



# **Automatiska rökgasmätningar**

Provningsjämförelse 2002

TOC-mätning enligt EN 12619

Gunnar Nyquist

Institutet för tillämpad miljöforskning

Institute of Applied Environmental Research

# **Automatiska rökgasmätningar**

## **Provningsjämförelse 2002**

TOC-mätning enligt EN 12619

Gunnar Nyquist

## **Förord**

Luftlaboratoriet vid ITM (Institutet för Tillämpad Miljöforskning, Stockholms Universitet) har sedan 1993 organiserat provningsjämförelse mellan luftlaboratorier som utför mätningar av emissioner från framför allt förbränningsanläggningar. I den aktuella provningsjämförelsen av kolvätemätningar deltog 19 laboratorier som är ackrediterade enligt EN ISO/IEC 17025 att utföra bestämning av masskoncentrationen av totalt gasformigt organiskt kol (TOC) i låga halter i rökgaser enligt EN 12619. Av de deltagande laboratorierna kom 12 från Sverige, 3 från Finland och 4 från Danmark.

I rapporten redovisas vilka laboratorier som deltog och de resultat som rapporterats.

Stockholm i februari 2003.

## Innehåll

	Sid.
1. Bakgrund	4
2. Förutsättningar	4
3. Deltagande laboratorier	5
4. Mätutrustningar	5
5. Utvärdering	5
6. Resultat	7
7. Referenser	10
Bilaga: Deltagande laboratorier	11

## 1. BAKGRUND

I en ackreditering ingår att regelbundet delta i relevanta provningsjämförelser. Luftlaboratoriet, ITM, Stockholms universitet har organiserat en rad provningsjämförelser sedan 1992. Främst har det varit fråga om bestämning av blandningar av rökgas-komponenter i gastuber, men också flödesbestämning i kanaler genom pitot-rörmätningar och beräkningar av rökgasflöden har utförts.

Den provningsjämförelse som presenteras i denna rapport genomfördes under juni 2002 till januari 2003 och var främst avsedd för laboratorier som är ackrediterade för att mäta gasformigt organiskt kol (TOC) med flamjonisationsdetektor (FID) i rökgas enligt EN 12619. För att uppfylla kraven i EN 12619 skall propan användas som referensgas, men dessutom skall en årligen kontroll av detektorns respons utföras med en i standarden noga specificerad kontrollgasblandning. Då denna gasblandning är dyr att köpa och har begränsad hållbarhet har laboratorierna avvaktat med att utföra responskontroll av detektorn såsom föreskrivs i standarden. Därför ansågs det från alla berörda parter vara en bra idé att organisera en provningsjämförelse där en gastub med kontrollgasblandning och en gastub med referensgas (propan) av okänd koncentration är provobjekten. På så sätt har de deltagande laboratorierna uppfyllt kraven i standarden åtminstone för det närmaste året. Utifrån resultatet av provningsjämförelsen kan man också få en uppfattning om hur viktigt det är med regelbundna kontroller av detektorns respons.

## 2. FÖRUTSÄTTNINGAR

Två gastuber, den ena innehållande propan och den andra den i EN 12619 föreskrivna kontrollgasblandningen, skickades runt till de deltagande laboratorierna. Varje laboratorium fick ca en vecka på sig att analysera proverna och skicka tuberna vidare till nästa laboratorium på sändlistan. Inte helt oväntat kunde det ideala tidsschemat inte hållas på grund av problem med bl a transportdokument, men förseningen var relativt måttlig. Tyvärr tar en sådan här provningsjämförelse lång tid när alla laboratorier skall mäta på samma gastuber trots att mättiden som avsatts för varje laboratorium var mycket kort.

Från gasleverantören, ScanGas-CST AB som är ombud för Scott Speciality Gases, beställdes två gastuber, dels den i EN 12619 beskrivna kontrollgasblandning och dels en med propan. Ett laboratorium fick i uppdrag att analysera bägge gastuberna som första och sista laboratorium. Om mätresultaten är signifikant olika vid starten och slutet av provningsjämförelsen indikerar det att något hänt med gastuberna under försökets gång.

