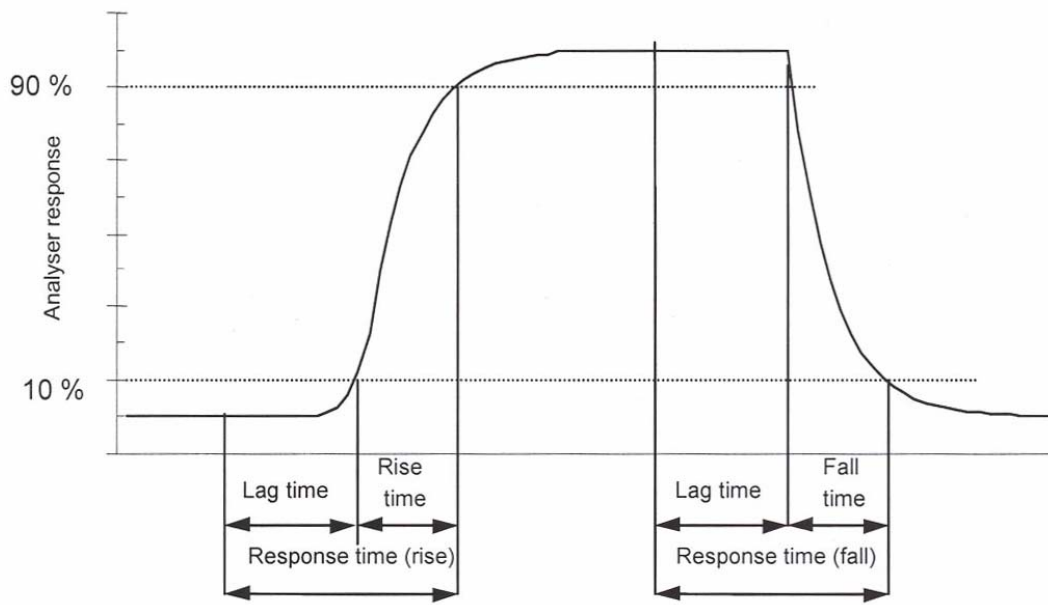
Dit heeft enerzijds voor gevolg dat de gebruiker een tekort aan gegevens heeft bij het aantonen of het toestel al of niet voldoet aan de criteria van de referentiemethode, en bij de evaluatie van de meetonzekerheid. Meestal gaat het om parameters die alleen door gespecialiseerde laboratoria kunnen worden gemeten (zoals in bovenstaande tabel de gevoeligheid aan barometerdruk).

Anderzijds kan een aanpassing van de toestellen zelf vereist zijn om te kunnen voldoen aan de specificaties van de EN. In dat geval dienen de leveranciers in de toekomst verbeterde, conforme toestellen op de markt te brengen.

3 PERFORMANTIEKARAKTERISTIEKEN

3.1 Responstijd

Voor de bepaling van de responstijd wordt gebruik gemaakt van zero- en spangas.



Figuur 2: Curve voor het bepalen van de responstijd

Het signaal van de monitor wordt per twee seconden gelogd. Eerst wordt zerogas (N_2 droog) aan de monitor aangeboden en na stabilisatie wordt vervolgens spangas aan de monitor aangeboden. Indien de uitlezing 100 % van de aangeboden concentratie bereikt heeft, dan wordt opnieuw zerogas aangeboden (zie grafiek). De tijdstippen van het aanbieden van spangas en zerogas worden genoteerd. Deze cyclus van aanbieden van zero- en spangas wordt minstens 4 keer herhaald en alle gegevens worden hierbij gelogd. De responstijd is de tijd tussen de start van de concentratiewijziging en het bereiken van 90 % van de stabiele einduitlesing van de aangeboden concentratie. De verschillende responstijden-rise en responstijden-fall worden vervolgens uitgemiddeld.

3.2 Detectie- en kwantificatielimiet

Voor de bepaling van de responstijd wordt zerogas (droge stikstof) aan de monitoren aangeboden. Het signaal van de monitor wordt per twee seconden gelogd. Later worden de logwaarden uitgemiddeld over intervallen van 4 keer de responstijd van de monitor. Er zullen tenminste 30 van dergelijke uitgemiddelde waarden beschikbaar zijn. De responstijd wordt bepaald uit punt 3.1. De standaardafwijking op de respons bepaalt de detectielimiet.

In dit rapport wordt de detectielimiet berekend als:

$$X_L = |X_{bl}| + k \times s_{bl}$$

met $|X_{bl}|$ = absolute waarde van het gemiddelde van de blanco metingen
 s_{bl} = de standaardafwijking van de blanco metingen
k= factor gekozen afhankelijk van het gewenste betrouwbaarheidsniveau

Voor k wordt "3" gekozen.

De kwantificatielimiet van de monitoren wordt samen met de detectielimiet bepaald door het aanbieden van zerogas aan de monitor. De kwantificatielimiet wordt dan berekend als de som van de absolute waarde van de gemiddelde gemeten blanco-concentratie over deze meetperiode + 10 keer de standaarddeviatie op het blanco-sigitaal van de volledige meetperiode.

3.3 Zero- en spandrift op 24h

Zerogas (N₂ droog) en spangas worden achtereenvolgens aangeboden aan de monitor. Na 24 uur wordt dit nogmaals herhaald. De absolute zero- en spandrift in ppm alsook het % drift uitgedrukt op het ingestelde meetbereik worden vervolgens berekend:

Zerodrift absoluut (ppm)= zero na (ppm) - zero voor (ppm)

Spandrift absoluut (ppm)= span na (ppm) - span voor (ppm)

$$\text{Zerodrift als \% van het meetbereik} = \frac{\text{zerodrift absoluut (ppm)}}{\text{Meetbereik}} \times 100\%$$

$$\text{Spandrift als \% van het meetbereik} = \frac{\text{spandrift absoluut (ppm)}}{\text{Meetbereik}} \times 100\%$$

3.4 Herhaalbaarheid op zero- en spanniveau

Precisie wordt gedefinieerd als de overeenstemming tussen onafhankelijke metingen verkregen onder vastgelegde condities. Herhaalbaarheid is de precisie verkregen met dezelfde methode, op identiek materiaal, door dezelfde analist, met dezelfde meetapparatuur, op zo dicht mogelijk bij elkaar gelegen tijdstippen.

De prenorm prEN 15267-3 (2005) schrijft voor om ter bepaling van de herhaalbaarheid 20 herhaalmetingen uit te voeren waarbij de duurtijd van elke meting gelijk is aan de responstijd. In dit rapport werden op zero- en spanniveau 10 langere herhaalmetingen (± 5 -minuutsgemiddelden) uitgevoerd. Afwisselend werd dus telkens zero- en spangas aangeboden aan het toestel. De herhaalbaarheid op zero- en spanniveau wordt berekend op de primaire data. Op zero- en spanniveau is eventuele korte-termijnsdrift dus eveneens inbegrepen.

Aangezien de monitor een meetbereik van 0-1000 ppm heeft, werd hier een spangasconcentratie gegenereerd van ± 800 ppm (= 80% van het meetbereik). In de praktijk wordt een lagere spangasconcentratie (± 300 ppm) gebruikt voor kalibratie van het toestel.

Per concentratieniveau kan een standaardafwijking s berekend worden:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

met X_i : individuele meetwaarde
 \bar{X} : gemiddelde van de 10 meetwaarden

Het kwadraat van de standaardafwijking (s^2) is de variantie.

De relatieve standaardafwijking of variatiecoëfficiënt wordt vervolgens gedefinieerd als:

$$s_r = \frac{s}{\bar{X}}$$

s_r wordt dikwijls in % uitgedrukt:

$$s_r (\%) = s_r \times 100$$

3.5 Lack of fit vanuit regressielijn

Volgens prEN 15267-3 (2005) is "lack of fit" synoniem met lineariteit. Deze dient te worden getest volgens EN 14181 Annex A en B, die voorschrijven dat zerogas en minstens 4 andere concentratieniveaus van 20 %, 40 %, 60% tot 80 % van 2 x de emissiegrenswaarde in willekeurige volgorde worden aangeboden. Drie uitlezingen van hetzelfde niveau moeten worden verricht over een meetperiode van minstens 4 x de responstijd.

Vervolgens wordt een regressierechte (met x = referentie en y = te testen methode) opgesteld, en de residuen van de y waarden worden individueel getoetst, waarbij het maximaal toelaatbaar verschil kleiner dan 5 % van het meetbereik moet bedragen.

De standaardonzekerheid die geassocieerd gaat met de "lack of fit" moet volgens de CO-norm in de meetonzekerheidstabel opgenomen worden. De norm brengt in deze tabel de maximale afwijking (uitgedrukt op het meetbereik) tussen meetwaarde en de met de regressielijn berekende meetwaarde in rekening.

