

## PRAKTIJKBLAD QAL1 CEMS

### INLEIDING

Dit praktijkblad is geschreven voor de uitvoering van de QAL1 procedure op automatische meetsystemen. De QAL1 procedure is beschreven in de NEN-EN-ISO 14956. Op basis van de technische kenmerken van het meetsysteem en de omstandigheden waarin het meetsysteem moet gaan werken wordt de onzekerheid in het meetresultaat, de ( $\frac{1}{2}$ ) uurgemiddelde concentratie NO<sub>2</sub>, rekenkundig geschat. De uitkomst van die onzekerheidsschatting wordt getoetst aan de wettelijke eisen die aan de kwaliteit van het meetresultaat worden gesteld.

### MEETFOUTEN

Een meetsysteem is door de fabrikant zo ontworpen dat zo selectief mogelijk een bepaalde component met een vastgestelde gevoeligheid kan worden gemeten. Toch is het niet te voorkomen dat afwijkingen ontstaan die het meetresultaat beïnvloeden:

- andere gassen in het rookgas die de meting verstoren
- verloop van de ingeregelde gevoeligheid (drift)
- omgevingsfactoren die het meetresultaat beïnvloeden zoals variaties in de netspanning, veranderingen van buitenluchtdruk of omgevingstemperatuur
- niet representatieve bemonstering als gevolg van concentratieprofielen

In tabel 2.2.1 van het achtergronddocument staan de meeste voorkomende foutenbronnen opgesomd.

Om uiteindelijk te kunnen berekenen of het meetsysteem voor de toepassing voldoet moet worden bepaald of de som van alle foutenbronnen kleiner is dan de wettelijke gestelde eis.

### PROCEDURE

Voor emissiehandel wordt de nauwkeurigheidseis gesteld aan de ( $\frac{1}{2}$ ) uurgemiddelde meetwaarde berekend op basis van de jaargemiddelde emissiewaarde.

$\pm 20\%$  van die jaargemiddelde waarde geldt als 95% betrouwbaarheidsinterval gesteld aan de ( $\frac{1}{2}$ ) uurwaarde. Stel dat deze installatie gemiddeld over een jaar 150 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub> bij 11v% zuurstof betrokken op droog rookgas heeft geëmitteerd, dan geldt dat ieder  $\frac{1}{2}$  uurgemiddelde met een nauwkeurigheid van  $\pm 30$  mg/m<sup>3</sup> bij 11v% zuurstof en betrokken op droog rookgas gemeten moet kunnen worden. De QAL1 toets wordt dan uitgevoerd met een testwaarde van:

150 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub> (73 ppm) als  $\frac{1}{2}$  uurswaarde  $\pm 20\%$  als 95%betrouwbaarheidsinterval bij 11v% zuurstof in droog rookgas.

**OPMERKING** Bij veel installaties zal de NO<sub>x</sub> uitwerp vooral bestaan uit NO. Voor de omrekening in mg/m<sup>3</sup> wordt echter door de wetgever gebruik gemaakt van de molecuulmassa van NO<sub>2</sub> zodat het aandeel NO als 'NO<sub>2</sub> equivalent' wordt uitgedrukt. In dit voorbeeld gaat het dus om een monitoringsysteem waarmee NO wordt gemeten. De testwaarde is derhalve 73 ppm NO.

Verzamel alle gegevens over de foutenbronnen die voor het meetinstrument zijn onderzocht bijvoorbeeld:

Prestatiekenmerk	
Afwijking van lineariteit	< 0,5% van de volle schaal
Gevoeligheid voor waterdamp	- 4 ppm NO/ 15v% $H_2O$ getest bij 400 ppm NO
Gevoeligheid voor kooldioxide	-14 ppm NO/ 12v% $CO_2$ getest bij 400 ppm NO
Temperatuurgevoeligheid	6 ppm NO/K getest bij 400 ppm NO
Reproduceerbaarheid	4 ppm NO bij 400 ppm NO (n = 15)
Spandrift	< 4 ppm per 14 dagen bij 400 ppm NO
Zerodrift	< 2 ppm per 14 dagen

Verzamel alle gegevens van andere foutenbronnen die het eindresultaat beïnvloeden:  
bijvoorbeeld:

- onzekerheid in de zuurstofmeting 0,3v%
- onzekerheid in de kalibratiegassamenstelling  $\pm 2\%$  van 200 ppm NO
- onzekerheid als gevolg van monsterneming (concentratieprofielen) 5% van de gemiddelde concentratie

**OPMERKING** Van bestaande reeds geïnstalleerde meetapparatuur zijn niet altijd alle benodigde gegevens bekend. Het niet meenemen van bepaalde onbekende fouten leidt tot een te optimistische schatting van  $S_{AMS}$ , waardoor in de QAL3 procedure problemen kunnen ontstaan.