### 3. DELTAGANDE LABORATORIER

En förteckning över de deltagande laboratorierna finns med som bilaga. Totalt deltog 19 laboratorier.

### 4. MÄTUTRUSTNINGAR

De mätutrustningar som användes av de deltagande laboratorierna var totalkolväteinstrument utrustade med flamjonisationsdetektor (FID).

### 5. UTVÄRDERING

Enligt EN 12619 gäller följande:

#### **Referensgas**

Referensgasen skall vara propan. Den skall tillverkas i en komplementgas som innehåller mindre än  $0,2 \text{ mg/m}^3$  TOC. Den skall ha en känd koncentration, och analysosäkerheten skall vara mindre än 2 %. Referensgasen skall ha en TOC-halt på ca  $16 \text{ mg/m}^3$ .

#### **Kontrollgasblandning**

Vid användning av denna standard skall kontrollgasblandningen utgöras av metan (ca  $2,0 \text{ mg/m}^3$ ), etan (ca  $1,5 \text{ mg/m}^3$ ), toluen (ca  $0,5 \text{ mg/m}^3$ ), bensen (ca  $0,5 \text{ mg/m}^3$ ) och metylenklorid (ca  $0,5 \text{ mg/m}^3$ ) samt oxygen (ca 11 %), koldioxid (ca 10 %), kolmonoxid (ca  $50 \text{ mg/m}^3$ ) och nitrogen som komplementgas; totalhalten organiskt bundet kol skall uttryckas i  $\text{mg/m}^3$ . Blandningen skall ha en känd sammansättning och analysosäkerhet i TOC-halten skall vara högst 6 %. Kontrollgasblandningen skall tillverkas i en trycksatt gasflaska och tillverkarens anvisningar för lagring och transport skall följas.

Det visade sig vara svårt att uppfylla standardens krav på kontrollgasblandning. Den leverantör som åtog sig att leverera den önskade gasen var Scott Speciality Gases via den lokala distributören ScanGas-CST AB. En offert erhöles, men det visade sig vara problem att uppfylla specifikationerna för toluen, bensen och metylenklorid, 0,5 mg/m<sup>3</sup>. Det som kunde levereras var en blandning med ca 5 mg/m<sup>3</sup> av dessa komponenter, annars var man tvungen att beställa gasblandningen från USA med lång leveranstid och höga transportkostnader. Då provningsjämförelsen bedömdes vara angelägen, beslöts att acceptera ändringarna av koncentrationen av toluen, bensen och metylenklorid i kontrollgasblandningen trots att TOC-halten och andelen aromatiska föreningar därigenom blir högre än föreskrivet.

De angivna halterna och osäkerheterna (95 %) i analyscertifikaten för de levererade gastuberna redovisas i tabell 1 nedan. Utifrån antalet kolatomer och molekylvikterna för de olika föreningarna räknades sedan halterna om till mg/m<sup>3</sup> och mg C/m<sup>3</sup> vid 0 °C och 101,3 kPa. Från den totala halten kolhalten (mg C/m<sup>3</sup>) i kontrollgasblandningen räknades kontrollgasblandningens koncentrationen om till ppm propan. Osäkerheten i totala TOC-halten i kontrollgasblandningen är den sammanvägda osäkerheten för de olika komponenterna.

Kontrollgasen innehöll dessutom 10,0 mol-% koldioxid (CO<sub>2</sub>), 11,0 mol-% oxygen (O<sub>2</sub>) och 44,4 mol-ppm kolmonoxid (CO). Komplementgas är oxygen för propancy lindern och nitrogen för kontrollgasblandningen.

**Tabell 1.** Halter och osäkerheter (95 %) enligt analyscertifikaten samt beräknade koncentrationer organiskt kol (mgC/m<sup>3</sup>), jfr text ovan.