3.6 Interferenties

Volgens de prEN15058 moet onderstaande interferentiematrix aan het NDIR-toestel aangeboden worden:

Interferentiematrix 1 (droog) in synthetische lucht

Component	Concentratie
CO ₂	15 % volume
CH ₄	57 mg/m ³
N ₂ O	40 mg/m ³

In tweede instantie wordt deze matrix in nat gas aangemaakt om de interferentie van water na te gaan. Het toegevoegde watergehalte komt overeen met het watergehalte dat nog maximaal aanwezig is na de koeler die in de praktijk voor het toestel wordt geplaatst.

Interferentiematrix 2 (nat) in synthetische lucht

Component	Concentratie
CO ₂	15 % volume
CH ₄	57 mg/m ³
N ₂ O	40 mg/m ³
H₂O	0,8 % volume

Drie verschillende CO-concentraties worden met en zonder beide matrices gemeten. De matrices worden eveneens apart (zonder CO) aan het toestel aangeboden. De verschillende stappen zijn:

- 1) matrix1 (in droge synthetische lucht)
- 2-3-4) 100, 200 en 500 ppm CO in droge lucht zonder matrix
- 5-6-7) 100, 200 en 500 ppm CO met matrix1 (=in droge lucht)

- 8) matrix2 (= nat)
- 9-10-11) 100, 200 en 500 ppm CO met matrix2 (= in synthetische lucht en nat)

- 12) synthetische lucht + 0,8 % water apart testen

- 13-14) verschil synthetische lucht en N₂ testen

3.7 Verliezen/lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering

In de tabel met performantiekarakteristieken van de CO-norm is opgenomen dat de verliezen en lekken in de monsternamelijs en gasconditionering maximum 2 % van de meetwaarde mogen bedragen. De voorgaande testen in dit rapport werden zonder bemonsteringsleiding en gasconditionering uitgevoerd. Daarom werden de verliezen afzonderlijk getest door een ijk-gasmengsel met verschillende componenten enerzijds rechtstreeks en anderzijds via de bemonsteringsleiding en conditionering aan de monitoren aan te bieden. Er werden bovendien verschillende watergehalten toegevoegd aan het ijk-gasmengsel.

4 RESULTATEN KARAKTERISTIEKEN MONITOR

4.1 Responstijd

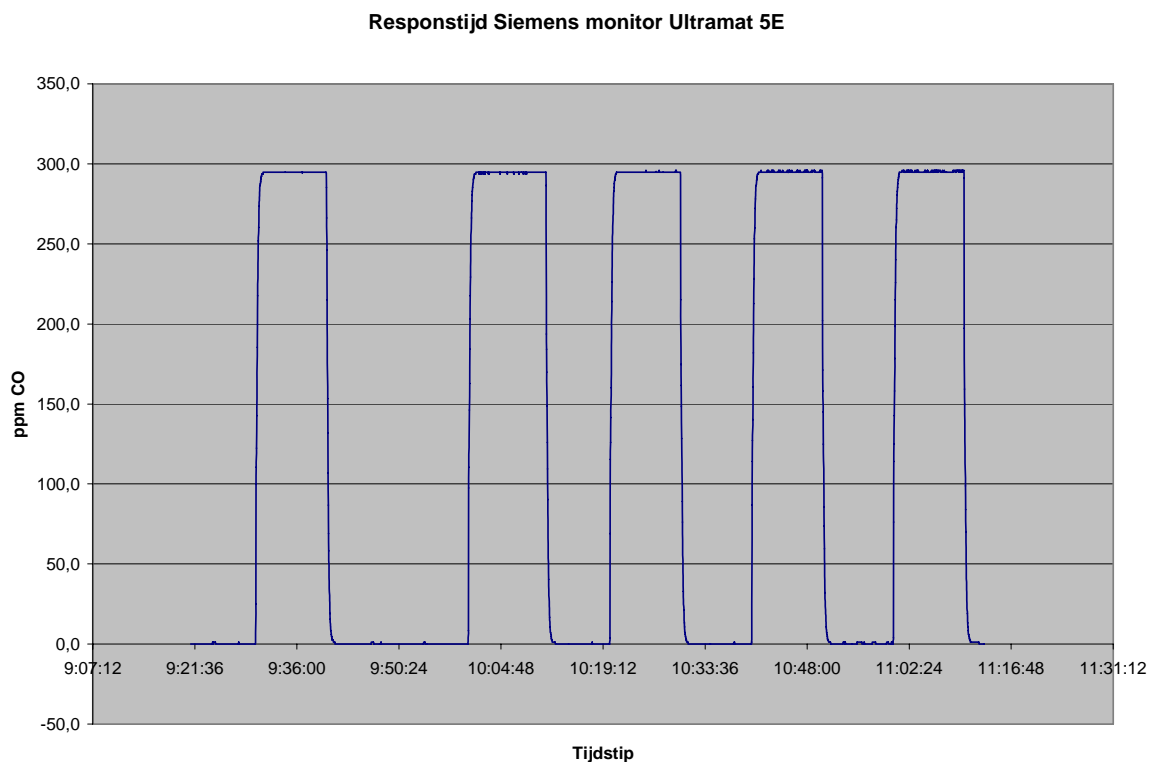
De testen werden uitgevoerd door beurtelings aanbieden van zuivere stikstof en 300 ppm CO in stikstof.

Responstijd (Rise): tijd nodig om van 0-90% van de eindconcentratie te bereiken

Responstijd (Fall): tijd tussen het aanbieden van zerogas en het terugvallen van het signaal tot 10%

Tabel 2: Responstijd van de CO monitor Siemens Ultramat 5E

Responstijd (Rise)	Tijd (sec)	Responstijd (Fall)	Tijd (sec)
1	38	1	36
2	38	2	36
3	36	3	34
4	38	4	34
5	36	5	34
Gem	37	Gem	35



Figuur 3: Curve responstijd van CO monitor Siemens Ultramat 5E

4.2 Detectie- en kwantificatielimiet

Volgens prEN 15267 moeten minstens 30 meetwaarden uitgemiddeld worden ter bepaling van de detectielimiet van een monitor. De detectielimiet/kwantificatielimiet werd reeds in 2000 bepaald bij oplevering van het toestel.

De detectielimiet wordt hier gedefinieerd als het gemiddelde blanco-sigitaal + 3 x standaardafwijking en bedraagt 0,3 ppm CO.

De kwantificatielimiet wordt hier gedefinieerd als het gemiddelde blanco-sigitaal + 10 x standaardafwijking en bedraagt 0,9 ppm CO.

Volgens het performantiecriterium moet de detectielimiet van een CO-monitor $\leq 2\%$ van het meetbereik voor dit toestel dus ≤ 20 ppm. Hieraan is dus ruimschoots voldaan.

4.3 Zero- en spandrift op 24 h

De resultaten van deze test zijn weergegeven in Tabel 3. De beide driftwaarden werden genoteerd over iets langere periodes dan 24 h maar voldoen ruimschoots aan het criterium van $< 2\%$ van het meetbereik.

Tabel 3: Resultaten zero- en spandrift op 24 uur

Datum/uur meting		Meetwaarde (ppm)
CO-monitor MIE-ILU-070		
28/09/05 10h40	Zero voor	0,0
29/9/05 16h15	Zero na	0,0
	Zerodrift (ppm/24 uur)	0,0
	Zerodrift (% meetbereik/24 uur)	0,0
28/09/05 11h10	Span voor	294,8
29/9/05 16h38	Span na	292,4
	Spandrift (ppm/24 uur)	-2,4
	Spandrift (% meetbereik/24 uur)	-0,24

4.4 Herhaalbaarheid

De monitor wordt gekalibreerd met zerogas (natte lucht) en een in het referentielaboratorium aangemaakt ijkgas van 817,1 ppm CO in natte lucht. Vervolgens wordt dit zerogas en spangas herhaaldelijk (in totaal 11 keer) terug aangeboden aan de monitor zonder bijregeling. De bekomen zero- en spanwaarden worden uitgemiddeld.

4.4.1.1 Herhaalbaarheid op span-niveau

De resultaten van de meting van spangas zijn in onderstaande tabel opgenomen. Eventuele spandrift op korte termijn is ook in deze gemiddelden inbegrepen.

Tabel 4: Herhaalbaarheid CO monitor Siemens Ultramat 5E

Meting	Periode meting	Meetwaarde (ppm CO)
	29/09/2005	
1	13:01:00-13:05:30	818,4
2	13:16:30-13:21:00	819,2
3	13:32:00-13:36:00	819,1
4	13:51:00-13:55:30	818,7
5	14:12:30-14:17:00	819,9
6	14:26:30-14:31:00	818,9
7	14:51:30-14:56:00	818,2
8	15:13:30-15:18:00	818,5
9	15:32:00-15:36:30	819,0
10	15:46:30-15:51:00	819,1
11	15:59:30-16:04:00	819,3
	Gemiddelde conc.	818,9
	Standaardafwijking	0,5
	Rsd(%)	0,1
	Herhaalbaarheids- standaardafwijking als % van meetbereik	0,05

4.4.1.2 Herhaalbaarheid op zero-niveau

De resultaten van de metingen van het zerogas zijn in onderstaande tabel opgenomen. Eventuele zerodrift op korte termijn is ook in deze gemiddelden inbegrepen.

