

**Equivalentietesten
van NO/NO₂-meting met NDIR/NDUV met de
referentiemethode volgens EN 14792
met chemiluminescentie**

W. Swaans, R. De Fré, R. Brabers, E. Damen

Studie uitgevoerd door het referentielaboratorium

Projectenmanager: J. Theunis
Projectverantwoordelijke: R. De Fré

2006/MIM/R/088

Juni 2006

INHOUDSTABEL

SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 BESCHRIJVING VAN DE GETESTE TOESTELLEN.....	7
2.1 De NO _x chemiluminescentie monitor API Model 200AH.....	7
2.1.1 Meetprincipe	7
2.1.2 Meetbereik en leveranciersspecificaties	10
2.2 De NDIR NO-monitor Maihak Unor S710	10
2.2.1 Werkingsprincipe	10
2.2.2 Meetbereik en leveranciersspecificaties	11
2.3 De NO ₂ NDUV-monitor BINOS 1001	13
3 PERFORMANTIEKARAKTERISTIEKEN	15
3.1 Responstijd	15
3.2 Detectie- en kwantificatielimiet.....	15
3.3 Zero- en spandrift op 24h.....	16
3.4 Herhaalbaarheid op zero- en spanniveau	16
3.5 Lack of fit vanuit regressielijn.....	17
3.6 Interferenties.....	18
3.7 Converter-efficiëntie NO _x chemiluminescentie monitor.....	19
3.7.1 Gebruik van gascilinders voor NO en NO ₂	19
3.7.2 Gasfase-titratie	19
3.8 Verliezen/lekkens in de bemonsteringsleiding en conditionering	20
4 RESULTATEN KARAKTERISTIEKEN MONITOREN	21
4.1 Responstijd	21
4.1.1 Bepaling responstijd voor NO	21
4.1.1.1 Monitor MIE-ILU-341 (NO _x)	21
4.1.1.2 Monitor MIE-ILU-311 (NO)	22
4.1.2 Bepaling responstijd voor NO ₂	23
4.1.2.1 Monitor MIE-ILU-162 (NO ₂).....	23
4.1.2.2 Monitor MIE-ILU-341 (NO ₂).....	24
4.2 Detectie- en kwantificatielimiet.....	25
4.2.1 Monitor MIE-ILU-341 (NO _x)	25
4.2.2 Monitor MIE-ILU-311 (NO)	26
4.2.3 Monitor MIE-ILU-162 (NO ₂).....	28
4.3 Zero- en spandrift op 24 h.....	31
4.4 Herhaalbaarheid	32
4.4.1 Herhaalbaarheid NO _x -monitor MIE-ILU-341.....	32
4.4.1.1 Herhaalbaarheid op een concentratieniveau van ± 200 ppm NO _x	32
4.4.1.2 Herhaalbaarheid op span-niveau	33
4.4.1.3 Herhaalbaarheid op zero-niveau	34
4.4.2 Herhaalbaarheid NO-monitor MIE-ILU-311	35
4.4.2.1 Herhaalbaarheid op een concentratieniveau van ± 200 ppm NO _x	35
4.4.2.2 Herhaalbaarheid op span-niveau	36
4.4.2.3 Herhaalbaarheid op zero-niveau	37
4.5 Lack of fit (lineariteit).....	38
4.6 Interferenties.....	39
4.7 Converter-efficiëntie NO _x chemiluminescentie monitor	41
4.7.1 Bepaling van de converter-efficiëntie door gas-fase-titratie	41

4.7.2	Bepaling van convertor-efficiëntie met NO ₂ -ijkgascilinder	43
4.8	Verliezen/lekken in bemonsteringsleiding en conditionering	44
4.9	Overzicht karakteristieken van de verschillende toestellen	48
4.9.1	Karakteristieken NO _x -referentiemethode (API Model 200AH)	48
4.9.2	Karakteristieken alternatieve methode NO (Maihak Unor S710)	49
4.9.3	Karakteristieken van de alternatieve methode voor NO ₂ (BINOS 1001) .	50
5	BEREKENING VAN DE MEETONZEKERHEID	51
5.1	Meetonzekerheid referentiemethode.....	53
5.2	Meetonzekerheid alternatieve methode	60
5.2.1	Meetonzekerheid voor NO (NDIR-monitor).....	60
5.2.2	Meetonzekerheid voor NO ₂ (NDUV-monitor).....	65
5.3	Overzicht meetonzekerheidsberekeningen.....	67
6	EQUIVALENTIE ALTERNATIEVE EN REFERENTIEMETHODE.....	68
6.1	Equivalentietesten voor NO	68
6.1.1	Herhaalbaarheid van referentiemethode en alternatieve methode.....	72
6.1.2	Systematische afwijking tussen referentie- en alternatieve methode.....	73
6.1.3	Resultaten equivalentietest NO.....	75
6.2	Equivalentietesten voor NO ₂	78
7	BESLUITEN.....	83
8	REFERENTIES.....	85
Bijlage I:	Generatiegegevens	87
Bijlage II:	Voorbeelden equivalentietabellen voor alternatieve en referentiemethode	91

SAMENVATTING

De Europese norm EN 14792 voor de meting van de concentraties van NO/NO₂/NO_x in rookgassen werd in 2005 goedgekeurd en in februari 2006 omgezet tot de Belgische norm. Deze norm definieert de referentiemethode voor gebruik in het kader van de EU Richtlijnen op afvalverbrandingsinstallaties (2001/80/EG) en grote stookinstallaties (2000/76/EG).

EN 14792 is de standaard referentiemethode of "SRM" die moet worden gebruikt voor periodieke metingen van NO/NO₂/NO_x in emissies van de betreffende installaties en voor kalibratie van vast opgestelde continue emissiemeetapparatuur.

Het meetprincipe van de referentiemethode is de chemiluminescentie voor NO, met voor NO₂ een voorafgaande reductie over een convertor.

Voor toepassing van de SRM moet de gebruiker kunnen aantonen dat de performantiekarakteristieken van de methode beter zijn dan de criteria gedefinieerd in de norm en dat de uitgebreide meetonzekerheid lager is dan ± 10 % relatief bij de dag-emissiegrenswaarde.

In Vlaanderen worden door het referentielaboratorium en door meerdere erkende laboratoria voor de meting van NO en NO₂ alternatieve meettechnieken toegepast, hoofdzakelijk NDIR en NDUV. Uit de talrijke validaties, ringtesten en erkenningsproeven is ondertussen gebleken dat deze alternatieve technieken tot evenwaardige resultaten leiden, met een nauwkeurigheid die voldoet aan de voorwaarden voor toepassing in het kader van Vlarem.

Volgens de EN 14792 dient evenwel de equivalentie met de referentiemethode aangetoond te worden volgens de technische specificatie CEN TS 14793.

Een experimenteel validatieprogramma werd uitgevoerd om de equivalentie met de EN-norm te testen bij metingen met een Maihak Unor S710 NDIR toestel met een meetbereik van 0 tot 1000 ppm voor NO en een Binos 1001 NDUV toestel voor met een meetbereik van 0 tot 250 mg/Nm³ voor NO₂. Als referentiemethode werd een API model 200 AH chemiluminescentie-toestel ingezet met een meetbereik dat was ingesteld van 0 tot 600 ppm voor NO en 0 tot 60 ppm voor NO₂.

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.

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

- Responstijd
- Detectielimiet
- Lineariteit (lack of fit)
- Zero-drift
- Spandrift
- Interferenties
- Verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering
- Herhaalbaarheidsstandaardafwijking op zero-niveau
- Herhaalbaarheidsstandaardafwijking op spanniveau (500 of 800 ppm NO afhankelijk van het gebruikte toestel)

De karakteristieken van referentiemethode en alternatieve methode voldeden aan de performantiecriteriën van de norm, met uitzondering van de convertorefficiëntie van de NO_x-chemiluminescentiemonitor (slechts 89% in plaats van 95%) en de verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en gasconditionering (> dan de toegelaten 2%).

De haalbaarheid van de vereiste van 95 % convertorefficiëntie in de norm wordt ter discussie gesteld. Op dit punt bestond een andere aanpak voor de in de Vlaanderen erkende laboratoria, nl. minimum efficiëntie 80 %, met verplichte correctie tussen 80 % en 95 %.

De bepaling van de convertorefficiëntie met gasfasetitratie leidde niet tot een voldoende herhaalbaar resultaat. Deze methode dient nog verder onderzocht en de vereisten van de norm dienen op dit punt geëxpliciteerd te worden.

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

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

Voor de ontbrekende van deze laatste 4 factoren werd voor de verdere berekening van de meetonzekerheid de specificatie van de norm toegepast.

In dit verslag werden meetonzekerheidsberekeningen bij twee concentratieniveaus (500 en 200 mg/Nm³ NO_x) met en zonder deze invloedsfactoren volgens de methode van de EN en met de experimenteel bepaalde waarden uitgevoerd. Er werden eveneens voorbeelden toegevoegd waarbij 10% van de totale NO_x-concentratie uit NO₂ bestaat.

Bij een concentratie van ongeveer de algemene emissiegrenswaarde voor NO_x (500 mg/Nm³) ligt de meetonzekerheid van de referentie en alternatieve methode met en zonder de invloedsfactoren omgevingstemperatuur, barometerdruk, elektrische spanning en gasdebiet en bij maximum 10% NO₂ in de gasstroom, overal beneden 10%. Bij een lagere concentratie van 200 mg/Nm³ NO_x wordt voor geen van beide methoden aan de 10%-voorwaarde voldaan, ook niet zonder inbegrip van deze invloedsfactoren. Hieruit volgt de conclusie dat het nodig is toestellen met een lager meetbereik in te zetten indien men conform de EN 14792 lagere NO_x concentraties dient te meten om de lagere emissiegrenswaarden te controleren.

De equivalentie van beide methoden werd aangetoond via 30 parallelmetingen, waaruit blijkt dat de standaarddeviaties van referentie en alternatieve methode aan het criterium voor de referentiemethode voldoen, en dat er geen systematische afwijking tussen beide methodes bestaat.

Van de toestelbouwers wordt na invoering van de EN 14792 verwacht dat ze alle door de norm vereiste informatie bij een toestel specificeren om aan de gebruiker toe te laten de conformiteit met de referentiemethode aan te tonen. Tevens is te verwachten dat aanpassingen aan de toestellen zullen moeten uitgevoerd worden om de meetonzekerheid binnen de grenzen van EN 14792 te houden.

1 INLEIDING

Voor de meting van de concentraties van NO/NO₂/NO_x in rookgassen werd de Europese norm EN 14792 in 2005 door de lidstaten goedgekeurd, samen met EN-normen voor het meten van water, zuurstof en SO₂, en in 2006 voor CO.

Voor de NO_x-meting draagt de omzetting tot de Belgische norm NBN EN 14792 de publicatiedatum 10 februari 2006. Deze norm definieert de referentiemethode voor gebruik in het kader van de EU Richtlijnen op afvalverbrandingsinstallaties (2001/80/EG) en grote stookinstallaties (2000/76/EG).

Voor NO_x is de referentiemethode chemiluminescentie. In de nieuwe norm EN14792 zijn performantiekarakteristieken voor de meting met chemiluminescentie-monitor 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 10% relatief.

Een alternatieve methode kan gebruikt worden indien equivalentie met de referentiemethode volgens de technische specificatie CEN TS 14793 wordt aangetoond. Het aantonen van de equivalentie van methodes volgens deze norm 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 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. Het uitvoeren van de veldtesten wordt hier vervangen door het aanbieden van synthetische rookgassen;

In dit verslag werden de performantiekarakteristieken voor een NO_x chemiluminescentie monitor (referentiemethode voor NO_x), een NO-NDIR monitor en een NO₂-NDUV monitor (=alternatieve methode voor NO_x) bepaald en vergeleken met de vereisten van de norm. De meetonzekerheid van de meting van NO_x met de referentiemethode en die van de meting van NO+NO₂ met de alternatieve methode wordt berekend uitgaande van de bekomen karakteristieken van de methode en vergeleken met het criterium van de EN norm. In laatste instantie werden equivalentietesten voor referentiemethode (NO_x chemiluminescentie-monitor) en alternatieve methodes (NO-NDIR monitor en NO₂-NDUV) uitgevoerd.

2 BESCHRIJVING VAN DE GETESTE TOESTELLEN

2.1 De NO_x chemiluminescentie monitor API Model 200AH

2.1.1 Meetprincipe

Het signaal van de monitor is afkomstig van licht dat geëmitteerd wordt bij de chemiluminescente gas fase reactie van stikstofmonoxide [NO] en ozon [O₃] volgens:



De reactie van NO met ozon resulteert in elektronische geëxciteerde NO₂-moleculen volgens (1). De geëxciteerde NO₂-moleculen geven hun overschot aan energie terug vrij door het uitzenden van een foton (2) waardoor de moleculen terugvallen naar een lager energieniveau. De geproduceerde lichtintensiteit is recht evenredig met de NO-concentratie van de gasstroom.

De monitor kan de NO-concentratie en de NO_x-concentratie meten en de NO₂-concentratie wordt berekend uit het verschil tussen NO_x en NO. Het toestel kan in drie modes ingesteld worden: "NO/NO_x switching mode", "NO only mode" en "NO_x only mode".

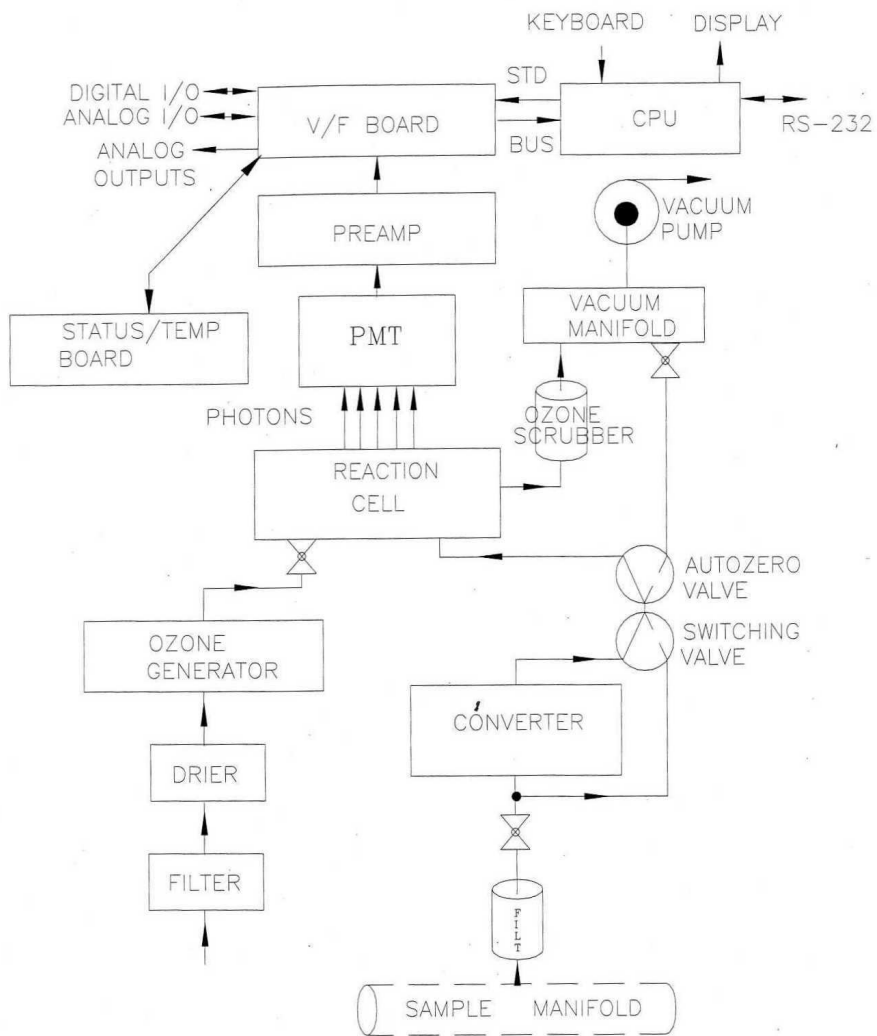
In de NO-mode wordt het gas rechtstreeks naar de reactiecel gestuurd. Het NO in de gasstroom reageert met ozon waarbij zoals eerder vermeld licht geproduceerd wordt.

In de NO_x-mode wordt het gas door een convertor gestuurd en al het in de gasstroom aanwezige NO₂ gas wordt tot NO gereduceerd. NO dat in het gas aanwezig is blijft als NO bestaan. Het signaal geeft dus de som van het in de gasstroom aanwezige NO en NO₂.

In de "NO/NO_x switching mode" wordt de NO-concentratie in de gasstroom gemeten door digitalisering van het signaal van de fotomultiplier-buis. De concentratie wordt gemeten en intern gestockeerd. De kraan wordt vervolgens omgeschakeld waardoor het gas via de convertor passeert. Het dan gemeten NO_x-signaal wordt eveneens in de computer gestockeerd. De NO₂-concentratie wordt dan berekend als:

$$[\text{NO}_x] - [\text{NO}] = [\text{NO}_2]$$

De drie resultaten [NO], [NO_x] en [NO₂] worden vervolgens verder bewerkt en opgeslagen in de computer als verschillende korte en lange-termijn gemiddelden voor alle drie componenten.



Figuur 1: Schema van de NOx-monitor

2.1.2 Meetbereik en leveranciersspecificaties

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

Tabel 1: Toestelspecificaties van de NO_x monitor API model 200AH (leveranciersgegevens)

Modes	NO/NO _x switching mode, NO only mode, NO _x only mode
Meetbereik	5 tot 5000 ppm (NO ₂ tot ± 60 ppm)
Zero-ruis	0,02 ppm RMS
Span-ruis	<0,2% van de meetwaarde RMS boven 20 ppm
Detectielimiet (gedefinieerd als 2 x het zero-ruis niveau)	0,04 ppm RMS
Zero-drift	<0,2% van het volle meetbereik/24 uur
Zero-drift	<0,4% van het volle meetbereik/7 dagen
Span-drift	<1% van het volle meetbereik /24 uur
Switching mode	20 s
NO _x mode	4 sec
Switching mode	95% in < 40 sec
NO _x -mode	95% in < 10 sec
Gasdebiet	290 ± 10 ml/min
Lineariteit	1% van de volle schaal
Precisie	0,5% van de meetwaarde
Temperatuur-range	5-40°C
Relatieve vochtigheid	0-95% RH non-condensing
Temperatuurscoëfficiënt	< 0,1% per °C
Spanning-coëfficiënt	< 0,1 % per V

Het toestel werd voor de testen ingesteld in de NO/NO_x switching mode. Het meetbereik werd ingesteld tot 600 ppm NO_x.

2.2 De NDIR NO-monitor Maihak Unor S710

2.2.1 Werkingsprincipe

De Maihak Unor S710 NO monitor is een single-component hoog accurate niet dispersieve infrarood gasanalysator (NDIR).

Bij niet-dispersieve IR-fotometrie worden IR-stalen uit een groot golflengtebereik zonder voorafgaande spectrale scheiding door het te meten medium (de meetcel respectievelijk de referentiecel) gestuurd. De geïntegreerde absorptie over het volledige golflengtegebied wordt gemeten. De NDIR-fotometer bestaat uit een IR-lichtbron, een stralingsonderbreker

die afwisselend de meetcel en de referentiecel belicht, filtercuvetten, een detectorcel, een signaalverwerker en een registreerapparaat (zie Figuur 2).

De selectiviteit voor een bepaalde te meten component wordt bereikt door gebruik te maken van een detectorcel die met de te meten component gevuld is. In de meetcel, die met meetgas gevuld is, wordt een gedeelte van de IR-straling geabsorbeerd zodat slechts een deel van de IR-energie het tweede compartiment van de detectorcel bereikt. De ongelijke opwarming in de twee delen van de detectorcel zal voor verschillende drukken in de twee compartimenten zorgen. Dit zal leiden tot de vervorming van het scheidingsmembraan tussen de twee compartimenten. Als gevolg van de stralingsonderbreker zal er zodus een trilling van het scheidingsmembraan voorkomen. De amplitudo van die trilling van het scheidingsmembraan wordt gemeten en in een elektrisch signaal omgezet dat evenredig is met de concentratie van de te meten component op basis van de wet van Lambert-Beer.

In de filtercuvetten worden de IR-stralen die door de storende componenten zouden worden geabsorbeerd in de meetcel, vooraf uit de IR-straling geabsorbeerd, dus voor ze de meetcel of referentiecel bereiken.

2.2.2 Meetbereik en leveranciersspecificaties

In Tabel 2 zijn de door de fabrikant opgegeven toestelspecificaties van de NO-NDIR-monitor opgenomen.

Tabel 2: Toestelspecificaties van de NO monitor Maihak Unor S710 (leveranciersgegevens)

Meetbereik (ingesteld)	0-1000 ppm
Zerodrift	≤ 1% van het kleinste meetbereik/week**
Spandrift	1% / week
Lineariteitsafwijking	≤ 1 % van het geselecteerde meetbereik (dus voor het laagste meetbereik 1 ppm en voor het hoogste 10 ppm)
Invloed omgevingstemperatuur	≤ 1% van het kleinste meetbereik per 10 K voor het nulpunt ** ≤ 1% van de meetwaarde per 10 K voor de gevoeligheid in het grootste meetbereik (0-1000 ppm) **
Invloed gasdebiet	<u>1% wijziging in meetsignaal</u> 100 l/h wijziging in volumedebiet
Invloed barometerdruk	Zonder drukcompensatie (toestel hier gebruikt): ≤ 0,6.1 % verandering van de meetwaarde per 1% drukverandering Met barometrische drukcompensatie en open gasuitlaat ≤ 0,1 % verandering van de meetwaarde per 1% drukverandering (in het drukbereik van 700..1300 hPa)
Invloed spanning en frequentie	≤ 0,5% van het kleinste meetbereik voor 230VAC (+10%, -15%) en 48..62 Hz
Relatieve vochtigheid	vochtklasse F (DIN 40040) ≤ 75 jaargemiddelde, ≤ 95% occasioneel; de analyse-onderdelen zijn afgeschermd van de omgevingslucht, dus in principe geen invloed

** dubbele waarden voor bereiken < 2 x kleinste meetbereik

2.3 De NO₂ NDUV-monitor BINOS 1001

De methode die gebruikt wordt in de BINOS 1000 monitoren voor de bepaling van de gasconcentraties in een gasmengsel is de fotometrische meting van de selectieve stralingsabsorptie in een gaskolom. De golflengte van de stralingsabsorptie is afhankelijk van het gastype en ligt hier in het ultraviolet gebied van het spectrum.

Een glimontladingslamp wordt gebruikt als stralingsbron. Het UV-licht gaat doorheen de chopper en een filtercel naar de analysecel met 2 secties. Achter deze analysecel bevindt zich een tweede filtercel. De foto-detector zet de pulserende stralingsintensiteiten van meetkant en referentiekant om naar elektrische spanningen.

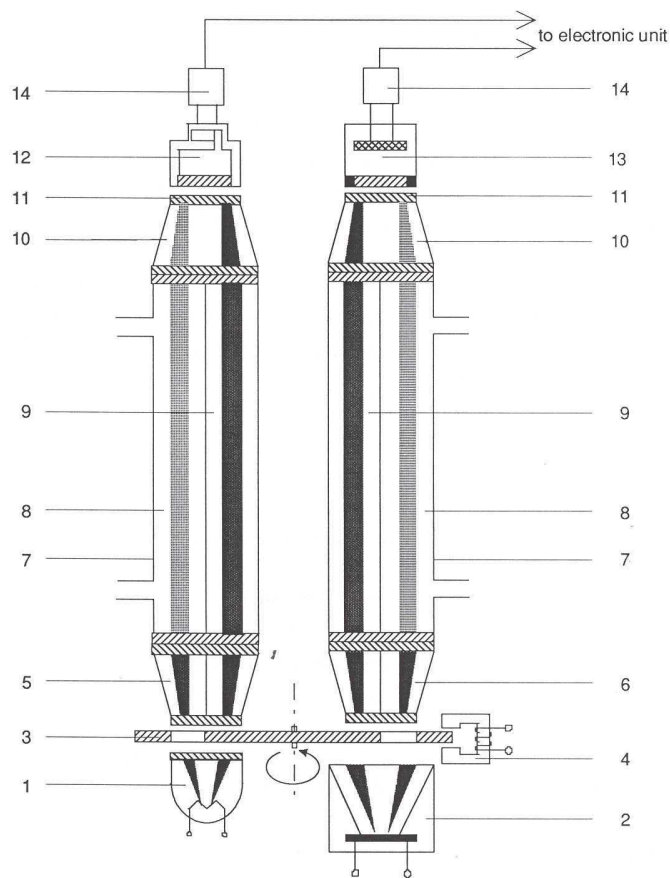


Fig. 2.1: Measuring principle

- | | | | |
|---|---|----|-----------------------------------|
| 1 | IR source with reflector | 8 | Measuring side |
| 2 | VIS / UV source with reflector | 9 | Reference side |
| 3 | Chopper wheel | 10 | Filter cell without dividing wall |
| 4 | Eddy current drive | 11 | Window |
| 5 | Filter cell with dividing wall (IR channel) | 12 | Pneumatic IR detector |
| 6 | Filter cell with dividing wall (UV channel) | 13 | VIS / UV semiconductor detector |
| 7 | Analysis cell | 14 | Preamplifier |

Figuur 2: Algemeen principe van een NDIR en NDUV monitor

De toestelspecificaties van de NO₂-monitor zijn in Tabel 3 opgenomen.