Ämne	mol-ppm	Kolatomer	mg/m <sup>3</sup>	mg C/m <sup>3</sup>	Osäkerhet
Propan	7,85	3	15,46	12,62	± 1 %
<b>Kontrollgasblandning:</b>					
Bensen	2,1	6	7,32	6,75	± 2 %
Etan	1,6	2	2,15	1,71	± 2 %
Metan	3,1	1	2,22	1,66	± 2 %
Metylenklorid	2,1	1	7,96	1,13	± 2 %
Toluen	2,2	7	9,05	8,25	± 2 %
<b>Totalt kontrollgasblandningen:</b>			<b>28,70</b>	<b>19,50</b>	<b>± 4,5</b>
<b>Kontrollgasblandningen (ppm propan):</b>				<b>12,13</b>	

## 6. RESULTAT

Resultaten från de deltagande laboratorierna redovisas nedan, dels i form av tabell och dels som stapeldiagram. Observera att laboratoriernas nummerordning är helt slumpmässig. Det står mycket tydligt i de internationella reglerna för provningsjämförelser mellan ackrediterade laboratorier (ref. 1) att **alla resultat skall behandlas strängt konfidentiellt**. Det viktiga vid denna typ av jämförelser är att få fram ett mått på spridningen mellan laboratorierna och inte att i en rapport peka ut laboratorier som av olika skäl får avvikande resultat. För ackrediterade laboratorierna gäller att de är skyldiga att för den ackrediterande myndigheten redovisa resultatet av provningsjämförelsen och ange vilka eventuella korrigerande åtgärder som resultatet från provningsjämförelsen föranledde.

**Tabell 2.** Laboratoriernas rapporterade värden för propanprovgasen och kontrollgasblandningen som vol-ppm propan. Dessutom anges den osäkerhet (95 %) som laboratorierna rapporterat och koncentrationen av laboratoriernas referensgas.

Lab. nr	Propan (ppm)	Kontrollgasblandning (ppm propan)	Mätosäkerhet (propan)	Referensgas (ppm propan)
1	8,0	10,77	11 %	78,6
2	3,0	10,0	1 ppm	199
3	8,2	10,92	10 %	50,2
4	6,0	7,6	30 %	224
5	7,0	9,0	7 %	74,3
6	7,4	11,4	0,4 ppm	20,0
7	7,8	12,24	7 %	94
8	6,4	10,1	0,5 ppm	27,15
9	6,8	8,4	0,25 ppm	10,0
10	7,3	10,2	2 ppm	895
11	6,8	9,35	10 %	8,48
12	7,0	9,5	4 %	89,2
13	7,6	10,4	10 %	77,2
14	7,7	11,85	5 %	8,2 och 81,5
15	7,8	11,4	10 %	88,7
16	8,0	10,7	0,4 ppm	90,4
17	9,1	12,29	0,55 ppm	9,0
18	(70,0)	10,7	3 %	90
19	9,7	10,6		99,9
20	6,80	9,20	0,2 ppm	27,15
21	6,64	8,35	10 %	8,48
22	7,90	11,88	10 %	78,6
23	7,84	11,19	10 %	50,2
24	8,00	10,00	10%	77,2
25	7,40	5,80		99,9

