

Contractnummer:

**EQUIVALENTIETESTEN VAN DE
SO₂ METING IN EMISSIES (NDUV)
MET DE REFERENTIEMETHODE EN 14791**

F. Maes, R. De Fré, D. Poelmans, W. Swaans

Studie uitgevoerd door het referentielaboratorium

Projectenmanager:	J. Theunis
Projectverantwoordelijke:	R. De Fré

2006/MIM/R/120

2006

INHOUDSTABEL

SAMENVATTING	4
1 INLEIDING	5
2 BESCHRIJVING VAN DE VERSCHILLENDE METHODES	5
2.1 Ionchromatografie referentiemethode.....	5
2.2 De NDUV SO ₂ -monitor Rosemount NGA 2000.....	6
3 PERFORMANTIEKARAKTERISTIEKEN	8
3.1 Responstijd	8
3.2 Detectie- en kwantificatielimiet.....	9
3.3 Zero- en spandrift op 24h.....	9
3.4 Herhaalbaarheid	10
3.5 Lack of fit vanuit regressielijn.....	10
3.6 Interferenties.....	11
3.7 Verliezen/lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering	11
4 RESULTATEN KARAKTERISTIEKEN NDUV MONITOR	11
4.1 Responstijd	11
4.2 Detectie- en kwantificatielimiet.....	12
4.3 Zero- en spandrift op 24 h.....	14
4.4 Herhaalbaarheid van beide methodes	14
4.5 Lack of fit vanuit de regressielijn ten opzichte vanuit gegenereerde concentraties.....	15
4.6 Interferenties.....	15
4.7 Verliezen/lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering	17
4.8 Overzicht karakteristieken van de verschillende toestellen	18
5 BEREKENING MEETONZEKERHEID.....	19
5.1 Meetonzekerheid referentiemethode.....	19
5.1.1 Toetsing karakteristieken ten opzichte van de performantiekarakteristieken van de norm.....	19
5.1.2 Berekening meetonzekerheid.....	21
5.1.2.1 Algemeen	21
5.1.2.2 Rekenvoorbeelden.....	23
5.2 Meetonzekerheid alternatieve methode.....	28
6 EQUIVALENTIE ALTERNATIEVE EN REFERENTIEMETHODE.....	34
6.1 Equivalentietesten voor SO ₂	34
6.2 Herhaalbaarheid van referentiemethode en alternatieve methode.....	36
6.3 Systematische afwijking tussen referentiemethode en alternatieve methode ...	37
6.4 Resultaten equivalentietest SO ₂	39
6.4.1 Equivalentietoets met alle meetwaarden	39
6.4.2 Equivalentietoets zonder abnormale resultaten referentiemethode	41
7 BESLUITEN.....	44
8 REFERENTIES.....	46
9 BIJLAGE: EQUIVALENTIETABELLEN VOOR ALTERNATIEVE- EN REFERENTIEMETHODE VOOR SO ₂	47

SAMENVATTING

Momenteel worden er voor de meting van SO₂ in rookgassen van grote stookinstallaties en afvalverbranding vooral instrumentele methodes toegepast. De referentiemethode voor toepassing bij deze installaties is volgens de Europese norm EN 14791 echter de natchemische bemonstering in waterstofperoxide-oplossing, gevolgd door sulfaatanalyse van de absorptievloeistof met ionchromatografie of met de Thorin methode, een neerslagtitratie met Ba(ClO₄)₂.

Andere methodes kunnen gebruikt worden, maar enkel als de equivalentie aangetoond wordt met de referentiemethode. Deze procedure is beschreven in CEN TS 14793

In dit validatieverslag wordt de equivalentie onderzocht van een alternatieve methode, de SO₂-meting met NDUV-monitor Rosemount NGA 2000 met een meetbereik van 0-2500 mg/Nm³, met de referentiemethode met ionchromatografie-analyse.

Voor beide methodes worden de performantiekarakteristieken bepaald en getoetst aan de in de EN-norm gestelde criteria voor de referentiemethode, en aan een stel zelf afgeleide criteria voor de alternatieve methode. De EN 14791 geeft namelijk geen specificaties voor de instrumentele SO₂-meting, zodat deze naar analogie met de EN normen voor CO en NO_x werden afgeleid. Verder worden deze karakteristieken gebruikt voor het berekenen van de uitgebreide meetonzekerheid van beide methodes.

De meetonzekerheid voor de instrumentele SO₂-meting moet beter zijn dan 10 %, omdat deze voorwaarde geldt bij erkenning van laboratoria, en vereist is bij goedkeuring van continue emissiemeetapparatuur.

De meetonzekerheid van beide methodes werd berekend voor drie concentratieniveaus die overeenkomen met bestaande Vlaremissiegrenswaarden, namelijk 50, 500 en 1700 mg SO₂/Nm³. De meetonzekerheid van de referentiemethode, berekend volgens het voorbeeld in de EN-norm bedraagt resp. 13,4 %, 9,6 % en 13,4 % en voldoet overal aan het 20%-criterium van de EN 14791.

De meetonzekerheid van de alternatieve NDUV methode bedraagt resp. 5,8 %, 18,3 % en 183 % en voldoet alleen bij 1700 mg/Nm³, maar is groter dan het gestelde criterium van 10 % bij 50 en 500 mg/Nm³ SO₂. De belangrijkste bijdrage tot de meetonzekerheid wordt geleverd door de invloeden van omgevingstemperatuur en elektrische spanning op het meettoestel, die uitgedrukt worden als percentage van het meetbereik. Daarnaast is er een significante bijdrage van interferenten op de SO₂-meting. De invloedsfactoren zijn meestal niet door de leverancier opgegeven en moeten daarom ingeschat worden op de (hoge) criteriumwaardes uit de EN-normen.

Berekening van de M.O. zonder deze invloedsfactoren toont aan dat bij 500 mg/Nm³ het criterium van 10 % haalbaar moet zijn indien de invloedsfactoren voldoende laag zijn, of indien ze zouden uitgedrukt worden i.f.v. meetwaarde i.p.v. meetbereik.

Voor de lagere meetwaarden (EGW 50 mg/Nm³) kan de vereiste meetonzekerheid alleen worden gehaald indien een toestel met lager meetbereik wordt gebruikt.

Ten slotte is de equivalentie aangetoond: er is voldaan aan de criteria voor equivalentie maar wel door het schrappen van 3 van de 49 SO₂-metingen met de referentiemethode. Dit was enkel mogelijk doordat er duplo stalen zijn genomen met de referentiemethode en zegt meer over de beperkingen van de referentiemethode dan over de equivalentie van de NDUV monitor met de ionchromatografie referentiemethode.

1 INLEIDING

In 2005 werden door de Europese normalisatiecommissie CEN nieuwe EN normen gepubliceerd voor het meten van water, SO₂, en NO_x in emissies volgens referentiemethodes. Voor SO₂ is de referentiemethode beschreven in de norm EN14791:2005. De methode is een natchemische bemonstering in waterstofperoxide-oplossing, gevolgd door analyse van de absorptie-oplossingen volgens twee mogelijke technieken: ionchromatografie of de Thorin-titratiemethode. In de nieuwe norm zijn performantiekarakteristieken voor de referentiemethode vastgelegd. Indien de referentiemethode wordt toegepast, moet door de gebruiker aangetoond worden dat de performantiekarakteristieken van de methode gelijk of 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 20% relatief.

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

- 1) Methodebeschrijving en aflijnen toepassingsbereik voor equivalentie van alternatieve methode;
- 2) Performantiekarakteristieken bepalen van de alternatieve methode;
- 3) Totale meetonzekerheid bepalen en aantonen dat die voldoet aan het criterium van de referentiemethode;
- 4) Bepalen van 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; ²

In dit verslag werden de performantiekarakteristieken voor de SO₂ ion chromatografie methode (referentiemethode voor SO₂) en een SO₂-NDUV monitor (=alternatieve methode voor SO₂) bepaald en vergeleken met de vereisten van de norm. De meetonzekerheid van de meting van SO₂ met de referentiemethode en die van de meting 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 (SO₂ ionchromatografie) en de alternatieve methodes (SO₂-NDUV) uitgevoerd.

2 BESCHRIJVING VAN DE VERSCHILLENDE METHODES

2.1 Ionchromatografie referentiemethode

Het staal wordt aangezogen en geleid door een impinger gevuld met een oplossing van waterstofperoxide H₂O₂ voor een bepaalde tijd aan een gekend debiet. De SO₂ in het aangezogen gas wordt in deze oplossing geabsorbeerd en geoxideerd naar het sulfaat-ion. De massaconcentratie van dit ion wordt vervolgens bepaald via ion chromatografie.

De concentratie van de H₂O₂ absorptievloeistof is afhankelijk van de verwachte SO₂ concentratie in de gasstroom. Tot 1000 mg/Nm³ SO₂ wordt een 0,3 % H₂O₂ oplossing gebruikt, tot 2000 mg/Nm³ SO₂ wordt een 3 % H₂O₂ oplossing gebruikt.

2.2 De NDUV SO₂-monitor Rosemount NGA 2000

De methode die gebruikt wordt in de NGA 2000 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 (zie fig. 1).

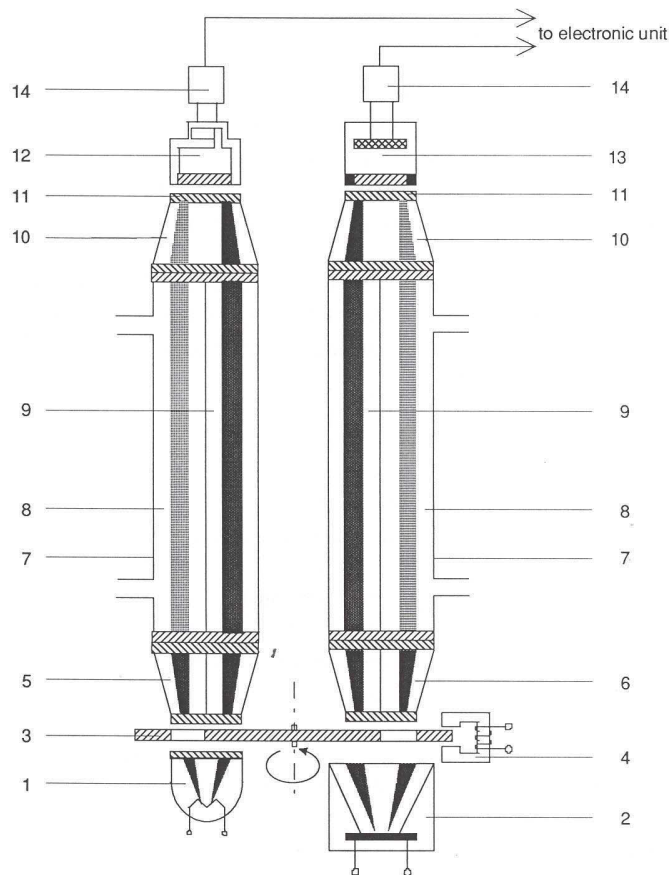


Fig. 2.1: Measuring principle

- | | | | |
|---|---|----|-----------------------------------|
| 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 1: Algemeen principe van een NDUV monitor

De toestelspecificaties van de SO₂-monitor zijn opgenomen in tabel 1.

Tabel 1: Toestelspecificaties SO₂-monitor NGA 2000 (leveranciersgegevens)

Meetbereik	0-2500 mg/Nm ³ SO ₂
Responstijd (t ₉₀) ¹	> 4 s
Zero-drift ^{2,3}	< 2 %/week
Span-drift ^{2,3}	< 0,5 %/week
Gasdebiet	0,2- 1,5 l/min
Lineariteit ^{2,3}	< 1 %
Temperatuur-range	+5°C - 40°C
Invloed van gas of omgevingsdruk ⁴	< 0,1% per 1 hPa drukverschil
Invloed van temperatuur ²	≤ 2 % per 10 K temperatuurverschil
Accuraatheid ^{2,3}	≤ 1 %

¹ vanaf ingang analyser met gasdebiet van ongeveer 1 l/min

² van het volle meetbereik

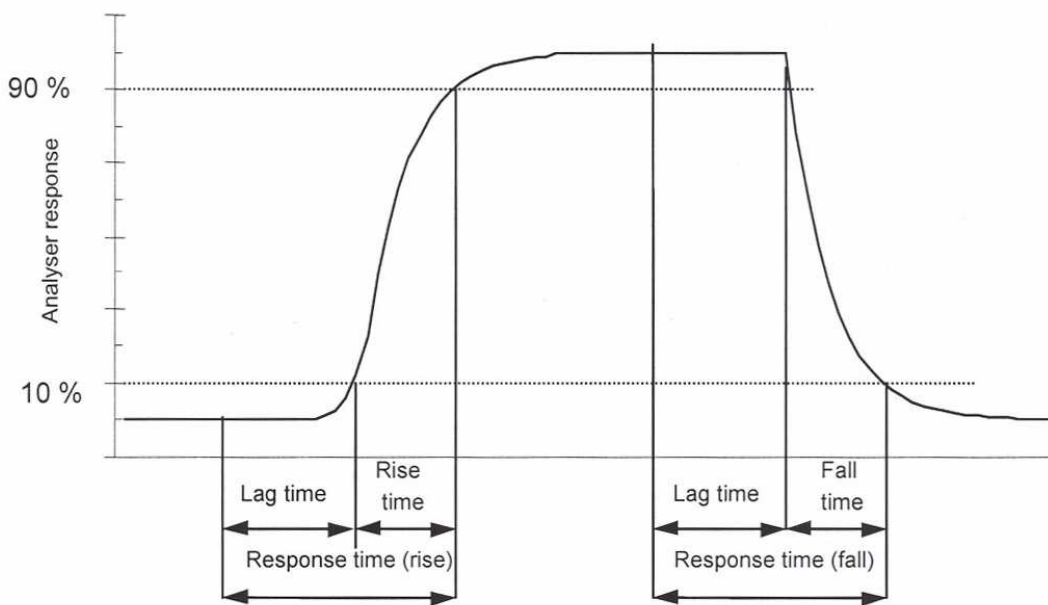
³ druk en temperatuur constant

⁴ van de meetwaarde

3 PERFORMANTIEKARAKTERISTIEKEN

3.1 Responstijd

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



Figuur 2: Curve voor het bepalen van de responstijd

Het signaal van de monitor wordt per seconde gelogd. Eerst wordt zerogas (N₂ 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 fig. 2). 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 einduitlezing van de aangeboden concentratie.