Tabel 3: Toestelspecificaties NO₂-monitor BINOS 1001 (leveranciersgegevens)

Meetbereik	0-250 mg/Nm ³ en 0-2500 mg/Nm ³ NO ₂
Responstijd (t ₉₀)	Programmeerbaar tussen 0-27 s
Zero-drift ¹	< 2%/week
Span-drift ²	< 0,3%/week
Gasdebiet	0,5-2,5 l/min
Lineariteit ¹	< 1 %
Temperatuur-range	+5°C-45°C
Toegelaten flow-range	0,5-2,5 l/min
Invloed van gas of omgevingsdruk ²	< 0,1% per 1 hPa drukverschil
Invloed van temperatuur ¹	≤ 0,1% per K temperatuurverschil
Accuraatheid ¹	≤ 2%

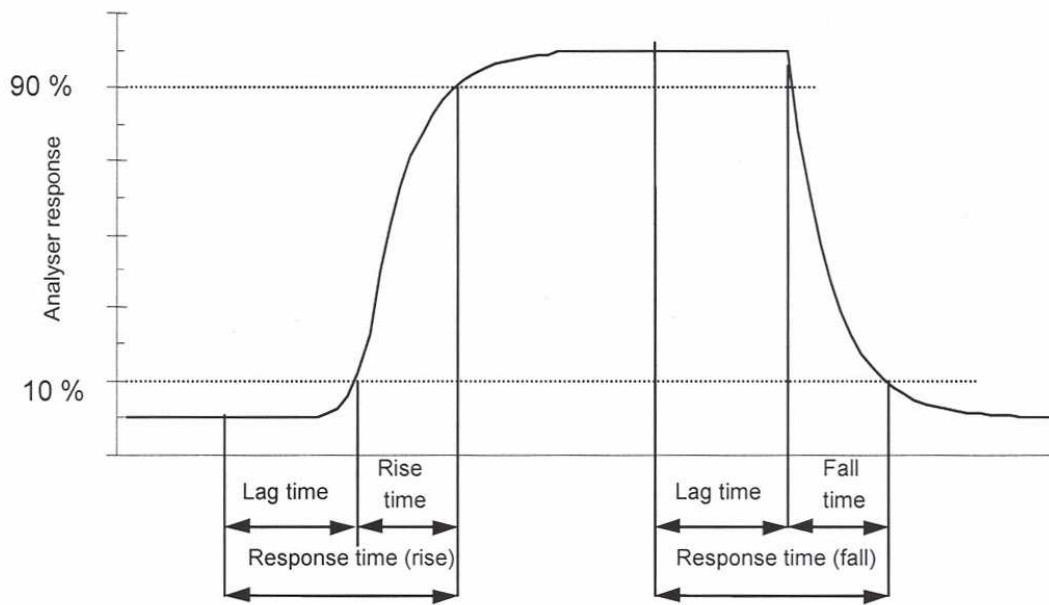
¹ van het volle meetbereik

² van de meetwaarde

3 PERFORMANTIEKARAKTERISTIEKEN

3.1 Responstijd

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



Figuur 3: 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.

Het gemiddelde van de 4 (of 5) responstijden (rise) en de responstijden (fall) wordt telkens berekend.

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 zijn tenminste 30 van dergelijke uitgemiddelde waarden beschikbaar. 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 hier "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 norm prEN15267 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 drie niveaus (zero- en spanniveau + een tusseninliggende concentratie) 10 langere herhaalmetingen (± 5 -minuutsgemiddelden) uitgevoerd. Afwisselend werd dus telkens zerogas, spangas en een tusseninliggende concentratie van ± 200 ppm aangeboden aan het toestel.

Voor berekening van de herhaalbaarheid van de tusseninliggende concentratie werd de zero- en span telkens goedgelegd op de juiste waarde. De herhaalbaarheid op zero- en spanniveau wordt berekend op de primaire data. Eventuele korte-termijnsdrift is hier dus eveneens inbegrepen.

Per concentratieniveau kan een standaardafwijking s berekend worden:

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 wordt dikwijls in % uitgedrukt:

3.5 Lack of fit vanuit regressielijn

Bij het uitvoeren van de equivalentietesten van referentie- en alternatieve methode zijn de gegenereerde concentraties eveneens gekend (zie bijlage). Voor het bepalen van de "lack of fit" wordt een lineaire regressie uitgevoerd waarbij de aangemaakte concentraties op de x-as en de met resp. referentie- of met alternatieve methode gemeten concentraties op de y-as

worden uitgezet: $y_i = a + bx_i$.

\hat{y}_i is de waarde van de regressielijn die hoort bij x_i en dus de schatter van y_i op basis van het regressiemodel.

De standaardonzekerheid die geassocieerd gaat met de "lack of fit" moet volgens de norm EN 14792:2005 in de meetonzekerheidstabel opgenomen worden. De norm brengt in deze tabel de maximale afwijking tussen meetwaarde en de met de regressielijn berekende meetwaarde in rekening.

3.6 Interferenties

Volgens de norm EN14792:2005 moet de chemiluminescentiemonitor (=referentiemethode) op onderstaande interferentiematrix getest worden:

Tabel 4: Interferentiematrix voor de chemiluminescentiemonitor volgens EN14792:2005

CO ₂	15% volume
NH ₃	20 mg/Nm ³
H ₂ O ^a	20% volume

^a enkel bij opstellingen zonder water-verwijdering

Aangezien bij praktijkmetingen een koeler wordt gebruikt, wordt hier het watergehalte gegenereerd dat nog na de koeler aanwezig is in plaats van 20% water.

Op basis van de norm prEN15267 en de CO-norm (NDIR) worden bij deze matrix nog een aantal interferenten bijgevoegd om zo tot een algemene interferentiematrix te komen die aan alle monitoren (NO, NO₂ en NO_x) wordt aangeboden.

Tabel 5: Interferentiematrix voor alle monitoren (alle toestellen meten simultaan)

Component	Concentratie
CO ₂	15 % volume
NH ₃	20 mg/Nm ³
H ₂ O	0,8 % volume
CO	300 mg/Nm ³
CH ₄	57 mg/Nm ³
N ₂ O	40 mg/Nm ³
SO ₂	200 mg/Nm ³

3.7 Converter-efficiëntie NO_x chemiluminescentie monitor

Voor de bepaling van de converter-efficiëntie kunnen twee werkwijzen gevolgd worden: ofwel wordt gebruik gemaakt van gascilinders voor NO en NO₂ ofwel wordt een gasfasetitratie uitgevoerd. Beide manieren worden hier kort toegelicht.

3.7.1 Gebruik van gascilinders voor NO en NO₂

Bij monitoren met twee reactiekamers moeten de NO en NO_x-kanalen eerst met een NO-ijkgas bijgesteld worden zodat eenzelfde waarde voor beide kanalen bekomen wordt. Vervolgens wordt een NO₂-gas aan de monitor aangeboden. De NO_x en NO-concentraties worden gelogd. De wachttijd tussen verschillende uitlezingen van de NO_x en NO-concentraties moet ten minste 6 x de responstijd bedragen. Een gemiddelde over een periode van 3 x de responstijd wordt als één meting beschouwd.

De converter-efficiëntie wordt dan berekend als:

$$\text{Conv. eff. (\%)} = \frac{(\text{NO}_x)_u - (\text{NO})_u}{(\text{NO}_2)_i} \times 100\%$$

Conv. eff. (%)	converter efficiëntie in percent
(NO _x) _u	NO _x uitlezing van het NO ₂ gas
(NO) _u	NO uitlezing van het NO ₂ -gas
(NO ₂) _i	NO ₂ -concentratie van het gas dat aan de monitor wordt aangeboden

Ter bepaling van de converter-efficiëntie werd hier spangas gebruikt.

3.7.2 Gasfase-titratie

Om de gasfase-titratie te kunnen uitvoeren is een NO gas in N₂ (concentratie in de grootte-orde van 80% van de range), een O₂-bron (gascilinder met lucht of zuurstof) en een ozongenerator (om verschillende ozonconcentraties aan te maken vanuit zuurstof) vereist. Het totaal gasdebiet van NO en lucht (of zuurstof) moet groter zijn dan het gasdebiet doorheen de monitor.

In elke hiervolgende beschreven stap, moet de respons van de monitor op zowel NO₂ als totaal NO_x bepaald worden.

De geproduceerde NO₂-concentratie zou tussen 10 en 90% van NO_x moeten liggen.

- Zet de ozongenerator af. Registreer de totale NO_x (R1) en de NO-concentratie (P1)
- Zet de ozongenerator op. Registreer de totale NO_x (R2) en de NO-concentratie (P2); er wordt ozon gevormd dat met NO reageert om zo NO₂ te vormen dat wordt aangeboden aan de monitor;
- Stel de ozongenerator in op verschillende standen en registreer telkens de concentratie aan NO_x (R2, R3, R4, ...Rn) en de NO-concentraties (P2, P3, P4, ...Pn)

De convertor-efficiëntie wordt berekend voor elk van de instellingen:

$$CE = \frac{(R_n - P_n) - (R_1 - P_1)}{P_1 - P_n} \times 100$$

(teller= gemeten NO₂-concentratie, noemer= gegenereerde NO₂-concentratie)

De convertor-efficiëntie moet tenminste 95% bedragen

3.8 Verliezen/lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering

In de tabel met performantiekarakteristieken van de norm EN14792:2005 wordt voorgeschreven dat de verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en gasconditioneringssysteem 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 watergehaltes toegevoegd aan het ijk-gasmengsel.

4 RESULTATEN KARAKTERISTIEKEN MONITOREN

4.1 Responstijd

4.1.1 Bepaling responstijd voor NO

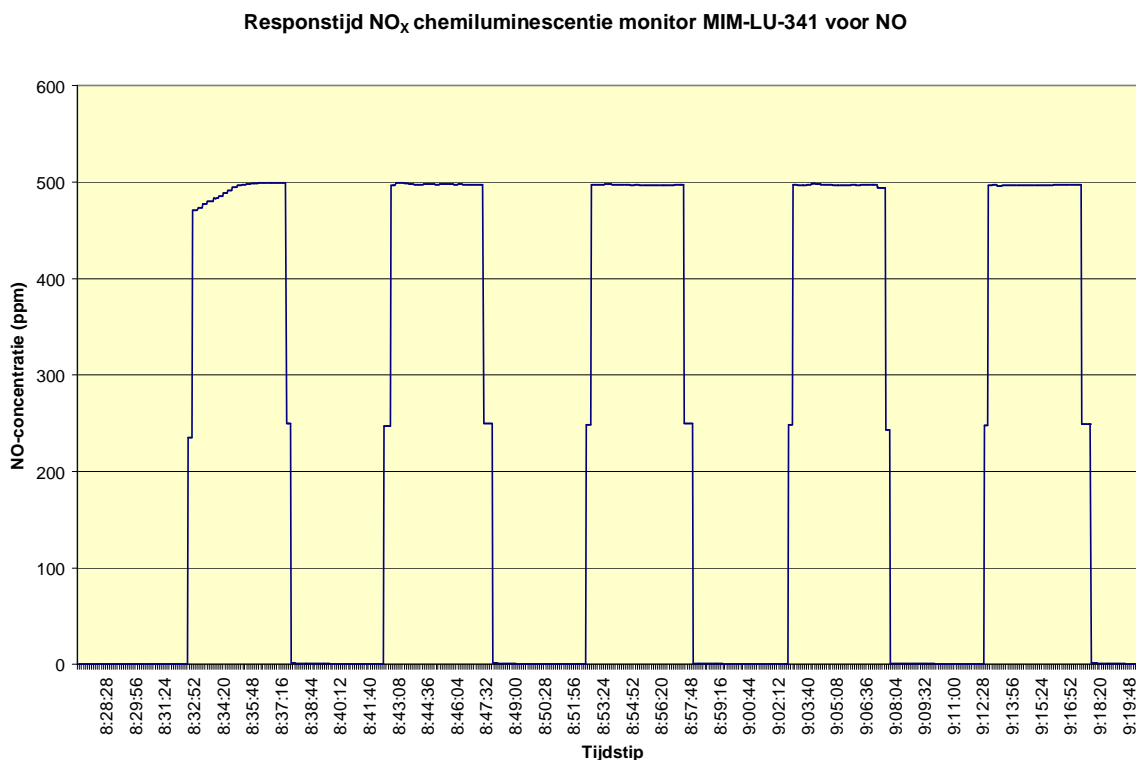
4.1.1.1 Monitor MIE-ILU-341 (NO_x)

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

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

Tabel 6: Responstijd van NO_x monitor API model 200AH voor NO

Responstijd (Rise)	Tijd (sec)	Responstijd (Fall)	Tijd (sec)
1	46	1	42
2	44	2	50
3	46	3	54
4	54	4	48
5	42	5	52
Gem	46,4	Gem	49,2

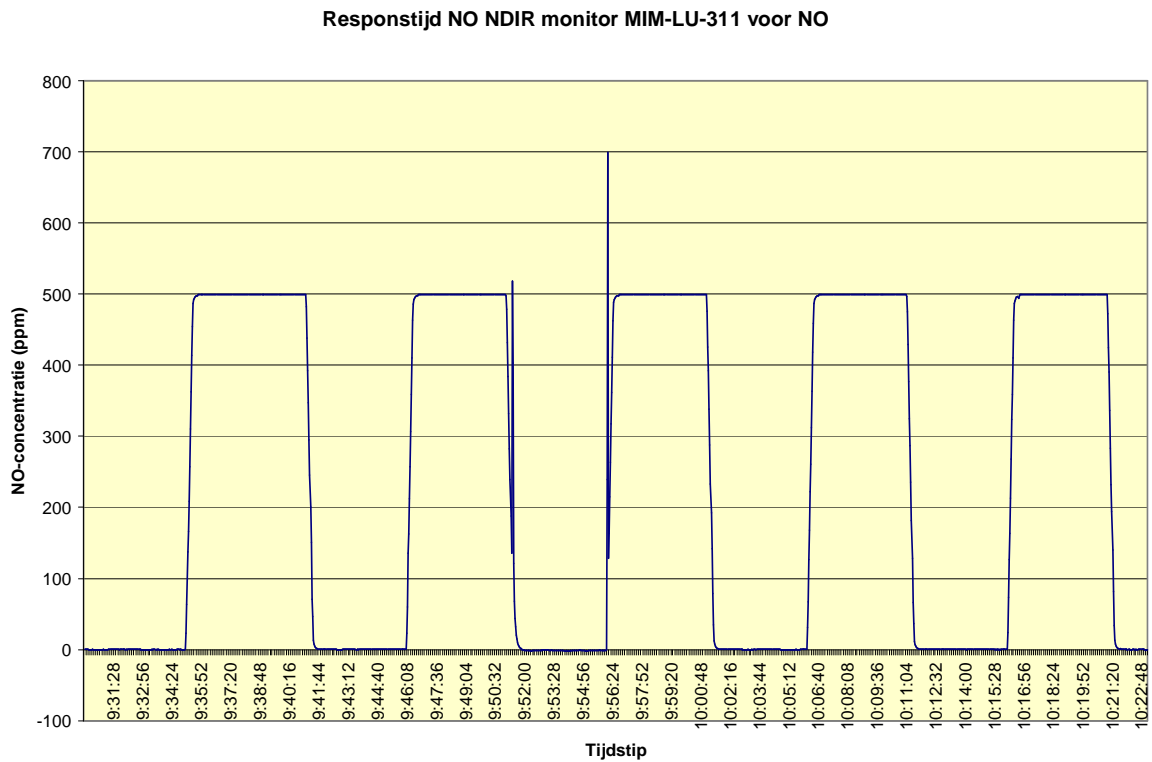


Figuur 4: Curve responstijd van NO_x monitor API model 200AH voor NO

4.1.1.2 Monitor MIE-ILU-311 (NO)

Tabel 7: Responstijd van NO-monitor Maihak Unor S710

Responstijd (Rise)	Tijd (sec)	Responstijd (Fall)	Tijd (sec)
1	24	1	24
2	24	2	30
3	24	3	24
4	24	4	24
5	24	5	24
Gem	24	Gem	25,2



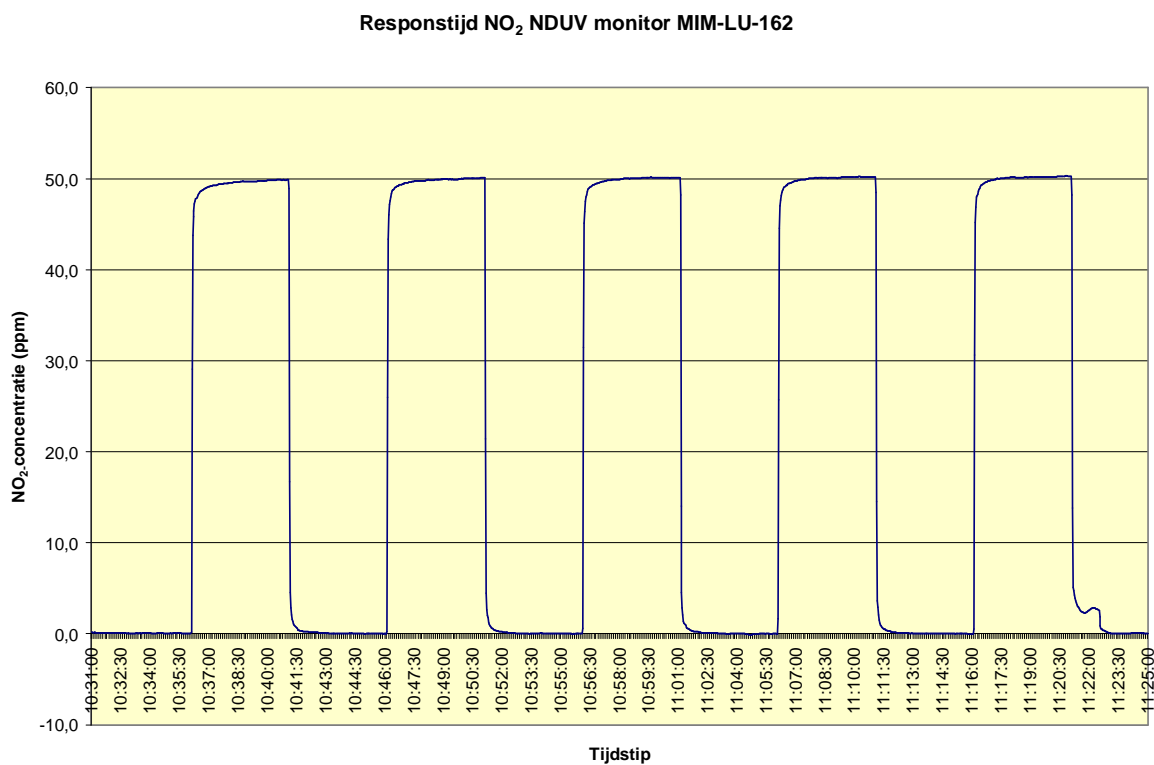
Figuur 5: Curve responstijd van NO-monitor Maihak Unor S710

4.1.2 Bepaling responstijd voor NO₂

4.1.2.1 Monitor MIE-ILU-162 (NO₂)

Tabel 8: Responstijd van NO₂-monitor BINOS 1001

Responstijd (Rise)	Tijd (sec)	Responstijd (Fall)	Tijd (sec)
1	12	1	10
2	12	2	10
3	12	3	10
4	12	4	10
5	10	5	10
Gem	11	Gem	10

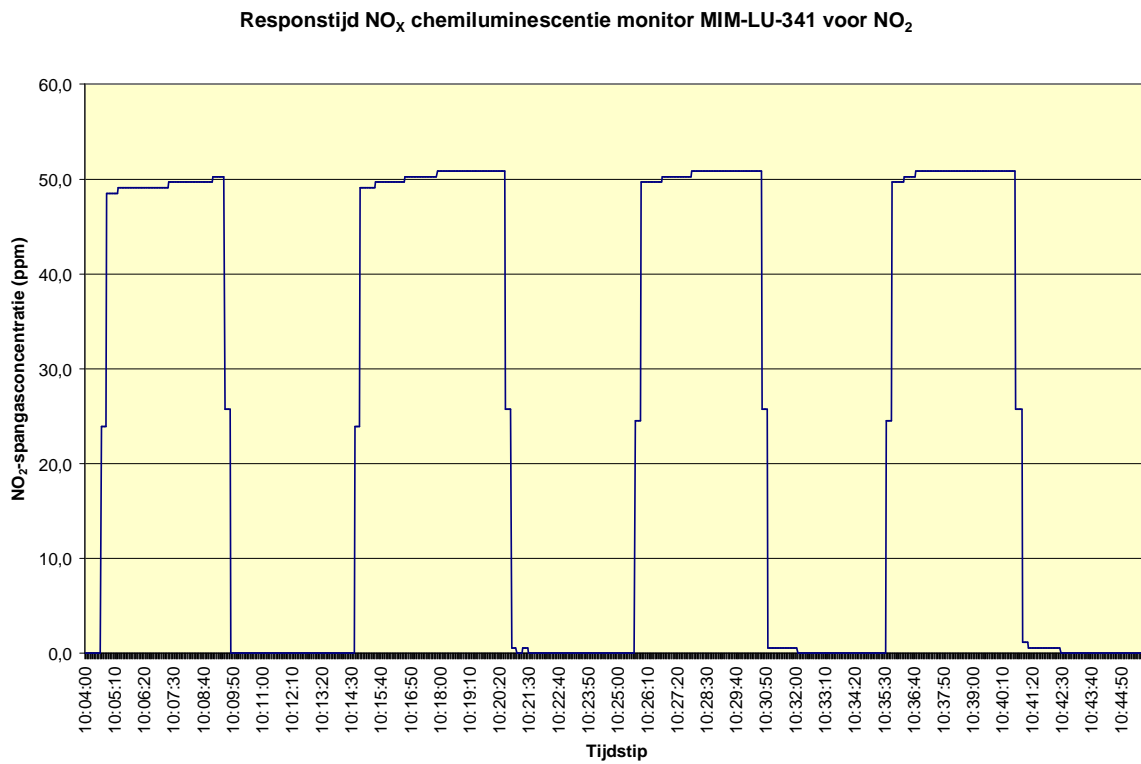


Figuur 6: Curve responstijd voor NO₂-monitor BINOS 1001

4.1.2.2 Monitor MIE-ILU-341 (NO₂)

Tabel 9: Responstijd van NO_x-monitor API Model 200AH voor NO₂

Responstijd (Rise)	Tijd (sec)	Responstijd (Fall)	Tijd (sec)
1	50	1	44
2	50	2	48
3	54	3	54
4	48	4	56
Gem	51	Gem	51



Figuur 7: Curve responstijd voor NO_x-monitor API model 200AH voor NO₂

4.2 Detectie- en kwantificatielimiet

4.2.1 Monitor MIE-ILU-341 (NO_x)

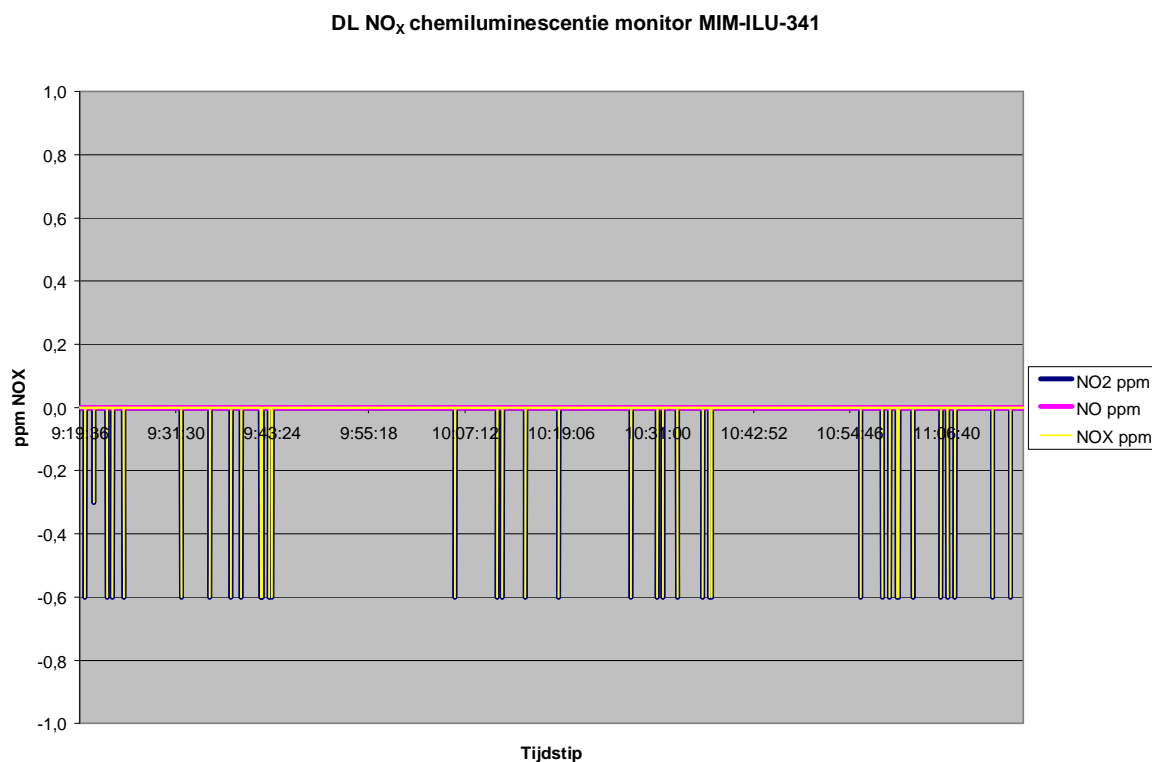
Het toestel heeft een maximum meetbereik van tot 5000 ppm maar is voor NO standaard van 0-600 ppm ingesteld. Volgens de norm prEN 15267 moeten minstens 30 meetwaarden van elk 4 keer de responstijd uitgemiddeld worden ter bepaling van de detectielimiet van een monitor. Het toestel heeft voor NO een responstijd van 46 seconden. De waarden werden dus per 184 seconden uitgemiddeld.