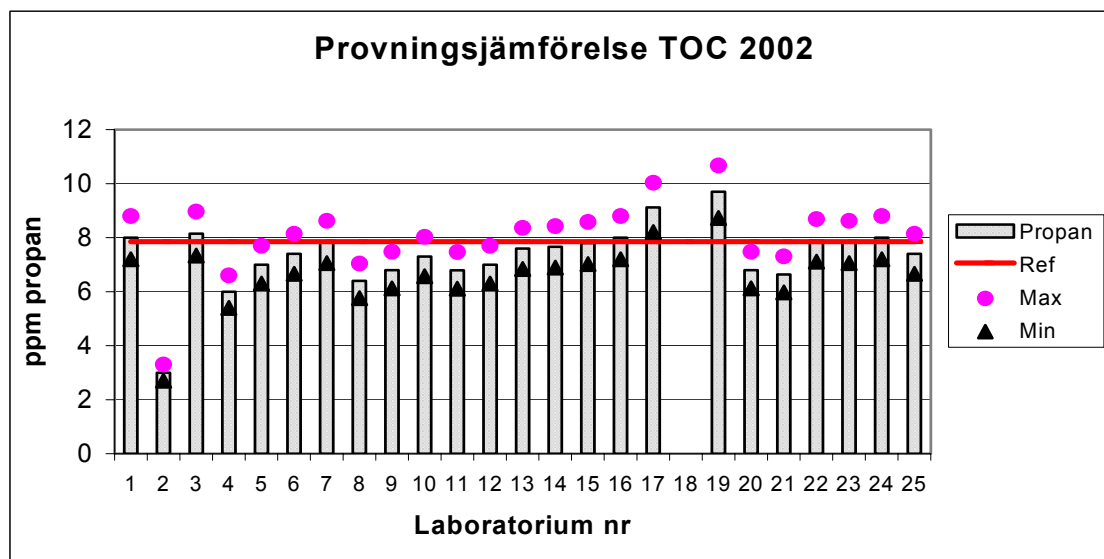


Sex laboratorier rapporterade mätresultat från mätningar med två instrument. Dessa andra mätvärden har numrerats 20 till 25 i tabell 2. I fem av fallen var skillnaderna inom felmarginalen. Det borde heller inte vara någon stor skillnad eftersom den interna kvalitetskontrollen som ett ackrediterat laboratorium regelbundet skall genomföra skulle avslöja avvikande resultat. Alla rapporterade resultat har emellertid tagits med.

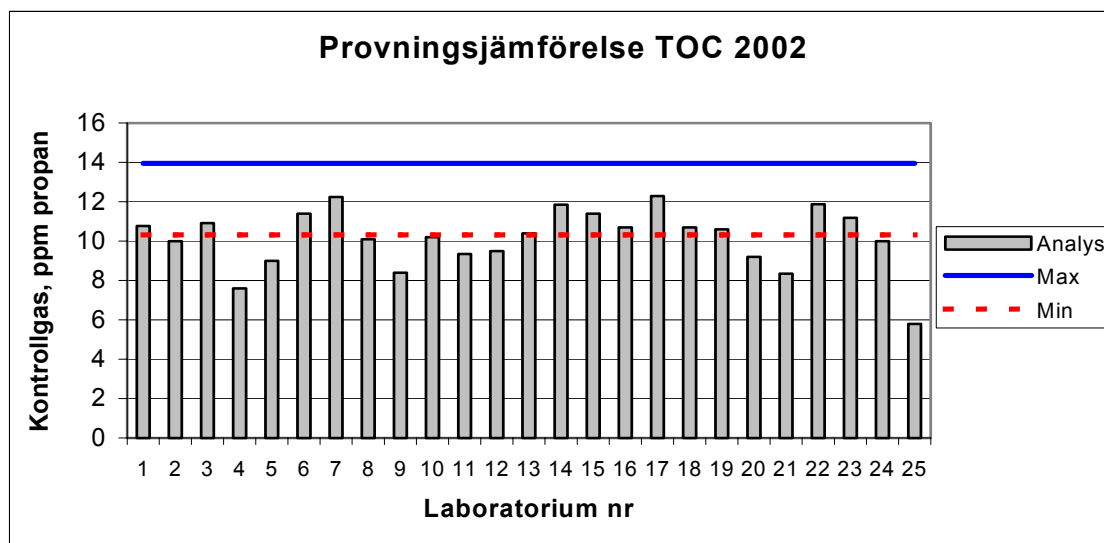
Det laboratorium som startade och avslutade mätningarna rapporterade mätresultat som låg mycket nära varandra vilket innebär att koncentrationerna i provgasflaskorna kan anses vara oförändrade under mätkampanjen. Laboratorium 2 och 18 rapporterade kraftigt avvikande propankoncentrationer, men då mätvärdena för kontrollgasblandningen stämmer bra måste en felaktig faktor använts vid beräkningen av propanhalten.