Het gemiddelde van de 4 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 gelogd om de tijdsspanne van 4 maal de responstijd. Er zullen tenminste 30 van dergelijke uitgemiddelde waarden beschikbaar zijn.

De standaardafwijking op de respons bepaalt de detectielimiet.

In dit rapport wordt de detectielimiet berekend als:

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

met $|X_{bl}|$ = absolute waarde van het gemiddelde van de blanco metingen

s_{bl} = de standaardafwijking van de blanco metingen

k= factor gekozen afhankelijk van het gewenste betrouwbaarheidsniveau

Voor k wordt "3" gekozen.

De kwantificatielimiet van de monitoren wordt samen met de detectielimiet bepaald door het aanbieden van zerogas aan de monitor. De kwantificatielimiet wordt dan berekend als de som van de absolute waarde van de gemiddelde gemeten blanco-concentratie over deze meetperiode + 10 keer de standaarddeviatie op het blanco-signaal 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 mg/Nm³ alsook het % drift uitgedrukt op het meetbereik worden vervolgens berekend:

Zerodrift absoluut (mg/Nm³)= zero na (mg/Nm³) - zero voor (mg/Nm³)

Spandrift absoluut (mg/Nm³)= span na (mg/Nm³) - span voor (mg/Nm³)

$$\text{Zerodrift als \% van het meetbereik} = \frac{\text{zerodrift absoluut (mg/Nm}^3\text{)}}{\text{Meetbereik}} \times 100\%$$

$$\text{Spandrift als \% van het meetbereik} = \frac{\text{spandrift absoluut (mg/Nm}^3\text{)}}{\text{Meetbereik}} \times 100\%$$

Deze karakteristiek is instrumentgebonden: daarom wordt als meetbereik de maximale waarde aangehouden die de monitor kan meten, m.n. 2500 mg/Nm³. Voor karakteristieken die eigen zijn aan de kalibratie wordt als waarde voor het meetbereik 2000 mg/Nm³ genomen.

3.4 Herhaalbaarheid

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 prEN 15267 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 10 langere herhaalmetingen uitgevoerd. Hiervoor werd een concentratie aangeboden van ongeveer 400 mg/Nm³.

De standaardafwijking s kan als volgt berekend worden:

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

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

Het kwadraat van de standaardafwijking (s_2) is de variantie.

De relatieve standaardafwijking of variatiecoëfficiënt wordt vervolgens gedefinieerd als:

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

s_r wordt dikwijls in % uitgedrukt:

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

3.5 Lack of fit vanuit regressielijn

Bij het uitvoeren van de equivalentietesten van referentie- en alternatieve methode zijn de gegenereerde concentraties eveneens gekend. 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 14791:2006 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

Op basis van de norm prEN 15267 wordt er aan de alternatieve methode (NDUV monitor) een interferentiematrix aangeboden.

In een eerste test wordt de invloed van NO₂ op SO₂ nagegaan. Dan volgt er nog een interferentietest met als matrixcomponenten H₂O, CO₂, O₂, CO en NO.

3.7 Verliezen/lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering

Voor SO₂ wordt gesteld dat de verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en gasconditioneringssysteem maximum 4 % 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 NDUV MONITOR

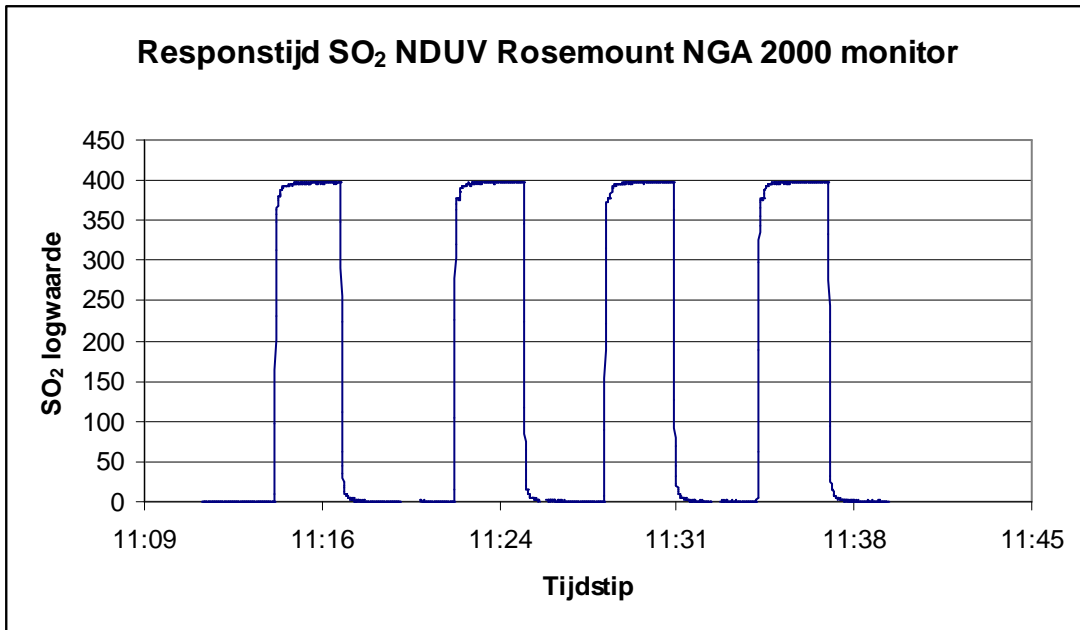
4.1 Responstijd

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

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

Tabel 2: Responstijd van de SO₂ monitor

Responstijd (Rise)	Tijd (sec)	Responstijd (Fall)	Tijd (sec)
1	8	1	9
2	8	2	9
3	8	3	9
4	9	4	9
Gem	8	Gem	9



Figuur 3: Curve responstijd van SO₂ monitor

4.2 Detectie- en kwantificatielimiet

Volgens de ontwerpnorm prEN 15267-3 moeten minstens 30 meetwaarden van elk 4 keer de responstijd uitgemiddeld worden ter bepaling van de detectielimiet van een monitor. Het toestel heeft voor SO₂ een responstijd van 8 seconden. De waarden werden dus per 30 seconden uitgemiddeld.

Tabel 3: Detectie- en kwantificatielimiet van SO₂-monitor

Meetwaarde	Periode (min)	mg/Nm ³ SO ₂
1	0-0,5	0,36
2	0,5-1	0,36
3	1-1,5	0,00
4	1,5-2	0,00
5	2-2,5	0,00
6	2,5-3	0,00
7	3-3,5	0,36
8	3,5-4	0,36
9	4-4,5	0,00
10	4,5-5	0,36
11	5-5,5	0,00
12	5,5-6	0,36
13	6-6,5	0,36
14	6,5-7	0,72
15	7-7,5	0,00
16	7,5-8	0,00
17	8-8,5	0,00
18	8,5-9	0,36
19	9-9,5	0,36
20	9,5-10	0,36
21	10-10,5	0,00
22	10,5-11	0,36
23	11-11,5	0,00
24	11,5-12	0,36
25	12-12,5	0,36
26	12,5-13	0,00
27	13-13,5	0,00
28	13,5-14	0,00
29	14-14,5	0,00
30	14,5-15	0,36
31	15-15,5	0,36
	gem	0,2
	stdev	0,2
Detectielimiet	Gem + 3 x stdev	0,8
Kwantificatielimiet	Gem + 10 x stdev	2,2

De detectielimiet wordt hier gedefinieerd als het gemiddelde blanco-sigitaal + 3 x standaardafwijking en bedraagt 0,8 mg/Nm³ SO₂.

De kwantificatielimiet wordt hier gedefinieerd als het gemiddelde blanco-sigitaal + 10 x standaardafwijking en bedraagt 2,2 mg/Nm³ SO₂.

4.3 Zero- en spandrift op 24 h

Tabel 4: Resultaten zero- en spandrift op 24 uur

Datum/uur meting		Meetwaarde (mg/Nm ³)
h	Zero voor	0,1
h	Zero na	-0,1
	Zerodrift (mg/Nm ³ / 24 uur)	0,2
	Zerodrift (% meetbereik/ 24 uur)	/
h	Span voor	1827
h	Span na	1827
	Spandrift (mg/Nm ³ / 24 uur)	-
	Spandrift (% meetbereik/ 24 uur)	/

4.4 Herhaalbaarheid van beide methodes

Een concentratie van 366 mg/Nm³ SO₂ werd aangemaakt met behulp van het gasgeneratiesysteem. De resultaten van de NDUV monitor werden continu gelogd. Voor de referentiemethode werden er tegelijk 10 halfuursstalen in duplo genomen.

Tabel 5: Herhaalbaarheid SO₂ monitor en referentiemethode bij 366 mg/Nm³ SO₂

Meting	Meetwaarde referentiemethode (mg/Nm ³ SO ₂)	Meetwaarde monitor (mg/Nm ³ SO ₂)
1	354	366
2	380	370
3	362	371
4	355	371
5	339	374
6	367	375
7	360	371
8	365	372
9	363	371
10	332	/
Gemiddelde conc.	358	371
Standaardafwijking	14,1	2,5
Rsd(%)	3,9	0,7
Herhaalbaarheidsstandaardafwijking als % van meetbereik	0,7	0,13

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

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

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

De maximum afwijking tussen meetwaarde (y) en de met de regressielijn berekende meetwaarde (\hat{y}) voor referentie- en alternatieve methode zijn in onderstaande tabel opgenomen. De afwijking is telkens weergegeven in mg/Nm^3 en als % afwijking op het meetbereik.

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

Method	mg/Nm^3	% van het meetbereik
RM (ion chromatografie)	61,6	3,1
AM (NDUV monitor)	-13,7	-0,69

4.6 Interferenties

In een eerste fase wordt een interferentie-matrix enkel met NO_2 aangeboden aan de monitor. De concentraties zijn te vinden in tabel 7. De concentraties en componenten in de interferentiematrix werden geselecteerd op basis van de ontwerpnormen prEN 15267-3 en de prEN 15058 voor CO.

Tabel 7: Generatiewaarden interferentietest 1

Stap	Concentraties componenten		
	ppm NO_2	mg/Nm^3 SO_2	draaggas
0	0	0	N_2 droog
1	30	0	N_2 droog
2	50	0	N_2 droog
3	0	100	N_2 droog
4	30	100	N_2 droog
5	50	100	N_2 droog
6	0	100	lucht droog

Stap 1 en 2 verschilt in concentratie NO₂ en dient om de invloed van de NO₂ concentratie na te gaan op het zero-signaal van SO₂. Stap 3 geeft de referentiewaarde voor SO₂ zonder NO₂, die vergeleken wordt met stap 4 en 5, waar SO₂ zich in aanwezigheid van NO₂ bevindt. Stap 1 en 6 kunnen gebruikt worden om te bekijken of er een verschil in respons tussen droge lucht en stikstof bestaat.

Tabel 8: Resultaten interferentietest 1

Vergelijking stappen	Meting zonder matrix	Meting met matrix	mg/Nm ³ verschil	% interferentie op meet-bereik	% interferentie op meet-waarde
0-1	0	13,4	13,4	0,7	-
0-2	0	26,5	26,5	1,3	-
3-4	113,4	127,7	14,3	0,7	12,6
3-5	113,4	141,1	27,7	1,4	24,4
3-6	113,4	114,0	0,6	-	-
			Max.	1,4	24,4

In een tweede fase is er een interferentiematrix aangeboden met verschillende rookgassen: de gegenereerde concentraties zijn weergegeven in tabel 9.

Tabel 9: Generatiewaarden interferentietest 2

Stap	Concentratie componenten					
	ppm NO	mg/Nm ³ SO ₂	vol% H ₂ O	vol% CO ₂	mg/Nm ³ CO	draaggas
1 (met koeler)	204	0	4,9	10,0	299	N ₂
2 (met koeler)	0	97,5	0	0,0	0	N ₂
3 (met koeler)	205	102,4	4,9	10,0	298	N ₂
4 (zonder koeler)	194	97,7	0,7	9,5	285	N ₂
5 (zonder koeler)	194	0	0,7	9,5	285	N ₂
6 (met koeler)	196	98,4	0,7	9,6	287	N ₂

De monitorwaarden gedurende deze interferentietest zijn gelogd, deze worden getoond in tabel 10.

Tabel 10: Monitorwaarden interferentietest 2

Stap	Concentratie componenten				
	ppm NO	mg/Nm ³ SO ₂	vol% CO ₂	mg/Nm ³ CO	draaggas
1	203	0,3	11,0	315	N ₂
2		89,6			N ₂
3	205	92,9	10,9	314	N ₂
4	195	94,4	10,4	301	N ₂
5	196	0	10,5	300	N ₂
6	196	89,7	10,4	302	N ₂

Het effect van de interferenten incl. water op de SO₂ meting kan bepaald worden uit een vergelijking van stappen 2 en 3. De SO₂ referentiewaarde in stap 3 is 5 % hoger dan in stap 2, terwijl de uitgelezen waarde van stap 3 maar 3,7 % hoger is. Dit impliceert een negatieve interferentie van 1,3 %.