Tabel 10: Detectie- en kwantificatielimieten voor NO_x monitor API model 200AH

Meetwaarde	Periode	ppm NO en ppm NO _x
1	9:19:36-9:22:40	0
2	9:22:40-9:25:44	0
3	9:25:44-9:28:48	0
4	9:28:48-9:31:52	0
5	9:31:52-9:34:56	0
6	9:34:56-9:38:00	0
7	9:38:00-9:41:04	0
8	9:41:04-9:44:08	0
9	9:44:08-9:47:12	0
10	9:47:12-9:50:16	0
11	9:50:16-9:53:20	0
12	9:53:20-9:56:24	0
13	9:56:24-9:59:28	0
14	9:59:28-10:02:32	0
15	10:02:32-10:05:36	0
16	10:05:36-10:08:40	0
17	10:08:40-10:11:44	0
18	10:11:44-10:14:48	0
19	10:14:48-10:17:52	0
20	10:17:52-10:20:56	0
21	10:20:56-10:24:00	0
22	10:24:00-10:27:04	0
23	10:27:04-10:30:08	0
24	10:30:08-10:33:12	0
25	10:33:12-10:36:16	0
26	10:36:16-10:39:20	0
27	10:39:20-10:42:24	0
28	10:42:24-10:45:28	0
29	10:45:28-10:48:32	0
30	10:48:32-10:51:36	0
31	10:51:36-10:54:40	0
32	10:54:40-10:57:44	0
33	10:57:44-11:00:48	0
34	11:00:48-11:03:52	0
35	11:03:52-11:06:56	0
36	11:06:56-11:10:00	0
37	11:10:00-11:13:04	0
38	11:13:04-11:16:08	0
	gem	0
	stdev	0
Detectielimiet	Gem + 3 x stdev	0
Kwantificatielimiet	Gem + 10 x stdev	0

De detectielimiet wordt hier gedefinieerd als het gemiddelde blanco-sigitaal + 3 x standaardafwijking en bedraagt 0 ppm NO alsook 0 ppm NO_x voor monitor MIE-ILU-341. De kwantificatielimiet wordt hier gedefinieerd als het gemiddelde blanco-sigitaal + 10 x standaardafwijking en bedraagt 0 ppm NO alsook 0 ppm NO_x voor monitor MIE-ILU-341.

Volgens het performantiecriterium moet de detectielimiet van een NO_x-monitor ≤2% van het meetbereik zijn, voor dit toestel dus ≤12 ppm. Hieraan is dus voldaan.



Figuur 8: Zerosignaal van de NO_x monitor API model 200AH

4.2.2 Monitor MIE-ILU-311 (NO)

Volgens de norm prEN 15267 moeten minstens 30 meetwaarden van elk 4 keer de responstijd uitgemiddeld worden ter bepaling van de detectielimiet van een monitor. Het toestel heeft voor NO een responstijd van 24 seconden. De waarden werden dus per 96 seconden uitgemiddeld.

Tabel 11: Detectie- en kwantificatielimiet voor NO-monitor Maihak Unor S710

Meetwaarde	Periode	ppm NO
1	11:37:00-11:38:36	0,3
2	11:38:36-11:40:12	0,2
3	11:40:12-11:41:48	0,3
4	11:41:48-11:43:24	0,2
5	11:43:24-11:45:00	0,2
6	11:45:00-11:46:36	0,1
7	11:46:36-11:48:12	0,1
8	11:48:12-11:49:48	0,1
9	11:49:48-11:51:24	0,2
10	11:51:24-11:53:00	0,2
11	11:53:00-11:54:36	0,2
12	11:54:36-11:56:12	0,2
13	11:56:12-11:57:48	0,1
14	11:57:48-11:59:24	0,1
15	11:59:24-12:01:00	0,1
16	12:01:00-12:02:36	0,1
17	12:02:36-12:04:12	0,1
18	12:04:12-12:05:48	0,1
19	12:05:48-12:07:24	0,2
20	12:07:24-12:09:00	0,1
21	12:09:00-12:10:36	0,1
22	12:10:36-12:12:12	0,1
23	12:12:12-12:13:48	0,2
24	12:13:48-12:15:24	0,2
25	12:15:24-12:17:00	0,1
26	12:17:00-12:18:36	0,1
27	12:18:36-12:20:12	0,1
28	12:20:12-12:21:48	0
29	12:21:48-12:23:24	0,1
30	12:23:24-12:25:00	0
31	12:25:00-12:26:36	0
32	12:26:36-12:28:12	0
33	12:28:12-12:29:48	0
34	12:29:48-12:31:24	0
35	12:31:24-12:33:00	0
36	12:33:00-12:34:36	0
37	12:34:36-12:36:12	0
38	12:36:12-12:37:48	0
39	12:37:48-12:39:24	0
40	12:39:24-12:41:00	0
41	12:41:00-12:42:36	0
42	12:42:36-12:44:12	0
43	12:44:12-12:45:48	0
44	12:45:48-12:47:24	0
45	12:47:24-12:49:00	0
46	12:49:00-12:50:36	0
47	12:50:36-12:52:12	0
48	12:52:12-12:53:48	0
49	12:53:48-12:55:24	0
50	12:55:24-12:57:00	-0,1
	gem	0,1
	stdev	0,1
Detectielimiet	Gem + 3 x stdev	0,4
Kwantificatielimiet	Gem + 10 x stdev	1,0

De detectielimiet wordt hier gedefinieerd als het gemiddelde blanco-sigitaal + 3 x standaardafwijking en bedraagt 0,4 ppm NO voor monitor MIE-ILU-311.

De kwantificatielimiet wordt hier gedefinieerd als het gemiddelde blanco-sigitaal + 10 x standaardafwijking en bedraagt 1,0 ppm NO voor monitor MIE-ILU-311.

4.2.3 Monitor MIE-ILU-162 (NO₂)

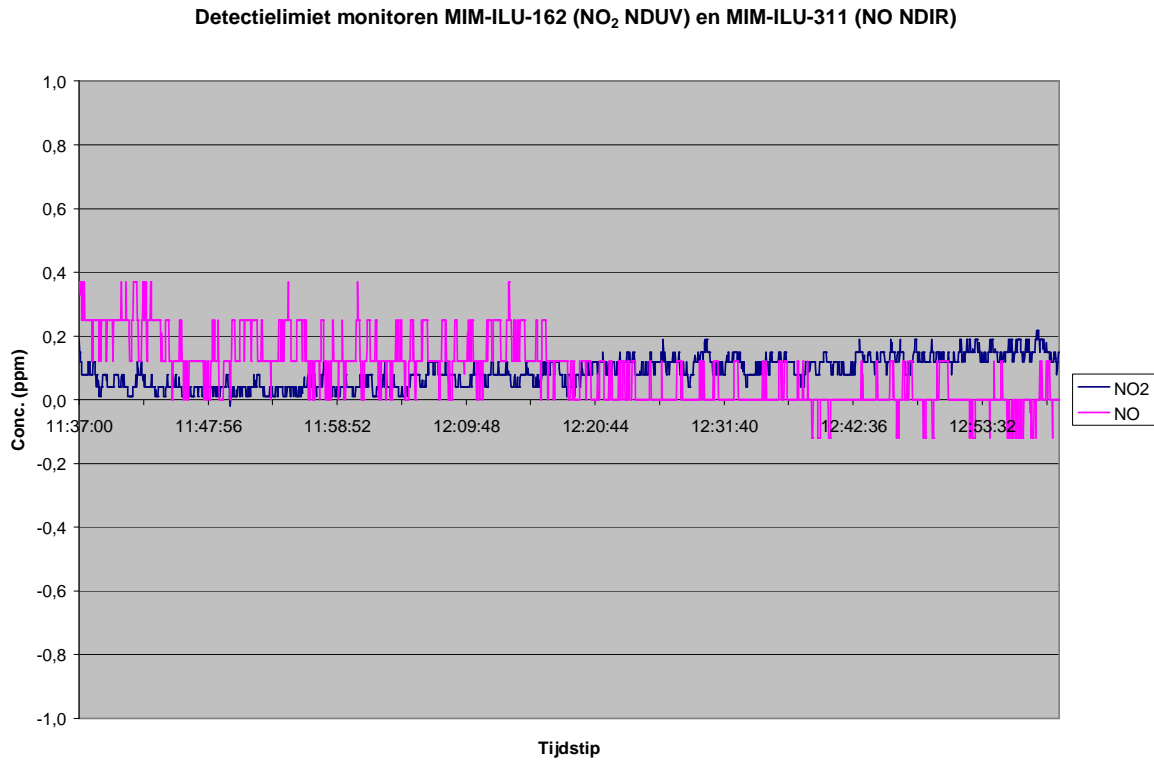
Volgens de norm prEN 15267 moeten minstens 30 meetwaarden van elk 4 keer de responstijd uitgemiddeld worden ter bepaling van de detectielimiet van een monitor. Het toestel heeft voor NO₂ een responstijd van 11 seconden. De waarden werden dus per 44 seconden uitgemiddeld.

Tabel 12: Detectie- en kwantificatielimiet van NO₂-Monitor BINOS 1001

Meetwaarde	Periode	ppm NO ₂
1	11:37:00-11:37:44	0,1
2	11:37:44-11:38:28	0,1
3	11:38:28-11:39:12	0,1
4	11:39:12-11:39:56	0,0
5	11:39:56-11:40:40	0,1
6	11:40:40-11:41:24	0,0
7	11:41:24-11:42:08	0,0
8	11:42:08-11:42:52	0,1
9	11:42:52-11:43:36	0,0
10	11:43:36-11:44:20	0,0
11	11:44:20-11:45:04	0,0
12	11:45:04-11:45:48	0,0
13	11:45:48-11:46:32	0,0
14	11:46:32-11:47:16	0,0
15	11:47:16-11:48:00	0,0
16	11:48:00-11:48:44	0,0
17	11:48:44-11:49:28	0,0
18	11:49:28-11:50:12	0,0
19	11:50:12-11:50:56	0,0
20	11:50:56-11:51:40	0,0
21	11:51:40-11:52:24	0,1
22	11:52:24-11:53:08	0,0
23	11:53:08-11:53:52	0,0
24	11:53:52-11:54:36	0,0
25	11:54:36-11:55:20	0,0
26	11:55:20-11:56:04	0,0
27	11:56:04-11:56:48	0,1
28	11:56:48-11:57:32	0,1
29	11:57:32-11:58:16	0,1
30	11:58:16-11:59:00	0,0
31	11:59:00-11:59:44	0,0
32	11:59:44-12:00:28	0,0
33	12:00:28-12:01:12	0,1
34	12:01:12-12:01:56	0,1
35	12:01:56-12:02:40	0,0
36	12:02:40-12:03:24	0,1
37	12:03:24-12:04:08	0,0
38	12:04:08-12:04:52	0,0
39	12:04:52-12:05:36	0,1
40	12:05:36-12:06:20	0,1
41	12:06:20-12:07:04	0,1
42	12:07:04-12:07:48	0,1
43	12:07:48-12:08:32	0,1
44	12:08:32-12:09:16	0,1
45	12:09:16-12:10:00	0,0
46	12:10:00-12:10:44	0,1
47	12:10:44-12:11:28	0,1
48	12:11:28-12:12:12	0,1
49	12:12:12-12:12:56	0,1
50	12:12:56-12:13:40	0,1
	gem	0,0
	stdev	0,1
Detectielimiet	Gem + 3 x stdev	0,2
Kwantificatielimiet	Gem + 10 x stdev	0,6

De detectielimiet wordt hier gedefinieerd als het gemiddelde blanco-sigitaal + 3 x standaardafwijking en bedraagt 0,2 ppm NO₂ voor monitor MIE-ILU-162.

De kwantificatielimiet wordt hier gedefinieerd als het gemiddelde blanco-sigitaal + 10 x standaardafwijking en bedraagt 0,6 ppm NO₂ voor monitor MIE-ILU-162.



Figuur 9: Zerosigitaal van NO-monitor Maihak UNOR S710 en van NO₂-monitor BINOS 1001

4.3 Zero- en spandrift op 24 h

Tabel 13: Resultaten zero- en spandrift op 24 uur van de verschillende monitoren

Datum/uur meting		Meetwaarde (ppm)
NOx-monitor MIE-ILU-341		
28/9/05 16h05	Zero voor	0,0
29/9/05 16h23	Zero na	0,0
	Zerodrift (ppm/24 uur)	0,0
	Zerodrift (% meetbereik/24 uur)	0,0
28/9/05 16h16	Span voor	499,5
29/9/05 16h30	Span na	505,6
	Spandrift (ppm/24 uur)	6,1
	Spandrift (% meetbereik/24 uur)	1,0
NO-monitor MIE-ILU-311		
28/9 16h05	Zero voor	0,0
29/9 16h22	Zero na	-3,1
	Zerodrift (ppm/24 uur)	-3,1
	Zerodrift (% meetbereik/24 uur)	-0,3
28/9/05 16h29	Span voor	499,1
29/9/05 16h49	Span na	506,1
	Spandrift (ppm/24 uur)	7,0
	Spandrift (% meetbereik/24 uur)	0,7
Datum/uur meting		Meetwaarde (ppm)
NO₂-monitor MIE-ILU-162		
28/9/05 16h05	Zero voor	0,0
29/9/05 16h22	Zero na	-0,2
	Zerodrift (ppm/24 uur)	-0,2
	Zerodrift (% meetbereik/24 uur)	-0,2
28/9/05 16h16	Span voor	49,9
29/9/05 16h37	Span na	49,5
	Spandrift (ppm/24 uur)	-0,4
	Spandrift (% meetbereik/24 uur)	-0,3

4.4 Herhaalbaarheid

4.4.1 Herhaalbaarheid NO_x-monitor MIE-ILU-341

4.4.1.1 Herhaalbaarheid op een concentratieniveau van ± 200 ppm NO_x

Een concentratie van 200,4 ppm NO in N₂ met 0,8% water werd aangemaakt met behulp van het gasgeneratiesysteem van het referentielaboratorium.

De monitor werd bij aanvang van de testen gekalibreerd met zerogas (N₂ nat) en een ijkgas van 499,1 ppm NO (gascilinder 05RLU012) en op het einde gecontroleerd met dit zero- en spangas.

Tussen 2 opeenvolgende metingen van de gegenereerde herhaalbaarheidsconcentratie (200,4 ppm) werd eveneens telkens zero- en spangas aangeboden zonder bijregeling van het toestel. De zero- en span tussendoor en op het einde werd bij de verwerking telkens op de juiste waarde gelegd en vervolgens werden de 200 ppm-metwaarden uitgemiddeld. Eventuele zero- en spandrift op korte termijn werd dus geëlimineerd.

Tabel 14: Herhaalbaarheid NO_x monitor API Model 200AH bij ± 200 ppm NO_x

Meting	Periode meting	Meetwaarde (ppm NO _x)
1	9:49:30-9:54:00	198,9
2	10:21:00-10:25:30	198,9
3	10:46:00-10:50:30	198,5
4	11:08:30-11:13:00	198,9
5	11:34:30-11:39:00	198,9
6	11:59:00-12:03:30	199,1
7	12:29:30-12:34:00	199,2
8	13:04:00-13:08:30	200,0
9	13:35:00-13:39:30	198,9
10	14:00:00-14:04:30	199,1
	Gemiddelde conc.	199,0
	Standaardafwijking	0,4
	Rsd(%)	0,2
	Herhaalbaarheidsstandaardafwijking als % van meetbereik	0,1

4.4.1.2 Herhaalbaarheid op span-niveau

De meetwaarden van het herhaaldelijk aangeboden spangas (499,1 ppm NO) werden eveneens uitgemiddeld. Er moet wel opgemerkt worden dat eventuele spandrift op korte termijn ook in deze gemiddelden is inbegrepen.

Tabel 15: Herhaalbaarheid NO_x monitor API Model 200AH bij ± 500 ppm NO_x

Meting	Periode meting	Meetwaarde (ppm NO_x)
1	9:43-30-9:48:00	501,1
2	10:10:00-10:14:30	499,8
3	10:37:30-10:42:00	499,0
4	11:01:00-11:05:30	497,9
5	11:26:00-11:30:30	497,6
6	11:51:00-11:55:30	497,0
7	12:22:00-12:26:30	497,3
8	12:54:30-12:59:00	496,8
9	13:25:30-13:30:00	496,9
10	13:53:00-13:57:30	496,9
	Gemiddelde conc.	498,0
	Standaardafwijking	1,5
	Rsd(%)	0,3
	Herhaalbaarheids- standaardafwijking als % van meetbereik	0,25

4.4.1.3 Herhaalbaarheid op zero-niveau

De meetwaarden van het herhaaldelijk aangeboden zerogas werden uitgemiddeld. Eventuele zerodrift op korte termijn is ook in deze gemiddelden inbegrepen.

Tabel 16: Herhaalbaarheid NO_x monitor API Model 200AH op zero-niveau

Meting	Periode meting	Meetwaarde (ppm NO_x)
1	9:26:30-9:31:00	0,3
2	9:57:30-10:02:00	0,4
3	10:27:30-10:32:00	0,3
4	10:52:30-10:57:00	0,5
5	11:17:00-11:21:30	0,5
6	11:42:30-11:47:00	0,3
7	12:06:30-12:11:00	0,5
8	12:39:00-12:43:30	0,2
9	13:15:30-13:20:00	0,3
10	13:42:00-13:46:30	0,3
	Gemiddelde conc.	0,4
	Standaardafwijking	0,1
	Rsd(%)	29,9
	Herhaalbaarheids- standaardafwijking als % van meetbereik	0,02

4.4.2 Herhaalbaarheid NO-monitor MIE-ILU-311

4.4.2.1 Herhaalbaarheid op een concentratieniveau van ± 200 ppm NO_x

Een concentratie van 200,4 ppm NO in N₂ met 0,8% water werd aangemaakt met behulp van het gasgeneratiesysteem van het referentielaboratorium.

De monitor werd bij aanvang van de testen gekalibreerd met zerogas (N₂ nat) en een ijkgas van 800,6 ppm NO droog en op het einde gecontroleerd met dit zero- en spangas.

Tussen 2 opeenvolgende metingen van de gegenereerde herhaalbaarheidsconcentratie (200,4 ppm) werd eveneens telkens zero- en spangas aangeboden zonder bijregeling van de monitor. De zero- en span tussendoor en op het einde werd bij de verwerking telkens op de juiste waarde gelegd en vervolgens werden de 200 ppm-metwaarden uitgemiddeld. Eventuele zero- en spandrift op korte termijn werd dus geëlimineerd.

Tabel 17: Herhaalbaarheid NO-monitor Maihak UNOR S710 bij ± 200 ppm NO

Meting	Periode meting	Meetwaarde (ppm NO _x in nat gas)
1	9:49:30-9:54:00	200,0
2	10:21:00-10:25:30	199,9
3	10:45:30-10:50:00	200,1
4	11:08:00-11:12:30	200,2
5	11:34:30-11:39:00	200,0
6	11:59:00-12:03:30	199,9
7	12:28:30-12:33:00	200,1
8	13:03:30-13:08:00	200,0
9	13:35:00-13:39:30	199,8
10	13:59:30-14:04:00	200,1
	Gemiddelde conc.	200,0
	Standaardafwijking	0,1
	Rsd(%)	0,1
	Herhaalbaarheids- standaardafwijking als % van meetbereik	0,01

4.4.2.2 Herhaalbaarheid op span-niveau

De gemeten waarden van elke spanconcentratie in het verloop van de dag werden uitgemiddeld. Eventuele spandrift op korte termijn is ook in deze gemiddelden inbegrepen.

Tabel 18: Herhaalbaarheid NO-monitor Maihak UNOR S710 bij ± 800 ppm NO

Meting	Periode meting	Meetwaarde (ppm NOx)
1	9:36:30-9:41:00	794,5
2	10:09:00-10:13:30	797,2
3	10:36:00-10:40:30	796,0
4	10:59:30-11:04:00	796,4
5	11:24:30-11:29:00	796,5
6	11:50:00-11:54:30	794,9
7	12:21:00-12:25:30	797,0
8	12:53:00-12:57:30	796,5
9	13:25:30-13:30:00	795,7
10	13:51:30-13:56:00	795,5
	Gemiddelde conc.	796,0
	Standaardafwijking	0,9
	Rsd(%)	0,1
	Herhaalbaarheids-standaardafwijking als % van meetbereik	0,1

4.4.2.3 Herhaalbaarheid op zero-niveau

De meetwaarden van het herhaaldelijk aangeboden zerogas werden uitgemiddeld. Eventuele zerodrift op korte termijn is ook in deze gemiddelden inbegrepen.

Tabel 19: Herhaalbaarheid NO-monitor Maihak UNOR S710 op zero-niveau

Meting	Periode meting	Meetwaarde (ppm NO)
1	9:27:00-9:31:30	-0,3
2	9:58:30-10:03:00	-0,3
3	10:28:00-10:32:30	-0,2
4	10:53:00-10:57:30	-0,1
5	11:16:30-11:21:00	-0,1
6	11:43:00-11:47:30	-0,1
7	12:07:00-12:11:30	-0,1
8	12:39:00-12:43:30	0,0
9	13:15:30-13:20:00	-0,1
10	13:42:00-13:46:30	0,0
	Gemiddelde conc.	-0,3
	Standaardafwijking	-0,3
	Rsd(%)	-0,2
	Herhaalbaarheids- standaardafwijking als % van meetbereik	-0,1

4.5 Lack of fit (lineariteit)

Er worden regressielijnen opgesteld tussen de in het referentielaboratorium aangemaakte concentraties en tussen de meetwaarden van referentie- of alternatieve methode.