Tabel 5: Herhaalbaarheid CO-monitor Siemens Ultramat op zero-niveau

Meting	Periode meting	Meetwaarde (ppm CO)
1	12:54:30-12:59:00	0,3
2	13:07:30-13:12:00	0,2
3	13:25:30-13:30:00	0,1
4	13:40:30-13:45:00	0,2
5	14:02:30-14:07:00	0,3
6	14:20:00-14:24:30	0,2
7	14:41:30-14:46:00	0,1
8	15:03:30-15:08:00	0,2
9	15:24:30-15:29:00	0,3
10	15:40:00-15:44:30	0,8
11	15:43:00-15:57:30	0,3
	Gemiddelde conc.	0,3
	Standaardafwijking	0,2
	Rsd(%)	69,7
	Herhaalbaarheids- standaardafwijking als % van meetbereik	0,02

4.5 Lack of fit vanuit de regressielijn ten opzichte vanuit gegenereerde concentraties

In 2004 werd de laatste regressielijn opgesteld tussen de in het referentielaboratorium aangemaakte concentraties en tussen de meetwaarden van de referentiemethode.

In de CO-norm wordt de maximum afwijking tussen meetwaarde en de met de regressielijn berekende meetwaarde ($X_{\text{fit,max}}$) en deze afwijking uitgedrukt als % van het meetbereik berekend als maat voor de lack of fit. Deze lack of fit heeft een gelijke waarschijnlijkheid om elke waarde in het interval $[-X_{\text{fit,max}}, +X_{\text{fit,max}}]$ aan te nemen. De standaardonzekerheid wordt dus berekend door toepassing van een rechthoekige waarschijnlijkheidsverdeling. De maximum afwijking wordt daarom gedeeld door wortel 3 voor inbrenging in de meetonzekerheid:

$$u(\text{corr}_{\text{fit}}) = \frac{X_{\text{fit,max}} / 100 \times \text{range}}{\sqrt{3}}$$

De maximum afwijking tussen meetwaarde (y) en de met de regressielijn berekende meetwaarde (\hat{y}) voor referentie- en alternatieve methode zijn in onderstaande tabel opgenomen. De afwijking is weergegeven in ppm en als % afwijking op het meetbereik.

Tabel 6: Lack of fit als maximale afwijking tussen meetwaarde en de met de regressiecurve berekende meetwaarde

Monitor	ppm CO	% van het meetbereik
Siemens Ultramat 5E	3,6	0,4

4.6 Interferenties

De droge en natte interferentie-matrix worden zonder en met verschillende CO-concentraties aangeboden aan de monitor. Deze stappen werden allemaal in droge synthetische lucht uitgevoerd. In stappen 9-10-11 werden dezelfde CO-concentraties nogmaals aangemaakt in lucht met 0,8 % water. Stappen 13 en 14 werden tenslotte toegevoegd om te bekijken of er een verschil in respons tussen droge lucht en stikstof bestaat.

Tabel 7: Overzicht verschillende stappen interferentietest

	Concentraties componenten													
Comp	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Matr1							Matr2						
CO ppm	-	100	200	500	100	200	500	-	100	200	500	-	-	-
CO ₂ %	15	-	-	-	15	15	15	15	15	15	15	-	-	-
CH ₄ mg/m ³	57	-	-	-	57	57	57	57	57	57	57	-	-	-
N ₂ O mg/m ³	40	-	-	-	40	40	40	40	40	40	40	-	-	-
H ₂ O vol. %	-	-	-	-	-	-	-	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	-	-
Rest- gas	Droge synt lucht	Dro ge synt lucht	Dro ge synt lucht	Dro ge synt lucht	Dro ge synt lucht	Dro ge synt lucht	Dro ge synt lucht	Droge synt lucht	Dro ge synt lucht	Dro ge synt lucht	Dro ge synt lucht	Dro ge synt lucht	Dro ge synt lucht	N ₂

Aangezien bij praktijkmetingen een koeler wordt gebruikt waardoor het meeste water wordt verwijderd door condensatie, wordt hier het watergehalte gegenereerd dat nog na de koeler aanwezig is. Dit gehalte is 0,8 volumepercent water en komt overeen met een dauwpunt van 4 °C, de temperatuur die in de regel in rookgaskoelers wordt gehandhaafd.

Tabel 8: Resultaten interferentietest: meting matrices

Lucht	N ₂	Lucht + 0,8% H ₂ O	Matrix 1 (in droge lucht)	Matrix 2 = Matrix 1 + 0,8% H ₂ O
ppm, dr CO gemeten				
0	0	-4,6	2,4	-2,3

Er wordt geen verschil in signaal vastgesteld tussen lucht en stikstof. Bij aanwezigheid van water wordt een negatief signaal bekomen.

Tabel 9: Resultaten interferentietest: CO-concentraties met en zonder matrices

Gegeneerde CO-conc. (ppm dr)	Vergelijking stappen	Meting zonder matrix ppmdr	Meting met matrix 1 ppmdr	ppm verschil	% inter- ferentie op meet- bereik	% inter- ferentie op meet- waarde
100,1	2 - 5	99,3	100,8	1,5	0,15	0,15
203,0	3 - 6	201,9	201,9	0	0	0,00
515,8	4 - 7	511,3	511,4	0,1	0,01	0,00
				Max.	0,15	0,15
Gegeneerde CO-conc. (ppm dr)	Vergelijking stappen	Meting zonder matrix ppmdr	Meting met matrix 2 ppmdr	ppm verschil	% inter- ferentie op meet- bereik	% inter- ferentie op meet- waarde
100,1	2 - 9	99,3	96,3	-3,0	-0,30	-0,30
203,0	3 - 10	201,9	197,8	-4,1	-0,41	-0,20
515,8	4 - 11	511,3	508,9	-2,4	-0,24	-0,05
				Max.	-0,41	-0,30

Het maximum percentage interferentie uitgedrukt op het meetbereik (-0,41%) ligt binnen de 4% die door de norm wordt toegelaten.

4.7 Verliezen/lekken in bemonsteringsleiding en conditionering

In de norm is een performantie-criterium voor verliezen/lekken in leidingen en conditioneringssysteem opgenomen. Om een idee te krijgen van deze verliezen werd in het referentielaboratorium een gasmengsel van CO-CO₂-NO-SO₂ in 5 stappen aan de meetwagen met ingebouwde monitoren aangeboden:

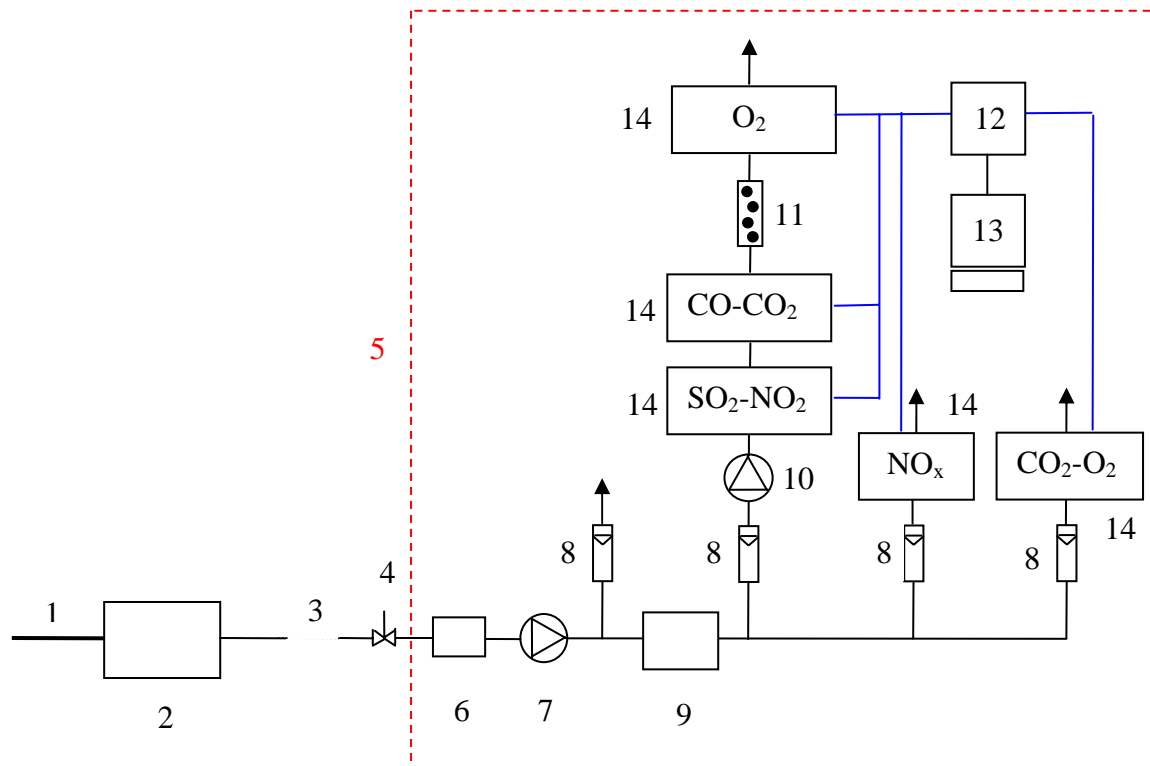
- 1) Ijkgasmengsel CO (1027 ppm)-CO₂ (7,43%)-SO₂ (198 ppm)-NO (528 ppm) in droge lucht zonder water rechtstreeks aan monitoren (=zonder 1 en 2 op Figuur 4);
- 2) ijkgasmengsel CO (1027 ppm)-CO₂ (7,43%)-SO₂ (198 ppm)-NO (528 ppm) in droge lucht zonder water via koeler (MIE-ILU-336) + verwarmde leiding aanbieden aan monitoren;
- 3) ijkgasmengsel CO (1027 ppm)-CO₂ (7,43%)-SO₂ (198 ppm)-NO (528 ppm) in droge lucht met 5,91% water via gasvoorbereiding van stap 2 aanbieden aan monitoren;
- 4) ijkgasmengsel CO (1027 ppm)-CO₂ (7,43%)-SO₂ (198 ppm)-NO (528 ppm) in droge lucht met 11,17% water via gasvoorbereiding van stap 2 aanbieden aan monitoren;
- 5) ijkgasmengsel CO (1027 ppm)-CO₂ (7,43%)-SO₂ (198 ppm)-NO (528 ppm) in droge lucht met 20,09% water via gasvoorbereiding van stap 2 aanbieden aan monitoren;