Het verschil tussen stappen 4 en 6 is het weghalen van de koeler in stap 6. daar waar de referentiewaarde in stap 6 0,7 % groter is dan in stap 4, is de uitlezing op de monitor 5 % kleiner. De aanwezigheid al dan niet van de koeler veroorzaakt een verschil van 5,7 %.

4.7 Verliezen/lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering

Om een idee te krijgen van de verliezen werd in het referentielaboratorium een gasmengsel (SO₂ – H₂O) in 5 stappen aan de meetwagen met ingebouwde monitoren aangeboden. Er zijn verschillende SO₂ concentraties aangeboden bij verschillende H₂O gehalten. Tabel 11 geeft een overzicht van de gegevens, met daarbij de afwijking van de gemeten waarde ten opzichte van de referentiewaarde in de stap zonder water.

Tabel 11: Validatiegegevens verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding

water	ppm	afw. %	ppm	afw. %	ppm	afw. %	ppm	afw. %
0,0	21,4		42,6		124,0		410,4	
5,0	20,8	-3,0	40,6	-4,6	123,0	-0,8	410,2	-0,1
10,0	20,1	-6,3	40,4	-5,1	121,1	-2,4	410,0	-0,1
15,0	19,6	-8,6	39,7	-6,8	119,4	-3,7	404,9	-1,3
20,0	18,8	-11,9	38,5	-9,6	117,4	-5,3	401,1	-2,3

Zoals blijkt uit tabel 11 en liggen een aantal SO₂-concentraties bij het aanbieden via bemonsteringsleiding/conditionering in droog en nat gas buiten de 4 %-tolerantie. De grootste procentuele afwijkingen zijn te vinden bij de laagst gegenereerde SO₂-concentratie, en dit bij de hogere watergehalten. Bij de hoogste SO₂-concentratie bevinden de afwijkingen zich onder de 4 %.

4.8 Overzicht karakteristieken van de verschillende toestellen

Het meetbereik van de SO₂-monitor is ingesteld tussen 0 en 2500 mg/Nm³. Een overzicht van de karakteristieken die in deze studie bepaald werden, is opgenomen in tabel 12. De invloed van atmosferedruk, temperatuur, flow en spanning werd niet bepaald. Deze gegevens werden overgenomen van de gegevens van de leverancier van het toestel (indien beschikbaar).

Tabel 12: Overzicht van de karakteristieken van de SO₂-monitor bepaald in deze studie

Performantie karakteristiek	Performantie-criterium SO ₂ AM	Werkelijke waarde toestel vastgesteld	Voldaan aan criterium J/N	Op te nemen in MO
Responstijd	≤ 200 s	9 s	J	
Detectielimiet	≤ ± 2,0% van het meetbereik	0 %	J	
Lack of fit (lineariteit)	≤ ± 2,0% van het meetbereik	-0,7 %	J	X
Zero-drift	≤ ± 2,0% van het meetbereik/24 h	0 %	J	X
Spandrift	≤ ± 2,0% van het meetbereik/24 h	0 %	J	X
Gevoeligheid aan atmosferedruk	≤ 3,0% van het meetbereik/ 2 kPa	< 0,1 % van de meetwaarde/hPa	J	X
Gevoeligheid aan gasvolumeflow of druk	≤ 1,0 % van het meetbereik	geen gegevens		X
Gevoeligheid aan omgevingstemperatuur	≤ 3,0% van het meetbereik/10K	< 2% van het meetbereik per 10 K	J	X
Gevoeligheid aan elektrische spanning	≤ 2,0% van het meetbereik/10V	geen gegevens		X
Interferenten	Totaal ≤ ±4,0% van het meetbereik	voor NO ₂ : 1,4 % voor matrix: 1,3 %	J	X
verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding en conditionering	verliezen: 2 % lekken: 2 %	zie tabel 12	N	X
Herhaalbaarheids standaardafwijking op zero-niveau	≤ ± 1,0% van het meetbereik	niet bepaald	J	X
Herhaalbaarheids standaardafwijking op span-niveau	≤ ± 2,0% van het meetbereik	0,1 %	J	X

5 BEREKENING MEETONZEKERHEID

5.1 Meetonzekerheid referentiemethode

5.1.1 Toetsing karakteristieken ten opzichte van de performantiekarakteristieken van de norm

In de norm EN 14791 zijn performantiecriteriën opgenomen voor de referentiemethode. In Tabel 13 worden de karakteristieken van de toegepaste natchemische methode getoetst aan de criteria van de norm. De karakteristieken worden afgeleid uit de door VITO toegepaste kalibratieprocedures voor bemonsteringseenheden ("Tecora") die bij natchemische bemonstering van emissies worden gebruikt. Uit de tabel blijkt dat het in de procedure toegestane criterium voor gasmeters in feite hoger ligt dan toegelaten. De tolerantie die werd vastgelegd in de procedure bedraagt 5% terwijl de norm slechts iets meer dan 2% toelaat. De 5%-tolerantie omvat wel alle onzekerheidsfactoren van de gasvolumemeting met de bemonsteringseenheden - dus ook onzekerheden door temperatuur- en drukinvloeden, inwendige lekken enz. - en in de verdere berekening van de meetonzekerheid op basis van de performantiekarakteristieken van de eigen methode wordt met deze 5%-tolerantie verder gewerkt.

Tabel 13: Vergelijking van de karakteristieken van de natchemische methode met de performantiecriteriën van de norm

Performantiekarakteristieken voor de referentiemethode	Performantiecriteriën	Resultaten	OK J/N
Bepaling van de hoeveelheid absorptievloeistof	$\leq \pm 1\%$ van het volume absorptievloeistof	Maximale toegestane afwijking voor het controlegewicht van de balans bij metingen = 0,05 g	J
Volume gasmeter		Tolerantie bij kalibratie volledige Tecora: 5%	N, maar in meetonzekerheid wordt verder gerekend met eigen cijfer
Onzekerheid van het bemonsterde volume	$\leq \pm 2\%$ van het aangezogen volume		
Onzekerheid temperatuur	$\leq \pm 2,5$ K	<1,2K (dossier Tecora, geen kalibratie)	J, maar wordt niet afzonderlijk getest
Onzekerheid absolute druk	$\leq \pm 1\%$ van de meetwaarde	$\leq \pm 1\%$ van de absolute druk (=tolerantie kalibratieprocedure)	J, maar wordt niet afzonderlijk getest
Lek in de staalnamelijns	$\leq 2\%$ van het nominale aanzuigdebiet	Criterium conform norm wordt gehanteerd $\leq 2\%$ van het nominale aanzuigdebiet	J
Absorptie-efficiëntie van de eerste wasfles	> 95%	Absorptie-efficiëntie niet getest volgens norm, totale juistheid tov aanmaak kan wel bepaald worden uit equivalentieproeven	
Herhaalbaarheidsstandaarddeviatie van de analyse	$\leq 5\%$ van de meetwaarde	CV= 1,2% (drinkwater)*	J
Waarde veldblanco	$\leq 10\%$ van Emissiegrenswaarde	Criterium norm wordt gehanteerd bij reële metingen	J

* bepaald voor drinkwater; variatiecoëfficiënt is onafhankelijk van meetgrootte

5.1.2 Berekening meetonzekerheid

5.1.2.1 Algemeen

De SO₂-concentratie wordt berekend als:

$$C_m = \frac{q_s \times v_s \times \frac{64,1}{96,1}}{V_m(\text{std})} = \frac{q_s \times v_s \times \frac{64,1}{96,1}}{V_m \times \frac{T_{\text{std}}}{T_m} \times \frac{P_m}{P_{\text{std}}}}$$

waarbij:

C_m :	SO ₂ -concentratie in de gasstroom in mg/Nm ³
q_s :	sulfaat-concentratie in de absorptievloeistof in mg/l
v_s :	volume absorptievloeistof in l (of in dit rapport gewicht in kg)
$V_m(\text{std})$:	aangezogen gasvolume, droog en bij standaardcondities (in Nm ³)
T_m :	gemiddelde temperatuur van het aangezogen gas ter hoogte van de gasmeter in K
T_{std} :	standaard temperatuur (273 K)
P_m :	absolute druk in de gasmeter in mbar (= atmosferedruk aangezien de gasmeter op het einde van de opstelling staat)
P_{std} :	Standaard druk, 1013,25 mbar
V_m :	aangezogen gasvolume in m ³ (volume eind- volume begin)

De standaardonzekerheid op de SO₂-concentratie in mg/Nm³ wordt volgens de EN norm 14791 gegeven door:

$$\frac{u^2(C_m)}{(C_m)^2} = \frac{u^2(q_s)}{(q_s)^2} + \frac{u^2(v_s)}{(v_s)^2} + \frac{u^2(V_m)}{(V_m)^2} + \frac{u^2(T_m)}{(T_m)^2} + \frac{u^2(P_m)}{(P_m)^2}$$

De relatieve standaardonzekerheid op de SO₂-concentratie wordt bepaald uit combinatie van de relatieve standaardonzekerheden op de sulfaatconcentratie-bepaling in de absorptievloeistof, op de weging van de hoeveelheid absorptievloeistof, op de gasvolumebepaling en op de aflezing van temperatuur en druk ter hoogte van de gasmeter.

Onzekerheid op het aangezogen gasvolume

De Tecora aanzuigenheid wordt in het geheel gekalibreerd ten opzichte van een primaire standaard (Bellprovervat). Het met de gasmeter aangezogen gasvolume wordt hierbij omgerekend naar standaardomstandigheden en vergeleken met het gegenereerde gasvolume uitgedrukt in standaardomstandigheden. Hierbij wordt volgens de procedure een maximum tolerantie van 5% toegelaten. Tijdens kalibratie en meting wordt dezelfde interne temperatuursensor van de aanzuigenheid gebruikt. De eventuele onzekerheid op deze sensor zit dus eveneens vervat in de 5%-tolerantie. Tijdens kalibratie wordt wel een andere

barometer gebruikt dan tijdens de meting. De onzekerheid op de barometerdruk (1% tolerantie volgens procedure) tijdens meting moet dus nog extra worden ingebracht. Samengevat wordt de onzekerheid op het gasvolume bepaald uit de kalibratie-tolerantie (5%), de standaardonzekerheid op de primaire Bellprover volumekalibratiestandaard (0,2%), de onzekerheid op de afgelezen barometerdruk tijdens de meting (1% tolerantie) en het lektestcriterium (2% tolerantie). De gecombineerde standaardonzekerheid op het aangezogen volume wordt dan:

$$\frac{u(V_m)}{V_m} = \sqrt{\left(\frac{5\%}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,2\%)^2 + \left(\frac{1\%}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2\%}{\sqrt{3}}\right)^2} = 3,2\%$$

Onzekerheid op de gewogen hoeveelheid absorptievloeistof

De massa absorptievloeistof wordt bepaald uit verschilwegingen van de staalnamepot met en zonder absorptievloeistof. De maximum toegelaten afwijking volgens procedure op een weging met een bovenweger tot op 0,01 g = 0,05 g.

De standaardonzekerheid op de gewogen hoeveelheid absorptievloeistof wordt dan:

$$u(v_s) = \sqrt{u(\text{weging voor})^2 + u(\text{weging na})^2} = \sqrt{2 \times u(\text{weging})^2} = \sqrt{2 \times \left(\frac{0,05}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,041$$

Collectie-efficiëntie

De absorptie-efficiëntie van de eerste impinger zoals berekend in de norm EN 14791 dient getoetst aan het criterium van 95 %, maar kwantificeert een mogelijk verlies aan absorptie niet en wordt in het voorbeeld volgens de norm niet meegerekend in de meetonzekerheid.

Systematische fouten - Juistheid

Eventuele gekende systematische fouten (bijvoorbeeld ten gevolge van de analyse of niet gecorrigeerde relevante blanco-bijdrage) moeten in de totale uitgebreide meetonzekerheid inbegrepen zijn.

Uit de gegenereerde concentratie en de gemeten concentratie kan de relatieve bias afgeleid worden:

$$b_{c(\text{rel})} = \frac{X_{\text{gem}} - C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}} \times 100(\%)$$

met:

$b_{c(\text{rel})}$ = procentuele bias (bij een waarde c van de meetgrootheid)

X_{gem} = gemiddelde waarde van de meetgrootheid

C_{ref} = ware waarde van het referentiemateriaal

In deze bias zit de absorptie-efficiëntie eveneens vervat. Indien deze bias wordt samengeteld bij de uitgebreide meetonzekerheid, zal wel een zekere overschatting van de meetonzekerheid door bepaalde dubbeltellingen bekomen worden. Factoren zoals fouten op aangezogen volume en bepaling gewicht absorptievloeistof zitten nl. ook nog eens in deze bias vervat. Bovendien is de fout op de generatie eveneens inbegrepen.

5.1.2.2 Rekenvoorbeelden

Drie rekenvoorbeelden ter bepaling van de meetonzekerheid werden hier uitgewerkt:

- Bij een concentratie van \pm de algemene SO₂-emissiegrenswaarde (500 mg/m³): zie Tabel 14 en Tabel 15
- Bij een concentratie van \pm 1700 mg/m³ (EGW bestaande stookinstallaties-Vlarem II, afdeling 5.43.2): zie Tabel 16 en Tabel 17
- Bij een concentratie van \pm 50 mg/m³ (Vlarem II art 5.2.3 bis 1.15, daggemiddelde grenswaarde afvalverbranding): zie Tabel 18 en Tabel 19

De (reële) data zijn afkomstig van drie concentratieniveaus bij de equivalentieproeven. Er werd telkens gerekend met één van beide meetwaarden.