In de norm EN 14792:2005 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 Tabel 20 opgenomen. De afwijking is telkens weergegeven in ppm en als % afwijking op het meetbereik.

Tabel 20: Lack of fit als maximale afwijking tussen meetwaarde en de met de regressiecurve berekende meetwaarde

Monitor	ppm	% van het meetbereik
NO		
NO _x -monitor API 200AH (referentiemethode)	-1,9	-0,32
NO-monitor Maihak Unor S710 (alternatieve methode)	-2,4	-0,39
NO₂		
NO _x -monitor API 200AH (referentiemethode)	-0,36	-0,59
NO ₂ -monitor BINOS 1001 (alternatieve methode)	-0,27	-0,22

4.6 Interferenties

In een eerste stap wordt een interferentie-matrix zonder NO aangeboden aan de monitoren (stap 1). Drie NO-concentraties worden vervolgens aangemaakt in het referentielaboratorium: ± 100 , 200 en 500 ppm. Deze concentraties worden met (stappen 2-3-4) en zonder matrix (stappen 5-6-7) aangeboden aan de monitoren om de interferentie na te gaan. Deze stappen werden allemaal in stikstof uitgevoerd. In stappen 8-9-10 werden dezelfde NO-concentraties nogmaals aangemaakt in lucht met 0,8% water om te controleren of er in lucht omzetting van NO plaatsvindt. Stappen 11 en 12 werden tenslotte toegevoegd om na te gaan of er een verschil in respons tussen droge lucht en stikstof bestaat.

Tabel 21: Overzicht verschillende stappen interferentietest

Comp	Concentraties componenten											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Matrix											
NO	-	100 ppm	200 ppm	500 ppm	100 ppm	200 ppm	500 ppm	100 ppm	200 ppm	500 ppm	-	-
CO ₂	15%	-	-	-	15%	15%	15%	-	-	-	-	-
NH ₃	20 mg/Nm ³	-	-	-	20 mg/Nm ³	20 mg/Nm ³	20 mg/Nm ³	-	-	-	-	-
H ₂ O	0,8 v%	-	-	-	0,8 v%	0,8 v%	0,8 v%	-	-	-	-	-
CO	300 mg/Nm ³	-	-	-	300 mg/Nm ³	300 mg/Nm ³	300 mg/Nm ³	-	-	-	-	-
CH ₄	57 mg/Nm ³	-	-	-	57 mg/Nm ³	57 mg/Nm ³	57 mg/Nm ³	-	-	-	-	-
N ₂ O	40 mg/Nm ³	-	-	-	40 mg/Nm ³	40 mg/Nm ³	40 mg/Nm ³	-	-	-	-	-
SO ₂	200 mg/Nm ³	-	-	-	200 mg/Nm ³	200 mg/Nm ³	200 mg/Nm ³	-	-	-	-	-
restgas	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	Lucht, nat (0,8% H ₂ O)	Lucht, nat (0,8% H ₂ O)	Lucht, nat (0,8% H ₂ O)	Droge synt lucht	N ₂

De concentraties en componenten in de interferentiematrix werden geselecteerd op basis van de normen EN 14792 (NO_x), prEN15058 (CO-norm) en prEN15267.

Tabel 22: Resultaten interferentietest

Gegenereerde NO-conc. (ppm)	Vergelijking stappen	Meting zonder matrix ppm NOx	Meting met matrix ppm NOx	ppm NOx verschil	% interferentie op meetbereik	% interferentie op meetwaarde
NOx-Monitor MIE-ILU-341						
Interferentie						
108	2-5	121,0	123,5	2,5	0,4	2,1
220	3-6	244,0	247,2	3,2	0,5	1,3
445	4-7	489,8	494,9	5,1	0,8	1,0
				Max.	0,8	2,1
NO-Monitor MIE-ILU-311 + NO₂-monitor MIE-ILU-162 *						
Interferentie						
108	2-5	109,8	107,3	-2,5	-0,3	-2,3
220	3-6	219,3	217,4	-1,9	-0,2	-0,9
445	4-7	438,9	442,5	3,6	0,4	0,7
				Max.	0,4	-2,3

* concentraties van beide toestellen werden samengeteld

Tabel 23: Vergelijking meting NO-concentraties aangemaakt in N₂ en in lucht met 0,8% water

Gegenereerde NO-conc. (ppm)	Vergelijking stappen	Meting zonder matrix in N ₂ ppm NOx	Meting zonder matrix in lucht met 0,8% water ppm NOx	ppm verschil	% verschil op meetbereik
NOx-Monitor MIE-ILU-341					
Verschil meting NO-concentraties in N ₂ ten opzichte van in lucht met 0,8% water					
108	2-8	121,0	121,4	-2,5	-0,3
220	3-9	244,0	242,5	-1,9	-0,2
445	4-10	489,8	485,0	3,6	0,4
				Max.	0,4
NO-Monitor MIE-ILU-311 + NO₂-monitor MIE-ILU-162 *					
Verschil meting NO-concentraties in N ₂ ten opzichte van in lucht met 0,8% water					
108	2-8	109,8	105,4	-4,4	-0,4
220	3-9	219,3	213,2	-6,1	-0,6
445	4-10	438,9	428,9	-10	-1,0
				Max.	-1,0

Tabel 24: Vergelijking signaal N₂-lucht

Stap	MIE-ILU-341	MIE-ILU-311+162
	ppm NO_x	
11 (droge lucht)	0,1	0,0
12 (N ₂)	0,0	0,0

4.7 Converter-efficiëntie NO_x chemiluminescentie monitor

4.7.1 Bepaling van de converter-efficiëntie door gas-fase-titratie

Op 25/04/06 werden NO-concentraties van ± 64,5, 129 en 276 ppm ppm in lucht aangemaakt in het referentielaboratorium. De testen werden uitgevoerd op het toestel API Model 200AH (MIE-ILU-340) dat beschikt over een roestvrij staal converter. Dit toestel is overigens een identiek model aan het hiervoor gebruikte toestel van het referentielaboratorium (MIE-ILU-341) dat met de minder courante molybdeen converter is uitgerust.

Als ozonbron werd eerst een Thermo Environmental model 165 Ozone Generator, met UV-lamp ingezet. De ozon werd gegenereerd in een luchtstroom die via een mass flow controller aan het testgas werd toegevoegd, juist vóór een mengkamer Deze bleek onvoldoende sterk voor de te behalen emissieconcentraties en werd vervangen door een Sander Labor Ozonisorator met elektrische ontlading.

Eenzijds werden de gassen aangeboden zonder inschakeling van een ozongenerator, anderzijds met inschakeling zodat een gedeelte van de NO tot NO₂ wordt omgezet. De NO₂ die op die manier gegenereerd wordt, wordt bepaald uit het verschil van de NO-meetwaarde tijdens de referentiestap (zonder inschakeling van de ozongenerator) en de NO-meetwaarde bij inschakeling van de ozongenerator. De NO₂ die gemeten wordt met het toestel tijdens inschakeling van de ozongenerator, wordt gecorrigeerd voor de NO₂-meetwaarde tijdens de referentiestap. De efficiëntie werd berekend volgens §3.7.2. De resultaten zijn in Tabel 25 opgenomen.

Er worden converter-efficiënties tussen 86 en 110% bekomen via gasfasetitratie.

Uit de sterk verschillende waarden in tabel 25 is duidelijk dat de methode met gasfasetitratie niet voldoende herhaalbaar is om met voldoende zekerheid vast te stellen dat de efficiëntie van de converter boven 95 % ligt.

De oorzaak van de grote schommelingen in de gemeten converter-efficiëntie dient vermoedelijk te worden gezocht in:

- onstabieliteit van de ozongenerator
- onstabieliteit van de gegenereerde ijkgasstroom van NO in lucht
- wisselende omzetting van NO van het testgas tot NO₂ in de toevoerleidingen (dit betreft de "natuurlijke" geleidelijke omzetting, zonder effect van de ozonbron)
- EN14792 waarschuwt tevens voor omzetting van lucht (N₂+O₂) tot NO in de ozonbron, wanneer deze met corona-ontlading werkt. Dit leidt tot overschatting van de converter-efficiëntie, en in dit geval dient zuivere zuurstof gebruikt voor de ozonbron

Aangezien de EN 14792 verder weinig specificaties bevat omtrent de apparatuur en de uitvoering van de gasfasetitratie kan de oorzaak van de wisselvallige resultaten niet worden toegeschreven aan een afwijking van de voorschriften van de norm.

De resultaten die verder worden bekomen met de methode met NO₂ gasfles zijn veel beter herhaalbaar, maar hebben anderszijds het nadeel dat ze tot 1 NO₂ concentratie beperkt zijn, en dat het resultaat mede bepaald wordt door de fout op het gebruikte ijkgas.

Tabel 25: Converter-efficiëntie met gasfasetitratie bij verschillende concentraties

Stap	Tijdstip meting *	NO-meetwaarde ppm	NO ₂ -meetwaarde ppm	NO _x -meetwaarde Ppm	CE	%NO ₂ /NO _x **
Concentratie ± 64,5 ppm NO in lucht						
i		P_i		R_i		
1 (=referentie) ozon = af	12:57	56,1=P ₁	1,2	57,3=R ₁		
2 zero lucht	12:58	0,7	-0,3	0,4		
2 (range 2, 60%)	13:09	55,2	1,4	56,6	Niet bruikbaar	Praktisch niets omgezet
3 (range 2, 64%)	13:25	0,4	57,9	58,3	Niet bruikbaar	Praktisch alles omgezet
4 (range 2 68%)	13:33	0,5	62,2	62,7	Niet bruikbaar	Praktisch alles omgezet
5 (range 2, stand 60%)	14:06	24,3	34,2	58,5	104	59
Concentratie ± 129 ppm NO in lucht						
1 (=referentie) ozon = af	15:25	108,9=P ₁	6,0	114,9=R ₁		
2 (range 2, stand 64%)	15:00	86,8	28,9	115,7	104	25
Concentratie ± 276 ppm NO in lucht						
1 (=referentie) ozon = af	15:53 16:46 gem	232,5 243,5 238,0=P₁	16,7 14,2 15,5	249,1 257,7 253,4=R₁		
2 (range 2, stand 64%)	16:01	214,3	35,7	250	86	14,3
3 (range 2, stand 68%)	16:18	163,5	83,1	246,6	91	33,7
4 (range 2, stand 82%)	16:28	0,4	232,4	232,8	91 niet bruikbaar	99,8 te veel omgezet
4 (range 2, stand 76%)	16:36	122,4	142,3	264,7	110	53,8

* meetwaarde telkens opgenomen na voldoende stabilisatie

** verhouding moet tussen 10 en 90% liggen

CE= converter-efficiëntie bepaald zoals beschreven onder §3.7.2

4.7.2 Bepaling van convertor-efficiëntie met NO₂-ijkgascilinder

De monitor werd op 8/6/06 eerst gekalibreerd met zerogas en een NO-ijkgas 05-RLU-12 van $499,1 \pm 3,0$ ppm of een uitgebreide meetonzekerheid van 0,6% relatief. De convertor-efficiëntie van de NO_x monitor werd daarna bepaald door het herhaaldelijk aanbieden van een gecertificeerd ijkgas van $50,0 \pm 0,6$ ppm NO₂ in lucht. De resultaten zijn opgenomen in onderstaande tabel. Vooraleer de testen werden uitgevoerd, werd de correctie-factor voor NO₂ (= correctie voor de efficiëntie) in het NO_x-toestel op 1 gezet.

Tabel 26: Meetresultaten convertor-efficiëntie NO_x-monitor API model 200AH

Meting	NO _x -concentratie (ppm)	NO ₂ -concentratie (ppm)	NO-concentratie (ppm)	Convertor-efficiëntie
1	44,6	43,8	0,8	88
2	45,0	44,2	0,7	88
3	44,9	44,2	0,7	88
4	45,0	44,3	0,7	89
5	45,1	44,4	0,7	89
6	45,3	44,6	0,7	89
			Gemiddelde	89
			stdev	0,6
			Rsd (%)	0,7

De efficiëntie van de convertor van de NO_x-monitor bedraagt gemiddeld 89%. Volgens de EN 14792 moet de efficiëntie minimum 95% bedragen. Hieraan wordt dus niet voldaan. Het toestel biedt wel de mogelijkheid om te corrigeren voor de efficiëntie. De correctiefactor werd bij de equivalentietesten ingegeven door het toestel eveneens op NO₂ te kalibreren. Aangezien bij metingen gecorrigeerd wordt voor de beperktere efficiëntie, wordt deze juistheidsfout niet meer ingebracht in de meetonzekerheid.

De relatieve standaardafwijking van 0,7 % wijst op een goede herhaalbaarheid van deze bepaling, in tegenstelling tot die van de gasfasetitratie. Anderzijds dient te worden bemerkt dat deze methode erg gevoelig is aan type B-onzekerheden op het NO₂ kalibratiegas (type B = systematische fout, meestal niet of niet volledig inbegrepen bij de marge op het certificaat). Een te hoge waarde op het ijkgascertificaat leidt tot een proportioneel te lage inschatting van de convertorefficiëntie.

Samengevat kan worden gesteld dat een aantal problemen betreffende de efficiëntie van de convertor nog dienen te worden opgelost, ondermeer:

- welke bijkomende vereisten dienen aan de gasfasetitratie gesteld om tot een bruikbaar resultaat te komen?
- hoe kan type B onzekerheid van het NO₂ ijkgas in rekening gebracht worden bij de bepaling en beoordeling van de convertorefficiëntie?
- is de vereiste van 95 % van de EN 14792 wel realistisch? kan voor een toestel met automatische correctie een hogere afwijking worden toegestaan?

4.8 Verliezen/leken in bemonsteringsleiding en conditionering

In de norm is een performantie-criterium voor verliezen/leken 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:

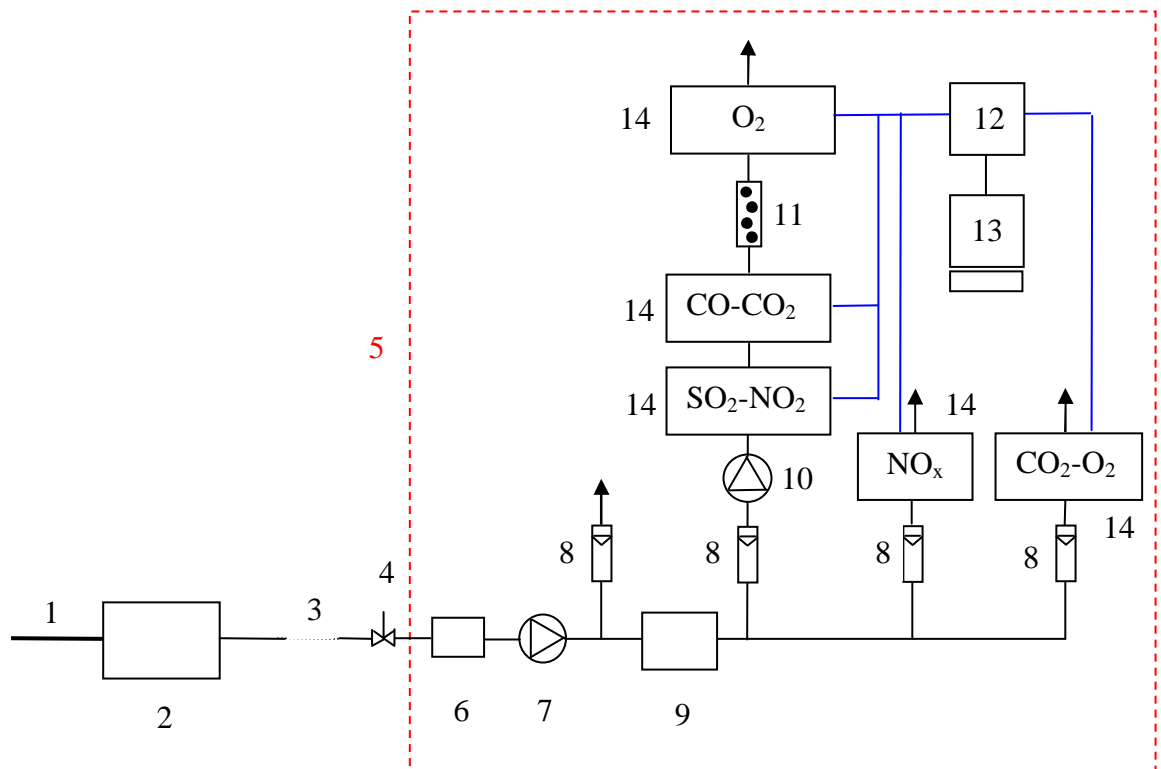
- 1) Ijkgasmengsel CO (1027 ppm)-CO₂ (7,43%)-SO₂ (198 ppm)-NO (528 ppm) in droge lucht zonder water rechtstreeks aan monitoren (=zonder 1 en 2 op Figuur 10);
- 2) ijkgasmengsel CO (1027 ppm)-CO₂ (7,43%)-SO₂ (198 ppm)-NO (528 ppm) in droge lucht zonder water via koeler (MIE-ILU-336) + verwarmde leiding 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 27: 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 10 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 (± 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 10: Opstelling voor het testen van verliezen in gasconditioning/leidingen bij praktijkmetingen

Stap 1 levert de referentiewaarden voor de verschillende gassen op. NO heeft zich in lucht gedeeltelijk tot NO₂ omgezet. Bij de hogere watergehalten werd het debiet naar de meetwagen (en dus doorheen de koeler) verminderd omdat bleek dat de koeler zijn temperatuur van 4°C niet kon behouden.

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

Tabel 28: 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 NO_x weergegeven.

Tabel 29: NO_x concentraties bij de verschillende stappen

Stap	ppm NO ₂	ppm NO	ppm NO _x
1 (droog rechtstreeks)	31,6	500,4	532,1
2 (droog)	29,8	484,0	513,8
3 (5,91% H ₂ O)	29,4	487,8	517,2
4 (11,2 % H ₂ O)	27,8	476,3	504,1
5 (20,1 % H ₂ O)	27,4	467,6	495,0

Volgens de norm EN14792 mogen de verliezen/lekken in bemonsteringsleiding en gasconditioneringssysteem maximum $\pm 2\%$ van de meetwaarde bedragen. In Tabel 30 zijn de maximum toegelaten verliezen ten opzichte van de referentieconcentraties (stap 1) in ppm uitgedrukt.

Tabel 30: Toegelaten maximum verliezen in ppm volgens de norm

Stap	ppm NO ₂	ppm NO	ppm NO _x
-2% meetwaarde	31,0	490,4	521,5
+2% meetwaarde	32,2	510,4	542,7

In Tabel 31 werden de gemeten verliezen ten opzichte van stap 1 uitgedrukt in ppm en als % van de referentie-metwaarde.

Tabel 31: Verliezen uitgedrukt als ppm en % van de referentie-meetwaarde (=stap 1)

Stap	NO ₂	NO	NO _x
1 (droog rechtstreeks)	referentie	referentie	referentie
2 (droog)	-1,8 ppm -5,7%*	-16,4 ppm -3,3%*	-18,3 ppm -3,4%*
3 (5,91% H ₂ O)	-2,2 ppm -7,0%*	-12,6 ppm -2,5*	-14,9 ppm -2,8%*
4 (11,2 % H ₂ O)	-3,8 ppm -12%*	-24,1 ppm -4,8%*	-28 ppm -5,3%*
5 (20,1 % H ₂ O)	-4,2 ppm -13%*	-32,8 ppm -6,6%*	-37,1 ppm -7,0%*

* % verlies ten opzichte van meetwaarde stap 1

Zoals blijkt uit Tabel 29 en Tabel 30 liggen de gemeten NO, NO₂ en NO_x-concentraties bij het aanbieden via bemonsteringsleiding/conditionering in droog en nat gas allemaal buiten de 2%-tolerantie.

De relatieve verliezen zijn het grootst voor NO₂ (zie Tabel 31). Bij het aanbieden van een ijk-gasmengsel met 5,91% H₂O is het totaal verlies aan NO_x-nog redelijk (-2,8%), maar de verliezen nemen toe met het watergehalte van de gasstroom. Bij 20,1% water wordt een maximaal NO_x-verlies vastgesteld van 7,0% van de meetwaarde. Dit voldoet niet aan het criterium van de norm (maximum 2% van de meetwaarde verlies toegelaten).

4.9 Overzicht karakteristieken van de verschillende toestellen

4.9.1 Karakteristieken NO_x-referentiemethode (API Model 200AH)

De NO_x monitor API Model 200AH (MIE-ILU-341) werd bij de testen ingesteld op een meetbereik van 0-600 ppm. Tabel 32 geeft een overzicht van de karakteristieken. De invloed van atmosfeerdruk, temperatuur, flow en spanning werden niet in deze studie bepaald. Deze gegevens zijn ofwel overgenomen van de gegevens van de leverancier, ofwel werd het maximum performantie criterium van de norm EN14792 toegepast.

Tabel 32: Karakteristieken van de referentie NO_x-monitor bepaald in deze studie

Performantie karakteristiek	Performantie-criterium	Werkelijke waarde toestel vastgesteld*	Voldaan aan criterium J/N	Op te nemen in MO
Responstijd	(NO _x) ≤ 200 s	NO 46 s NO ₂ 51 s	J	
Detectielimiet	≤ ± 2,0% van het meetbereik	0 ppm NO _x	J	
Lack of fit (lineariteit) Max. afwijking	≤ ± 2,0% van het meetbereik	-1,9 ppm NO _x -0,32% MB NO _x -0,36 ppm NO ₂ -0,59% MB NO ₂	J	X
Zero-drift	≤ ± 2,0% van het meetbereik/24 h	0% van het MB/ 24 h	J	X
Spandrift	≤ ± 2,0% van het meetbereik/24 h	1% van het MB/ 24 h voor NO _x	J	X
Gevoeligheid aan atmosfeerdruk	≤ 3,0% van het meetbereik/ 2 kPa	Geen gegevens handleiding	-	X
Gevoeligheid aan gasvolumeflow	Gegevens leverancier	Geen gegevens handleiding	-	X
Gevoeligheid aan omgevingstemperatuur	≤ 3,0% van het meetbereik/10K = max. 18 ppm/10K	<0,1% van MW per °C (handleiding)	J	X
Gevoeligheid aan elektrische spanning bij span-niveau	≤ 2,0% van het meetbereik/10V = max. 12 ppm/10V	<0,1% van MW per V (handleiding)	J	X
Interferenten	Totaal ≤ ±4,0% van meetbereik	0,8% van MB	J	X
Converter efficiëntie	≥ 95,0%	89%	N	X
Verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering	≤ ± 2,0% van de meetwaarde	-2,8% (NO _x) bij 5,91% water (gemiddelde)	N	X
Herhaalbaarheids standaardafwijking op zero-niveau	≤ ± 1,0% van het meetbereik	0,02%	J	X
Herhaalbaarheids standaardafwijking op span-niveau	≤ ± 2,0% van het meetbereik	0,25% (NO)	J	X

* voor bepaling van een aantal karakteristieken (spandrift, lack of fit, interferenties...) werd enkel NO aan het toestel aangeboden; Voor NO₂ werd enkel een beperktere equivalentietest uitgevoerd. MB: meetbereik

4.9.2 Karakteristieken alternatieve methode NO (Maihak Unor S710)

Het meetbereik van de NDIR monitor Maihak Unor S710 (MIE-ILU-311) was tijdens de testen ingesteld van 0 tot 1000 ppm. Tabel 33 geeft de karakteristieken.