De toestellen die in de meetwagen stonden opgesteld zijn weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel 10: Monitoren meetwagen gebruikt voor de test van verliezen in leidingen/gasconditionering

Component	Merk en type	Principe	Meetbereik	Vito-identificatienummer
NO	API model 200AH	chemiluminescentie	5-5000 ppm	MIE-LU-341
NO ₂	NGA 2000 (MLT)	NDUV	0-500 ppm	MIE-LU-284
SO ₂	NGA 2000 (MLT)	NDUV	0-1000 ppm	MIE-LU-284
O ₂	M&C PMA30	paramagnetisch	0-100%	MIE-LU-332
CO ₂	Siemens Ultramat 6E	NDIR	0-30%	MIE-LU-223
CO	Siemens Ultramat 6E	NDIR	0-5000 ppm	MIE-LU-222

Op Figuur 4 wordt de volledige opstelling met monsternamelijs weergegeven alsook de opstelling van de verschillende monitoren in de meetwagen.



- | | |
|--|---|
| 1 : verwarmde teflonleiding (1 m) | 8: rotameter |
| 2 : gasconditioningseenheid M&C
(Peltierkoeler, pomp, filter, rotameter, condenspomp) | 9: Peltierkoeler |
| 3: onverwarmde teflonleiding (\pm 15 m) | 10: membraanpomp (1 l/min) |
| 4: regelventiel (om debiet naar meetwagen te regelen) | 11: silicagelpatroon |
| 5: meetwagen | 12: datalogger |
| 6: verwarmde filter (200°C) | 13: PC |
| 7: membraanpomp met verwarmde kop
(0-6 l/min) | 14: monitoren (NO _x en CO ₂ -O ₂ met eigen
aanzuigpomp) |

Figuur 4: Opstelling voor het testen van verliezen in gasconditioning/leidingen bij praktijkmetingen

Stap 1 levert de referentiewaarden voor de verschillende gassen op.
 Bij de hogere watergehaltes werd het debiet naar de meetwagen (en dus doorheen de koeler) verminderd omdat bleek dat de koeler zijn temperatuur van 4 °C anders niet kon behouden.

Onderstaande tabel geeft een overzicht van de gasdebieten door de koeler in de verschillende stappen:

Tabel 11: Debieten naar koeler tijdens de verschillende stappen voor het bepalen van de verliezen

Stap	Debiet naar meetwagen in l/min (en dus door koeler MIE-ILU-336)
1	7
2	7
3	7
4	5
5	3

In dit verslag worden enkel de resultaten voor CO weergegeven.

Tabel 12: CO concentraties bij de verschillende stappen

Stap	ppm CO
1 (droog rechtstreeks)	1035,1
2 (droog)	1029,4
3 (5,91% H ₂ O)	1036,5
4 (11,2 % H ₂ O)	1035,5
5 (20,1 % H ₂ O)	1034,5

Volgens de CO-norm mogen de verliezen/lekken in bemonsteringsleiding en gasconditioneringssysteem maximum $\pm 2\%$ van de meetwaarde bedragen. In Tabel 13 zijn grenzen berekend op basis van de maximum toegelaten verliezen ten opzichte van de referentieconcentraties (stap 1).

Tabel 13: Toegelaten maximum verliezen in ppm volgens de norm

Stap	ppm CO
-2% meetwaarde	1014,4
+2% meetwaarde	1055,8

In Tabel 14 werden de vastgestelde verliezen ten opzichte van stap 1 uitgedrukt in ppm en als % van de referentie-metwaarde.

Tabel 14: Verliezen uitgedrukt als ppm en % van de referentie-meetwaarde (=stap 1)

Stap	CO
1 (droog rechtstreeks)	referentie
2 (droog)	-5,7 ppm -0,6%
3 (5,91% H ₂ O)	1,4 ppm 0,1%
4 (11,2 % H ₂ O)	0,4 ppm 0,0%
5 (20,1 % H ₂ O)	-0,6 ppm -0,1%

* % verlies ten opzichte van meetwaarde stap 1

Zoals blijkt uit Tabel 13 en Tabel 14 liggen de gemeten CO-concentraties bij het aanbieden via bemonsteringsleiding/conditionering in droog en nat gas allemaal binnen de 2%-tolerantie.

4.8 Overzicht karakteristieken van de CO-monitor en vergelijking met de performantiekarakteristieken van de norm

De CO monitor heeft een meetbereik van 0-1000 ppm. Een overzicht van de karakteristieken die in deze studie of in een voorgaande validatie bepaald werden, is opgenomen in Tabel 15. De invloed van atmosferedruk, temperatuur, flow en netspanning werd niet bepaald. Deze gegevens werden overgenomen van de gegevens van de leverancier van het toestel (indien beschikbaar).

Tabel 15: Overzicht van de karakteristieken van de CO-monitor bepaald in deze studie

Performantie karakteristiek	Performantie-criterium	Werkelijke waarde toestel vastgesteld	Voldaan aan criterium J/N	Op te nemen in MO
Responstijd	≤ 200 s	37 s	J	
Detectielimiet	$\leq \pm 2,0\%$ van het meetbereik	0,3 ppm 0,03% van het meetbereik	J	
Lack of fit (lineariteit) Max. afwijking	$\leq \pm 2,0\%$ van het meetbereik	0,4% van het meetbereik	J	X
Zero-drift	$\leq \pm 2,0\%$ van het meetbereik/24 h	0% van het meetbereik/24 h	J	X
Spandrift	$\leq \pm 2,0\%$ van het meetbereik/24 h	-0,24% van het meetbereik/24 h	J	X
Gevoeligheid aan atmosferedruk	$\leq 3,0\%$ van het meetbereik/ 2 kPa	Geen gegevens		X
Gevoeligheid aan gasvolumeflow	< 1% van de range	Geen gegevens		X
Gevoeligheid aan omgevingstemperatuur	$\leq 3,0\%$ van het meetbereik/10K = max. 30 ppm/10K	<1% van de span**/10K = 3 ppm/10 K	J	X
Gevoeligheid aan elektrische spanning	$\leq 2,0\%$ van het meetbereik/10V = max. 20 ppm/10V	<2% van de spanwaarde** van +10/-15% = $\leq 5,9$ ppm per 55V	J	X
Interferenten (*)	Totaal $\leq \pm 4,0\%$ van het meetbereik	Max. 0,41% van het meetbereik	J	X
Verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering	$\leq \pm 2,0\%$ van de meetwaarde	Max. -0,6% van de meetwaarde	J	X
Herhaalbaarheids standaardafwijking op zero-niveau	$\leq \pm 1,0\%$ van het meetbereik	0,02% van het meetbereik	J	X
Herhaalbaarheids standaardafwijking op getest niveau (800 ppm)	$\leq \pm 2,0\%$ van het meetbereik	0,05% van het meetbereik	J	X

(*) de te testen interferenten zijn opgenomen onder §3.6

(**) de in de praktijk gebruikte spangasconcentratie bedraagt 300 ppm (dus geen 80% van het meetbereik)

Veronderstellingen wijzigingen fluctuaties:

Temperatuur wijziging: 15 K, wijziging barometerdruk: 1 kPa, V-wijziging: 220 + 10%, 220 - 15%, span= 294,8 ppm, wijziging gasvolumeflow: 10 l/h

5 BEREKENING MEETONZEKERHEID VANUIT KARAKTERISTIEKEN TOESTELLEN

In prEN 15058 (2005) is een meetonzekerheidsberekening uitgewerkt. De CO-concentratie wordt opgevat als de meetwaarde van de monitor plus correcties voor afwijkingen ten gevolge van bepaalde invloedsfactoren en de performantie-karakteristieken van de monitor:

$$C_{CO, ppm} = C_{CO, read} + Corr_{fit} + Corr_{0,dr} + Corr_{s,dr} + Corr_{rep} + Corr_{adj} + \sum_{j=1}^p Corr_{inf} + Corr_{int}$$