Tabel 14: Rekenvoorbeeld 1: SO₂-concentratie van ± 500 mg/m³

q _s (sulfaatconcentratie bepaald met IC)	280 mg/l SO ₄ ²⁻
v _s (massa absorptievloeistof)	0,2335685 kg (233,5685 g)
V _m (aangezogen volume)	0,09015 m ³ (90,15 NI)
Temperatuur gasmeter T _m	24,4 °C 297,4 K
Druk gasmeter (P _m)	1002,4 mbar
SO ₂ -concentratie gemeten in de gasstroom, C _m	533 mg/Nm ³
Referentiewaarde (aanmaak)	548,5 mg/Nm ³

Tabel 15: Meetonzekerheidsberekening bij een SO₂-concentratie ± 500 mg/m³

Performantie-karakteristiek	Standaard-onzekerheid	Waarde van de standaard-onzekerheid	Relatieve standaard-onzekerheid
Weging van de verzamelde hoeveelheid absorptievloeistof	u(v _s)	$u(\text{weging}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03\text{g}$ $u(v_s) = \sqrt{2 \times u(\text{weging})^2} = 0,041\text{g}$	$\frac{0,041\text{g}}{233,5684\text{g}} = 0,00017 (0,017\%)$
Aangezogen volume	u(V _{m,std})	2,6 NI	$\frac{u(V_{m,\text{std}})}{V_{m,\text{std}}} = \sqrt{\left(\frac{\% \text{ kal.tolerantie}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\% \text{ tolerantie barometer}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (\% \text{ fout Bellprover})^2 + \left(\frac{\% \text{ tolerantie lek}}{\sqrt{3}}\right)^2}$ $= 0,032 (3,2\%)$
SO ₄ -concentratie absorptievloeistof	u(q _s)	3,4 mg/l SO ₄	0,012 1,2%
Uitgebreide meetonzekerheid (2s) zonder fout ten gevolge van collectie-efficiëntie			0,068 (6,8%)
Juistheid* (uit equivalentietest)			<u>Uit equivalentietest:</u> 2,8% bij 533 mg/Nm ³ SO ₂
Uitgebreide meetonzekerheid met inbegrip juistheid *			0,096 (9,6%)

* in de juistheid zijn een aantal factoren inbegrepen die reeds ingecalculleerd werden in de gecombineerde standaardonzekerheid (fouten op volume, gewichtsbepaling absorptievloeistof, ...).

Tabel 16: Rekenvoorbeeld 2: SO₂-concentratie ± 1700 mg/m³

q _s (sulfaatconcentratie bepaald met IC)	807 mg/l SO ₄ ²⁻
v _s (massa absorptievloeistof)	0,2639876 kg (263,9876 g)
V _m (aangezogen volume)	0,08992 m ³ (89,92 NI)
Temperatuur gasmeter T _m	24,0 °C 297,0 K
Druk gasmeter (P _m)	1008,2 mbar
SO ₂ -concentratie gemeten in de gasstroom, C _m	1728 mg/Nm ³
Referentiewaarde (aanmaak)	1742 mg/Nm ³

Tabel 17: Meetonzekerheidsberekening bij een SO₂-concentratie ± 1700 mg/m³

Performantie-karakteristiek	Standaard-onzekerheid	Waarde van de standaard-onzekerheid	Relatieve standaard-onzekerheid
Weging van de verzamelde hoeveelheid absorptievloeistof	u(v _s)	$u(\text{weging}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03\text{g}$ $u(v_s) = \sqrt{2 \times u(\text{weging})^2} = 0,041\text{g}$	$\frac{0,041\text{g}}{263,9876\text{g}} = 0,00015 (0,015\%)$
Aangezogen volume	u(V _{m,std})	2,6 NI	$\frac{u(V_{m,\text{std}})}{V_{m,\text{std}}} = \sqrt{\left(\frac{\% \text{ kal.tolerantie}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\% \text{ tolerantie barometer}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (\% \text{ fout Bellprover})^2 + \left(\frac{\% \text{ tolerantie lek}}{\sqrt{3}}\right)^2}$ = 0,032 (3,2%)
SO ₄ ⁻ concentratie absorptievloeistof	u(q _s)	9,7 mg/l SO ₄	0,012 1,2%
Uitgebreide meetonzekerheid (2s) zonder fout ten gevolge van collectie-efficiëntie			0,068 (6,8%)
Juistheid* (uit equivalentietest)			<u>Uit equivalentietest:</u> 0,80% bij 1728 mg/Nm ³ SO ₂
Uitgebreide meetonzekerheid met inbegrip juistheid *			0,076 (7,6%)

* in de juistheid zijn een aantal factoren inbegrepen die reeds ingecalculleerd werden in de gecombineerde standaardonzekerheid (fouten op volume, gewichtsbepaling absorptievloeistof, ...).

Tabel 18: Rekenvoorbeeld 2: SO₂-concentratie ± 50 mg/m³

q _s (sulfaatconcentratie bepaald met IC)	22 mg/l SO ₄ ²⁻
v _s (massa absorptievloeistof)	0,2183804 kg (218,3804 g)
V _m (aangezogen volume)	0,09052 m ³ (90,52 Nl)
Temperatuur gasmeter T _m	25,91 °C 298,91 K
Druk gasmeter (P _m)	1013,9 mbar
SO ₂ -concentratie gemeten in de gasstroom C _m	39 mg/Nm ³
Referentiewaarde (aanmaak)	36,6 mg/Nm ³

Tabel 19: Meetonzekerheidsberekening bij een SO₂-concentratie ± 50 mg/m³

Performantie-karakteristiek	Standaard-onzekerheid	Waarde van de standaard-onzekerheid	Relatieve standaard-onzekerheid
Weging van de verzamelde hoeveelheid absorptievloeistof	u(v _s)	$u(\text{weging}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03\text{g}$ $u(v_s) = \sqrt{2 \times u(\text{weging})^2} = 0,041\text{g}$	$\frac{0,041\text{g}}{218,3804\text{g}} = 0,00019 (0,019\%)$
Aangezogen volume	u(V _{m,std})	2,6 Nl	$\frac{u(V_{m,\text{std}})}{V_{m,\text{std}}} = \sqrt{\left(\frac{\% \text{ kal.tolerantie}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\% \text{ tolerantie barometer}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (\% \text{ fout Bellprover})^2 + \left(\frac{\% \text{ tolerantie lek}}{\sqrt{3}}\right)^2}$ $= 0,032 (3,2\%)$
SO ₄ -concentratie absorptievloeistof	u(q _s)	0,26 mg/l SO ₄	0,012 1,2%
Uitgebreide meetonzekerheid (2s) zonder fout ten gevolge van collectie-efficiëntie			0,068 (6,8%)
Juistheid* (uit equivalentietest)			<u>Uit equivalentietest:</u> +6,6% bij 39 mg/Nm ³ SO ₂
Uitgebreide meetonzekerheid met inbegrip juistheid *			0,0134 (13,4%)

* in de juistheid zijn een aantal factoren inbegrepen die reeds ingecalculleerd werden in de gecombineerde standaardonzekerheid (fouten op volume, gewichtsbepaling absorptievloeistof, ...).

De gecombineerde meetonzekerheid (zonder bias-factoren) bedraagt 6,8% op de 3 concentratieniveaus. Indien rekening gehouden wordt met de bias (die bepaald werd uit vergelijking van gemeten waarde ten opzichte van gegenereerde waarde) worden volgende meetonzekerheden bekomen:

- 13,4% bij een concentratie van $\pm 50 \text{ mg SO}_2/\text{Nm}^3$
- 9,6 % bij een concentratie van $\pm 500 \text{ mg SO}_2/\text{Nm}^3$
- 7,6% bij een concentratie van $\pm 1700 \text{ mg SO}_2/\text{Nm}^3$

Deze meetonzekerheden geven wel een mogelijke overschatting, aangezien bepaalde factoren zowel in de gecombineerde uitgebreide meetonzekerheid als in de bias zijn inbegrepen.

De uitgebreide meetonzekerheden op de drie niveaus liggen binnen de 20% die door de EN 14791 als criterium gesteld wordt.

5.2 Meetonzekerheid alternatieve methode

In de norm EN 14792 is een meetonzekerheidsberekening voor NO₂ uitgewerkt. Aangezien er voor de alternatieve SO₂ methode in de norm EN 14791 geen meetonzekerheidsberekening beschikbaar is wordt de methode van NO₂ gevolgd. De SO₂-concentratie wordt opgevat als de meetwaarde van de analyser plus correcties ten gevolge van afwijkingen ten gevolge van bepaalde invloedsfactoren en de performantie-karakteristieken van de monitor:

$$C_{SO_2, ppm} = C_{SO_2, read} + Corr_{fit} + Corr_{0,dr} + Corr_{s,dr} + Corr_{rep} + Corr_{verl} + \sum_{j=1}^p Corr_{inf} + Corr_{int}$$

Met:

C_{SO_2} :	SO ₂ -concentratie in mg/Nm ³
$C_{SO_2, read}$:	SO ₂ -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
$Corr_{verl}$:	correctie voor de verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding
$Corr_{inf}$:	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 SO₂-meting is gelijk aan:

$$u^2(C_{SO_2}) = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial C_{SO_2}}{\partial X_i} \right)^2 \times u^2(X_i) \right]$$

met:

$u(C_{SO_2})$:	de gecombineerde standaardonzekerheid geassocieerd met de SO ₂ -meting
$X_i, i=1$ tot N :	de invloedsfactoren
$\frac{\partial C_{SO_2}}{\partial X_i}$:	de afgeleide van C_{SO_2} naar X_i

De gecombineerde onzekerheid op de SO₂-meting worden berekend als volgt:

$$u(C_{SO_2}) = \sqrt{u^2(\text{corr}_{\text{fit}}) + u^2(\text{corr}_{0,\text{dr}}) + u^2(\text{corr}_{\text{s,dr}}) + u^2(\text{corr}_{\text{rep}}) + u^2(\text{corr}_{\text{s,vf}}) + u^2(\text{corr}_{\text{a.press,SO}_2}) + u^2(\text{corr}_{\text{temp}}) + u^2(\text{corr}_{\text{volt}}) + u^2(\text{corr}_{\text{int}}) + u^2(\text{corr}_{\text{verl,SO}_2})}$$

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

- Gevoeligheid aan omgevingstemperatuur
- Gevoeligheid aan atmosferedruk

Voor volgende karakteristieken ontbraken de gegevens van het toestel:

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

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

Als criterium voor de onzekerheid bij de dagelijkse emissiegrenswaarde wordt 10 % genomen: dit is immers ook de waarde die gebruikt wordt als criterium bij erkenningen, en die bijvoorbeeld is vereist voor de goedkeuring van vast opgestelde continue emissiemeettoestellen. In dit rapport werden rekenvoorbeelden uitgewerkt bij courante emissiegrenswaarden voor grote stookinstallaties, namelijk 50, 500 en 1700 mg/Nm³ (500 mg/Nm³ SO₂ = algemene emissiegrenswaarde).

De meetonzekerheid wordt met en zonder de invloedsfactoren temperatuur, druk, elektrische spanning en gasvolumeflow berekend. Praktisch alle onzekerheidsbijdragen zijn uitgedrukt op het meetbereik, enkel voor de invloed van de atmosferedruk en de verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding zullen de tabellen met partiële standaardonzekerheden wijzigen.

Tabel 20: Meetonzekerheidsberekening SO₂-meting met alternatieve methode (NDUV) bij een SO₂-concentratie 500 mg/Nm³

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in mg/Nm ³)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$= \frac{-13,7}{\sqrt{3}} = -8,0$ maximale afwijking -13,7 mg/Nm ³ , zie tabel 6
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	0
Spandrift	$u(\text{Corr}_{s,\text{dr}})$	0
Herhaalbaarheid	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	Herhaalbaarheidsstandaardafwijking = 2,5 zie tabel 5, bij gemiddelde meetwaarde 371 mg/Nm ³ SO ₂
Gevoeligheid gasdebiet	aan $u(\text{Corr}_{s,\text{vf}})$	$= \frac{1/100}{10 \times \sqrt{3}} \times 2500 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 8,3$ max performantiecriteria norm: 1% van MB per 10 l/h debiet 60±5 l/h, dus maximale variatie van 10 l/h
Gevoeligheid atmosfeerdruk	aan $u(\text{Corr}_{\text{apress}})$	$= \frac{0,1}{100} \times 500 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 2,9$ toestelspecificatie: < 0,1% van meetwaarde per hPa 10 hPa maximum drukvariatie aangenomen
Gevoeligheid omgevings-temperatuur	aan $u(\text{Corr}_{\text{temp}})$	Specificatie toestel: ≤ 2,0% van MB/ 10 K Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $= \frac{2/100 \times 2500}{10 \times \sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{(308-285)^2 + (308-285)(283-285) + (283-285)^2}{3}}$ $= 36,8$
Gevoeligheid elektrische spanning	aan $u(\text{Corr}_{\text{volt}})$	$= \frac{2,0/100 * 2500}{\sqrt{3} * 10} * \frac{(220+11) - (220-11)}{\sqrt{12}} = 18,3$ Criterium norm: < 2 % meetbereik per 10 V variatie 220 V ± 5% aangenomen
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	$= \frac{27,7}{\sqrt{3}} = 16$ maximaal effect +27,7 mg/Nm ³ door 50 ppm NO ₂ - tabel 8
Verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding	$u(\text{Corr}_{\text{verl}})$	$= -5,3/100 * 124 / \sqrt{3} = -3,8$ Uit tabel 11 bij 124 ppm = 354 mg/Nm ³

$$u(C_{\text{SO}_2}) = \sqrt{(-8,0)^2 + 2,5^2 + 8,3^2 + 2,9^2 + 36,8^2 + 18,3^2 + 16^2 + (-3,8)^2} = 45,8 \text{ mg/Nm}^3$$

De uitgebreide meetonzekerheid bij een SO₂-concentratie van 500 mg/Nm³ wordt dan:

$$U(C_{\text{SO}_2}) = \pm 92 \text{ mg/Nm}^3$$

De relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij deze concentratie bedraagt dan $92/500 * 100 = 18,3 \%$. Dit is boven het gestelde criterium van 10 %. Bij het weglaten van de effecten van

temperatuur, elektrische spanning, barometerdruk en gasflow daalt de uitgebreide meetonzekerheid naar 7,3 %.