Tabel 33: Overzicht van de karakteristieken van de NO-monitor bepaald in deze studie

Performantie karakteristiek	Performantie-criterium voor NO _x	Werkelijke waarde toestel vastgesteld	Voldaan aan criterium J/N*	Op te nemen in MO
Responstijd	(NO _x) ≤ 200 s	24 s	J	
Detectielimiet	≤ ± 2,0% van het meetbereik	0,4 ppm	J	
Lack of fit (lineariteit)	≤ ± 2,0% van het meetbereik	-2,4 ppm -0,39 van MB	J	X
Zero-drift	≤ ± 2,0% van het meetbereik/24 h	-0,3% van het MB/24 h	J	X
Spandrift	≤ ± 2,0% van het meetbereik/24 h	0,7% van het MB/24 h	J	X
Gevoeligheid aan atmosferedruk	≤ 3,0% van het meetbereik/ 2 kPa	0,6 ... 1% wijziging MW per 1% drukverandering	J	X
Gevoeligheid aan gasvolumeflow of druk	Gegevens leverancier	1% wijziging MW/ 100 l/h wijziging volumedebiet	-	X
Gevoeligheid aan omgevingstemperatuur	≤ 3,0% van het meetbereik/10K = max. 30 ppm/10K	≤1% van MW per 10K =max. 10 ppm/10K	J	X
Gevoeligheid aan elektrische spanning	≤ 2,0% van het meetbereik/10V = max. 20 ppm/10V	≤0,5% van het kleinste MB voor 230VAC (+10,-15%) (=0,5 ppm per verandering van 57,5V)	J	X
Interferenten	Totaal ≤ ±4,0% van het meetbereik	0,4% van MB	J	X
Verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering	≤ ± 2,0% van de meetwaarde	-2,5% bij 5,91% water	N	X
Herhaalbaarheids standaardafwijking op zero-niveau	≤ ± 1,0% van het meetbereik	-0,1%	J	X
Herhaalbaarheids standaardafwijking op span-niveau	≤ ± 2,0% van het meetbereik	0,1%	J	X

4.9.3 Karakteristieken van de alternatieve methode voor NO₂ (BINOS 1001)

Het meetbereik van de NO₂-monitor voor de alternatieve methode BINOS 1001 (MIE-ILU-162) werd bij de testen ingesteld van 0-250 mg/Nm³ NO₂. Dit komt overeen met 0-122 ppm. Tabel 34 geeft de karakteristieken. De performantiecriteria voor NO_x zijn overgenomen, hoewel strikt genomen alleen voor de som van (NO + NO₂) hieraan dient voldaan. Door het beperkt aandeel van NO₂ in rookgasen (< 10 % van NO_x) zijn deze criteria voor NO₂ dus minder kritisch.

Tabel 34: Overzicht van de karakteristieken van de NO₂-monitor bepaald in deze studie

Performantie karakteristiek	Performantie-criterium voor NO _x	Werkelijke waarde toestel vastgesteld (ppm NO ₂)	Voldaan aan NO _x -criterium J/N
Responstijd	≤ 200 s	11 s	J
Detectielimiet	≤ ± 2,0% van het meetbereik	0,2 ppm	J
Lack of fit (lineariteit)	≤ ± 2,0% van het meetbereik	-0,27 ppm -0,22% MB	J
Zero-drift	≤ ± 2,0% van het meetbereik/24 h	-0,2% van het MB/ 24 h	J
Spandrift	≤ ± 2,0% van het meetbereik/24 h	-0,3% van het MB/ 24 h	J
Gevoeligheid aan atmosferedruk	≤ 3,0% van het meetbereik/ 2 kPa = 3,7 ppm/20 hPa	< 0,1% van MW per 1 hPa (handleiding) = 2,4 ppm per 20 hPa max*	J
Gevoeligheid aan gasvolumeflow of druk	Gegevens leverancier	geen gegevens handleiding	-
Gevoeligheid aan omgevingstemperatuur	≤ 3,0% van het meetbereik/10K = max. 3,7 ppm/10K	≤ 0,1% van het meetbereik/K = 0,12 ppm/K of 1,2 ppm/10K	J
Gevoeligheid aan elektrische spanning	≤ 2,0% van het meetbereik/10V = max. 2,4 ppm/10V	Geen gegevens handleiding	-
Interferenten	Totaal ≤ ±4,0% van het meetbereik	Niet bepaald	-
Verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering	≤ ± 2,0% van de meetwaarde	-7,0% bij 5,91% water	N
Herhaalbaarheids standaardafwijking op zero-niveau	≤ ± 1,0% van het meetbereik	Niet bepaald	-
Herhaalbaarheids standaardafwijking op span-niveau	≤ ± 2,0% van het meetbereik	Niet bepaald in huidige studie Voorgaande validatie: (61,9±0,8) ppm = 0,7% van MB	J

* bij een maximale NO₂-concentratie van 250 mg/Nm³ (122 ppm) = einde meetbereik

5 BEREKENING VAN DE MEETONZEKERHEID

In de norm EN14792:2005 is een meetonzekerheidsberekening voor NO_x uitgewerkt. De NO-concentratie wordt opgevat als de meetwaarde van de analyser plus correcties voor afwijkingen ten gevolge van bepaalde invloedsfactoren en de performantie-karakteristieken van de monitor:

$$C_{NO, ppm} = C_{NO, read} + Corr_{fit} + Corr_{0,dr} + Corr_{s,dr} + Corr_{rep} + Corr_{adj} + \sum_{j=1}^p Corr_{inf} + Corr_{int}$$

Met:

$C_{NO, ppm}$:	NO-concentratie in ppm
$C_{NO, read}$:	NO-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
$Corr_{inf}$:	correctie van invloedsfactoren (omgevingstemperatuur, atmosfeerdruk, aanzuigebiet naar de monitor, spanning)
$Corr_{int}$:	correctie voor interferenties

De onzekerheden die geassocieerd gaan met de correcties worden in rekening gebracht in de berekening van de globale meetonzekerheid. De gecombineerde standaardonzekerheid van de NO-meting is gelijk aan:

$$u^2(C_{NO, ppm}) = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial C_{NO, ppm}}{\partial X_i} \right)^2 \times u^2(X_i) \right]$$

met:

$u(C_{NO, ppm})$: de gecombineerde standaardonzekerheid geassocieerd met de NO-meting

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

$\frac{\partial C_{NO, ppm}}{\partial X_i}$: de afgeleide van $C_{NO, ppm}$ naar X_i

$u(X_i)$: standaardonzekerheid geassocieerd met X_i

$\frac{\partial C_{NO, ppm}}{\partial X_i} \times u(X_i)$: partiële onzekerheid geassocieerd met X_i

De gecombineerde onzekerheid op de NO en NO_x-meting worden volgens de norm berekend als:

$$u(C_{NO, stack}) = u(C_{NO, ppm}) = \sqrt{u^2(\text{corr}_{fit}) + u^2(\text{corr}_{0,dr}) + u^2(\text{corr}_{s,dr}) + u^2(\text{corr}_{rep}) + u^2(\text{corr}_{s,vf}) + u^2(\text{corr}_{a,press,NO}) + u^2(\text{corr}_{temp}) + u^2(\text{corr}_{volt}) + u^2(\text{corr}_{int}) + u^2(\text{corr}_{adj,NO})}$$

$$u(C_{NOx, ppm}) = \sqrt{u^2(\text{corr}_{fit}) + u^2(\text{corr}_{0,dr}) + u^2(\text{corr}_{s,dr}) + u^2(\text{corr}_{rep}) + u^2(\text{corr}_{s,vf}) + u^2(\text{corr}_{a,press,NOx}) + u^2(\text{corr}_{temp}) + u^2(\text{corr}_{volt}) + u^2(\text{corr}_{int}) + u^2(\text{corr}_{adj,NOx})}$$

Indien de convertor-efficiëntie niet gelijk is aan 100%, dan is de NO_x-concentratie in de schouw niet gelijk aan de NO_x-concentratie gemeten met de monitor:

$$C_{NOx, stack} = C_{NO, stack} + C_{NO2, stack}$$

$$C_{NOx, stack} = C_{NO, ppm} + \frac{C_{NO2, ppm}}{\eta} \times 100$$

$$C_{NOx, stack} = C_{NO, ppm} + \frac{C_{NOx, ppm} - C_{NO, ppm}}{\eta} \times 100$$

De onzekerheid op $C_{NOx, stack}$ wordt gegeven door:

$$u^2(C_{NOx, stack}) = \left(\frac{\eta - 100}{\eta}\right)^2 \times u^2(C_{NO, ppm}) + \left(\frac{100}{\eta}\right)^2 \times u^2(C_{NOx, ppm}) + \left(\frac{100 \times (C_{NO, ppm} - C_{NOx, ppm})}{\eta^2}\right)^2 \times u^2(\eta)$$

Met η = convertor-efficiëntie

5.1 Meetonzekerheid referentiemethode

In Tabel 35 werden de partiële standaardonzekerheden voor de chemiluminescentiemonitor MIE-LU-341 conform de norm berekend. Een aantal onzekerheidsbijdragen die volgens de EN 14792 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 10%. Voor NO_x zijn verschillende emissiegrenswaarden van toepassing. In dit rapport werden rekenvoorbeelden uitgewerkt bij:

- ±500 mg/Nm³ NO_x als NO₂ (=de algemene Vlare-emissiegrenswaarde) zie Tabel 35
- ±200 mg/Nm³ NO_x als NO₂ (= bijvoorbeeld daggemiddelde voor bestaande verbrandingsinstallaties met een nominale capaciteit van meer dan 6 ton/uur en voor nieuwe verbrandingsinstallaties van 6 ton/uur of minder) zie Tabel 37

Om de tabel correct te kunnen opstellen, moeten drukfluctuaties, spanningsfluctuaties, temperatuursfluctuaties en de wijziging van het volumedebiet tijdens de meting gekend zijn. Aangezien het hier geen voorbeeld van een reële meting betreft, werden de fluctuaties van het rekenvoorbeeld in de norm aangenomen.

Ter bepaling van een aantal performantiekarakteristieken van de chemiluminescentiemonitor zoals de herhaalbaarheid, interferenties, lack of fit en spandrift werd enkel NO aan het toestel aangeboden en geen NO-NO₂ mengsel. De meetresultaten worden wel gerapporteerd in ppm NO_x. Voor NO₂ werd enkel een beperkte equivalentietest uitgevoerd.

Het meetonzekerheidsvoorbeeld uit Tabel 35 werd uitgewerkt voor een NO_x-concentratie van 250 ppm of van ± 500 mg/Nm³ eq NO₂ zonder NO₂ in de gasstroom. Indien er enkel NO in de gasstroom aanwezig is dan is $u(C_{NO,ppm}) = u(C_{NOx,ppm})$. De gecombineerde standaardonzekerheid op de NO_x- (=NO) concentratie wordt dan:

$$u(C_{NO,ppm}) = u(C_{NOx, ppm}) = \sqrt{(-1,1)^2 + 0^2 + 3,5^2 + 1,5^2 + 2,0^2 + 3,0^2 + 1,8^2 + 0,92^2 + 5,1^2 + 0,75^2} = 7,7 \text{ ppm}$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{NO,ppm}) = U(C_{NOx,ppm}) = \pm 15,4 \text{ ppm}$$

De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij een NO_x-concentratie van 250 ppm bedraagt dan $15,4/250 * 100 = 6,2\%$. Dit voldoet aan het 10%-criterium van de norm. Hierbij dient wel opgemerkt dat er geen rekening werd gehouden met NO₂. Voor de atmosfeerdruk werd het maximum performantiecriteria van de norm gebruikt. Voor de invloed van gasvolumeflow moeten de gegevens van de leverancier gebruikt worden. Aangezien die hier niet beschikbaar zijn, werd een max. invloed van 1% van het meetbereik/ 10 l/h verondersteld zoals in het normvoorbeeld.

De veranderingen van de invloedsfactoren tijdens de meting werden eveneens overgenomen vanuit de norm. De temperatuursvariatie van 283 K tot 308 K is zeer ruim.

In de veronderstelling dat er bijvoorbeeld 10% NO₂ in de gasstroom aanwezig is en een correctie-factor voor de efficiëntie in het toestel wordt ingebracht, dan geldt bij een NO_x-concentratie in het gaskanaal van 250 ppm:

$$C_{NO_x, stack} = 250 \text{ ppm}$$

$$C_{NO_2 stack} = 10\% \times 250 = 25 \text{ ppm}$$

$$C_{NO, stack} = C_{NO, ppm} = 225 \text{ ppm}$$

$$C_{NO_x, ppm} (= \text{meetwaarde monitor}) = 250 \text{ ppm}$$

Dit voorbeeld met NO₂ werd uitgewerkt in Tabel 36.

$$u(C_{NO, ppm}) = \sqrt{(-1,1)^2 + 0^2 + 3,5^2 + 1,5^2 + 2,0^2 + 3,0^2 + 1,7^2 + 0,83^2 + 5,1^2 + 0,68^2} = 7,6 \text{ ppm}$$

$$u(C_{NO_x, ppm}) = \sqrt{(-1,1)^2 + 0^2 + 3,5^2 + 1,5^2 + 2,0^2 + 3,0^2 + 1,8^2 + 0,92^2 + 5,1^2 + 0,75^2} = 7,7 \text{ ppm}$$

$$u(C_{NO_x, stack}) = 7,7 \text{ ppm (zie formule blz 52)}$$

De gecombineerde standaardonzekerheid bedraagt dan $7,7/250 \times 100 = 3,1\%$. De uitgebreide meetonzekerheid bedraagt dan 6,2%. De bijdrage van de meetonzekerheid ten gevolge van NO₂ is dus verwaarloosbaar.

Tabel 35: Meetonzekerheidsberekening NO_x referentiemethode bij 250 ppm NO_x of ±500 mg/Nm³ eq NO₂ (met invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet) en geen NO₂ in gasstroom

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm NO _x)
Lack of fit	u(Corr _{fit})	$\frac{-1,9}{\sqrt{3}} = -1,1$
Zerodrift	u(Corr _{0,dr})	0
Spandrift	u(Corr _{s,dr})	$\frac{(1/100) \times 600}{\sqrt{3}} = 3,5$
Herhaalbaarheid bij span-niveau	u(Corr _{rep})	$(0,25/100 \times 600) = 1,5$
Gevoeligheid aan gasdebiet	u(Corr _{s,vr})	$= \frac{1/100}{10 \times \sqrt{3}} \times 600 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 2,0$ (indien gegevens voorbeeld norm genomen wordt: debiet 60±5 l/h en invloed max. 1% van MB/ 10 l/h)
Gevoeligheid aan atmosferedruk	u(Corr _{apress})	Max. performantiecriterium norm: ≤ 3,0% van MB/ 2 kPa Stel variatie tijdens meting: 10 mbar (= 1 kPa) $\frac{1,5}{100 \times \sqrt{3}} \times 600 \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 3,0$
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	u(Corr _{temp})	Max. 0,1% van de meetwaarde per °C Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $\frac{0,1 \times 250}{100 \times \sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{(308-285)^2 + (308-285)(283-285) + (283-285)^2}{3}}$ = 1,8
Gevoeligheid aan elektrische spanning	u(Corr _{volt})	< 0,1% (van MW) per V Stel 220V ± 5% $\frac{0,1 \times 250}{100 \times \sqrt{3}} \times \frac{(220 + 220/100 \times 5) - (220 - 220/100 \times 5)}{\sqrt{12}} = 0,92$
Interferenten	u(Corr _{int})	max. 0,85% van MB interferentie tijdens interferentietest met mengsel= max. 5,1 ppm
Onzekerheid kalibratiegas	u(Corr _{adj})	0,6% relatief (2s) $\frac{0,6/100 \times 250}{2} = 0,75$ voor NO _x
Gecombineerde standaardonzekerheid: 7,7 ppm		
Uitgebreide meetonzekerheid =6,2%		
Convertoor efficiëntie*	u(η)	$\sqrt{\left(\frac{3}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,6)^2} = 1,2$ % absoluut

Meetwaarde in tabel = 250 ppm NO_x ≈ EGW voor NO_x (500 mg/Nm³ eq NO₂)

* waarde voor drift op de convertoor-efficiëntie tussen kalibraties werd overgenomen uit de norm, de standaarddeviatie op de convertoor-efficiëntie werd uit herhaalmetingen bepaald (zie §1.1.1)

Tabel 36: Meetonzekerheidsberekening NO_x referentiemethode bij 250 ppm NO_x of ±500 mg/Nm³ eq NO₂ (met invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet) en 10% NO₂ in gasstroom

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm NO _x)
Lack of fit	u(Corr _{fit})	$\frac{-1,9}{\sqrt{3}} = -1,1$
Zerodrift	u(Corr _{0,dr})	0
Spandrift	u(Corr _{s,dr})	$\frac{(1/100) \times 600}{\sqrt{3}} = 3,5$
Herhaalbaarheid bij span-niveau	u(Corr _{rep})	$(0,25/100 \times 600) = 1,5$
Gevoeligheid aan gasdebiet	u(Corr _{s,vf})	$= \frac{1/100}{10 \times \sqrt{3}} \times 600 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 2,0$ (indien gegevens voorbeeld norm genomen wordt: debiet 60±5 l/h en invloed max. 1% van MB/ 10 l/h)
Gevoeligheid aan atmosfeerdruk	u(Corr _{apress})	Max. performantiecriterium norm: ≤ 3,0% van MB/ 2 kPa Stel variatie tijdens meting: 10 mbar (= 1 kPa) $\frac{1,5}{100 \times \sqrt{3}} \times 600 \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 3,0$
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	u(Corr _{temp})	Max. 0,1% van de meetwaarde per °C Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $\frac{0,1 \times 250}{100 \times \sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{(308 - 285)^2 + (308 - 285)(283 - 285) + (283 - 285)^2}{3}}$ = 1,8 voor NO _x $\frac{0,1 \times 225}{100 \times \sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{(308 - 285)^2 + (308 - 285)(283 - 285) + (283 - 285)^2}{3}}$ = 1,7 voor NO
Gevoeligheid aan elektrische spanning	u(Corr _{volt})	< 0,1% (van MW) per V en stel 220V ± 5% $\frac{0,1 \times 250}{100 \times \sqrt{3}} \times \frac{(220 + 220/100 \times 5) - (220 - 220/100 \times 5)}{\sqrt{12}} = 0,92$ voor NO _x $\frac{0,1 \times 225}{100 \times \sqrt{3}} \times \frac{(220 + 220/100 \times 5) - (220 - 220/100 \times 5)}{\sqrt{12}} = 0,83$ voor NO
Interferenten	u(Corr _{int})	max. 0,85% van MB interferentie tijdens interferentietest met mengsel = max. 5,1 ppm
Onzekerheid kalibratiegas	u(Corr _{adj})	0,6% relatief (2s) $\frac{0,6/100 \times 250}{2} = 0,75$ voor NO _x $\frac{0,6/100 \times 225}{2} = 0,68$ voor NO
Convertoor efficiëntie	u(η)	$\sqrt{\left(\frac{3}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,6)^2} = 1,2$ % absoluut
Gecombineerde standaardonzekerheid: 7,7 ppm		
Uitgebreide meetonzekerheid= 6,2%		

In Tabel 37 is de meetonzekerheidsberekening bij een NO_x-concentratie van 100 ppm of ongeveer de emissiegrenswaarde van 200 mg/Nm³ eq NO₂ opgenomen.

Tabel 37: Meetonzekerheidsberekening NO_x referentiemethode bij ±200 mg/Nm³ eq NO₂ (met invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm NO _x)
Lack of fit	u(Corr _{fit})	$\frac{-1,9}{\sqrt{3}} = -1,1$
Zerodrift	u(Corr _{0,dr})	0
Spandrift	u(Corr _{s,dr})	$\frac{(1/100) \times 600}{\sqrt{3}} = 3,5$
Herhaalbaarheid bij span-niveau	u(Corr _{rep})	$(0,25/100 \times 600) = 1,5$
Gevoeligheid aan gasdebiet	u(Corr _{s,vr})	$= \frac{1/100}{10 \times \sqrt{3}} \times 600 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 2,0$ (indien gegevens voorbeeld norm genomen wordt: debiet 60±5 l/h en invloed max. 1% van MB/ 10 l/h)
Gevoeligheid aan atmosfeerdruk	u(Corr _{apress})	Max. performantiecriterium norm: ≤ 3,0% van MB/ 2 kPa Stel variatie tijdens meting: 10 mbar (= 1 kPa) $\frac{1,5}{100 \times \sqrt{3}} \times 600 \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 3,0$
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	u(Corr _{temp})	Max. 0,1% van de meetwaarde per °C Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $\frac{0,1 \times 100}{100 \times \sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{(308 - 285)^2 + (308 - 285)(283 - 285) + (283 - 285)^2}{3}}$ $= 0,74$
Gevoeligheid aan elektrische spanning	u(Corr _{volt})	< 0,1% (van MW) per V Stel 220V ± 5% $\frac{0,1 \times 100}{100 \times \sqrt{3}} \times \frac{(220 + 220/100 \times 5) - (220 - 220/100 \times 5)}{\sqrt{12}} = 0,37$
Interferenten	u(corr _{int})	max. 0,85% van MB interferentie tijdens interferentietest met mengsel = max. 5,1 ppm
Onzekerheid kalibratiegas	u(Corr _{adj})	0,6% relatief (2s) $\frac{0,6/100 \times 100}{2} = 0,30$ voor NO _x
Gecombineerde standaardonzekerheid = 7,4 ppm		
Uitgebreide meetonzekerheid = 14,9%		
Convertoor efficiëntie	u(η)	$\sqrt{\left(\frac{3}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,6)^2} = 1,2$ % absoluut

Indien er enkel NO in de gasstroom aanwezig is dan is $u(C_{NO,ppm}) = u(C_{NOx,ppm})$. De gecombineerde standaardonzekerheid op de NO_x(=NO) concentratie wordt dan:

$$u(C_{NO,ppm}) = u(C_{NOx, ppm}) = \sqrt{(-1,1)^2 + 0^2 + 3,5^2 + 1,5^2 + 2,0^2 + 3,0^2 + 0,74^2 + 0,37^2 + 5,1^2 + 0,30^2} = 7,4 \text{ ppm}$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{NO,ppm}) = U(C_{NOx,ppm}) = \pm 14,9 \text{ ppm}$$

De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij een NO_x-concentratie van 100 ppm bedraagt dan

$$14,9/100 * 100 = 14,9\%$$

Bij 100 ppm, wat ongeveer overeen komt met een EGW van 200 mg/Nm³ eq NO₂, wordt dus niet voldaan aan het 10%-criterium van de norm. Voor de atmosferedruk werd het maximum performantiecriteria van de norm gebruikt. Voor de invloed van gasvolumeflow moeten de gegevens van de leverancier gebruikt worden. Aangezien die hier niet beschikbaar zijn, werd een max. invloed van 1% van het meetbereik/ 10 l/h verondersteld zoals in het normvoorbeeld. De veranderingen van de invloedsfactoren tijdens de meting werden eveneens overgenomen vanuit het voorbeeld in de norm. De temperatuursvariatie van 283 K tot 308 K is zeer ruim. Indien de invloedsfactoren atmosferedruk, gasvolumeflow, omgevingstemperatuur en elektrische spanning niet inbegrepen worden, wordt nog niet aan het 10%-criterium voldaan (zie Tabel 38). Een uitgebreide meetonzekerheid van 12,9% wordt in dit geval bekomen. Als interferentie werd wel de maximaal vastgestelde interferentie genomen. Bij ± 100 ppm NO, bedroeg de interferentie slechts -2,5 ppm. Indien met dat laatste cijfer gerekend wordt, wordt een uitgebreide meetonzekerheid van 9,3% bekomen.

Tabel 38: Meetonzekerheidsberekening NO_x referentiemethode bij ±200 mg/Nm³ eq NO₂ (zonder invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm NO _x)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$\frac{-1,9}{\sqrt{3}} = -1,1$
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	0
Spandrift	$u(\text{Corr}_{s,\text{dr}})$	$\frac{(1/100) \times 600}{\sqrt{3}} = 3,5$
Herhaalbaarheid bij span-niveau	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	$(0,25/100 \times 600) = 1,5$
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	max. 0,85% van MB interferentie tijdens interferentietest met mengsel = max. 5,1 ppm
Onzekerheid kalibratiegas	$u(\text{Corr}_{\text{adj}})$	0,6% relatief (2s) $\frac{0,6 / 100 \times 100}{2} = 0,30$ voor NO _x
Gecombineerde standaardonzekerheid = 6,4 ppm		
Uitgebreide meetonzekerheid = 12,9%		
Convertor efficiëntie	$u(\eta)$	$\sqrt{\left(\frac{3}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,6)^2} = 1,2 \%$ absoluut

5.2 Meetonzekerheid alternatieve methode

5.2.1 Meetonzekerheid voor NO (NDIR-monitor)

In Tabel 39 werden de partiële standaardonzekerheden voor de alternatieve methode berekend. Het betreft hier enkel NO.