Met:

$C_{CO, ppm}$:	CO-concentratie in ppm
$C_{CO, read}$:	CO-concentratie van de monitor
$Corr_{fit}$:	correctie voor lack of fit
$Corr_{0,dr}, Corr_{s,dr}$:	correcties voor zero- en spandrift
$Corr_{rep}$:	correctie voor herhaalbaarheid van de meting
$Corr_{adj}$:	correctie voor de bijregeling van het toestel
$Corr_{int}$:	correctie voor interferenten
p	correctie van invloedsfactoren (omgevingstemperatuur,
$\sum_{j=1} Corr_{inf}$	atmosfeerdruk, aanzuigebiet naar de monitor, spanning)

De onzekerheden die geassocieerd gaan met de correcties worden in rekening gebracht in de berekening van de globale meetonzekerheid. De gecombineerde standaardonzekerheid van de CO-meting is gelijk aan:

$$u^2(C_{CO, ppm}) = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial X_i} \right)^2 \times u^2(X_i) \right]$$

met:

$u(C_{CO, ppm})$: de gecombineerde standaardonzekerheid geassocieerd met de CO-meting

$X_i, i=1$ tot N : de invloedsfactoren

$\frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial X_i}$: de afgeleide van $C_{CO, ppm}$ naar X_i

De gecombineerde onzekerheid op de CO -meting wordt volgens de norm berekend als:

$$(C_{CO, ppm}) = \sqrt{u^2(corr_{fit}) + u^2(corr_{0,dr}) + u^2(corr_{s,dr}) + u^2(corr_{rep}) + u^2(corr_{adj}) + u^2(corr_{s,vf}) + u^2(corr_{a,press}) + u^2(corr_{temp}) + u^2(corr_{volt}) + u^2(int_n)^2}$$

Een aantal onzekerheidsbijdragen die volgens de prEN 15058 in de berekening moeten opgenomen worden, werden hier niet getest maar overgenomen uit de toestelgegevens van de leverancier:

- Gevoeligheid aan omgevingstemperatuur
- Gevoeligheid aan elektrische spanning bij span-niveau

Voor volgende karakteristieken ontbraken de gegevens van het toestel:

- Gevoeligheid aan atmosferedruk
- Gevoeligheid aan gasvolumeflow

Voor de verdere berekening van de meetonzekerheid werd voor deze factoren de specificatie van de norm toegepast.

Volgens de norm moet de onzekerheid bij de dagelijkse emissiegrenswaarde kleiner zijn dan 6%. In dit rapport zijn rekenvoorbeelden uitgewerkt bij:

- 50 mg/m³ CO (=daggemiddelde waarde voor verbrandingsinstallaties voor afvalstoffen)
- 100 mg/m³ CO (=algemene emissiegrenswaarde)
- 250 mg/m³ CO (bestaande grote stookinstallaties)

De meetonzekerheid wordt telkens met en zonder de factoren temperatuur, druk, elektrische spanning en gasvolumeflow berekend. Aangezien praktisch alle onzekerheidsbijdragen zijn uitgedrukt op het meetbereik, wijzigen de tabellen met partiële standaardonzekerheden niet in functie van de gekozen emissiegrenswaarden. Enkel de relatieve gecombineerde onzekerheid wijzigt in functie van het gekozen niveau.

Tabel 16: Meetonzekerheidsberekening geval 1 (met invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)

meetbereik	0-1000 ppm
spangasconcentratie	300 ppm
CO-meetwaarde	250 mg/m ³ (= 200 ppm)
Temperatuur kalibratie monitor	285 K (overgenomen uit norm)
Minimum temperatuur meting	283 K (overgenomen uit norm)
Maximum temperatuur meting	308 K (overgenomen uit norm)
Spanning	220 V
Spanning max. (+10%)	242 V
Spanning min. (-15%)	187 V
Atmosfeerdruk	99 kPa
Atmosfeerdrukvariatie (norm)	99-100 kPa
Gasdebiet	60 ± 5 l/h

Uit Tabel 17 volgt dat de gecombineerde standaardonzekerheid bij de grenswaarde van 250 mg/m³ (200 ppm) gelijk is aan:

$$u(C_{CO,ppm}) = \sqrt{2,3^2 + 0^2 + (-1,4)^2 + 0,5^2 + 3,3^2 + 5,0^2 + 2,2^2 + 3,5^2 + 4,1^2 + 0,7^2} = 8,8 \text{ ppm}$$

Conversie naar mg/m³

De CO-concentratie in mg/m³ is gelijk aan: $C_{mg/m^3} = C_{ppm} \times \frac{M_{mol}}{V_{mol, std}}$

Indien de onzekerheden op M_{mol} en $V_{mol, std}$ verwaarloosd worden, wordt de standaardonzekerheid op de concentratie in mg/m³:

$$u^2(C_{mg/m^3}) = \left(\frac{M_{mol}}{V_{mol, std}} \right)^2 \times u^2(C_{ppm})$$

$$u(C_{CO,mg/m^3}) = 28/22,4 \times 8,8 = 11 \text{ mg/m}^3$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{CO,mg/m^3}) = 22 \text{ mg/m}^3$$

In de tabel werd uitgegaan van een CO-concentratie van 250 mg/m³. De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij deze concentratie bedraagt dan $22/250 \times 100 = 8,8\%$.

Dit voldoet niet aan de 6% vereiste van de norm.

Tabel 17: Meetonzekerheidsberekening geval 1 (250 mg/m³ CO=200 ppm CO)

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$\frac{0,4/100 \times 1000}{\sqrt{3}} = 2,3$
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	0
Spandrift	$u(\text{Corr}_{s,\text{dr}})$	$\frac{-0,24}{100 \times \sqrt{3}} \times 1000 = -1,4$
Herhaalbaarheid bij 800 ppm	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	$(0,05/100 \times 1000) = 0,5$
Gevoeligheid aan gasdebiet	$u(\text{Corr}_{s,\text{vf}})$	$= \frac{1/100}{10 \times \sqrt{3}} \times 1000 \times \frac{2 \times 5}{\sqrt{3}} = 3,3$ (indien max performantiecriterium norm genomen wordt: debiet 60±5 l/h en invloed 1% van MB/ 10 l/h)
Gevoeligheid aan atmosferedruk	$u(\text{Corr}_{\text{apress}})$	Max. performantiecriterium norm: ≤ 3,0% van MB/ 2 kPa Stel variatie tijdens meting: 10 mbar (= 1 kPa) $\frac{3}{100 \times \sqrt{3}} \times \frac{1000}{2} \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 5,0$
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	$u(\text{Corr}_{\text{temp}})$	Max. 1 % van span/10K Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $\frac{1/100 \times 300}{10 \times \sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{(308-285)^2 + (308-285)(283-285) + (283-285)^2}{3}}$ $= 2,2$
Gevoeligheid aan elektrische spanning	$u(\text{Corr}_{\text{volt}})$	Max. 2 % van de span bij een wijziging spanning tussen +10 en -15% $= \frac{2}{100} \times \frac{300}{\sqrt{3}} = 3,5$
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	max. <u>-0,41% van het meetbereik</u> <u>= max. 4,1 ppm</u>
Onzekerheid kalibratiegas	$u(\text{Corr}_{\text{adj}})$	0,7% relatief (2s) = $\frac{0,7/100 \times 200}{2} = 0,7$
	u(CO, ppm)	8,8

Opmerkingen: maximum performantiecriterium die van de norm worden overgenomen, worden gedeeld door wortel 3 voor inbrenging in de meetonzekerheid (=tolerantie). Voor inbrenging van lack of fit, zero- en spandrift, invloedsfactoren zie formules norm.

Tabel 18: Meetonzekerheidsberekening geval 1 (zonder invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)

meetbereik	0-1000 ppm
spangasconcentratie	300 ppm
CO-meetwaarde	250 mg/m ³ (= 200 ppm)
Temperatuur kalibratie monitor	285 K (overgenomen uit norm)
Minimum temperatuur meting	283 K (overgenomen uit norm)
Maximum temperatuur meting	308 K (overgenomen uit norm)
Spanning	220 V
Spanning max. (+10%)	242 V
Spanning min. (-15%)	187 V
Atmosfeerdruk	99 kPa
Atmosfeerdrukvariatie (norm)	99-100 kPa
Gasdebiet	60 ± 5 l/h

Uit Tabel 19 volgt dat de gecombineerde standaardonzekerheid bij de grenswaarde van 250 mg/m³ (200 ppm) gelijk is aan:

$$u(C_{CO,ppm}) = \sqrt{2,3^2 + 0^2 + (-1,4)^2 + 0,5^2 + 4,1^2 + 0,7^2} = 5,0 \text{ ppm}$$

Conversie naar mg/m³

De CO-concentratie in mg/m³ is gelijk aan: $C_{mg/m^3} = C_{ppm} \times \frac{M_{mol}}{V_{mol, std}}$

Indien de onzekerheden op M_{mol} en $V_{mol, std}$ verwaarloosd worden, wordt de standaardonzekerheid op de concentratie in mg/m³:

$$u^2(C_{mg/m^3}) = \left(\frac{M_{mol}}{V_{mol, std}} \right)^2 \times u^2(C_{ppm})$$

$$u(C_{CO,mg/m^3}) = 28/22,4 \times 5,0 = 6,3 \text{ mg/m}^3$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{CO,mg/m^3}) = 12,5 \text{ mg/m}^3$$

In de tabel werd uitgegaan van een CO-concentratie van 250 mg/m³. De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij deze concentratie bedraagt dan $12,5/250 \times 100 = 5,0\%$.