Het is duidelijk dat de grootste onzekerheidsbijdrages afkomstig zijn van variaties van temperatuur en elektrische spanning, en van de aanwezigheid van interferenten. Het effect van de temperatuur wordt uitgedrukt ten opzichte van het meetbereik. Indien dit zou worden uitgedrukt ten opzichte van de meetwaarde 500 mg/Nm³ (zoals voor atmosferdruk), dan daalt de bijdrage $u(\text{Corr}_{\text{temp}})$ van 36,8 tot 7,4 en de uitgebreide meetonzekerheid tot 11,3 %.

De in tabel 21 berekende waarde voor de meetonzekerheid bij 500 mg/Nm³ SO₂ is een extreem getal, en heeft als gevolg dat het NDUV toestel met een meetbereik van 2500 mg/Nm³ en een spanwaarde van 2000 mg/Nm³ niet voldoende nauwkeurig zou zijn om waarden van 500 mg/Nm³ te meten.

De hoge uitkomst is vooral als gevolg van vier invloedsfactoren die niet experimenteel werden bepaald. Van twee ervan (spanning en gasflow) zijn geen gegevens beschikbaar en is het maximum criterium van de normen in de meetonzekerheidsberekening ingebracht. Van de twee andere (barometerdruk en temperatuur) zijn de maximum waarden overgenomen opgegeven door de leverancier. Het variatiebereik van de temperatuur, dat werd overgenomen uit rekenvoorbeelden in de normen voor NO_x en CO, is vrij extreem (ijking bij 12 °C, variaties gedurende meting van 10 °C tot 35 °C). In alle vier de gevallen bestaat de mogelijkheid dat de reële bijdrages kleiner zijn dan de bijdrages hier gebruikt om de meetonzekerheid te berekenen.

In tabel 21 is de meetonzekerheidsberekening herhaald voor 50 mg/Nm³ en in tabel 22 voor 1700 mg/Nm³ SO₂.

Dat de meetonzekerheid boven de grens van de norm ligt voor metingen rond 50 mg/Nm³ - ook als de invloedsfactoren temperatuur, druk, netspanning en flow worden weggelaten - is een voor de hand liggende conclusie. Voor het meten van emissies met een emissiegrenswaarde 50 mg/Nm³ SO₂ zal dus een toestel met een lager meetbereik dienen ingezet te worden.

Bij 1700 mg/Nm³ SO₂ voldoet de meetonzekerheid aan de vereiste van de norm zoals kan verwacht worden. De inschatting lijkt redelijk tot optimistisch. Te bemenken is dat de onzekerheid op het referentiemateriaal (ijkgas) niet werd meegerekend.

Tabel 21: Meetonzekerheidsberekening SO₂-meting met NDUV alternatieve methode bij een concentratie van 50 mg/Nm³

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in mg/Nm ³)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$= \frac{-13,7}{\sqrt{3}} = -8,0$ maximale afwijking -13,7 mg/Nm ³ , zie tabel 6
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	0
Spandrift	$u(\text{Corr}_{s,\text{dr}})$	0
Herhaalbaarheid	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	Herhaalbaarheidsstandaardafwijking = 2,5 zie tabel 5, bij gemiddelde meetwaarde 371 mg/Nm ³ SO ₂
Gevoeligheid gasdebiet	aan $u(\text{Corr}_{s,\text{vf}})$	$= \frac{1/100}{10 \times \sqrt{3}} \times 2500 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 8,3$ max performantiecriterium norm: 1% van MB per 10 l/h debiet 60±5 l/h, dus maximale variatie van 10 l/h
Gevoeligheid atmosferedruk	aan $u(\text{Corr}_{\text{apress}})$	$= \frac{0,1}{100} \times 50 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 0,29$ toestelspecificatie: < 0,1% van meetwaarde per hPa 10 hPa maximum drukvariatie aangenomen
Gevoeligheid omgevings-temperatuur	aan $u(\text{Corr}_{\text{temp}})$	Specificatie toestel: ≤ 2,0% van MB/ 10 K Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $= \frac{2/100 \times 2500}{10 \times \sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{(308-285)^2 + (308-285)(283-285) + (283-285)^2}{3}}$ $= 36,8$
Gevoeligheid elektrische spanning	aan $u(\text{Corr}_{\text{volt}})$	$= \frac{2,0/100 * 2500}{\sqrt{3} * 10} * \frac{(220+11) - (220-11)}{\sqrt{12}} = 18,3$ Criterium norm: < 2 % meetbereik per 10 V variatie 220 V ± 5% aangenomen
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	$= \frac{27,7}{\sqrt{3}} = 16$ maximaal effect +27,7 mg/Nm ³ door 50 ppm NO ₂ - tabel 8
Verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding	$u(\text{Corr}_{\text{verl}})$	$= -11,9/100 * 61,1/\sqrt{3} = -4,2$ Uit tabel 11 bij 21,4 ppm = 61,1 mg/Nm ³

$$u(C_{\text{SO}_2}) = \sqrt{(-8,0)^2 + 2,5^2 + 8,3^2 + 0,29^2 + 36,8^2 + 18,3^2 + 16^2 + (-4,2)^2} = 45,8 \text{ mg/Nm}^3$$

Uitgebreide meetonzekerheid bij 50 mg/Nm³: $U(C_{\text{SO}_2}) = \pm 96 \text{ mg/Nm}^3$

Relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij 50 mg/Nm³: $96/50 * 100 = 183 \%$. Dit is ver boven het gestelde criterium van 10 %.

Bij het weglaten van effecten van barometerdruk, temperatuur, spanning en gasflow daalt de uitgebreide meetonzekerheid naar 74 %.

Tabel 22: Meetonzekerheidsberekening SO₂-meting met NDUV alternatieve methode bij een concentratie van 1700 mg/Nm³

Performantie-karakteristiek	Partiële standaard-onzekerheid	Waarde van de partiële standaardonzekerheid bij grenswaarde (in mg/Nm ³)
Lack of fit	$u(\text{corr}_{\text{fit}})$	$= \frac{-13,7}{\sqrt{3}} = -8,0$ maximale afwijking -13,7 mg/Nm ³ , zie tabel 6
Zerodrift	$u(\text{Corr}_{0,\text{dr}})$	0
Spandrift	$u(\text{Corr}_{s,\text{dr}})$	0
Herhaalbaarheid	$u(\text{Corr}_{\text{rep}})$	Herhaalbaarheidsstandaardafwijking = 2,5 zie tabel 5, bij gemiddelde meetwaarde 371 mg/Nm ³ SO ₂
Gevoeligheid gasdebiet	aan $u(\text{Corr}_{s,\text{vf}})$	$= \frac{1/100}{10 \times \sqrt{3}} \times 2500 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 8,3$ max performantiecriterium norm: 1% van MB per 10 l/h debiet 60±5 l/h, dus maximale variatie van 10 l/h
Gevoeligheid atmosfeerdruk	aan $u(\text{Corr}_{\text{apress}})$	$= \frac{0,1}{100} \times 1700 \times \frac{10}{\sqrt{3}} = 9,81$ toestelspecificatie: < 0,1% van meetwaarde per hPa 10 hPa maximum drukvariatie aangenomen
Gevoeligheid omgevings-temperatuur	aan $u(\text{Corr}_{\text{temp}})$	Specificatie toestel: ≤ 2,0% van MB/ 10 K Stel temp. tijdens kalibratie toestel: 285K Temp. fluctuaties tijdens meting: 283-308 K $= \frac{2/100 \times 2500}{10 \times \sqrt{3}} \times \sqrt{\frac{(308-285)^2 + (308-285)(283-285) + (283-285)^2}{3}}$ $= 36,8$
Gevoeligheid elektrische spanning	aan $u(\text{Corr}_{\text{volt}})$	$= \frac{2,0/100 * 2500}{\sqrt{3} * 10} * \frac{(220+11) - (220-11)}{\sqrt{12}} = 18,3$ Criterium norm: < 2 % meetbereik per 10 V variatie 220 V ± 5% aangenomen
Interferenten	$u(\text{corr}_{\text{int}})$	$= \frac{27,7}{\sqrt{3}} = 16$ maximaal effect +27,7 mg/Nm ³ door 50 ppm NO ₂ - tabel 8
Verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding	$u(\text{Corr}_{\text{verl}})$	$= -2,3/100 * 1173 / \sqrt{3} = -15,6$ Uit tabel 11: -2,3% bij 410,4 ppm = 1173 mg/Nm ³

$$u(C_{\text{SO}_2}) = \sqrt{(-8,0)^2 + 2,5^2 + 8,3^2 + 9,81^2 + 36,8^2 + 18,3^2 + 16^2 + (-15,6)^2} = 49 \text{ mg/Nm}^3$$

Uitgebreide meetonzekerheid bij 1700 mg/Nm³: $U(C_{\text{SO}_2}) = \pm 98 \text{ mg/Nm}^3$

Relatieve uitgebreide meetonzekerheid bij 1700 mg/Nm³: $98/1700 * 100 = 5,8 \%$.

Dit voldoet aan het gestelde criterium van 10 %.

Bij weglaten van effecten van barometerdruk, temperatuur, spanning en gasflow daalt de uitgebreide meetonzekerheid naar 2,8 %.

6 EQUIVALENTIE ALTERNATIEVE EN REFERENTIEMETHODE

6.1 Equivalentietesten voor SO₂

De referentiemethode voor SO₂ meting in emissies is volgens EN 14791 de natchemische bemonstering in borrelflessen, gevuld met een waterstofperoxide-oplossing, gevolgd door analyse van de absorptievloeistof. De analyse gebeurt ofwel door middel van ionenchromatografie ofwel door neerslagtitratie met bariumperchloraat met Thorin als indicator. 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 EN TS 14793 uit volgende stappen:

- 1) Methodebeschrijving en aflijnen toepassingsbereik voor equivalentie van alternatieve methode;
- 2) Performantiekarakteristieken bepalen van de alternatieve methode;
- 3) Totale meetonzekerheid bepalen en aantonen dat die voldoet aan het criterium van de referentiemethode;
- 4) Bepalen van de herhaalbaarheid en systematische afwijking van de alternatieve methode in het veld in vergelijking met de referentiemethode voor dat type matrix gedefinieerd in het toepassingsbereik voor equivalentie. 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 de voorgaande paragrafen 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 spreiding van de te testen SO₂-concentraties over het meetbereik dient als volgt te gebeuren:

- 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 SO₂-equivalentietesten werden uitgevoerd met de NDUV techniek als alternatieve methode (AM), en de natchemische referentiemethode volgens EN 14791 met ionenchromatografie als analysetechniek. Te vermelden is dat de TS EN 14793 als voorbeeld een equivalentiebewijs tussen de beide analysemethodes van de EN 14791 bevat.

Aangezien de SO₂ NDUV-monitor (AM) een meetbereik heeft van 0-2500 mg/Nm³ werden SO₂ -gasconcentraties tussen 37 en 1827 mg/Nm³ aangemaakt. Rekening houdend met bovenvermelde regels werden de gegenereerde concentraties gelijkmatig verspreid over het volledige bereik, en met 0,8% water aangemaakt in stikstof en rechtstreeks aan de toestellen aangeboden, na kalibratie 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 SO₂ testgasmengsels in N₂ toegevoegd zodat het watergehalte in de gasmengsels (0,8%) overeenkomt met het maximum watergehalte dat in praktijkomstandigheden nog na de koeler aanwezig is.

De SO₂ monitor werd vóór en na elke meetreeks gekalibreerd met zerogas en in het referentielaboratorium aangemaakt ijkgas van 1990 mg/Nm³.

De signalen van de SO₂ monitor werd gelogd en uitgemiddeld over dezelfde meetperiodes van 30 minuten als de referentiemethode.

Tabel 23: Equivalentietesten voor SO₂

Test nr.	Aanmaakwaarde proefgas mg SO ₂ /Nm ³	Meetwaarde 1 referentie- methode SRM1 mg SO ₂ /Nm ³	Meetwaarde 2 referentie- methode SRM2 mg SO ₂ /Nm ³	Meetwaarde alternatieve methode AM mg SO ₂ /Nm ³
1	1827	1792	1865	1827
2	1742	1728	1756	1741,2
3	1646	1645	1644	1648,3
4	1563	1502	948*	1575,3
5	1472	1483	1451	1490,8
6	1380	1387	1313	1401,5
7	1289	1297	1265	1311,9
8	1195	1199	1176	1207,6
9	1101	1101	1074	1109,4
10	1012	975	726*	1014,1
11	919	909	909	926,8
12	827,4	802	805	832,3
13	734,5	681	683	738,7
14	642,9	603	539	645,6
15	548,5	533	206*	560,9
16	457,6	442	461	467,9
17	365,6	363	339	373,1
18	295,4	298	276	303,8
19	240,6	267	242	246,9
20	240,6	241	270	252,6
21	181,6	221	199	189,2
22	144,1	136	137	146,2
23	109,3	102		110,4
24	73,78	73	73	75,2
25	36,6	39	40	37,1

*: verdachte waarden

6.2 Herhaalbaarheid van referentiemethode en alternatieve methode

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

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

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

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

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

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 30 minuten aan de monitor aangeboden en tegelijk in dubbel bemonsterd met de natchemische referentiemethode. De primaire gelogde data werden als 30-minuutswaarden uitgemiddeld. Er werd voor de alternatieve methode slechts 1 meetwaarde als 30-minuutsgemiddelde bekomen, zodat geen duplo-metingen beschikbaar zijn om de herhaalbaarheid van de AM mee te bepalen.