Tabel 39: Meetonzekerheidsberekening NO-meting met alternatieve methode (NDIR) bij 250 ppm of $\pm 500 \text{ mg/Nm}^3 \text{ eq NO}_2$ (met invloeden van barometerdruk, temperatuur, netspanning, gasdebiet)

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$\frac{-2,4}{\sqrt{3}} = -1,4$
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	$\frac{-0,3/100 \times 1000}{\sqrt{3}} = -1,7$
Spandrift	$u(\text{Corr}_{s,\text{dr}})$	$\frac{(0,7/100) \times 1000}{\sqrt{3}} = 4,0$
Herhaalbaarheid bij span-niveau	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	0,9
Gevoeligheid aan gasdebiet	$u(\text{Corr}_{s,\text{vf}})$	$= \frac{1/100}{100} \times 250 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 0,14$ (indien debiet $60 \pm 5 \text{ l/h}$ en invloed 1% van MW/ 100 l/h)
Gevoeligheid aan atmosferedruk	$u(\text{Corr}_{\text{apress}})$	Gegevens leverancier: wijziging 1,0% van MW/ 1% drukverandering Stel variatie tijdens meting: 10 mbar (= 1 kPa); atmosferedruk bij kalibratie 100 kPa, dus 1% = 1 kPa $\frac{1}{100} \times 250 \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 1,4$
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	$u(\text{Corr}_{\text{temp}})$	Gegevens leverancier: $\leq 1,0\%$ van MW/ 10 K Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $\frac{1/100 \times 250}{10} \times \sqrt{\frac{(308 - 285)^2 + (308 - 285)(283 - 285) + (283 - 285)^2}{3}}$ $= 3,2$
Gevoeligheid aan elektrische spanning	$u(\text{Corr}_{\text{volt}})$	Gegevens leverancier: $\leq 0,5\%$ van kleinste MB/ 57,5V Stel 220V $\pm 5\%$ $\frac{0,5/100 * 100}{57,5} \times \frac{(220 + 220/100 \times 5) - (220 - 220/100 \times 5)}{\sqrt{12}} = 0,055$
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	max. 0,4% van MB interferentie tijdens interferentietest met mengsel dus max. 3,6 ppm
Onzekerheid kalibratiegas	$u(\text{Corr}_{\text{adj}})$	0,6% relatief (2s) $\frac{0,6/100 \times 250}{2} = 0,75$
Gecombineerde standaardonzekerheid: 6,9 ppm		
Uitgebreide meetonzekerheid= 5,5%		

Stel meetwaarde = 250 ppm NO \approx EGW voor NO_x

$$u(C_{\text{NO,ppm}}) = \sqrt{(-1,4)^2 + (-1,7)^2 + 4,0^2 + 0,9^2 + 0,14^2 + 1,4^2 + 3,2^2 + 0,055^2 + 3,6^2 + 0,75^2} = 6,9 \text{ ppm}$$

$$u(C_{\text{NO,mg/Nm}^3}) = 30/22,4 \times 6,9 = 9,3 \text{ mg/Nm}^3$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{\text{NO,mg/Nm}^3}) = \pm 18,5 \text{ mg/Nm}^3$$

In de tabel werd uitgegaan van een NO_x-concentratie van 250 ppm. In de veronderstelling dat er alleen NO gemeten werd dus gelijk aan 335 mg/Nm³ NO.

De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij deze concentratie bedraagt dan

$$18,5/335 * 100 = 5,5\%$$

en voldoet aan het 10%-criterium dat wordt opgegeven in de norm EN 14792 voor de referentiemethode.

In Tabel 40 en Tabel 41 wordt de NO-berekening herhaald voor een NO_x-gasconcentratie van 100 ppm (\approx 200 mg/Nm³ eq NO₂) zonder NO₂ in de gasstroom en resp. met en zonder de invloedsfactoren barometerdruk, temperatuur, elektrische spanning en gasvolumedebiet.

Tabel 40: Meetonzekerheidsberekening NO-meting met alternatieve methode (NDIR) bij 100 ppm of ± 200 mg/Nm³ NO_x (met invloeden van barometerdruk, temperatuur, netspanning, gasdebiet)

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm)
Lack of fit	u(Corr _{fit})	$\frac{-2,4}{\sqrt{3}} = -1,4$
Zerodrift	u(Corr _{0,dr})	$\frac{-0,3/100 \times 1000}{\sqrt{3}} = -1,7$
Spandrift	u(Corr _{s,dr})	$\frac{(0,7/100) \times 1000}{\sqrt{3}} = 4,0$
Herhaalbaarheid bij span-niveau	u(Corr _{rep})	0,9
Gevoeligheid aan gasdebiet	u(Corr _{s,vt})	$= \frac{1/100}{100} \times 100 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 0,058$ (indien debiet 60±5 l/h en invloed 1% van MW/ 100 l/h)
Gevoeligheid aan atmosferedruk	u(Corr _{apress})	Gegevens leverancier: wijziging 1,0% van MW/ 1% drukverandering Stel variatie tijdens meting: 10 mbar (= 1 kPa); atmosferedruk bij kalibratie 100 kPa, dus 1% = 1 kPa $\frac{1}{100} \times 100 \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,58$
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	u(Corr _{temp})	Gegevens leverancier: ≤ 1,0% van MW/ 10 K Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $\frac{1/100 \times 100}{10} \times \sqrt{\frac{(308 - 285)^2 + (308 - 285)(283 - 285) + (283 - 285)^2}{3}}$ = 1,3
Gevoeligheid aan elektrische spanning	u(Corr _{volt})	Gegevens leverancier: ≤ 0,5% van kleinste MB/ 57,5V Stel 220V ± 5% $\frac{0,5/100 * 100}{57,5} \times \frac{(220 + 220/100 \times 5) - (220 - 220/100 \times 5)}{\sqrt{12}} = 0,055$
Interferenten	u(Corr _{int})	max. 0,4% van MB interferentie tijdens interferentietest met mengsel dus max. 3,6 ppm
Onzekerheid kalibratiegas	u(Corr _{adj})	0,6% relatief (2s) $\frac{0,6/100 \times 100}{2} = 0,30$
Gecombineerde standaardonzekerheid: 6,1 ppm		
Uitgebreide meetonzekerheid=12,2%		

Meetwaarde in tabel = 100 ppm NO_x ≈ 200 mg/Nm³ NO_x (= 134 mg/Nm³ NO)

$$u(C_{NO,ppm}) = \sqrt{(-1,4)^2 + (-1,7)^2 + 4,0^2 + 0,9^2 + 0,058^2 + 0,58^2 + 1,3^2 + 0,055^2 + 3,6^2 + 0,30^2} = 6,1 \text{ ppm}$$

$$u(C_{NO,mg/Nm^3}) = 30/22,4 \times 6,1 = 8,2 \text{ mg/Nm}^3$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{NO,mg/Nm^3}) = \pm 16,4 \text{ mg/Nm}^3$$

In de tabel werd uitgegaan van een NO_x-concentratie van 100 ppm. Aangezien alleen NO gemeten werd komt dit overeen met 134 mg/Nm³ NO.

De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij deze concentratie bedraagt dan

$$U(C_{NO})/C_{NO} = U(C_{NOx})/C_{NOx} = 16,4/134 * 100 = \mathbf{12,2\%}$$

en voldoet juist niet aan het 10%-criterium dat wordt opgegeven in de norm EN 14792 voor de referentiemethode.

In tweede instantie werd de meetonzekerheid berekend zonder de invloedsfactoren barometerdruk, temperatuur, elektrische spanning en gasdebiet (zie onderstaande tabel).

Tabel 41: Meetonzekerheidsberekening NO-meting met alternatieve methode (NDIR) bij 100 ppm of ± 200 mg/Nm³ eq NO₂ (zonder invloeden van barometerdruk, temperatuur, netspanning, gasdebiet)

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$\frac{-2,4}{\sqrt{3}} = -1,4$
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	$\frac{-0,3/100 \times 1000}{\sqrt{3}} = -1,7$
Spandrift	$u(\text{Corr}_{s,\text{dr}})$	$\frac{(0,7/100) \times 1000}{\sqrt{3}} = 4,0$
Herhaalbaarheid bij span-niveau	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	0,9
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	max. 0,4% van MB interferentie tijdens interferentietest met mengsel dus max. 3,6 ppm
Onzekerheid kalibratiegas	$u(\text{Corr}_{\text{adj}})$	0,6% relatief (2s) $\frac{0,6/100 \times 100}{2} = 0,30$
Gecombineerde standaardonzekerheid: 5,9 ppm		
Uitgebreide meetonzekerheid=11,9%		

Meetwaarde in tabel = 100 ppm NO_x ≈ 200 mg/Nm³ eq NO₂

$$u(C_{NO,ppm}) = \sqrt{(-1,4)^2 + (-1,7)^2 + 4,0^2 + 0,9^2 + (3,6)^2 + 0,30^2} = 5,9 \text{ ppm}$$

$$u(C_{NO,mg/Nm^3}) = 30/22,4 \times 5,9 = 7,9 \text{ mg/Nm}^3$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{\text{NO},\text{mg/Nm}^3}) = \pm 15,9 \text{ mg/Nm}^3$$

In de tabel werd uitgegaan van een NO_x -concentratie van 100 ppm. In de veronderstelling dat er alleen NO gemeten werd dus gelijk aan $134 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NO}$.

De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij deze concentratie bedraagt dan

$$U(C_{\text{NO}})/C_{\text{NO}} = U(C_{\text{NO}_x})/C_{\text{NO}_x} = 15,9/134 * 100 = \mathbf{11,9\%}.$$

Ook zonder inbegrip van de invloedsfactoren volumedebiet, temperatuur, barometerdruk en elektrische spanning wordt dus nog niet voldaan aan het 10%-criterium van de norm.

Bij deze evaluatie van de meetonzekerheid is geen rekening gehouden met NO_2 . Gezien de bijdrage van NO_2 in het totaal gehalte aan NO_x in emissies minder dan 10 % bedraagt, kan in eerste benadering worden volstaan met een veralgemening van de meetonzekerheid op NO tot die van NO_x .

Verder(5.2.2.) wordt wel aangetoond dat het in rekening brengen van NO_2 leidt tot een lagere meetonzekerheid op het resultaat voor NO_x . Dit volgt door toepassing van de propagatieregels voor onzekerheden op de som van $\text{NO} + \text{NO}_2$.

5.2.2 Meetonzekerheid voor NO₂ (NDUV-monitor)

Voor de NO₂-meetonzekerheidsberekening wordt hier uitgegaan van een NO₂-concentratie in de gasstroom van ± 10% van de totale NO_x-concentratie (in ppm).

In Tabel 42 zijn de partiële standaardonzekerheden met de invloedsfactoren gasdebiet, atmosferedruk, omgevingstemperatuur en elektrische spanning voor de alternatieve meting met de NO₂-monitor opgenomen.

Tabel 42: Meetonzekerheidsberekening NO₂-meting met alternatieve methode (NDIR) (met invloeden van barometerdruk, temp., spanning, gasdebiet)

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in ppm)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$\frac{-0,27}{\sqrt{3}} = -0,16$
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	$\frac{-0,2}{\sqrt{3}} = -0,12$
Spandrift	$u(\text{Corr}_{s,\text{dr}})$	$\frac{-0,4}{\sqrt{3}} = -0,23$
Herhaalbaarheid bij span-niveau (uit vorige validatietesten)	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	0,8
Gevoeligheid aan gasdebiet	$u(\text{Corr}_{s,\text{vf}})$	$= \frac{1/100}{10 \times \sqrt{3}} \times 122 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 0,41$ (indien debiet 60±5 l/h en invloed 1% van MB/ 10 l/h)
Gevoeligheid aan atmosferedruk	$u(\text{Corr}_{\text{apress}})$	Toesteldossier: < 0,1% van meetwaarde per hPa drukverschil Stel variatie tijdens meting: 10 mbar (= 1 kPa) $\frac{0,1}{100 \times \sqrt{3}} \times 25 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 0,083$
Gevoeligheid aan omgevings-temperatuur	$u(\text{Corr}_{\text{temp}})$	Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $\frac{0,1/100 \times 122}{1 \times \sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{(308-285)^2 + (308-285)(283-285) + (283-285)^2}{3}}$ = 0,90
Gevoeligheid aan elektrische spanning	$u(\text{Corr}_{\text{volt}})$	Max. performantiecriterium NO _x -norm: ≤ 2,0% van MB/ 10 V Stel 220V ± 5% $\frac{2,0/100 * 122}{10 \times \sqrt{3}} \times \frac{(220 + 220/100 \times 5) - (220 - 220/100 \times 5)}{\sqrt{12}} = 0,89$
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	Geen interferenties op NO ₂ getest
Onzekerheid kalibratiegas	$u(\text{Corr}_{\text{adj}})$	1,1% relatief (2s) $\frac{1,1/100 \times 25}{2} = 0,14$
Gecombineerde standaardonzekerheid: 1,6 ppm		
Uitgebreide meetonzekerheid= 13%		

Meetwaarde in tabel = 25 ppm NO₂ ≈ 10% van algemene EGW voor NO_x (in ppm)

NO₂-meetonzekerheidsberekening met invloedsfactoren barometerdruk, omgevingstemperatuur, spanning, gasdebiet:

$$u(C_{\text{NO}_2, \text{ppm}}) = \sqrt{(-0,16)^2 + (-0,12)^2 + (-0,23)^2 + 0,8^2 + 0,41^2 + 0,083^2 + 0,90^2 + 0,89^2 + 0,14^2} = 1,6 \text{ ppm}$$

$$u(C_{\text{NO}_2, \text{mg/Nm}^3}) = 46/22,4 \times 1,6 = 3,3 \text{ mg/Nm}^3$$

De uitgebreide meetonzekerheid wordt dan:

$$U(C_{\text{NO}_2, \text{mg/Nm}^3}) = \pm 6,6 \text{ mg/Nm}^3$$

In de tabel werd uitgegaan van een NO₂-concentratie van 25 ppm of 51,3 mg/Nm³ NO₂.

De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij deze concentratie bedraagt dan $6,6/51,3 \times 100 = 13\%$.

Totale meetonzekerheid op NO_x-concentratie

Indien een NO_x-concentratie van 250 ppm wordt gemeten in de gasstroom, bestaande uit 25 ppm NO₂ en 225 ppm NO, dan wordt de meetonzekerheid op de NO_x-meting:

$$u_{\text{NO}_x, \text{ppm}} = \sqrt{(u_{\text{NO}, \text{ppm}})^2 + (u_{\text{NO}_2, \text{ppm}})^2}$$

$$\text{aangezien NO}_x \text{ (ppm)} = \text{NO (ppm)} + \text{NO}_2 \text{ (ppm)}$$

Met Tabel 39 en Tabel 42 kan resp. de gecombineerde meetonzekerheid voor NO en NO₂ berekend worden:

$$u_{\text{NO}, \text{ppm}} \text{ bij } 225 \text{ ppm NO} = 6,7 \text{ ppm}$$

$$u_{\text{NO}_2, \text{ppm}} \text{ bij } 25 \text{ ppm NO}_2 = 1,6 \text{ ppm}$$

$$\Rightarrow u_{\text{NO}_x, \text{ppm}} = \sqrt{(6,7)^2 + (1,6)^2} = 6,9 \text{ ppm}$$

De NO_x-meetonzekerheid bedraagt dan $6,9/250$ ppm of 2,8%. De uitgebreide meetonzekerheid is dan gelijk aan 5,5% en voldoet dus aan het 10%-criterium van de norm EN 14792. De meetonzekerheid op NO_x wordt dus eigenlijk voornamelijk bepaald door de meetonzekerheid op de NO-meting.

5.3 Overzicht meetonzekerheidsberekeningen

Een overzicht van de meetonzekerheden voor de referentiemethode die voor de verschillende scenario's bekomen werden, is opgenomen in Tabel 43 (het voorbeeld met 90 ppm NO en 10 ppm NO₂ werd niet in detail in het verslag uitgewerkt maar enkel in de samenvattende tabel opgenomen).

De convertor-efficiëntie van het NO_x-toestel bedroeg slechts 89% (norm vereist 95%). In het toestel werd een correctiefactor voor de efficiëntie ingebracht. De meetonzekerheidsberekeningen zijn dus geldig bij invoering van een correctiefactor voor de efficiëntie in het toestel.

Tabel 43: Samenvatting meetonzekerheidsberekening referentie-methode

NO _x -concentratie	NO-conc.	NO ₂ -conc.	Met invloedsfactoren *	Zonder invloedsfactoren
			Uitgebreide meetonzekerheid (%)	
250 ppm (± 500 mg/Nm ³ eq NO ₂)	250 ppm	-	6,2	Niet berekend aangezien met factoren <10%
100 ppm (± 200 mg/Nm ³ eq NO ₂)	100 ppm	-	14,9	12,9
250 ppm (± 500 mg/Nm ³ eq NO ₂)	225 ppm	25 ppm	6,2	Niet berekend aangezien met factoren <10%
100 ppm (± 200 mg/Nm ³ eq NO ₂)	90 ppm	10 ppm	14,9	12,9

* invloed van omgevingstemperatuur, barometerdruk, elektrische spanning en gasdebiet

Een overzicht van de meetonzekerheden voor de alternatieve methode die voor de verschillende scenario's bekomen werden, is opgenomen in Tabel 44.

Tabel 44: Samenvatting meetonzekerheidsberekening alternatieve-methode

NO _x -concentratie	NO-conc.	NO ₂ -conc.	Met invloedsfactoren *	Zonder invloedsfactoren
			Uitgebreide meetonzekerheid (%)	
250 ppm (± 500 mg/Nm ³ eq NO ₂)	250 ppm	-	5,5%	Niet berekend aangezien met factoren <10%
100 ppm (± 200 mg/Nm ³ eq NO ₂)	100 ppm	-	12,2%	11,9%
250 ppm (± 500 mg/Nm ³ eq NO ₂)	225 ppm	25 ppm	5,5%	Niet berekend aangezien met factoren <10%
100 ppm (± 200 mg/Nm ³ eq NO ₂)	90 ppm	10 ppm	12,6%	12,0%

* invloed van omgevingstemperatuur, barometerdruk, elektrische spanning en gasdebiet

Bij een concentratie van \pm de algemene emissiegrenswaarde voor NO_x ($\approx 500 \text{ mg/Nm}^3 \text{ eq NO}_2$) ligt de meetonzekerheid van de referentiemethode en alternatieve methode met en zonder de invloedsfactoren omgevingstemperatuur, barometerdruk, elektrische spanning en gasdebiet en bij maximum 10% NO₂ in de gasstroom, overal binnen de 10%. Bij een lagere concentratie van $\pm 200 \text{ mg/Nm}^3 \text{ eq NO}_2$ wordt niet aan de 10%-voorwaarde voldaan, ook niet zonder inbegrip van deze invloedsfactoren. Bovendien werden verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering nog niet inbegrepen in de meetonzekerheid aangezien deze in het rekenvoorbeeld van de norm ook niet in rekening worden gebracht. De reden hiervoor is niet duidelijk vermits deze verliezen/lekken in de tabel van de performantiecriteria wel zijn aangeduid als in te brengen in de meetonzekerheid.

6 EQUIVALENTIE ALTERNATIEVE EN REFERENTIEMETHODE

6.1 Equivalentietesten voor NO

Als referentiemethode voor NO_x is een meting met chemiluminescentiemonitor voorgeschreven. 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 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 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. Het uitvoeren van de veldtesten wordt hier vervangen door het aanbieden van synthetische rookgassen;

De beschrijving van de referentie- en alternatieve methodes, de bepaling van de performantiekarakteristieken van referentie- en alternatieve methode en de bepaling van de meetonzekerheid zijn in §2, §3-4 en §5 opgenomen.

In laatste instantie moeten de standaarddeviaties van referentie- en alternatieve methodes vergeleken worden en moet aangetoond worden dat er geen systematische afwijking tussen de alternatieve en referentiemethode bestaat. Hiervoor moeten minimum 30 parallelmetingen met referentie- en alternatieve methode worden uitgevoerd. De verdeling van de te testen NO_x-concentraties gebeurt als volgt:

- 30% van het totaal aantal parallelmetingen moet in het laagste 20% van het meetbereik liggen;
- 30% van het totaal aantal parallelmetingen moet in het hoogste derde van het meetbereik liggen;

De NO_x-equivalentietesten werden uitgevoerd met NO-gasconcentraties zonder aanwezigheid van NO₂. Voor NO₂ werd achteraf een beperktere equivalentietest uitgevoerd (minder parallelmetingen).

Aangezien de NO_x chemiluminescentiemonitor (RM) een meetbereik van 0-600 ppm heeft en de NO NDIR-monitor (AM voor NO) een meetbereik van 0-1000 ppm, werden NO-gasconcentraties tussen 0 en 600 ppm aangemaakt. Rekening houdend met bovenvermelde regels moeten minimum 9 gasconcentraties tussen 0-120 ppm aangeboden worden aan de toestellen en ook minimum 9 concentraties tussen 400 en 600 ppm. Bij de testen werden 10 concentraties in het bereik van 0 t.e.m. 120 ppm NO, 10 concentraties in het bereik van 120 t.e.m. 400 ppm NO en 10 concentraties in het bereik van 400 t.e.m. 600 ppm NO aangemaakt in het referentielaboratorium. NO-concentraties werden vanuit zuiver NO in N₂ met 0,8% water aangemaakt en rechtstreeks aan de toestellen aangeboden na kalibratie van de toestellen met zero- en spangas.

Bij deze testen werd geen sonde, aanzuigleiding en gasconditionering gebruikt zoals dat in de praktijk wel gebeurt. De eventuele verliezen in leidingen/gasconditionering werden in een afzonderlijk experiment getest. Er werd wel water aan de NO-gasmengsels in N₂ toegevoegd zodat het watergehalte in de gasmengsels (0,8%) overeenkomt met het maximum watergehalte dat bij praktijkomstandigheden nog na de koeler aanwezig is.

De metingen werden simultaan met drie toestellen uitgevoerd alhoewel bij deze testen geen NO₂ werd aangemaakt:

- chemiluminescentiemonitor MIE-ILU-341
- NO-monitor MIE-ILU-311 (NDIR)
- NO₂-monitor MIE-ILU-162 (NDUV)

De NO monitor MIE-ILU-311 werd voor en na gekalibreerd met zerogas en in het referentielaboratorium aangemaakt NO-ijkgas (800 ppm), de NO_x monitor MIE-ILU-341 werd gekalibreerd met zerogas en gascilinder 05-RLU-012 (499,1 ppm NO in stikstof).

De signalen van de twee monitoren voor NO en NO₂ van de alternatieve methode werden gelogd in ppm en vervolgens samengeteld. De primaire data van referentie- en alternatieve methode zijn dus beiden in ppm NO_x uitgedrukt.