Dit voldoet aan de 6 % vereiste van de norm.

Tabel 19: Meetonzekerheidsberekening geval 1 (250 mg/m³ CO)- (zonder invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$\frac{0,4/100 \times 1000}{\sqrt{3}} = 2,3$
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	0
Spandrift	$u(\text{Corr}_{\text{s,dr}})$	$\frac{-0,24}{100 \times \sqrt{3}} \times 1000 = -1,4$
Herhaalbaarheid bij 800 ppm	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	$(0,05/100 \times 1000) = 0,5$
Gevoeligheid aan gasdebiet	$u(\text{Corr}_{\text{s,vf}})$	Niet in rekening gebracht
Gevoeligheid aan atmosferedruk	$u(\text{Corr}_{\text{apress}})$	Niet in rekening gebracht
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	$u(\text{Corr}_{\text{temp}})$	Niet in rekening gebracht
Gevoeligheid aan elektrische spanning	$u(\text{Corr}_{\text{volt}})$	Niet in rekening gebracht
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	max. <u>-0,41%</u> van het meetbereik <u>= max. 4,1 ppm</u>
Onzekerheid kalibratiegas	$u(\text{Corr}_{\text{adj}})$	0,7% relatief (2s) = $\frac{0,7/100 \times 200}{2} = 0,7$
	$u(\text{CO, ppm})$	5,0

Tabel 20: Meetonzekerheidsberekening geval 2 (met invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)

meetbereik	0-1000 ppm
spangasconcentratie	300 ppm
CO-meetwaarde	100 mg/m ³ (=80 ppm)
Temperatuur kalibratie monitor	285 K (overgenomen uit norm)
Minimum temperatuur meting	283 K (overgenomen uit norm)
Maximum temperatuur meting	308 K (overgenomen uit norm)
Spanning	220 V
Spanning max. (+10%)	242 V
Spanning min. (-15%)	187 V
Atmosfeerdruk	99 kPa
Atmosfeerdrukvariatie (norm)	99-100 kPa
Gasdebiet	60 ± 5 l/h

Uit Tabel 21 volgt dat de gecombineerde standaardonzekerheid bij de grenswaarde van 100 mg/m³ (80 ppm) gelijk is aan:

$$u(C_{CO,ppm}) = \sqrt{2,3^2 + 0^2 + (-1,4)^2 + 0,5^2 + 3,3^2 + 5,0^2 + 2,2^2 + 3,5^2 + 4,1^2 + 0,28^2} = 8,8 \text{ ppm}$$

Conversie naar mg/m³

De CO-concentratie in mg/m³ is gelijk aan: $C_{mg/m^3} = C_{ppm} \times \frac{M_{mol}}{V_{mol, std}}$

Indien de onzekerheden op M_{mol} en $V_{mol, std}$ verwaarloosd worden, wordt de standaardonzekerheid op de concentratie in mg/m³:

$$u^2(C_{mg/m^3}) = \left(\frac{M_{mol}}{V_{mol, std}} \right)^2 \times u^2(C_{ppm})$$

$$u(C_{CO,mg/m^3}) = 28/22,4 \times 8,8 = 11 \text{ mg/m}^3$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{CO,mg/m^3}) = 22 \text{ mg/m}^3$$

In de tabel werd uitgegaan van een CO-concentratie van 100 mg/m³. De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij deze concentratie bedraagt dan $22/100 \times 100 = 22\%$. Dit voldoet niet aan de 6% vereiste van de norm.

Tabel 21: Meetonzekerheidsberekening geval 2 (100 mg/m³ CO=80 ppm CO)

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$\frac{0,4/100 \times 1000}{\sqrt{3}} = 2,3$
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	0
Spandrift	$u(\text{Corr}_{s,\text{dr}})$	$\frac{-0,24}{100 \times \sqrt{3}} \times 1000 = -1,4$
Herhaalbaarheid bij 800 ppm	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	$(0,05/100 \times 1000) = 0,5$
Gevoeligheid aan gasdebiet	$u(\text{Corr}_{s,\text{vf}})$	$= \frac{1/100}{10 \times \sqrt{3}} \times 1000 \times \frac{2 \times 5}{\sqrt{3}} = 3,3$ (indien max performantiecriterium norm genomen wordt: debiet 60±5 l/h en invloed 1% van MB/ 10 l/h)
Gevoeligheid aan atmosferedruk	$u(\text{Corr}_{\text{apress}})$	Max. performantiecriterium norm: ≤ 3,0% van MB/ 2 kPa Stel variatie tijdens meting: 10 mbar (= 1 kPa) $\frac{3}{100 \times \sqrt{3}} \times \frac{1000}{2} \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 5,0$
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	$u(\text{Corr}_{\text{temp}})$	Max. 1 % van span/10K Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $\frac{1/100 \times 300}{10 \times \sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{(308-285)^2 + (308-285)(283-285) + (283-285)^2}{3}}$ $= 2,2$
Gevoeligheid aan elektrische spanning	$u(\text{Corr}_{\text{volt}})$	Max. 2 % van de span bij een wijziging spanning tussen +10 en -15% $= \frac{2}{100} \times \frac{300}{\sqrt{3}} = 3,5$
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	max. <u>-0,41% van het meetbereik</u> <u>= max. 4,1 ppm</u>
Onzekerheid kalibratiegas	$u(\text{Corr}_{\text{adj}})$	0,7% relatief (2s) = $\frac{0,7/100 \times 80}{2} = 0,28$
	u(CO, ppm)	8,8

Tabel 22: Meetonzekerheidsberekening geval 2 (zonder invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)

meetbereik	0-1000 ppm
spangasconcentratie	300 ppm
CO-meetwaarde	100 mg/m ³ (=80 ppm)
Temperatuur kalibratie monitor	285 K (overgenomen uit norm)
Minimum temperatuur meting	283 K (overgenomen uit norm)
Maximum temperatuur meting	308 K (overgenomen uit norm)
Spanning	220 V
Spanning max. (+10%)	242 V
Spanning min. (-15%)	187 V
Atmosfeerdruk	99 kPa
Atmosfeerdrukvariatie (norm)	99-100 kPa
Gasdebiet	60 ± 5 l/h

Uit Tabel 23 volgt dat de gecombineerde standaardonzekerheid bij de grenswaarde van 100 mg/m³ (80 ppm) gelijk is aan:

$$u(C_{CO,ppm}) = \sqrt{2,3^2 + 0^2 + (-1,4)^2 + 0,5^2 + 4,1^2 + 0,28^2} = 4,9 \text{ ppm}$$

Conversie naar mg/m³

De CO-concentratie in mg/m³ is gelijk aan: $C_{mg/m^3} = C_{ppm} \times \frac{M_{mol}}{V_{mol,std}}$

Indien de onzekerheden op M_{mol} en $V_{mol,std}$ verwaarloosd worden, wordt de standaardonzekerheid op de concentratie in mg/m³:

$$u^2(C_{mg/m^3}) = \left(\frac{M_{mol}}{V_{mol,std}} \right)^2 \times u^2(C_{ppm})$$

$$u(C_{CO,mg/m^3}) = 28/22,4 \times 4,9 = 6,2 \text{ mg/m}^3$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{CO,mg/m^3}) = 12,3 \text{ mg/m}^3$$

In de tabel werd uitgegaan van een CO-concentratie van 100 mg/m³. De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij deze concentratie bedraagt dan $12,3/100 \times 100 = 12,3\%$. Dit voldoet niet aan de 6% vereiste van de norm.