Som framgår av tabell 2 varierar laboratoriernas rapporterade mätosäkerheter en hel del. För att lättare kunna jämföra mätvärdena har som schablon en osäkerhet av  $\pm 10\%$  (= utökad mätosäkerhet; 95 %) använts i diagrammen.

I figur 1 nedan är propankoncentrationerna presenterade som staplar med de beräknade mätosäkerheterna angivna (max respektive min;  $\pm 10\%$ ). Värdet från leverantörens certifikat är inritad som en rät linje. Om den räta linjen ligger inom laboratoriets mätosäkerhetsintervall är det ingen systematisk skillnad mellan provgasens koncentration och mätvärdet.



**Figur 1.** Rapporterade propankoncentrationer från de deltagande laboratorierna. En mätosäkerhet på  $\pm 10\%$  (max respektive min) är markerad för varje mätvärde. Värdet från leverantörens certifikat är ritad som en rät linje (ref). Laboratorium 18 är inte medtaget i figuren.



**Figur 2.** *Rapporterade koncentrationer för kontrollgasblandningen (ppm propan) från de deltagande laboratorierna. Linjerna max respektive min är  $\pm 15\%$  av kontrollgasblandningens koncentration enligt tabell 1, dvs tillåten avvikelse från aktuell halt enligt EN 12619.*

I figur 2 är de rapporterade koncentrationer för kontrollgasblandningen (ppm propan) från de deltagande laboratorierna presenterade som staplar. Linjerna max respektive min är  $\pm 15\%$  av kontrollgasblandningens koncentration enligt tabell 1, dvs tillåten avvikelse från aktuell halt enligt EN 12619. De laboratorier som ligger inom detta intervall uppfyller med andra ord standardens krav. Kontrollgasblandningen skiljer sig emellertid från den föreskrivna på grund av problemen med att tillverka en gasblandning med rätt koncentrationer av toluen, bensen och metylenklorid. Med en kontrollgasblandning enligt specifikationerna i EN 12619 blir innehållet av organiskt kol ca  $2,35 \text{ mgC/m}^3$  vilket motsvarar 1,46 ppm propan. Det är framför allt aromathalten, och därmed också koncentrationen av TOC, som är högre i kontrollgasblandningen som användes i provningsjämförelsen. Den ändrade sammansättningen kan ha bidragit till att inga analysresultat ligger över max-gränsen, men 12 (14) av 19 ligger inom det godkända intervallet.

Om man jämför diagram 1 och 2 verkar det som om att det är ett samband mellan utslaget för propangasen och kontrollblandningen på så sätt att vid en uppmätt låg propanhalt är också värdet för kontrollgasblandningen motsvarande lägre. Det tyder på att alla de testade instrumentens responsfaktorer uppfyller kraven men att det i stället är avgörande att korrekt referensgas används och att mätosäkerheten är god. I tabell 2 kan man se att laboratoriernas referensgaser i många fall är förhållandevis höga vilket kan bidra till en större osäkerhet vid de låga koncentrationer det var fråga om vid provningsjämförelsen.

## 7. REFERENSER

1. ISO Guide 43:1. Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. (Ed. 2, 1997)

**Alla tidigare rapporter från provningsjämförelser organiserade av Luftlaboratoriet, ITM finns i PDF-format på**

<http://enviropro.itm.su.se>

**Deltagande laboratorier****Bilaga**

Alstom Power  
Att. Anders Löfgren  
RGC  
612 82 FINSPÅNG

Tel. 0122 - 815 56  
Fax. 0122 - 171 19

dk-TEKNIK  
Att. Ole Tvede Larsen  
Gladsaxe Møllevvej 15  
DK-2860 SØBORG

Tel. +45 - 39 55 59 99  
Fax. +45 - 39 55 58 13

EMK Energi Miljö Konsult AB  
Att. C-G Kronström  
Skrittgatan 8 A  
213 77 MALMÖ