In principe zou de herhaalbaarheid van de AM uit de meetgegevens kunnen worden afgeleid door de data te splitsen in 2 periodes van 15 minuten, maar deze methode werd niet toegepast, omdat dit niet voldoet aan de definitie en bovendien tot een kunstmatig lage herhaalbaarheidsstandaardafwijking zou leiden.

De herhaalbaarheid van de AM werd daarom afgeleid uit de herhaalbaarheidstest bij 371 mg/Nm³ SO₂ en deze bedraagt, uitgedrukt als standaardafwijking

$$s_r(X) = 2,5 \text{ mg/Nm}^3 \text{ SO}_2$$

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 SO₂ is die gelijk aan:

$$s_r\text{limit}(C) = s_R(C) = 0,051 \cdot C + 2,3$$

waarbij C de SO₂-concentratie in mg SO₂/Nm³ 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 $s_r\text{limit}$.

6.3 Systematische afwijking tussen referentiemethode 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:

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

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:

$$1 - \frac{s_R(\bar{Z})}{\bar{Z}} \leq C_1 \leq 1 + \frac{s_R(\bar{Z})}{\bar{Z}} \text{ berekend bij de gemiddelde waarde } \bar{Z}.$$

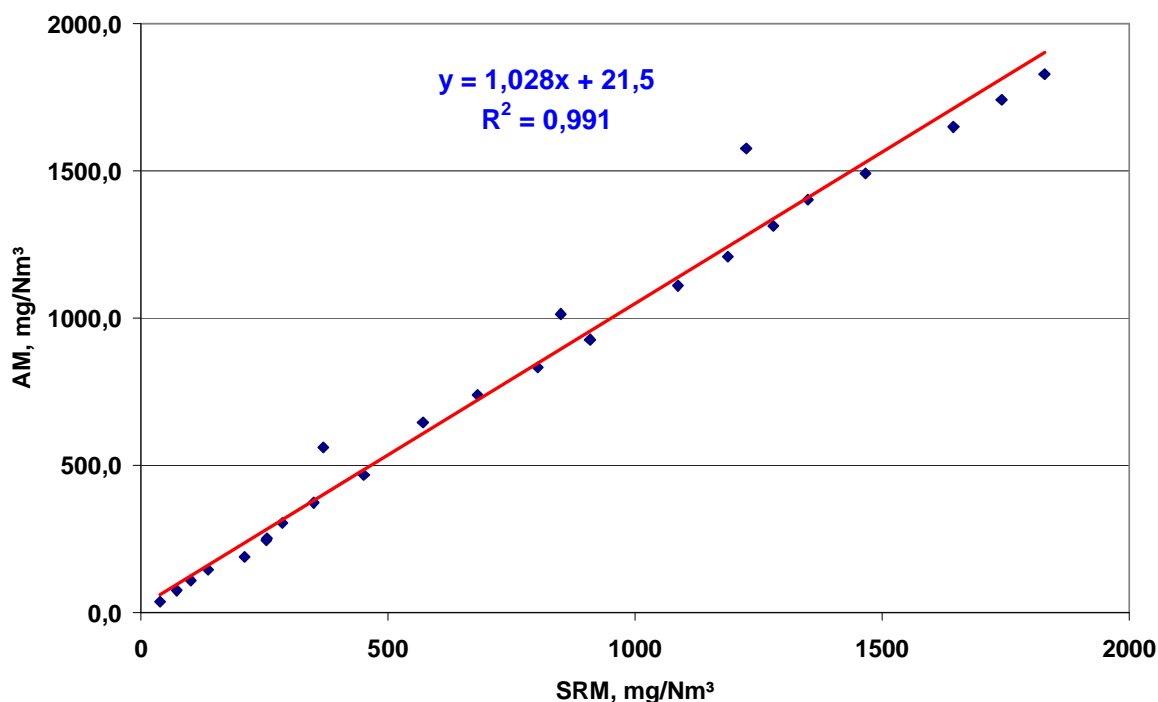
$s_R(\bar{Z})$ is de reproduceerbaarheids-standaarddeviatie die terug te vinden is in de normmethode van de RM.

$$|C_0| \leq s_R(\bar{Z})$$

6.4 Resultaten equivalentietest SO₂

6.4.1 Equivalentietoets met alle meetwaarden

De orthogonale lineaire regressiecurve van de resultaten met alternatieve methode in functie van de van de referentiemethode (AM en SRM), met inbegrip van alle bekomen data voor de referentiemethode, wordt weergegeven in **Figuur 4**.



Figuur 4: Equivalentie voor SO₂ van de alternatieve methode (NDUV) ten opzichte van de natchemische referentiemethode met alle meetwaarden (resultaat ongeldig wegens 3 uitliggers).

De berekeningen van de parameters die dienen geverifieerd voor het vaststellen van de equivalentie worden in de bijlage stap voor stap in tabelvorm weergegeven.

Zoals reeds vermeld werd van de alternatieve methode slechts één bepaling uitgevoerd, waardoor de berekeningen voor herhaalbaarheid van de AM met deze gegevens niet mogelijk zijn. Het gevolg is dat voor sommige tussenresultaten delingen door nul ("#DIV/0") of niet berekenbare waarden ("#REF!") voorkomen op de berekeningsbladen in bijlage. Dit komt uitsluitend voor op de plaatsen waar deze dubbele gegevens vereist zijn en vormt verder geen belemmering voor het correct uitvoeren van de equivalentietest - behalve voor het vaststellen van de herhaalbaarheid van de alternatieve methode. In de plaats van uit deze vergelijkende experimenten werd daarom de herhaalbaarheid van de alternatieve methode afzonderlijk bepaald.

De samenvatting van de berekeningen en de toetsing tegenover de criteria uit de norm EN 14791 en de TS 14793 worden in de volgende tabellen opgenomen.

Tabel 24: Resultaten equivalentietest voor SO₂ met alle resultaten

	Eenheid	AM	SRM
Systematische afwijking			
Grote gemiddelden	mg/Nm ³ SO ₂	\bar{X} 809,4	\bar{Z} 766,4
Herhaalbaarheid			
Herhaalbaarheidsstandaardafwijking	mg/Nm ³ SO ₂	$s_r(X)$ 2,5	$s_r(Z)$ 102
Herhaalbaarheidsvariantie	(mg/Nm ³ SO ₂) ²	$s_r^2(X)$ niet berekend	$s_r^2(Z)$ 10397
Totaal aantal metingen		$N(X)$ 25	$N(Z)$ 49

Tabel25: Statistische resultaten equivalentietest SO₂ met alle resultaten

Verificatie test	Bekomen waarde	Kritische waarde	Conclusie
Niet systematische afwijking			
Validatie van de test	R 0,991	$R \geq 0,97$	aanvaardbaar: Ja
Helling regressierechte	C₁ 1,028	$1 - \frac{S_R(\bar{Z})}{\bar{Z}} \leq C_1 \leq 1 + \frac{S_R(\bar{Z})}{\bar{Z}}$ $S_r(C) = S_R(C) = 0,051 C + 2,3^*$ (criterium SO ₂ -norm) dus: $0,946 \leq C_1 \leq 1,054$	aanvaardbaar: Ja
Intercept regressierechte	C₀ 21,5 mg/Nm ³ SO ₂	$ C_0 \leq S_R(\bar{Z})$ $21,5 \leq 41,4$	aanvaardbaar: Ja
Herhaalbaarheid			
Standaard onzekerheid herhaalbaarheid		$s_r(Z) \leq S_r \text{ limit } (\bar{Z})$ $s_r(X) \leq S_r \text{ limit } (\bar{Z})$	aanvaardbaar:
AM: $s_r(X)$	2,5 mg/Nm ³ SO ₂	21,2 (bij $\bar{X} = 374$)	Ja
SRM: $s_r(Z)$	102 mg/Nm ³ SO ₂	$S_r \text{ limit } (\bar{Z}) = 41,4$	Nee

*bij het gemiddelde van de metingen met de referentiemethode $\bar{Z} = 766,4 \text{ mg/Nm}^3 \text{ SO}_2$ geldt $S_R = 0,051.C + 2,3 = 766,4 * 0,051 + 2,3 = 41,4 \text{ mg mg/Nm}^3 \text{ SO}_2$ en moet

$$1 - \frac{41,6}{766,4} \leq C_1 \leq 1 + \frac{41,6}{766,4} \Rightarrow 0,946 \leq C_1 \leq 1,054$$

6.4.2 Equivalentietoets zonder abnormale resultaten referentiemethode

Bij de equivalentieproeven in tabel 23 werd vastgesteld dat 3 van de 49 SO₂-metingen met de referentiemethode sterk afwijken van de aanmaakwaarde van het proefgas, namelijk de resultaten van de tweede bemonstering van de testen nummer 4, 10 en 15. In de TS 14793 over equivalentie wordt de Grubbs uitliggertest beschreven voor de resultaten van de alternatieve methode (weliswaar alleen voor AM). Vermits hier ook de referentiemethode in dubbel werd uitgevoerd kon met de Grubbs test op de referentiemethode 1 uitligger geëlimineerd worden, namelijk test nummer 15, waarvan de laagste waarde 206 mg/Nm³ voldoende afwijkt van de hoogste waarde 533 mg/Nm³ om als uitligger verworpen te worden. De twee overige abnormale waarden worden door de Grubbs test aanvaard en niet als uitliggers beschouwd. Bemerk wel dat de Grubbs test niet de afwijking van de aanmaakwaarde beschouwt, maar alleen het verschil tussen beide meetwaarden.

Deze twee waarden werden uiteindelijk verwijderd om aan het criterium voor de herhaalbaarheid van de referentiemethode te voldoen. Zie hiervoor de toetsing van S_rlimit (Z) aan in tabel 25 en 27. Deze toets was ook slechts mogelijk doordat de referentiemethode in dubbel werd toegepast.

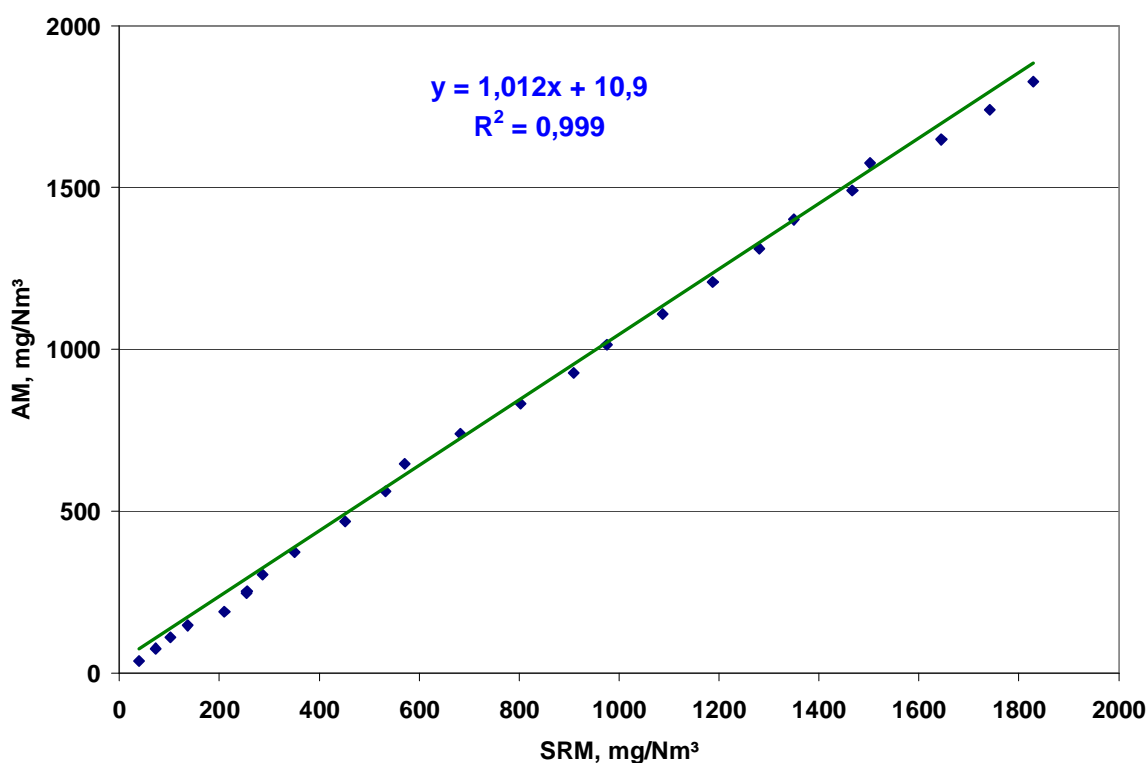
Het blijkt nodig alle 3 abnormale waarden te verwijderen om het herhaalbaarheids criterium voor de referentiemethode te voldoen.