**Tabel 23: Meetonzekerheidsberekening geval 2 (100 mg/m³ CO= 80 ppm CO)-
(zonder invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)**

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$\frac{0,4/100 \times 1000}{\sqrt{3}} = 2,3$
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	0
Spandrift	$u(\text{Corr}_{\text{s,dr}})$	$\frac{-0,24}{100 \times \sqrt{3}} \times 1000 = -1,4$
Herhaalbaarheid bij 800 ppm	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	$(0,05/100 \times 1000) = 0,5$
Gevoeligheid aan gasdebiet	$u(\text{Corr}_{\text{s,vf}})$	Niet in rekening gebracht
Gevoeligheid aan atmosferedruk	$u(\text{Corr}_{\text{apress}})$	Niet in rekening gebracht
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	$u(\text{Corr}_{\text{temp}})$	Niet in rekening gebracht
Gevoeligheid aan elektrische spanning	$u(\text{Corr}_{\text{volt}})$	Niet in rekening gebracht
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	max. <u>-0,41%</u> van het meetbereik <u>= max. 4,1 ppm</u>
Onzekerheid kalibratiegas	$u(\text{Corr}_{\text{adj}})$	0,7% relatief (2s) = $\frac{0,7/100 \times 80}{2} = 0,28$
	$u(\text{CO, ppm})$	4,9

Tabel 24: Meetonzekerheidsberekening geval 3 (met invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)

meetbereik	0-1000 ppm
spangasconcentratie	300 ppm
CO-meetwaarde	50 mg/m ³ (=40 ppm)
Temperatuur kalibratie monitor	285 K (overgenomen uit norm)
Minimum temperatuur meting	283 K (overgenomen uit norm)
Maximum temperatuur meting	308 K (overgenomen uit norm)
Spanning	220 V
Spanning max. (+10%)	242 V
Spanning min. (-15%)	187 V
Atmosfeerdruk	99 kPa
Atmosfeerdrukvariatie (norm)	99-100 kPa
Gasdebiet	60 ± 5 l/h

Uit Tabel 25 volgt dat de gecombineerde standaardonzekerheid bij de grenswaarde van 50 mg/m³ (40 ppm) gelijk is aan:

$$u(C_{CO,ppm}) = \sqrt{2,3^2 + 0^2 + (-1,4)^2 + 0,5^2 + 3,3^2 + 5,0^2 + 2,2^2 + 3,5^2 + 4,1^2 + 0,14^2} = 8,8 \text{ ppm}$$

Conversie naar mg/m³

De CO-concentratie in mg/m³ is gelijk aan: $C_{mg/m^3} = C_{ppm} \times \frac{M_{mol}}{V_{mol,std}}$

Indien de onzekerheden op M_{mol} en $V_{mol,std}$ verwaarloosd worden, wordt de standaardonzekerheid op de concentratie in mg/m³:

$$u^2(C_{mg/m^3}) = \left(\frac{M_{mol}}{V_{mol,std}} \right)^2 \times u^2(C_{ppm})$$

$$u(C_{CO,mg/m^3}) = 28/22,4 \times 8,8 = 11 \text{ mg/m}^3$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{CO,mg/m^3}) = 22 \text{ mg/m}^3$$

In de tabel werd uitgegaan van een CO-concentratie van 50 mg/m³. De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij deze concentratie bedraagt dan $22/50 \times 100 = 44\%$.

Dit voldoet niet aan de 6% vereiste van de norm.

Tabel 25: Meetonzekerheidsberekening geval 3 (50 mg/m³ CO)

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$\frac{0,4/100 \times 1000}{\sqrt{3}} = 2,3$
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	0
Spandrift	$u(\text{Corr}_{s,\text{dr}})$	$\frac{-0,24}{100 \times \sqrt{3}} \times 1000 = -1,4$
Herhaalbaarheid bij 800 ppm	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	$(0,05/100 \times 1000) = 0,5$
Gevoeligheid aan gasdebiet	$u(\text{Corr}_{s,\text{vf}})$	$= \frac{1/100}{10 \times \sqrt{3}} \times 1000 \times \frac{2 \times 5}{\sqrt{3}} = 3,3$ (indien max performantiecriterium norm genomen wordt: debiet 60±5 l/h en invloed 1% van MB/ 10 l/h)
Gevoeligheid aan atmosferedruk	$u(\text{Corr}_{\text{apress}})$	Max. performantiecriterium norm: ≤ 3,0% van MB/ 2 kPa Stel variatie tijdens meting: 10 mbar (= 1 kPa) $\frac{3}{100 \times \sqrt{3}} \times \frac{1000}{2} \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 5,0$
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	$u(\text{Corr}_{\text{temp}})$	Max. 1 % van span/10K Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $\frac{1/100 \times 300}{10 \times \sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{(308-285)^2 + (308-285)(283-285) + (283-285)^2}{3}}$ $= 2,2$
Gevoeligheid aan elektrische spanning	$u(\text{Corr}_{\text{volt}})$	Max. 2 % van de span bij een wijziging spanning tussen +10 en -15% $= \frac{2}{100} \times \frac{300}{\sqrt{3}} = 3,5$
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	max. <u>-0,41% van het meetbereik</u> <u>= max. 4,1 ppm</u>
Onzekerheid kalibratiegas	$u(\text{Corr}_{\text{adj}})$	0,7% relatief (2s) = $\frac{0,7/100 \times 40}{2} = 0,14$
	u(CO, ppm)	8,8

Tabel 26: Meetonzekerheidsberekening geval 3 (zonder invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)

meetbereik	0-1000 ppm
spangasconcentratie	300 ppm
CO-meetwaarde	50 mg/m ³ (= 40 ppm)
Temperatuur kalibratie monitor	285 K (overgenomen uit norm)
Minimum temperatuur meting	283 K (overgenomen uit norm)
Maximum temperatuur meting	308 K (overgenomen uit norm)
Spanning	220 V
Spanning max. (+10%)	242 V
Spanning min. (-15%)	187 V
Atmosfeerdruk	99 kPa
Atmosfeerdrukvariatie (norm)	99-100 kPa
Gasdebiet	60 ± 5 l/h

Uit Tabel 27 volgt dat de gecombineerde standaardonzekerheid bij de grenswaarde van 50 mg/m³ (40 ppm) gelijk is aan:

$$U(C_{CO,ppm}) = \sqrt{2,3^2 + 0^2 + (-1,4)^2 + 0,5^2 + 4,1^2 + 0,14^2} = 4,9 \text{ ppm}$$

Conversie naar mg/m³

De CO-concentratie in mg/m³ is gelijk aan: $C_{mg/m^3} = C_{ppm} \times \frac{M_{mol}}{V_{mol,std}}$

Indien de onzekerheden op M_{mol} en $V_{mol,std}$ verwaarloosd worden, wordt de standaardonzekerheid op de concentratie in mg/m³:

$$u^2(C_{mg/m^3}) = \left(\frac{M_{mol}}{V_{mol, std}} \right)^2 \times u^2(C_{ppm})$$

$$u(C_{CO,mg/m^3}) = 28/22,4 \times 4,9 = 6,2 \text{ mg/m}^3$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{CO,mg/m^3}) = 12,3 \text{ mg/m}^3$$

In de tabel werd uitgegaan van een CO-concentratie van 50 mg/m³. De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij deze concentratie bedraagt dan $12,3/50 \times 100 = 25\%$. Dit voldoet niet aan de 6% vereiste van de norm.

Tabel 27: Meetonzekerheidsberekening geval 3 (50 mg/m³ CO)- (zonder invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$\frac{0,4/100 \times 1000}{\sqrt{3}} = 2,3$
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	0
Spandrift	$u(\text{Corr}_{s,\text{dr}})$	$\frac{-0,24}{100 \times \sqrt{3}} \times 1000 = -1,4$
Herhaalbaarheid bij 800 ppm	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	$(0,05/100 \times 1000) = 0,5$
Gevoeligheid aan gasdebiet	$u(\text{Corr}_{s,\text{vf}})$	Niet in rekening gebracht
Gevoeligheid aan atmosferedruk	$u(\text{Corr}_{\text{apress}})$	Niet in rekening gebracht
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	$u(\text{Corr}_{\text{temp}})$	Niet in rekening gebracht
Gevoeligheid aan elektrische spanning	$u(\text{Corr}_{\text{volt}})$	Niet in rekening gebracht
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	max. <u>-0,41%</u> van het meetbereik <u>= max. 4,1 ppm</u>
Onzekerheid kalibratiegas	$u(\text{Corr}_{\text{adj}})$	0,7% relatief (2s) = $\frac{0,7/100 \times 40}{2} = 0,14$
	$u(\text{CO, ppm})$	4,9

Bespreking

Aangezien de meeste performantiekarakteristieken zijn uitgedrukt op het meetbereik en niet op de meetwaarde, zal de onzekerheid toenemen indien de monitor een groter meetbereik heeft. De vereiste in Vlarem voor een voldoende hoog meetbereik (om pieken op te vangen) is dus tegenstrijdig aan de nauwkeurigheidsvereiste van 6%. Een mogelijke oplossing is dat verschillende toestellen gebruikt worden voor het controleren van verschillende emissiegrenswaarden, of dat toestellen met meervoudig meetbereik worden ingevoerd.