Tabel 45: Equivalentietesten voor NO

Aanmaakwaarde ppm NOx nat	Meting	Meetwaarde referentie-methode monitor MIE-ILU- 341 ppm NOx nat	Meetwaarde alternatieve methode monitoren MIE-ILU-311+162 ppm NOx nat
10,7	1	11,2	11,0
	2	11,0	10,8
21,3	1	21,6	21,6
	2	21,5	21,6
36,2	1	36,5	36,7
	2	36,5	36,9
46,4	1	47,7	47,2
	2	47,4	47,1
59,1	1	60,1	60,0
	2	60,4	60,0
71,8	1	73,3	72,8
	2	73,3	72,9
84,5	1	86,4	85,9
	2	86,1	86,1
97,8	1	99,8	99,2
	2	99,6	99,3
106,6	1	108,3	109,0
	2	108,2	108,9
120,0	1	121,8	121,8
	2	121,3	121,8
146,7	1	147,8	147,8
	2	147,9	148,0
173,5	1	174,3	174,1
	2	174,5	174,3
200,4	1	200,8	200,3
	2	200,6	200,3
231,8	1	230,9	230,6
	2	231,9	230,9
263,0	1	261,6	261,2
	2	261,4	261,4
285,4	1	283,6	283,2
	2	283,8	283,4
316,6	1	314,8	313,6
	2	314,5	313,7
343,5	1	341,0	339,9
	2	341,7	340,0
374,9	1	372,5	370,2
	2	372,4	370,7
397,2	1	393,6	392,2
	2	393,9	392,5

Tabel 46: Equivalentietesten voor NO (vervolg)

Aanmaakwaarde ppm NOx nat	Meting	Meetwaarde referentie-methode monitor MIE-ILU- 341 ppm NOx nat	Meetwaarde alternatieve methode monitoren MIE-ILU-311+162 ppm NOx nat
419,5	1	416,9	414,2
	2	417,0	414,4
441,8	1	438,7	436,0
	2	437,1	435,7
458,6	1	457,6	455,5
	2	456,4	455,5
476,6	1	474,9	472,4
	2	474,7	472,1
494,5	1	491,3	489,4
	2	491,2	489,2
518,5	1	514,2	512,2
	2	514,1	512,1
536,3	1	531,4	529,1
	2	531,7	528,7
554,3	1	548,1	546,2
	2	548,1	545,9
572,1	1	565,8	563,4
	2	567,4	563,3
589,9	1	583,1	580,3
	2	584,2	580,9

6.1.1 Herhaalbaarheid van referentiemethode en alternatieve methode

De herhaalbaarheidsvarianties $s_r^2(z)$ en $s_r^2(x)$ voor referentiemethode (SRM) en alternatieve methode (AM) worden berekend volgens:

$$s_r^2(X) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{N(X) - p}$$

$$s_r^2(Z) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{m_i} (Z_{ij} - \bar{Z}_i)^2}{N(Z) - p}$$

Indien voor elke concentratie duplo-metingen beschikbaar zijn kan deze formule vereenvoudigd worden tot:

$$s_r^2(X) = \frac{2 \times \sum_{i=1}^p (X_{i1} - \bar{X}_i)^2}{N(X) - p}$$

Waarbij:

\bar{X}_j	Rekenkundig gemiddelde van een variabele x waarvoor n_i metingen werden uitgevoerd	$\bar{X}_j = \frac{\sum_{i=1}^{n_i} X_{ij}}{n_i}$
n_i	Aantal herhaalmetingen met AM	
m_i	Aantal herhaalmetingen met RM	
$N(X)$	Totaal aantal metingen met AM	$N(X) = \sum_{i=1}^p n_i$
$N(Z)$	Totaal aantal metingen met RM	$N(Z) = \sum_{i=1}^p m_i$
p	Aantal concentratieniveaus	
X_{ij}	Meting van de i-de concentratie met de AM, herhaling j	
Z_{ij}	Meting van de i-de concentratie met de RM, herhaling j	

Elke gasconcentratie werd gedurende ± 10 minuten aan de monitoren aangeboden en gelogd. Achteraf werden de primaire data als 2 keer 5-minuutswaarden uitgemiddeld om zo tot duplo-metingen te komen. Deze duplo-metingen werden zodus achtereenvolgens in plaats van simultaan gelogd.

Indien de RM en AM beide automatische meetmethoden zijn die in het laboratorium en in het veld gevalideerd werden o.a. de herhaalbaarheid van de hele methode, dan zal de juistheid van de twee methodes volgens de technische specificatie CEN/TS 14793 vergeleken worden bij 1 toestel per methode.

De herhaalbaarheid van de alternatieve methode zal aanvaard worden indien:

$$s_r(X) \leq s_r(\text{limit}(Z)) \text{ en } s_r(Z) \leq s_r(\text{limit}(Z))$$

$s_r(\text{limit}(Z))$ is de maximum toelaatbare herhaalbaarheidsstandaarddeviatie die wordt opgegeven in de norm van de referentiemethode. Voor NO_x is die gelijk aan:

$s_r(\text{limit}(C)) = s_R(C) = 0,0153C + 2,1$

waarbij C de NO_x-concentratie in mg eq NO₂/m³ is

$s_r(\text{limit})$ wordt bij het globaal gemiddelde van alle metingen met de referentiemethode (\bar{Z}) berekend. Vervolgens worden de herhaalbaarheidsstandaarddeviaties ($s_r(X)$ en $s_r(Z)$) van referentie- en alternatieve methode getoetst aan $s_r(\text{limit})$.

6.1.2 Systematische afwijking tussen referentie- en alternatieve methode

Er wordt een lineair verband tussen de meetresultaten van referentie- en alternatieve methode gefit. De klassieke lineaire regressie kan niet gebruikt worden omdat de onzekerheid op een resultaat van de referentiemethode niet altijd verwaarloosbaar is ten opzichte van de onzekerheid van een resultaat van de alternatieve methode. Daarom wordt een orthogonaal lineair regressiemodel gebruikt. Bij dit model is de som van de kwadraten van de orthogonale afstanden tussen de punten en de regressielijn minimaal.

Indien verschillende parallelmetingen voor referentie- en alternatieve methode werden uitgevoerd dan geldt:

$$\bar{X}_j = C_0 + C_1 \bar{Z}_j$$

met:

$$C_1 = \frac{s(\bar{X})}{s(\bar{Z})} \text{ en } C_0 = \bar{\bar{X}} - \frac{s(\bar{X})}{s(\bar{Z})} \bar{\bar{Z}}$$

waarbij:

\bar{X}	Groot gemiddelde van een variabele X waarvoor N metingen werden uitgevoerd	$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} X_{ij}}{N}$
$s^2(\bar{X})$	Variantie van variabele \bar{X}	$s^2(\bar{X}) = \frac{SSD(\bar{X})}{p-1}$
$SSD(\bar{X})$	Som van de kwadraten van de gemiddelde afwijkingen voor een variabele X	$SSD(\bar{X}) = \sum_{i=1}^p \bar{X}_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^p \bar{X}_i\right)^2}{p}$
r	Regressie-coëfficiënt	$r = \frac{SPD(\bar{X}, \bar{Z})}{\sqrt{SSD(\bar{X}) \cdot SSD(\bar{Z})}}$
$SPD(\bar{X}, \bar{Z})$	Som van de producten van de afwijkingen voor twee variabelen \bar{X} en \bar{Z}	$SPD(\bar{X}, \bar{Z}) = \sum_{i=1}^p \bar{X}_i \bar{Z}_i - \frac{\sum_{i=1}^p \bar{X}_i \times \sum_{i=1}^p \bar{Z}_i}{p}$

Test voor het aanvaarden van de alternatieve methode:

De test voor de aanvaarding van de alternatieve methode kan alleen gevalideerd worden indien: $r \geq 0,97$.

De hypothese dat er geen systematische afwijking bestaat tussen alternatieve en referentiemethode kan aanvaard worden indien voldaan is aan volgende criteria:

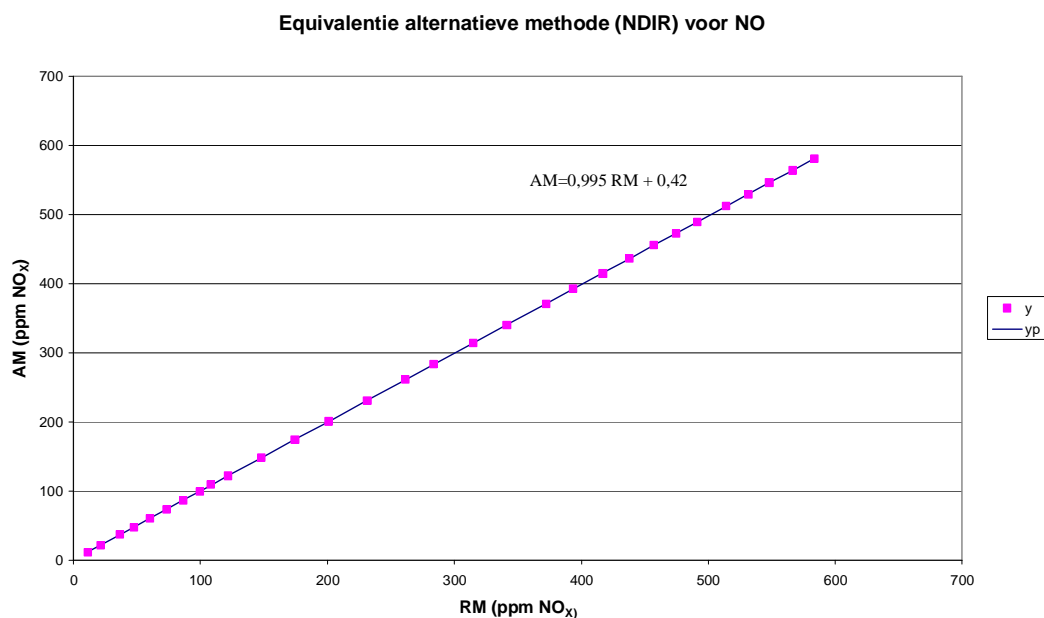
$$1 - \frac{s_R(\bar{Z})}{\bar{Z}} \leq C_1 \leq 1 + \frac{s_R(\bar{Z})}{\bar{Z}}$$

berekend bij de gemiddelde waarde \bar{Z} en uitgedrukt in % relatief. $s_R(\bar{Z})$ is de reproduceerbaarheids-standaarddeviatie die terug te vinden is in de normmethode van de RM.

$$|C_o| \leq s_R(\bar{Z})$$

6.1.3 Resultaten equivalentietest NO

De orthogonale lineaire regressiecurve van referentie- en alternatieve methode wordt weergegeven op Figuur 11.



Figuur 11: Equivalentie voor NO van de alternatieve methode (NDIR) ten opzichte van de referentiemethode (chemiluminescentie)

Voor toetsing ten opzichte van het criterium uit de norm zijn NO_x-concentraties in mg/Nm³ eq NO₂ vereist. Vandaar dat de concentraties in ppm in Tabel 46 eveneens werden omgerekend naar mg/Nm³ eq NO₂.

Tabel 46: Resultaten equivalentietest voor NO

	Eenheid	AM	SRM
Systematische afwijking			
Grote gemiddelden		\bar{X}	\bar{Z}
	ppm NO _x	279,3	280,3
	mg/Nm ³ eq NO ₂	573,6	575,7
Herhaalbaarheid			
Herhaalbaarheidsstandaardafwijking		$s_r(X)$	$s_r(Z)$
	ppm NO _x	0,17	0,42
	mg/Nm ³ eq NO ₂	0,35	0,86
	%	0,06	0,15
Herhaalbaarheidsvariantie		$s_r^2(X)$	$s_r^2(Z)$
	ppm ² NO _x	0,03	0,17
Totaal aantal metingen		N(X)	N(Z)
		60	60

Tabel 47: Statistische resultaten equivalentietest NO

Verificatie test	Bekomen waarde	Kritische waarde	Conclusie
Niet systematische afwijking			
Validatie van de test	R 1,000	$R \geq 0,97$	aanvaardbaar: Ja
slope	C₁ 0,995	$1 - \frac{S_R(\bar{Z})}{\bar{Z}} \leq C_1 \leq 1 + \frac{S_R(\bar{Z})}{\bar{Z}}$ dus: $0,981 \leq C_1 \leq 1,019$ $S_R(C) = 0,0153 C + 2,1^*$ (criterium NOx-norm)	aanvaardbaar: Ja
intercept	C₀ 0,42 ppm NO _x 0,86 mg/Nm ³ eq NO ₂	$ C_0 \leq S_R(\bar{Z})$ $0,86 \leq 10,9$	aanvaardbaar: Ja
Herhaalbaarheid			
Standaard onzekerheid van de alternatieve methode	$s_r(Z)$ $s_r(X)$	$s_r(Z) \leq S_r \text{ limit } (\bar{Z})$ $s_r(X) \leq S_r \text{ limit } (\bar{Z})$ $S_r \text{ limit } (\bar{Z}) = 10,9 \text{ mg/Nm}^3 \text{ eq NO}_2$ $S_r(Z) = 0,86 \text{ mg/Nm}^3 \text{ eq NO}_2$ $S_r(X) = 0,35 \text{ mg/Nm}^3 \text{ eq NO}_2$	aanvaardbaar: Ja

* met C: NO_x concentratie in mg/Nm³ eq NO₂;

**bij het gemiddelde van de metingen met de referentiemethode $\bar{Z} = 575,7 \text{ mg/Nm}^3 \text{ eq NO}_2$ is S_R gelijk aan $575,7 * 0,0153 + 2,1 = 10,9 \text{ mg/Nm}^3 \text{ eq NO}_2$ en moet

$$1 - \frac{10,9}{575,7} \leq C_1 \leq 1 + \frac{10,9}{575,7} \Rightarrow 0,981 \leq C_1 \leq 1,019$$

Tabel 48: Samenvatting van de resultaten van de equivalentie voor NO van AM en RM

Karakteristieken	Referentiemethode	Alternatieve methode	Conclusie: Aanvaardbaar ?
Monitor	NO _x -Chemiluminescentie Monitor MIE-ILU-341 API model 200AH	NO NDIR-monitor MIE-ILU-311 Maihak Unor S710 NO ₂ NDUV-monitor MIE-ILU-162	
Toepassingsbereik	NO _x : 5-5000 ppm (ingesteld van 0-600 ppm) (NO ₂ : ± tot 60 ppm)	NO: 0-1000 ppm NO ₂ : 0-250 mg/Nm ³ (=0-122 ppm)	
Herhaalbaarheids Standaardafwijking	0,15%	0,06%	J
Detectielimiet	0 ppm NO _x	NO: 0,4 ppm	J
Kwantificatielimiet	0 ppm NO _x	NO: 1,0 ppm	J
Uitgebreide meetonzekerheid	6,2% bij 250 ppm NO	5,5% bij 250 ppm NO	J
	14,9% bij 100 ppm	12,2% bij 100 ppm	N
Slope van de recovery lijn (C ₁)	0,995		J
Intercept van de recovery lijn (C ₀)	0,86 mg/Nm ³ eq NO ₂		J
Regressiecoëfficiënt (R)	1,000		J

De herhaalbaarheidsstandaarddeviaties van referentie- en alternatieve methodes voldoen aan het criterium voor de referentiemethode in de NO_x-norm. Er bestaat geen systematische afwijking tussen referentie- en alternatieve methode.

Bij een algemene emissiegrenswaarde voor NO_x van 250 ppm (≈500 mg eq. NO₂/m³) ligt de uitgebreide meetonzekerheid voor NO voor beide methoden binnen 10%. Bij 100 ppm NO_x (≈200 mg eq. NO₂/m³) wordt het meetonzekerheids criterium overschreden. Fouten ten gevolge van lek en verliezen in bemonsteringsleiding en conditionering zijn bovendien nog niet in de meetonzekerheid opgenomen.

6.2 Equivalentietesten voor NO₂

Testen van de equivalentie voor NO₂

Bij de NO_x equivalentietesten werd NO_x gemeten met referentie- en alternatieve methode, maar er werden enkel gasmengsels van NO in stikstof aan de toestellen aangeboden. In tweede instantie werd een beperktere reeks NO₂-concentraties in droge lucht aan de NO_x-referentiemonitor en aan de NO₂-NDUV monitor aangeboden om de equivalentie voor NO₂ afzonderlijk aan te tonen. Tien NO₂-concentraties van ±5 tot 100 ppm werden aangemaakt door verdunning van NO₂ uit een gascilinder met 1% NO₂. De NO_x-monitor werd eerst gekalibreerd met een NO-ijkgas van (499,1±3,0) ppm in stikstof. De NO₂-NDUV-monitor werd gekalibreerd met een ijkgas cilinder van (49,9 ± 0,6) ppm NO₂ in lucht.

De convertor-efficiëntie van de NO_x-monitor bedraagt slechts 89 % (zie §1.1.1). Daarom werd voor de equivalentietesten een correctiefactor in het toestel ingevoerd door bij te regelen op de ijkgas cilinder voor NO₂ die voor kalibratie van de NDUV-monitor gebruikt werd.

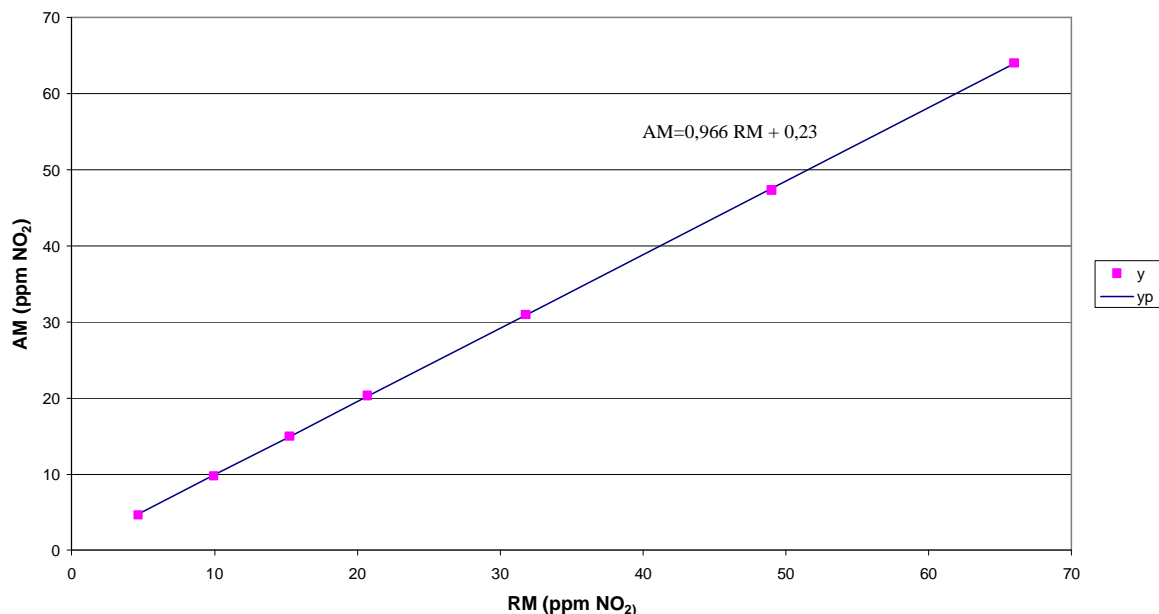
Aangezien met de referentie-methode slechts NO₂ kon gemeten worden tot 66 ppm NO₂, werd de equivalentietest slechts uitgevoerd van 5-66 ppm (7 concentraties).

De verschillende NO₂-gasmengsels werden rechtstreeks aan de monitoren aangeboden, zonder gebruik van sonde, aanzuigleiding en gasconditionering. De eventuele verliezen in leidingen/gasconditionering werden in een afzonderlijk experiment getest. Per concentratie zijn telkens 2 x 5 minuutsgemiddelden beschikbaar. De twee metingen per concentratie werden achtereenvolgens uitgevoerd en niet parallel.

Tabel 49: Equivalentietesten voor NO₂

Aanmaakwaarde ppm NO₂ droog	Meting	Meetwaarde referentie-methode monitor MIE-ILU- 341 ppm NO₂	Meetwaarde alternatieve methode monitor MIE-ILU- 162 ppm NO₂
5,27	1	4,80	4,70
	2	4,50	4,58
10,92	1	10,0	9,8
	2	9,9	9,8
16,53	1	15,2	15,0
	2	15,3	15,0
22,14	1	20,4	20,3
	2	21,0	20,4
33,42	1	31,8	30,9
	2	31,8	31,1
50,45	1	48,9	47,3
	2	49,1	47,4
67,66	1	66,0	64,0
	2	66,0	64,1
79,33	1	-	75,4
	2	-	75,5
91,04	1	-	87,0
	2	-	87,0
97,05	1	-	92,8
	2	-	92,9

Equivalentie alternatieve methode (NDUV) voor NO₂



Figuur 12: Equivalentie voor NO₂ van de alternatieve methode (NDUV) ten opzichte van de referentiemethode (chemiluminescentie)

Voor toetsing ten opzichte van het NO_x-criterium uit de norm zijn concentraties in mg/Nm³ eq NO₂ vereist. Vandaar dat de concentraties in ppm in onderstaande tabel eveneens werden omgerekend naar mg/Nm³ NO₂.

Tabel 50: Resultaten equivalentietest NO₂

	Eenheid	AM	SRM
Systematische afwijking			
Grote gemiddelden		\bar{X}	\bar{Z}
	ppm NO ₂	27,46	28,19
	mg/Nm ³ NO ₂	56,4	57,9
Herhaalbaarheid			
Herhaalbaarheidsstandaardafwijking		S _r (X)	S _r (Z)
	ppm NO ₂	0,08	0,19
	mg/Nm ³ NO ₂	0,16	0,39
	%	0,28	0,68
Herhaalbaarheidsvariantie		s _r ² (X)	s _r ² (Z)
	ppm ² NO ₂	0,01	0,04
Totaal aantal metingen		N(X)	N(Z)
		14	14

Tabel 51: Statistische resultaten equivalentietest

Verificatie test	Bekomen waarde	Kritische waarde	Conclusie
Niet systematische afwijking			
Validatie van de test	R 1,000	$R \geq 0,97$	aanvaardbaar: Ja
slope	C₁ 0,966	$1 - \frac{S_R(\bar{Z})}{\bar{Z}} \leq C_1 \leq 1 + \frac{S_R(\bar{Z})}{\bar{Z}}$ dus: $0,948 \leq C_1 \leq 1,052$ $S_R(C) = 0,0153 C + 2,1^* = 2,99$ (criterium NOx-norm)	aanvaardbaar: Ja
intercept	C₀ 0,23 ppm NO ₂ 0,47 mg/Nm ³ NO ₂	$ C_0 \leq S_R(\bar{Z})$ $0,47 \leq 2,99$	aanvaardbaar: Ja
Herhaalbaarheid			
Standaard onzekerheid van de alternatieve methode	$s_r(Z)$ $s_r(X)$	$s_r(Z) \leq S_r \text{ limit}(\bar{Z})$ $s_r(X) \leq S_r \text{ limit}(\bar{Z})$ $S_r \text{ limit}(\bar{Z}) = 2,99 \text{ mg/Nm}^3 \text{ eq NO}_2$ $S_r(Z) = 0,39 \text{ mg/Nm}^3 \text{ eq NO}_2$ $S_r(X) = 0,16 \text{ mg/Nm}^3 \text{ eq NO}_2$	aanvaardbaar: Ja

* met C: NO₂ concentratie in mg/Nm³ NO₂;

**bij een gemiddelde concentratie uit de regressielijn van $\bar{Z} = 57,9 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NO}_2$ voor de referentiemethode is s_R volgens de NOx-norm gelijk aan $57,9 \cdot 0,0153 + 2,1 = 2,99 \text{ mg/Nm}^3$

NO₂ en moet $1 - \frac{2,99}{57,9} \leq C_1 \leq 1 + \frac{2,99}{57,9} \Rightarrow 0,948 \leq C_1 \leq 1,052$

Tabel 52: Samenvatting van de resultaten van de equivalentie voor NO₂ van AM en RM (getest ten opzichte van de criteria

Karakteristieken	Referentiemethode	Alternatieve methode	Conclusie: Aanvaardbaar ?
Monitor	NO _x -Chemiluminescentie Monitor MIE-ILU-341 API model 200AH	NO ₂ NDUV-monitor MIE-ILU-162	
Toepassingsbereik	NO _x : 5-5000 ppm (ingesteld van 0-600 ppm) (NO ₂ : ± tot 60 ppm)	NO ₂ : 0-250 mg/Nm ³ (=0-122 ppm)	
Herhaalbaarheids Standaardafwijking	0,68%	0,28%	
Detectielimiet	0 ppm NO _x	NO ₂ : 0,2 ppm	
Kwantificatielimiet	0 ppm NO _x	NO ₂ : 0,6 ppm	
Uitgebreide meetonzekerheid		13% bij 25 ppm NO ₂	
Slope van de recovery lijn (C ₁)	0,966		J*
Intercept van de recovery lijn (C ₀)	0,47 mg/Nm ³ eq NO ₂		J*
Regressiecoëfficiënt (R)	1,000		J*

* getest ten opzichte van de criteria voor de NO_x-referentiemethode

De herhaalbaarheidsstandaarddeviaties van de referentiemethode (enkel voor NO₂) en van de alternatieve methode voor NO₂ voldoen aan het criterium voor de referentiemethode in de NO_x-norm. Er bestaat geen systematische afwijking tussen referentie- en alternatieve methode voor NO₂.

De meetonzekerheid voor NO₂ van de alternatieve methode werd berekend bij een NO₂-concentratie van 10% van de algemene emissiegrenswaarde voor NO_x dus voor 25 ppm NO₂ en bedraagt 13%. De bijdrage van de meetonzekerheid op NO₂ tot de totale NO_x-meetonzekerheid bij een concentratie van 250 ppm is voor beide methoden verwaarloosbaar.

7 BESLUITEN

De norm EN-14792 die de referentiemethode voor NO_x met chemiluminescentiemonitor voorschrijft, vermeldt dat de gebruiker moet aantonen dat de performantiekarakteristieken van zijn (referentie)methode beter zijn dan de performantiecriteriën gedefinieerd in deze norm en dat de uitgebreide meetonzekerheid van zijn methode kleiner is dan 10 % relatief bij de dag-emissiegrenswaarde.