Tel. 040 - 94 04 00  
Fax. 040 - 21 50 60

ILEMA Miljöanalys AB  
Att. Ulf Wiklund  
Ekdala  
585 96 LINKÖPING

Tel. 013 - 410 20  
Fax. 013 - 410 65

IVL  
Att. Kenth Andreasson  
Box 47086  
402 58 GÖTEBORG

Tel. 031 - 725 62 36  
Fax. 031 - 725 62 90

Borgen Miljøteknik ApS  
Att. Henrik Borgen  
Kai Hoffmanns Allé 15  
DK-2750 BALLERUP

Tel. +45 - 44 97 71 65  
Fax. +45 - 44 66 71 65

Electrowatt-Ekono Oy  
Att. Oili Tikka  
P.O.Box 93  
FIN-02151 ESPOO

Tel. +358 - 9 4691 625

Eurofins Danmark A/S  
Att. Jorn Rokkjaer  
Smedeskovvej 38  
DK-8464 GALTEN

Tel. +45 70 22 42 66  
Fax. +45 70 22 42 55

IMKAB  
Att. Jan-Erik Törnqvist  
Ekebygatan 2  
745 37 ENKÖPING

Tel. 0171 - 296 00  
Fax. 0171 - 307 44

KMP AB  
Att. Lars-Ove Gross  
Andra Västralundsgatan 17  
593 37 VÄSTERVIK

Tel. 0490 - 351 70  
Fax. 0490 - 351 70

Kymmenedalens yrkeshögskola  
Att. Markku Huhtinen  
PL 13  
FIN-48231 KOTKA

Tel. +358 - 5 220 8111  
Fax. +358 - 5 220 8222

Miljöassistans Norden AB  
Att. Hans Sjöhlín  
Box 120  
282 22 TYRINGE

Tel. 0451 - 599 86  
Fax. 0451 - 599 81

SP, Energiteknik  
Att. Henrik Persson  
Box 857  
501 15 BORÅS

Tel. 033 - 16 55 21  
Fax. 033 - 13 19 79

Teknologisk Institut, Emissionslab.  
Att. Mogens Kriegbaum  
Teknologiparken  
DK-8000 ÅRHUS C

Tel. +45 - 72 20 13 12  
Fax. +45 - 72 20 12 12

ÅF-Energi & Miljö AB  
Att. Emiliano Lubian  
Box 1551  
401 51 GÖTEBORG

Tel. 031 - 743 11 80  
Fax. 031 - 743 11 91

Metlab Miljö AB  
Att. Örjan Tornberg  
Box 2  
745 21 ENKÖPING

Tel. 0171 - 382 20  
Fax. 0171 - 393 77

Miljömätarna i Linköping AB  
Att. Bo Alexandersson  
Björklundsgatan 7  
584 22 LINKÖPING

Tel. 013 - 36 22 20  
Fax. 013 - 36 22 29

SwedPower AB  
Att. Hans Johansen  
Box 1046  
611 29 NYKÖPING

Tel. 0155 - 29 30 81  
Fax. 0155 - 29 30 60

VTT Processes  
Att. Tuula Vahlman  
P.O. Box 1602  
FIN-02044 VTT

Tel. +358 - 9 456 6393  
Fax. +358 - 9 456 7026



INSTITUTET FÖR TILLÄMPAD MILJÖFORSKNING  
VID STOCKHOLMS UNIVERSITET

106 91 STOCKHOLM

Telefon 08 - 674 70 00 vx      -      Fax 08 - 674 73 25



LUFTLABORATORIET

LABORATORIET FÖR AKVATISK MILJÖKEMI

LABORATORIET FÖR ANALYTISK MILJÖKEMI

LABORATORIET FÖR AKVATISK EKOTOXIKOLOGI

ISSN 1103-341x

TRYCKERI: ITM, Stockholm 2003

ISRN SU-ITM-R-107-SE