Het voorkomen van deze abnormale waarden illustreert de beperkingen van de referentiemethode zelf, en het risico van het quasi onbeperkt vertrouwen in de referentiemethodes, waarop het huidige systeem van EN normen lijkt gebaseerd te zijn. Indien er geen herhaling was uitgevoerd van de referentie bepalingen, dan zou namelijk de conclusie van deze testen volgens de toets in tabel 25 luiden dat de alternatieve methode met NDUV volgens TS EN 14793 niet equivalent is met de referentiemethode EN14791.

Na verwijdering van de drie abnormale waarden wordt een verschillende orthogonale lineaire regressiecurve bekomen tussen de resultaten met alternatieve methode en die van de van de referentiemethode (AM en SRM). Dit resultaat is weergegeven in figuur 5.

Zowel de overeenkomst tussen beide methodes, die blijkt uit de helling en het intercept van de rechte, de kwaliteit van de correlatie (correlatiecoëfficiënt) als de spreiding van de resultaten (herhaalbaarheid) zijn aanzienlijk verbeterd als gevolg van deze selectie van de data.

De berekeningstabellen van de equivalentie na verwijdering van de uitliggers worden in bijlage opgenomen. De samenvatting van de equivalentietoets wordt in tabel 26 en 27 gegeven.



Figuur 5: Equivalentie voor SO₂ van de alternatieve methode (NDUV) ten opzichte van de natchemische referentiemethode na verwijdering van 3 uitliggers (equivalentietoets positief voor alle criteria).

Tabel 26: Resultaten equivalentietest voor SO₂ na verwijdering abnormale waarden met referentiemethode

	Eenheid	AM	SRM
Systematische afwijking			
Grote gemiddelden	mg/Nm ³ SO ₂	\bar{X} 809,4	\bar{Z} 789,0
Herhaalbaarheid			
Herhaalbaarheidsstandaardafwijking	mg/Nm ³ SO ₂	$s_r(X)$ 2,5	$s_r(Z)$ 23,1
Herhaalbaarheidsvariantie	(mg/Nm ³ SO ₂) ²	$s_r^2(X)$ niet berekend	$s_r^2(Z)$ 534
Totaal aantal metingen		$N(X)$ 25	$N(Z)$ 46

Tabel 27: Statistische resultaten van de equivalentietest voor SO₂ na verwijdering abnormale waarden met referentiemethode

Verificatie test	Bekomen waarde	Kritische waarde	Conclusie
Niet systematische afwijking			
Validatie van de test	R 0,9992	$R \geq 0,97$	aanvaardbaar: Ja
Helling regressierechte	C₁ 1,0119	$1 - \frac{S_R(\bar{Z})}{\bar{Z}} \leq C_1 \leq 1 + \frac{S_R(\bar{Z})}{\bar{Z}}$ $S_r(C) = S_R(C) = 0,051 C + 2,3^*$ (criterium SO ₂ -norm) dus: $0,946 \leq C_1 \leq 1,054$	aanvaardbaar: Ja
Intercept regressierechte	C₀ 21,5 mg/Nm ³ SO ₂	$ C_0 \leq S_R(\bar{Z})$ $21,5 \leq 42,5$	aanvaardbaar: Ja
Herhaalbaarheid			
Standaard onzekerheid herhaalbaarheid		$s_r(Z) \leq S_r \text{ limit } (\bar{Z})$ $s_r(X) \leq S_r \text{ limit } (\bar{Z})$	aanvaardbaar:
AM: $s_r(X)$	2,5 mg/Nm ³ SO ₂	21,2 (bij $\bar{X} = 374$)	Ja
SRM: $s_r(Z)$	23,1 mg/Nm ³ SO ₂	$S_r \text{ limit } (\bar{Z}) = 42,5$	Ja

*bij het gemiddelde van de metingen met de referentiemethode $\bar{Z} = 789 \text{ mg/Nm}^3 \text{ SO}_2$ geldt $S_R = 0,051.C + 2,3 = 789 * 0,051 + 2,3 = 42,5 \text{ mg mg/Nm}^3 \text{ SO}_2$ en moet $1 - \frac{42,5}{789} \leq C_1 \leq 1 + \frac{42,5}{789} \Rightarrow 0,946 \leq C_1 \leq 1,054$

Na verwijdering van de uitliggers die werden bekomen met de referentiemethode voldoen de herhaalbaarheidsstandaarddeviaties van referentie- en alternatieve methodes aan het criterium voor de referentiemethode in de SO₂-norm.

Er bestaat geen systematische afwijking tussen referentie- en alternatieve methode zoals blijkt uit de toetsing aan de criteriumwaarden van de correlatiecoëfficiënt, de helling en het intercept van de orthogonale regressie tussen de parallelle resultaten met beide methodes.

7 BESLUITEN

De performantiekarakteristieken van alternatieve en referentiemethode voor de bepaling van SO₂ in emissies werden bepaald en vergeleken met de hier gestelde criteria. Voor de alternatieve methode werden de criteria opgesteld op basis van de EN-normen voor de instrumentele meting van CO en NO_x in rookgassen, aangezien dergelijke criteria voor de instrumentele SO₂ methode niet beschikbaar zijn in de EN 14791, die uitsluitend de manuele referentiemeting normeert.

Voor de referentiemethode voldoen de karakteristieken aan de criteria van EN 14791 met uitzondering van het criterium voor de nauwkeurigheid van het bemonsterde gasvolume. Voor kalibratie van aanzuigenheden wordt in de VITO procedure een tolerantie van 5% toegelaten terwijl de EN-norm een criterium stelt dat iets boven de 2% ligt (2% voor gasmeter + bijkomende criteria voor druk en temperatuur ter hoogte van de gasmeter). In de meetonzekerheidsberekeningen wordt wel verder gewerkt met de eigen tolerantie.

Alle karakteristieken van de alternatieve methode voldoen aan de gestelde criteria, behalve de verliezen en lekken in de bemonsteringsleiding die in enkele gevallen groter zijn dan 4 %. Dit is evenwel niet eigen aan het meettoestel, maar aan de voorbehandeling van de gasstroom alvorens die de monitor binnenkomt.

Elke karakteristiek levert zijn bijdrage aan de meetonzekerheid, die berekend wordt als de vierkantswortel van de kwadratische som van alle bijdragen.

De meetonzekerheid van beide methodes werd berekend voor drie concentratieniveaus die overeenkomen met bestaande Vlarem emissiegrenswaarden, namelijk 50, 500 en 1700 mg SO₂/Nm³. De meetonzekerheid van de referentiemethode, berekend volgens het voorbeeld in de EN-norm bedraagt resp. 13,4 %, 9,6 % en 13,4 % en voldoet voor alle niveaus aan het 20%-criterium van de EN 14791.

De meetonzekerheid van de alternatieve NDUV methode bedraagt resp. 5,8 %, 18,3 % en 183 % en voldoet alleen bij 1700 mg/Nm³, maar is groter dan het gestelde criterium van 10 % bij 50 en 500 mg/Nm³ SO₂. De belangrijkste bijdrage tot de meetonzekerheid wordt geleverd door de invloeden van omgevingstemperatuur en elektrische spanning op het meettoestel, die uitgedrukt worden als percentage van het meetbereik. Daarnaast is er een significante bijdrage van interferenten op de SO₂-meting.

De invloedsfactoren zijn meestal niet door de leverancier opgegeven en moeten daarom ingeschat worden op de (hoge) criteriumwaardes uit de EN-normen.

Berekening van de M.O. zonder deze invloedsfactoren toont aan dat bij 500 mg/Nm³ het criterium van 10 % haalbaar moet zijn, indien de invloedsfactoren voldoende laag zijn, of indien ze zouden uitgedrukt worden in functie van de meetwaarde i.p.v. het meetbereik.

Voor de lagere meetwaarden (EGW 50 mg/Nm³) kan de vereiste meetonzekerheid alleen worden gehaald indien een toestel met lager meetbereik wordt gebruikt.

De equivalentieproeven tussen de referentiemethode en de alternatieve methode met NDUV monitor werden uitgevoerd bij 25 concentraties tussen 37 en 1827 mg/Nm³ SO₂. De referentiemethode werd in dubbel uitgevoerd, en de alternatieve met één toestel, telkens als halfuurgemiddelde. Na selectie van de data werd aan alle criteria van de equivalentie voldaan, namelijk de herhaalbaarheidsstandaardafwijking van de referentiemethode (23 mg/Nm³), de correlatiecoëfficiënt tussen beide methodes ($R^2=0,999$), de overeenkomst tussen beide methodes (richtingscoëfficiënt $C_1=1,012$ en intercept $C_0=33,8$). De herhaalbaarheidsstandaardafwijking van de alternatieve methode werd afzonderlijk bepaald en bedroeg 2,5 mg/Nm³ bij een concentratie van

371 mg/Nm³, m.a.w. een grootte-orde lager dan het criterium van EN 14791 en die van de referentiemethode.

Bij de equivalentietesten werd evenwel vastgesteld dat drie van de 49 SO₂-metingen met de referentiemethode als abnormaal dienden geklasseerd, wegens te grote afwijkingen van de aanmaakwaarde van het proefgas. In de TS 14793 over equivalentie is de Grubbs uitliggertest voorzien op de resultaten van de alternatieve methode (en alleen voor de AM), maar vermits hier ook de referentiemethode in dubbel werd uitgevoerd kon met de Grubbs test op de referentiemethode 1 uitligger geëlimineerd worden. De twee overige abnormale waarden werden verwijderd om aan het criterium voor de herhaalbaarheid van de referentiemethode te voldoen. Dit was ook slechts mogelijk doordat de referentiemethode in dubbel werd toegepast. Het voorkomen van deze abnormale waarden illustreert de beperkingen van de referentiemethode zelf, en het risico van onbeperkt vertrouwen in de referentiemethodes, waarop het huidige systeem van EN normen gebaseerd is. Indien er geen herhaling was uitgevoerd van de referentiebepalingen, dan zou namelijk de conclusie van deze testen zijn geweest dat de alternatieve methode volgens TS EN 14793 niet equivalent was met de referentiemethode EN14791.

Naast de reeds in de norm gespecificeerde meetonzekerheid van 20% die te hoog is voor beoordeling van alternatieve methodes, blijkt uit deze proeven ook de gevoeligheid voor grove fouten van deze referentiemethode.

Als besluit uit dit onderzoek kunnen volgende aanbevelingen worden geformuleerd:

- Er is behoefte aan een aanvullende EN-norm voor de instrumentele meting van SO₂ in emissies, waarin duidelijk de criteria voor de instrumentele techniek worden gesteld; de meerderheid van de gebruikers werkt namelijk met de instrumentele meting
- Deze genormeerde alternatieve methode (of alternatieve referentiemethode) dient een meetonzekerheid van minder dan 10 % te kunnen garanderen, zonet is ze niet bruikbaar in het kader van veeleisende toepassingen zoals vergelijkende metingen nodig voor de goedkeuring van continue meetinstrumenten of de erkenning van laboratoria. De huidige referentiemethode met een M.O. criterium van 20 % kan deze rol niet vervullen
- De gevoeligheid van de toestellen aan druk, temperatuur en netspanning lijken thans doorslaggevende factoren in de M.O., hetgeen niet overeenkomt met de realiteit. Vanwege de CEN is een lagere specificatie voor de individuele gevoeligheidsfactoren - of voor het totaal effect van deze factoren - wenselijk
- De instrumentenbouwers dienen nauwkeurigere documentatie over de invloedsfactoren mee te leveren.
- De meettoestellen dienen beter te worden aangepast om een mindere invloed van omgevingsfactoren te garanderen. Verwacht mag worden dat toestellen een conformiteitslabel met de EN-normen zullen krijgen in de toekomst.
- Er is duidelijk een ontubbeling nodig van de meetbereiken om aan de M.O. criteria te kunnen voldoen voor verschillende emissiegrenswaarde tussen 50 en 2000 mg/Nm³. Dit betekent in de praktijk dat laboratoria bijkomende dienen te beschikken over toestellen met lagere meetbereiken.