Bij gebruik van een alternatieve methode moet volgens de technische specificatie CEN/TS 14793 aangetoond worden dat de uitgebreide meetonzekerheid van de alternatieve methode eveneens aan dit 10 %-criterium van de referentiemethode voldoet. Daarnaast moet een controle van de herhaalbaarheid en het al dan niet bestaan van een systematische afwijking tussen de alternatieve methode en de referentiemethode onderzocht worden (=equivalentietest).

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

- Responstijd
- Detectielimiet
- Lineariteit (lack of fit)
- Zero-drift
- Spandrift
- Interferenties
- Verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering
- Herhaalbaarheidsstandaardafwijking op zero-niveau
- Herhaalbaarheidsstandaardafwijking op spanniveau (± 500 of 800 ppm NO afhankelijk van het gebruikte toestel)

De karakteristieken van referentiemethode en alternatieve methode voldeden aan de performantiecriteriën van de norm, met uitzondering van de convertorefficiëntie van de NO_x-chemiluminescentiemonitor (slechts 89% in plaats van 95%) en de verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en gasconditionering (groter dan de toegelaten 2%).

De haalbaarheid van de convertorefficiëntie van 95 % volgens EN 14972 blijkt in de praktijk een probleem op te leveren en dient ter discussie te worden gesteld. Naast de vaststellingen in dit onderzoek op vrij nieuwe toestellen, werd bij een aantal erkende laboratoria in Vlaanderen in de praktijk reeds vroeger vastgesteld dat 95 % efficiëntie van de convertor niet wordt gehaald. Daarom werd in 2005 door het referentielaboratorium de volgende afspraak gemaakt voor de beoordeling bij erkenningen en audits:

- de convertorefficiëntie dient minimaal 80 % te zijn
 - bij een convertorefficiëntie tussen 80 en 95 % dient een correctie te worden toegepast.
- Vele toestellen bevatten trouwens een automatische correctie die wordt ingevoerd wanneer het toestel op NO₂ wordt gekalibreerd. De correctiefactor kan worden uitgelezen en komt overeen met de convertorefficiëntie

De bepaling van de convertorefficiëntie met gasfasetitratie leidde niet tot een voldoende herhaalbaar resultaat. Deze methode dient nog verder onderzocht en de vereisten van de norm dienen op dit punt geëxpliciteerd te worden.

Voor een deel van de toestelkarakteristieken werden geen proeven verricht maar werd gebruik gemaakt van gegevens van de fabrikant van het toestel voor zover beschikbaar, om de conformiteit met de EN aan te tonen:

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

Voor de ontbrekende van deze laatste 4 factoren werd voor de verdere berekening van de meetonzekerheid de specificatie van de norm toegepast.

In dit verslag werden meetonzekerheidsberekeningen bij twee concentratieniveaus (500 en 200 mg/Nm³ NO_x) met en zonder deze invloedsfactoren volgens de methode van de EN en met de experimenteel bepaalde waarden uitgevoerd. Er werden eveneens voorbeelden toegevoegd waarbij 10% van de totale NO_x-concentratie uit NO₂ bestaat.

Bij concentraties van ongeveer de algemene emissiegrenswaarde voor NO_x (500 mg/Nm³) ligt de meetonzekerheid van de referentie en alternatieve methode met en zonder de invloedsfactoren omgevingstemperatuur, barometerdruk, netspanning en gasdebiet en bij maximum 10% NO₂ in de gasstroom, overal beneden 10%. Bij een lagere concentratie van 200 mg/Nm³ NO_x wordt voor geen van beide methoden aan de 10%-voorwaarde voldaan, ook niet zonder inbegrip van de invloedsfactoren. Hieruit volgt dat het nodig is toestellen met een lager meetbereik in te zetten om conform de EN 14792 lagere NO_x emissiegrenswaarden te controleren.

De equivalentie tussen de referentiemethode en de beide alternatieve methodes werd aangetoond. De herhaalbaarheidsstandaarddeviaties van referentie- en alternatieve methodes voldoen aan het criterium voor de referentiemethode in de NO_x-norm. Er bestaat geen systematische afwijking tussen referentie- en alternatieve methode.

Van de toestelbouwers wordt na invoering van de EN 14792 verwacht dat ze alle door de norm vereiste informatie bij een toestel specificeren om aan de gebruiker toe te laten de conformiteit met de referentiemethode aan te tonen. Tevens is te verwachten dat aanpassingen aan de toestellen zullen moeten uitgevoerd worden om de meetonzekerheid binnen de grenzen van EN 14792 te houden, en dat op korte termijn toestellen met een conformiteitsgarantie aan EN 14792 op de markt zullen verschijnen.

8 REFERENTIES

CEN/TS 14793

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

Maart 2005

Draft prEN 15267-1

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 methode: Chemiluminescence

November 2005

EN 14181

Stationary source emissions - Quality assurance of automated measuring systems

July 2004

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 NOx

verdunningsgas:	MFC 1: MIE-ILU-179:	NO :	MIE-ILU-182	NO ₂ :	MIE-ILU-xxx
	MFC 2: MIE-ILU-180:	SO ₂ :	MIE-ILU-184	NH ₃ :	MIE-ILU-295
	MFC 3: MIE-ILU-192:	CO :	MIE-ILU-183	CH ₄ :	MIE-ILU-xxx
	MFC 4: MIE-ILU-191:	CO ₂ :	MIE-ILU-192	N ₂ O:	MIE-ILU-102

Equivalentietesten

NO	NO	N ₂	H ₂ O	NOx	NOx	NO	NO	N ₂	H ₂ O	NOx	NOx
% Nml/min	Nl/min	%	ppmdr	ppmnat	% Nml/min	Nl/min	%	ppmdr	ppmnat		
5	2,11	196,33	0,8	10,7	10,7	65	28,45	98,89	0,8	287,7	285,4
10	4,21	196,33	0,8	21,4	21,3	72	31,56	98,89	0,8	319,1	316,6
17	7,16	196,33	0,8	36,5	36,2	78	34,24	98,89	0,8	346,2	343,5
11	4,63	98,89	0,8	46,8	46,4	85	37,37	98,89	0,8	377,9	374,9
14	5,89	98,89	0,8	59,6	59,1	90	39,60	98,89	0,8	400,4	397,2
17	7,16	98,89	0,8	72,4	71,8	95	41,82	98,89	0,8	422,9	419,5
20	8,42	98,89	0,8	85,1	84,5	100	44,04	98,89	0,8	445,3	441,8
23	9,75	98,89	0,8	98,6	97,8	78	34,24	74,06	0,8	462,3	458,6
25	10,63	98,89	0,8	107,5	106,6	81	35,58	74,06	0,8	480,4	476,6
28	11,96	98,89	0,8	120,9	120,0	84	36,92	74,06	0,8	498,5	494,5
34	14,62	98,89	0,8	147,8	146,7	88	38,71	74,06	0,8	522,7	518,5
40	17,30	98,89	0,8	174,9	173,5	91	40,04	74,06	0,8	540,6	536,3
46	19,98	98,89	0,8	202,0	200,4	94	41,38	74,06	0,8	558,7	554,3
53	23,11	98,89	0,8	233,7	231,8	97	42,71	74,06	0,8	576,7	572,1
60	26,22	98,89	0,8	265,1	263,0	100	44,04	74,06	0,8	594,7	589,9

NO ₂	NO ₂	lucht	NO ₂	ijking	herhaalb	gasfasetit			
% Nml/min	Nl/min	ppmdr	ppmdr						
5	74,52	147,56	5,27	90	39,60	49,46	0,0	800,6	
10	154,35	147,56	10,92	46	19,98	98,89	0,8	202,0	200,4
15	233,80	147,56	16,53	17	7,16	98,89	0,0	72,4	
20	313,24	147,56	22,14						
30	473,43	147,56	33,42						
45	715,79	147,56	50,45						
60	961,62	147,56	67,66						
70	1128,75	147,56	79,33						
80	1296,83	147,56	91,04						
85	1383,28	147,56	97,05						

watergehalte

N ₂	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Nl/min	%	g/min	%
196,33	7,7	1,28	0,80
98,89	3,8	0,64	0,80
74,06	2,8	0,48	0,80
99,00	3,8	0,64	0,80

rookgasmatrix

verdunningsgas: 98,89 NI/min totaal

	% N(m)l/min	ppm (%)dr	ppmnat	
CO ₂	41	14,93	15,10	
SO ₂	20	6,57	66,4	
CO	50	25,39	256,7	
N ₂ O	5,7	1,98	20,0	
NH ₃	7,3	2,50	25,3	
CH ₄	8,8	8,03	81,2	
H ₂ O	3,8	0,64	0,8	
NO	25	10,63	107,5	106,6
NO	50	21,77	220,1	218,4
NO	100	44,04	445,3	441,8

controleparametersijkgas: [04RLU015 - 05RLU012](#)NO₂-generatiegas: 03RLU018 (1,045%)

ijking massadebietsregelaars m.b.v. MIE-ILU-189:	%	V (L)	tijd (sec)	P (mbar)	T (°C)	Q (NI/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	70,2	12	19,66	1036,0	23,7	34,46
N ₂ MIE-ILU-192	100	12	14,06	1047,0	23,9	48,67
CO ₂ MIE-ILU-192	41	12	44,98	1026,8	23,6	14,93
N ₂ MIE-ILU-191	100	12	14,03	1047,0	23,9	48,77
N ₂ MIE-ILU-191	50	12	27,48	1034,3	23,9	24,60

ijking massadebietsregelaar m.b.v. MIE-ILU-350:	%	V (mL)	tijd (sec)	P (mbar)	T (°C)	Q (Nml/min)
NO MIE-ILU-182	100	50	60,92	1034,5	19,9	46,87
NO ₂ MIE-ILU-xxx	5	100	75,40	1028,5	23,0	74,52
NO ₂ MIE-ILU-xxx	10	100	36,40	1028,5	23,0	154,35
NO ₂ MIE-ILU-xxx	20	200	35,88	1028,7	23,0	313,24
NO ₂ MIE-ILU-xxx	30	200	23,74	1028,7	23,0	473,42
NO ₂ MIE-ILU-xxx	40	200	17,22	1028,8	23,0	652,74
NO ₂ MIE-ILU-xxx	50	200	14,10	1028,9	23,0	797,25
NO ₂ MIE-ILU-xxx	60	200	11,69	1028,9	23,0	961,62
NO ₂ MIE-ILU-xxx	70	200	9,96	1029,0	23,0	1128,75
NO ₂ MIE-ILU-xxx	80	200	8,67	1029,1	23,0	1296,82
NO ₂ MIE-ILU-xxx	90	200	7,65	1029,1	23,0	1469,73

FORMULIER MIE-FO-109a: REFERENTIELABO LUCHT

datum: 10/10/2005

labo : validatie bemonsteringsverliezen meetwagen

verdunningsgas: MFC 1: MIE-ILU-179: lucht

MFC 3: MIE-ILU-192: CO₂

watergehalte

N ₂	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Nl/min	%	g/min	%
49,46	60	10,00	20,09
49,46	30	5,00	11,17
49,46	15	2,50	5,91

testmengsel

verdunningsgas: 49,28 Nl/min totaal

45,59 Nl/min lucht

	% N(m)l/min	pm (%)	dr	ppm _{nat}
CO ₂	10,9	3,69	7,49	7,43
CO	100	51,01	1035,1	1026,8
NO	60	26,22	532,1	527,8
SO ₂	30	9,83	199,5	197,9
H ₂ O	15	2,50	5,9	
H ₂ O	30	5,00	11,2	
H ₂ O	60	10,00	20,09	

controleparameters

ijking massadebietsregelaars m.b.v. MIE-ILU-189:	%	V (L)	tijd (sec)	P (mbar)	T (°C)	Q (Nl/min)
N ₂ MIE-ILU-179	92,0	12	14,99	1040,5	23,0	45,50
CO ₂ MIE-ILU-192	10,9	4	60,71	1022,6	22,6	3,69

**BIJLAGE II:
VOORBEELDEN EQUIVALENTIETABELLEN VOOR
ALTERNATIEVE EN REFERENTIEMETHODE
NO EN NO₂**

ALTERNATIEVE METHODE

NO (NDIR monitor MIE-ILU-311) + NO2 (NDUV monitor MIE-ILU-162)

Concentraties uitgedrukt in mg/m3 eq NO2

30

Test no	X_{i1}	X_{i2}	n_i	\bar{X}_i	\bar{X}_i^2	$s_i^2(X)$	$\bar{X}_i \times \bar{Z}_i$	$(X_{i1} - \bar{X}_i)^2$	$(X_{i1} - \bar{X})^2$	$(X_{i2} - \bar{X})^2$	$(X_{i1} - \bar{X})^2$	$(X_{i2} - \bar{X})^2$
1	11,0	10,8	2	10,9	118,8	0,02	121,0	0,01	-268,26	-268,46	71961,64	72068,98
2	21,6	21,6	2	21,6	466,6	0	465,5	0,00	-257,66	-257,66	66386,96	66386,96
3	36,7	36,9	2	36,8	1354,2	0,02	1343,2	0,01	-242,56	-242,36	58833,74	58736,75
4	47,2	47,1	2	47,2	2223,1	0,005	2242,0	0,00	-232,06	-232,16	53850,30	53896,72
5	60,0	60,0	2	60,0	3600,0	0	3615,0	0,00	-219,26	-219,26	48073,49	48073,49
6	72,8	72,9	2	72,9	5307,1	0,005	5339,9	0,00	-206,46	-206,36	42624,36	42583,07
7	85,9	86,1	2	86,0	7396,0	0,02	7417,5	0,01	-193,36	-193,16	37386,80	37309,50
8	99,2	99,3	2	99,3	9850,6	0,005	9895,2	0,00	-180,06	-179,96	32420,40	32384,40
9	109,0	108,9	2	109,0	11870,1	0,005	11793,8	0,00	-170,26	-170,36	28987,33	29021,39
10	121,8	121,8	2	121,8	14835,2	0	14804,8	0,00	-157,46	-157,46	24792,60	24792,60
11	147,8	148,0	2	147,9	21874,4	0,02	21867,0	0,01	-131,46	-131,26	17280,86	17228,31
12	174,1	174,3	2	174,2	30345,6	0,02	30380,5	0,01	-105,16	-104,96	11057,92	11015,90
13	200,3	200,3	2	200,3	40120,1	0	40200,2	0,00	-78,96	-78,96	6234,16	6234,16
14	230,6	230,9	2	230,8	53245,6	0,045	53395,6	0,02	-48,66	-48,36	2367,47	2338,37
15	261,2	261,4	2	261,3	68277,7	0,02	68330,0	0,01	-18,06	-17,86	326,04	318,86
16	283,2	283,4	2	283,3	80258,9	0,02	80372,2	0,01	3,94	4,14	15,55	17,17
17	313,6	313,7	2	313,7	98376,3	0,005	98690,0	0,00	34,34	34,44	1179,46	1186,34
18	339,9	340,0	2	340,0	115566,0	0,005	116041,9	0,00	60,64	60,74	3677,61	3689,75
19	370,2	370,7	2	370,5	137233,2	0,125	137974,1	0,06	90,94	91,44	8270,69	8361,88
20	392,2	392,5	2	392,4	153938,5	0,045	154487,8	0,02	112,94	113,24	12756,20	12824,05
21	414,2	414,4	2	414,3	171644,5	0,02	172742,4	0,01	134,94	135,14	18209,70	18263,72
22	436,0	435,7	2	435,9	189965,2	0,045	190858,7	0,02	156,74	156,44	24568,47	24474,52
23	455,5	455,5	2	455,5	207480,3	0	208163,5	0,00	176,24	176,24	31061,71	31061,71
24	472,4	472,1	2	472,3	223020,1	0,045	224224,3	0,02	193,14	192,84	37304,35	37188,55
25	489,4	489,2	2	489,3	239414,5	0,02	240368,6	0,01	210,14	209,94	44160,22	44076,20
26	512,2	512,1	2	512,2	262297,6	0,005	263321,9	0,00	232,94	232,84	54262,60	54216,02
27	529,1	528,7	2	528,9	279735,2	0,08	281136,8	0,04	249,84	249,44	62421,69	62221,98
28	546,2	545,9	2	546,1	298170,6	0,045	299290,0	0,02	266,94	266,64	71258,74	71098,67
29	563,4	563,3	2	563,4	317363,2	0,005	319194,1	0,00	284,14	284,04	80737,43	80680,62
30	580,3	580,9	2	580,6	337096,4	0,18	338867,2	0,09	301,04	301,64	90627,09	90988,70
			60	279,26	1042917,0	35962,66	1048479,9	0,03	1,000	0,995		
			N	\bar{X}	SSD (\bar{X})	$s^2(X)$	SPD(x,z)	$sr^2(X)$	R	C1		
							$s_r(X)$	0,17		Co		
							$s_r(X)(\%)$	0,06 %		0,42		

REFERENTIEMETHODE

NOx-chemiluminescentie (monitor MIE-ILU-341)

Concentraties uitgedrukt in mg/m3 eq NO2

Aantal niveaus

30

Test no	Z_{i1}	Z_{i2}	ni	\bar{Z}_i	\bar{Z}_i^2	$s_i^2(Z)$	$(Z_{i1} - \bar{Z}_i)^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z})$	$(Z_{i2} - \bar{Z})$	$(Z_{i1} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i2} - \bar{Z})^2$
1	11,2	11,0	2	11,1	123,2	0,02	0,01	-269,12	-269,32	72427,37	72535,06
2	21,6	21,5	2	21,6	464,4	0,005	0,00	-258,72	-258,82	66937,76	66989,52
3	36,5	36,5	2	36,5	1332,3	0	0,00	-243,82	-243,82	59449,82	59449,82
4	47,7	47,4	2	47,6	2261,0	0,045	0,02	-232,62	-232,92	54113,62	54253,28
5	60,1	60,4	2	60,3	3630,1	0,045	0,02	-220,22	-219,92	48498,32	48366,27
6	73,3	73,3	2	73,3	5372,9	0	0,00	-207,02	-207,02	42858,66	42858,66
7	86,4	86,1	2	86,3	7439,1	0,045	0,02	-193,92	-194,22	37606,26	37722,70
8	99,8	99,6	2	99,7	9940,1	0,02	0,01	-180,52	-180,72	32588,67	32660,92
9	108,3	108,2	2	108,3	11718,1	0,005	0,00	-172,02	-172,12	29592,03	29626,44
10	121,8	121,3	2	121,6	14774,4	0,125	0,06	-158,52	-159,02	25129,65	25288,42
11	147,8	147,9	2	147,9	21859,6	0,005	0,00	-132,52	-132,42	17562,43	17535,94
12	174,3	174,5	2	174,4	30415,4	0,02	0,01	-106,02	-105,82	11240,95	11198,58
13	200,8	200,6	2	200,7	40280,5	0,02	0,01	-79,52	-79,72	6323,96	6355,81
14	230,9	231,9	2	231,4	53546,0	0,5	0,25	-49,42	-48,42	2442,67	2344,82
15	261,6	261,4	2	261,5	68382,3	0,02	0,01	-18,72	-18,92	350,56	358,09
16	283,6	283,8	2	283,7	80485,7	0,02	0,01	3,28	3,48	10,74	12,09
17	314,8	314,5	2	314,7	99004,6	0,045	0,02	34,48	34,18	1188,64	1168,04
18	341,0	341,7	2	341,4	116519,8	0,245	0,12	60,68	61,38	3681,66	3767,10
19	372,5	372,4	2	372,5	138719,0	0,005	0,00	92,18	92,08	8496,54	8478,11
20	393,6	393,9	2	393,8	155039,1	0,045	0,02	113,28	113,58	12831,60	12899,66
21	416,9	417,0	2	417,0	173847,3	0,005	0,00	136,58	136,68	18653,19	18680,51
22	438,7	437,1	2	437,9	191756,4	1,28	0,64	158,38	156,78	25083,17	24578,92
23	457,6	456,4	2	457,0	208849,0	0,72	0,36	177,28	176,08	31427,02	31002,99
24	474,9	474,7	2	474,8	225435,0	0,02	0,01	194,58	194,38	37860,08	37782,29
25	491,3	491,2	2	491,3	241326,6	0,005	0,00	210,98	210,88	44511,15	44468,97
26	514,2	514,1	2	514,2	264350,2	0,005	0,00	233,88	233,78	54698,30	54651,53
27	531,4	531,7	2	531,6	282545,4	0,045	0,02	251,08	251,38	63039,49	63190,23
28	548,1	548,1	2	548,1	300413,6	0	0,00	267,78	267,78	71704,34	71704,34
29	565,8	567,4	2	566,6	321035,6	1,28	0,64	285,48	287,08	81496,93	82413,01
30	583,1	584,2	2	583,7	340647,3	0,605	0,30	302,78	303,88	91673,71	92341,03
			60	280,32	1054078,6	36347,54	0,17				

N

\bar{Z}

SSD (\bar{Z})

$s^2(\bar{Z})$

$s_r^2(Z)$

0,36

$s_r(Z)$

0,42

$s_r(Z)$ (%)

0,15 %

ALTERNATIEVE METHODE

NO2 (NDUV monitor MIE-ILU-162)

Concentraties uitgedrukt in ppm NOx

7

Test no	X_{i1}	X_{i2}	n_i	\bar{X}_i	\bar{X}_i^2	$s_i^2(X)$	$\bar{X}_i \times \bar{Z}_i$	$(X_{i1} - \bar{X}_i)^2$	$(X_{i1} - \bar{X})$	$(X_{i2} - \bar{X})$	$(X_{i1} - \bar{X})^2$	$(X_{i2} - \bar{X})^2$
1	4,7	4,6	2	4,6	21,5	0,0072	21,6	0,00	-22,76	-22,88	517,82	523,30
2	9,8	9,8	2	9,8	96,0	0	97,5	0,00	-17,66	-17,66	311,72	311,72
3	15,0	15,0	2	15,0	225,0	0	228,8	0,00	-12,46	-12,46	155,14	155,14
4	20,3	20,4	2	20,4	414,1	0,005	421,2	0,00	-7,16	-7,06	51,20	49,78
5	30,9	31,1	2	31,0	961,0	0,02	985,8	0,01	3,44	3,64	11,86	13,28
6	47,3	47,4	2	47,4	2242,0	0,005	2320,2	0,00	19,84	19,94	393,80	397,77
7	64,0	64,1	2	64,1	4102,4	0,005	4227,3	0,00	36,54	36,64	1335,48	1342,80
			14	27,46	2785,4	464,23	2883,9	0,006	1,000	0,966		
			N	\bar{X}	SSD (\bar{X})	$s^2(\bar{X})$	SPD(x, z)	$s_r^2(X)$	R	C1		

$s_r(X)$
 $s_r(X)\%$

0,08 ppm
0,28 %
0,16 mg/m3

Co
 0,23 ppm NO₂
 0,47 mg/m3

REFERENTIEMETHODE

NOx-chemiluminescentie (monitor MIE-ILU-341)

Concentraties uitgedrukt in ppm NOx

Aantal niveaus

7

Test no	Z_{i1}	Z_{i2}	ni	\bar{Z}_i	\bar{Z}_i^2	$s_i^2(Z)$	$(Z_{i1} - \bar{Z}_i)^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i2} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i2} - \bar{Z})^2$
1	4,8	4,5	2	4,7	21,6	0,045	0,02	-23,39	-23,69	547,23	561,35
2	10	9,9	2	10,0	99,0	0,005	0,00	-18,19	-18,29	330,98	334,63
3	15,2	15,3	2	15,3	232,6	0,005	0,00	-12,99	-12,89	168,81	166,23
4	20,4	21	2	20,7	428,5	0,18	0,09	-7,79	-7,19	60,73	51,74
5	31,8	31,8	2	31,8	1011,2	0	0,00	3,61	3,61	13,01	13,01
6	48,9	49,1	2	49,0	2401,0	0,02	0,01	20,71	20,91	428,79	437,11
7	66	66	2	66,0	4356,0	0	0,00	37,81	37,81	1429,38	1429,38
			14	28,19	2986,1	497,68	0,036				

N

\bar{Z}

SSD (\bar{Z})

$s^2(\bar{Z})$

$s_r^2(\bar{Z})$

$s_r(\bar{Z})$
 $s_r(\bar{Z})$ (%)

0,19 ppm
0,68 %

0,39 mg/m3