Vooraf de invloeden ten gevolge van wijzigingen van omgevingstemperatuur, druk, gasdebiet en elektrische spanning zijn uitgedrukt als % van het meetbereik en leveren de voornaamste bijdrage in de totale meetonzekerheid. Daarom werden hier verschillende berekeningen voor de meetonzekerheid opgenomen:

- Zonder de invloedsfactoren druk, temperatuur, gasdebiet en elektrische spanning;
- Met deze factoren;

De meetonzekerheid werd op verschillende niveaus berekend:

- 50 mg/m³ CO (=daggemiddelde waarde voor verbrandingsinstallaties voor afvalstoffen)
- 100 mg/m³ CO (=algemene emissiegrenswaarde)
- 250 mg/m³ CO (bestaande grote stookinstallaties)

De gecombineerde standaardafwijking blijft praktisch dezelfde bij alle niveaus aangezien de partiële standaardafwijkingen, met uitzondering van de onzekerheid van het kalibratiegas, ofwel op het meetbereik ofwel op de spanconcentratie zijn uitgedrukt en deze 2 in alle gevallen ongewijzigd blijven. Alleen bij de hoogste emissiegrenswaarde van 250 mg/m³ ligt de uitgebreide meetonzekerheid binnen 6% indien de onzekerheden ten gevolge van wijziging van barometerdruk, elektrische spanning, temperatuur en gasdebiet niet in rekening gebracht worden.

In deze voorbeelden werd gerekend met een spangasconcentratie van 300 ppm, omdat de monitor in de praktijk met dit ijkgas gekalibreerd wordt. In principe moet een ijkgasconcentratie van 50 tot 90% van het meetbereik gebruikt worden. Bij een hogere spangasconcentratie neemt de meetonzekerheid echter ook toe.

Zodra de EN 15058 van kracht wordt, moeten de toestelbouwers alle vereiste informatie bij een toestel specificeren om de conformiteit aan te tonen. Naar verwachting zullen aanpassingen aan de toestellen moeten uitgevoerd worden om de meetonzekerheid binnen de grenzen van EN 15058 te houden.

In het meetonzekerheid-rekenvoorbeeld van de norm wordt een uitgebreide meetonzekerheid van 2,8 mg/m³ bekomen. De grenswaarde die voor de meetlocatie van toepassing is, bedraagt 50 mg/m³. Indien de meetonzekerheid dus op de grenswaarde wordt uitgedrukt, wordt een relatieve meetonzekerheid van 5,6% bekomen.

6 EQUIVALENTIE MET DE REFERENTIEMETHODE

Als referentiemethode voor CO wordt in prEN15058 de meting met infrarood absorptiefotometrie voorgeschreven. De twee toegestane varianten voor het meetprincipe zijn:

- Niet-dispersief infra-rood absorptiemeting (NDIR)
- Gasfiltercorrelatiemethode (GFC)

Naast het meetprincipe omvat de referentiemethode ook de opstelling voor de staalname en monstervoorbereiding, en de gehele procedure van kalibratie en meting.

Voor de CO-meting zoals ze thans wordt toegepast in de praktijk is voldaan aan de meeste vereisten van de norm, zodat de methode als referentiemethode kan worden bestempeld.

De enkele punten waarvoor onzekerheid bestaat over conformiteit met de prEN norm betreffen specificaties van het toestel, waarvan de gegevens niet door de leverancier ter beschikking werden gesteld.

Indien een laboratorium wenst gebruik te maken van een alternatieve methode, dan moet de equivalentie van deze alternatieve methode ten opzichte van de referentiemethode aangetoond worden. Zoals reeds vermeld bestaat het aantonen van de equivalentie van methodes volgens prEN TS 14793 uit volgende stappen:

- 1) Methodebeschrijving en aflijnen toepassingsbereik voor equivalentie van alternatieve methode;
- 2) Performantiekarakteristieken bepalen van de alternatieve methode;
- 3) Totale meetonzekerheid bepalen en aantonen dat die voldoet aan het criterium van de referentiemethode;
- 4) Bepalen van de herhaalbaarheid en systematische afwijking van de alternatieve methode in het veld in vergelijking met de referentiemethode voor dat type matrix gedefinieerd in het toepassingsbereik voor equivalentie.

In het hier beschreven onderzoek wordt de conformiteit van de toegepaste referentiemethode onderzocht en is het uitgebreid equivalentiebewijs volgens punt 4) niet van toepassing. De beschrijving van de methode, de bepaling van de performantiekarakteristieken en de bepaling van de meetonzekerheid zijn in voorgaande paragrafen beschreven.

De norm stelt dat bij toepassing van de referentiemethode dient te worden aangetoond dat de performantiekarakteristieken beter zijn dan de normvoorschriften.

Verder vereist prEN15058 dat de uitgebreide meetonzekerheid van de methode bij de dagelijkse emissiegrenswaarde kleiner is dan 6 % relatief. Een andere vereiste van de norm betreft het meetbereik dat 200 % van de 30-minuuts-emissiegrenswaarde dient te bedragen, en hoger dan de piekmissies.

De maximaal toelaatbare standaardafwijking van herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid dient te voldoen aan: $S_{r, \text{limit}}(C) = S_R(C) = 0,0118 C + 3$

7 BESLUITEN

De performantiekarakteristieken van de in dit verslag geteste Siemens Ultramat 5E CO-monitor voldoen aan de criteria van de norm met uitzondering van de gevoeligheid aan elektrische spanning en barometerdruk waarvoor geen gegevens van de fabrikant gekend zijn. Bij deze specificaties van de leverancier dient opgemerkt dat het om een toestel gaat dat op de markt werd gebracht lang vóór de publicatie van de eerste teksten van de prEN 15058.

Aan het meetonzekerheids criterium van maximum 6% wordt bij het geteste toestel enkel voldaan indien een emissiegrenswaarde van 250 mg/m^3 van toepassing is en indien de invloeden ten gevolge van elektrische spanning, druk, temperatuur en gasdebiet worden weggelaten in de meetonzekerheidsberekening. Bij andere emissiegrenswaarden ligt de meetonzekerheid buiten de 6%. Een verlaging van het meetbereik heeft een lagere meetonzekerheid tot gevolg, omdat alle factoren die bijdragen tot de gecombineerde onzekerheid praktisch zijn uitgedrukt op het meetbereik. Indien een monitor met een hoger meetbereik wordt gebruikt om de piekmissies te kunnen opvangen, dan zal niet meer aan het 6%-criterium voldaan kunnen worden. Om zowel aan de 6% uitgebreide meetonzekerheid en het opvangen van de piekmissies te kunnen voldoen, zou met verschillende toestellen of met één toestel met verschillende bereiken gewerkt moeten worden.

8 REFERENTIES

Final draft prEN 15058

Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of carbon monoxide (CO) - Reference method: Non-dispersive infrared spectrometry

January 2006

CEN/TS 14793

Stationary source emission -Intralaboratory validation procedure for an alternative method compared to a reference method

Maart 2005

Draft prEN 15267-3

Air quality - Certification of automated measuring systems - Part 3: Performance specifications and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources

June 2005

EN 14792

Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x) - Reference method: Chemiluminescence

November 2005

EN 14181

Stationary source emissions - Quality assurance of automated measuring systems

July 2004

Praktische statistiek voor het laboratorium

Een handleiding voor de statistische evaluatie van meetresultaten

Dr. Jo Klaessens, Dr. Hans van Leeuwen

Chemometrics: A Textbook

D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, S.N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman

Elsevier, 1988

BIJLAGE I: GENERATIEGEGEVENS

FORMULIER MIE-FO-109a: REFERENTIELABO LUCHT

datum: sept-okt/09/2005

labo : validatie CO

verdunningsgas: MFC 1: MIE-ILU-179: CH₄: MIE-ILU-xxx CO : MIE-ILU-183
MFC 2: MIE-ILU-180: N₂O: MIE-ILU-102 CO₂: MIE-ILU-192

herhaalbaarheid

CO	CO	lucht	H ₂ O	CO	CO
% Nml/min	Nl/min	Nl/min	%	ppmdr	ppmnat
80	40,74	49,46	0,8	823,7	817,1

watergehalte

N ₂	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Nl/min	%	g/min	%
98,89	3,8	0,64	0,80
49,46	1,9	0,32	0,80
99,00	3,8	0,64	0,80

rookgasmatrix

verdunningsgas: 98,89 Nl/min totaal

	% N(m)l/min	ppm (%)dr	ppmnat	
CO ₂	41	14,93	15,10	
N ₂ O	5,7	1,98	20,0	
CH ₄	8,8	8,03	81,2	
H ₂ O	3,8	0,64	0,8	
CO	20	9,90	100,1	99,3
CO	40	20,07	203,0	201,3
CO	100	51,01	515,8	511,7

controleparameters

ijkgas: 05RLU012

ijking massadebietsregelaars m.b.v. MIE-ILU-189:	%	V (L)	tijd (sec)	P (mbar)	T (°C)	Q (Nl/min)
N ₂ MIE-ILU-179	100	12	13,84	1047,5	23,9	49,46
N ₂ MIE-ILU-180	100	12	13,85	1047,5	23,9	49,43
N ₂ MIE-ILU-180	70,4	12	19,61	1036,0	23,7	34,55
CO ₂ MIE-ILU-192	41	12	44,98	1026,8	23,6	14,93

ijking massadebietsregelaar m.b.v. MIE-ILU-350:	%	V (mL)	tijd (sec)	P (mbar)	T (°C)	Q (Nml/min)
CO MIE-ILU-183	100	50	55,21	1028,0	23,3	50,81