8 REFERENTIES

CEN/TS 14793

Stationary source emission -Intralaboratory validation procedure for an alternative method compared to a reference method
Maart 2005

EN 14791 Stationary source emissions - Determination of mass concentration of sulphur dioxide (SO₂) - Reference method
November 2005

Praktische statistiek voor het laboratorium
Een handleiding voor de statistische evaluatie van meetresultaten
Dr. Jo Klaessens, Dr. Hans van Leeuwen

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

Draft prEN 15267-3

Air quality - Certification of automated measuring systems - Part 3: Performance specifications and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources
June 2005

EN 14792

Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x) - Reference methode: Chemiluminescence
November 2005

Final draft prEN 15058

Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of carbon monoxide (CO) - Reference method: Non-dispersive infrared spectrometry
January 2006

9 BIJLAGE: EQUIVALENTIETABELLEN VOOR ALTERNATIEVE- EN REFERENTIEMETHODE VOOR SO₂

Alternatieve methode

NDUV monitor Rosemount NGA 2000, vergelijking met alle waarden referentiemethode

(*) omdat er geen dubbele meting is, kunnen grootheden ivm herhaalbaarheid en Sr(X) niet worden berekend

Test no	X_{i1}	n_i	\bar{X}_i	\bar{X}_i^2	$s_i^2(X)$	$\bar{X}_i \times Z_i$	$(X_{i1} - \bar{X}_i)^2$	$(X_{i1} - \bar{X})$	$(X_{i2} - \bar{X})$	$(X_{i1} - \bar{X})^2$	$(X_{i2} - \bar{X})^2$
1	1827	1	1827,0	3337929	#DIV/0!	3340974	0,00	1017,64	#REF!	1035595	#REF!
2	1741,2	1	1741,2	3031935	#DIV/0!	3033594	0,00	931,89	#REF!	868413	#REF!
3	1648,3	1	1648,3	2717054	#DIV/0!	2711088	0,00	838,99	#REF!	703905	#REF!
4	1575,3	1	1575,3	2481520	#DIV/0!	1930176	0,00	765,93	#REF!	586643	#REF!
5	1490,8	1	1490,8	2222463	#DIV/0!	2186945	0,00	681,43	#REF!	464353	#REF!
6	1401,5	1	1401,5	1964264	#DIV/0!	1891995	0,00	592,16	#REF!	350658	#REF!
7	1311,9	1	1311,9	1720995	#DIV/0!	1680113	0,00	502,51	#REF!	252515	#REF!
8	1207,6	1	1207,6	1458295	#DIV/0!	1434208	0,00	398,24	#REF!	158596	#REF!
9	1109,4	1	1109,4	1230832	#DIV/0!	1206108	0,00	300,07	#REF!	90042	#REF!
10	1014,1	1	1014,1	1028318	#DIV/0!	862479	0,00	204,70	#REF!	41903	#REF!
11	926,8	1	926,8	858999	#DIV/0!	842720	0,00	117,46	#REF!	13798	#REF!
12	832,3	1	832,3	692777	#DIV/0!	668562	0,00	22,97	#REF!	528	#REF!
13	738,7	1	738,7	545710	#DIV/0!	503847	0,00	-70,64	#REF!	4990	#REF!
14	645,6	1	645,6	416736	#DIV/0!	368776	0,00	-163,81	#REF!	26833	#REF!
15	560,9	1	560,9	314603	#DIV/0!	207117	0,00	-248,46	#REF!	61734	#REF!
16	467,9	1	467,9	218971	#DIV/0!	211395	0,00	-341,42	#REF!	116564	#REF!
17	373,1	1	373,1	139181	#DIV/0!	130888	0,00	-436,29	#REF!	190348	#REF!
18	303,8	1	303,8	92325	#DIV/0!	87239	0,00	-505,51	#REF!	255539	#REF!
19	246,9	1	246,9	60978	#DIV/0!	62843	0,00	-562,42	#REF!	316318	#REF!
20	252,6	1	252,6	63832	#DIV/0!	64580	0,00	-556,71	#REF!	309924	#REF!
21	189,2	1	189,2	35796	#DIV/0!	39786	0,00	-620,16	#REF!	384598	#REF!
22	146,2	1	146,2	21386	#DIV/0!	19963	0,00	-663,12	#REF!	439727	#REF!
23	110,4	1	110,4	12181	#DIV/0!	11269	0,00	-698,99	#REF!	488590	#REF!
24	75,2	1	75,2	5648	#DIV/0!	5494	0,00	-734,21	#REF!	539058	#REF!
25	37,1	1	37,1	1375	#DIV/0!	1462	0,00	-772,28	#REF!	596411	#REF!
		25	809,36	8297583	345733	7996209	#DIV/0!	0,9907	1,0280	0,9815	1,0568
		N	\bar{X}	SSD (\bar{X})	$s^2(\bar{X})$	SPD (\bar{x}, \bar{z})	$sr^2(X)$	R	C1		
								Sr(X) (*) #DIV/0!	Co 21,5	C1 1,0280	R 0,9907

Referentiemethode

Natchemisch EN14791 met inbegrip van alle waarden

(*) om herhaalbaarheids criterium voor Sr(Z) te halen dienen duplo-metingen 4, 10 en 15 verwijderd

Test no	Z _{i1}	Z _{i2}	n _i	\bar{Z}_i	\bar{Z}_i^2	s _i ² (Z)	$(Z_{i2} - \bar{Z}_i)^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z}_i)^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z})$	$(Z_{i2} - \bar{Z})$	$(Z_{i1} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i2} - \bar{Z})^2$
1	1792	1865	2	1828,7	3344022	2680,999	1340,50	1025,65	1098,87	1051955	1207525	
2	1728	1756	2	1742,2	3035255	399,8756	199,94	961,65	989,93	924776	979967	
3	1645	1644	2	1644,7	2705135	0,456035	0,23	878,80	877,85	772292	770615	
4	1502	948	2	1225,3	1501329	153596,1	76798,05	736,01	181,76	541705	33036	
5	1483	1451	2	1467,0	2151994	513,1173	256,56	716,58	684,54	513486	468601	
6	1387	1313	2	1350,0	1822384	2742,234	1371,12	620,58	546,52	385120	298688	
7	1297	1265	2	1280,7	1640203	519,2828	259,64	530,41	498,19	281337	248189	
8	1199	1176	2	1187,7	1410518	260,3659	130,18	432,66	409,84	187192	167966	
9	1101	1074	2	1087,1	1181881	365,247	182,62	334,25	307,22	111724	94387	
10	975	726	2	850,5	723385	31138,05	15569,03	208,89	-40,66	43635	1653	
11	909	909	2	909,3	826750	0,0003	0,00	142,86	142,84	20410	20403	
12	802	805	2	803,2	645194	3,243868	1,62	35,56	38,11	1265	1452	
13	681	683	2	682,1	465196	2,067313	1,03	-85,37	-83,34	7288	6945	
14	603	539	2	571,3	326335	2022,585	1011,29	-163,35	-226,95	26682	51506	
15	533	206	2	369,3	136354	53597,11	26798,55	-233,44	-560,85	54495	314549	
16	442	461	2	451,8	204081	174,6727	87,34	-324,00	-305,31	104974	93212	
17	363	339	2	350,8	123090	281,2431	140,62	-403,70	-427,42	162978	182689	
18	298	276	2	287,1	82434	255,5878	127,79	-467,99	-490,60	219012	240685	
19	267	242	2	254,5	64765	330,9804	165,49	-499,05	-524,78	249053	275395	
20	241	270	2	255,6	65336	416,69	208,34	-525,23	-496,36	275866	246375	
21	221	199	2	210,3	44220	235,907	117,95	-545,26	-566,98	297308	321467	
22	136	137	2	136,5	18636	0,008454	0,00	-629,96	-629,83	396847	396683	
23	102		1	102,1	10426	#DIV/0!	0,00	-664,30	-766,41	441294	587377	
24	73	73	2	73,1	5345	0,013765	0,01	-693,38	-693,22	480777	480547	
25	39	40	2	39,4	1554	0,914849	0,46	-727,66	-726,31	529492	527525	
			49	766,41	7851392	327141	10397,36					

N

\bar{Z}

SSD (\bar{Z})

s²(\bar{Z})

s²(Z)

ondergrens

bovengrens

Sr(Z) (*)	102,0		41,4	fail
Sr(X)	2,5		21,2	pass
C0	21,5		41,4	pass
C1	1,028	0,95	1,05	pass
R	0,991	0,97		pass

Alternatieve methode

NDUV monitor Rosemount NGA 2000, vergelijking zonder abnormale waarden referentiemethode

(*) omdat er geen dubbele meting is, kunnen grootheden ivm herhaalbaarheid en $Sr(X)$ niet worden berekend

Test no	X_{i1}	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	1827	1	1827,0	3337929	#DIV/0!	3340974	0,00	1017,64	#REF!	1035595	#REF!
2	1741,2	1	1741,2	3031935	#DIV/0!	3033594	0,00	931,89	#REF!	868413	#REF!
3	1648,3	1	1648,3	2717054	#DIV/0!	2711088	0,00	838,99	#REF!	703905	#REF!
4	1575,3	1	1575,3	2481520	#DIV/0!	2366726	0,00	765,93	#REF!	586643	#REF!
5	1490,8	1	1490,8	2222463	#DIV/0!	2186945	0,00	681,43	#REF!	464353	#REF!
6	1401,5	1	1401,5	1964264	#DIV/0!	1891995	0,00	592,16	#REF!	350658	#REF!
7	1311,9	1	1311,9	1720995	#DIV/0!	1680113	0,00	502,51	#REF!	252515	#REF!
8	1207,6	1	1207,6	1458295	#DIV/0!	1434208	0,00	398,24	#REF!	158596	#REF!
9	1109,4	1	1109,4	1230832	#DIV/0!	1206108	0,00	300,07	#REF!	90042	#REF!
10	1014,1	1	1014,1	1028318	#DIV/0!	989009	0,00	204,70	#REF!	41903	#REF!
11	926,8	1	926,8	858999	#DIV/0!	842720	0,00	117,46	#REF!	13798	#REF!
12	832,3	1	832,3	692777	#DIV/0!	668562	0,00	22,97	#REF!	528	#REF!
13	738,7	1	738,7	545710	#DIV/0!	503847	0,00	-70,64	#REF!	4990	#REF!
14	645,6	1	645,6	416736	#DIV/0!	368776	0,00	-163,81	#REF!	26833	#REF!
15	560,9	1	560,9	314603	#DIV/0!	298937	0,00	-248,46	#REF!	61734	#REF!
16	467,9	1	467,9	218971	#DIV/0!	211395	0,00	-341,42	#REF!	116564	#REF!
17	373,1	1	373,1	139181	#DIV/0!	130888	0,00	-436,29	#REF!	190348	#REF!
18	303,8	1	303,8	92325	#DIV/0!	87239	0,00	-505,51	#REF!	255539	#REF!
19	246,9	1	246,9	60978	#DIV/0!	62843	0,00	-562,42	#REF!	316318	#REF!
20	252,6	1	252,6	63832	#DIV/0!	64580	0,00	-556,71	#REF!	309924	#REF!
21	189,2	1	189,2	35796	#DIV/0!	39786	0,00	-620,16	#REF!	384598	#REF!
22	146,2	1	146,2	21386	#DIV/0!	19963	0,00	-663,12	#REF!	439727	#REF!
23	110,4	1	110,4	12181	#DIV/0!	11269	0,00	-698,99	#REF!	488590	#REF!
24	75,2	1	75,2	5648	#DIV/0!	5494	0,00	-734,21	#REF!	539058	#REF!
25	37,1	1	37,1	1375	#DIV/0!	1462	0,00	-772,28	#REF!	596411	#REF!
		25	809,36	8297583	345733	8193334	#DIV/0!	0,9992	1,0119	0,9984	1,0240
		N	\bar{X}	SSD (\bar{X})	$s^2(\bar{X})$	SPD (\bar{x}, \bar{z})	$sr^2(X)$	R	C1		
								Sr(X) (*)	Co	C1	R
								#DIV/0!	33,8	1,0119	0,9992
										>0,97	

Referentiemethode

Natchemisch EN14791, met verwijdering van 3 abnormale waarden

Test no	Z_{i1}	Z_{i2}	n_i	\bar{Z}_i	\bar{Z}_i^2	$s_i^2(Z)$	$(Z_{i2} - \bar{Z}_i)^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z}_i)^2$	$(Z_{i2} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i2} - \bar{Z})^2$
1	1792	1865	2	1828,7	3344022	2680,999	1340,50	1003,02	1076,25	1006058	1158314
2	1728	1756	2	1742,2	3035255	399,8756	199,94	939,03	967,31	881775	935686
3	1645	1644	2	1644,7	2705135	0,456035	0,23	856,18	855,22	733040	731406
4	1502		1	1502,4	2257241	#DIV/0!	0,00	713,38	-789,03	508914	622568
5	1483	1451	2	1467,0	2151994	513,1173	256,56	693,96	661,92	481574	438139
6	1387	1313	2	1350,0	1822384	2742,234	1371,12	597,96	523,90	357552	274470
7	1297	1265	2	1280,7	1640203	519,2828	259,64	507,79	475,56	257849	226158
8	1199	1176	2	1187,7	1410518	260,3659	130,18	410,03	387,21	168127	149934
9	1101	1074	2	1087,1	1181881	365,247	182,62	311,63	284,60	97112	80997
10	975		1	975,3	951203	#DIV/0!	0,00	186,27	-789,03	34695	622568
11	909	909	2	909,3	826750	0,0003	0,00	120,24	120,22	14458	14452
12	802	805	2	803,2	645194	3,243868	1,62	12,94	15,48	167	240
13	681	683	2	682,1	465196	2,067313	1,03	-107,99	-105,96	11663	11228
14	603	539	2	571,3	326335	2022,585	1011,29	-185,97	-249,57	34585	62287
15	533		1	533,0	284051	#DIV/0!	0,00	-256,07	-789,03	65569	622568
16	442	461	2	451,8	204081	174,6727	87,34	-346,62	-327,93	120147	107539
17	363	339	2	350,8	123090	281,2431	140,62	-426,33	-450,05	181756	202541
18	298	276	2	287,1	82434	255,5878	127,79	-490,61	-513,22	240699	263395
19	267	242	2	254,5	64765	330,9804	165,49	-521,68	-547,41	272146	299652
20	241	270	2	255,6	65336	416,69	208,34	-547,85	-518,99	300144	269346
21	221	199	2	210,3	44220	235,907	117,95	-567,88	-589,60	322492	347634
22	136	137	2	136,5	18636	0,008454	0,00	-652,58	-652,45	425863	425694
23	102		1	102,1	10426		0,00	-686,92	-789,03	471865	622568
24	73	73	2	73,1	5345	0,013765	0,01	-716,01	-715,84	512664	512426
25	39	40	2	39,4	1554	0,914849	0,46	-750,29	-748,93	562929	560901
			46	789,0	8103060	337628	533,59				

N \bar{Z} SSD (\bar{Z}) $s^2(\bar{Z})$ $s^2(Z)$ ondergrens bovengrens

Sr(Z)	23,1		42,5	pass
Sr(X)	2,5		21,2	pass
C0	33,8		42,5	pass
C1	1,012	0,95	1,05	pass
R	0,999	0,97		pass