## INVLOED VAN DE FOUTENBRONNEN

De invloed van de foutenbronnen wordt uiteindelijk ook bepaald door de werkelijke omgevingscondities. Weliswaar kan een meetsysteem een grote gevoeligheid hebben voor bijvoorbeeld de variatie in netspanning, echter als deze netspanning volkomen stabiel is dan veroorzaakt deze gevoeligheid geen afwijkingen in het meetresultaat. De omstandigheden en variatie in die omstandigheden moeten dus worden onderzocht; aansluitend bij het eerder gegeven voorbeeld:

Waterdampgehalte in het rookgas	7 - 12 v%
Kooldioxidegehalte in droog rookgas	3 - 6 v%
Omgevingstemperatuur	20 - 25 °C
Zuurstofgehalte in droog rookgas	10 - 15 v%

Vervolgens moet bekend zijn hoe het prestatiekenmerk zich manifesteert. Dit geldt vooral voor de selectiviteit voor andere componenten waarbij twee mogelijkheden bestaan:

- of de storende component geeft afhankelijk van de concentratie en de gevoeligheid over de hele range een constante afwijking (bias)
- of de storende component veroorzaakt een afwijking die afhangt van de hoogte van de concentratie die op dat moment wordt gemeten Het dovingseffect van  $CO_2$  op een chemoluminescentie NO/  $NO_2$  monitor is daar een voorbeeld van.

Voorts is het van belang te weten of het rookgas voor de meting nog is geconditioneerd, of dat gemeten wordt in het rookgas "zoals het is" bijvoorbeeld bij in-situ monitoren.

Afhankelijk van de statistische verdelingen, de aard van de foutenbron en de werkomstandigheden geeft de NEN EN ISO 14956 verschillende formules voor het bepalen van iedere deelonzekerheid Deze zijn verwerkt in het QAL1 rekenblad.

De manier waarop een prestatiekenmerk is opgegeven zal niet altijd overeenstemmen met de manier waarop het prestatiekenmerk volgens de NEN-EN-ISO 14956 moet worden ingevoerd in de berekeningen. Ook bij toepassing van het QAL1 rekenblad moet goed worden gelet op de gekozen eenheden.

Voorbeeld:

Aan de hand van de eerder opgegeven prestatiekenmerken (zie tabel) is onderstaande voorbeeld uitgewerkt. De omgerekende afwijkingen die kunnen worden toegepast in het rekenblad zijn **vet** aangegeven.

In het voorbeeld is uitgegaan is van een chemoluminescentie monitor die meet in geconditioneerd droog rookgas.

*Lineairiteit: < 0,5% van de volle schaal*

Stel vast wat de volle schaal van de monitor is: 250 ppm  
De afwijking van de lineairiteit is dan maximaal  $0,5/100 \times 250 = 1,25$  ppm  
Bij de testwaarde van 73 ppm betekent dit een afwijking van  $1,25/73 \times 100\% = 1,7\%$

*Gevoeligheid voor waterdamp: - 4 ppm NO/ 15v% $H_2O$  getest bij 400 ppm NO*

Waterdamp veroorzaakt een dovingseffect dat afhankelijk is van de hoogte van de gemeten concentratie. Het rookgas is gedroogd met een koelsysteem dat staat ingesteld op +2°C, uitgaande van verzadigde waterdamp kan daarom nooit meer dan 0,7% waterdamp in het monstergas aanwezig zijn:

- 4 ppm NO / 15%  $H_2O$  x 0,7%  $H_2O$  = - 0,19 ppm NO (bij 400 ppm NO) of te wel:

- 0,19 x 73/400 = - 0,034 ppm bij de testwaarde van 73 ppm NO

Deze waarde ( - **0,05%** van de testwaarde) kan worden verwaarloosd, omdat nu al vast staat dat deze fout meer dan 20x kleiner is dan de fout als gevolg van afwijking in de lineairiteit.

*Gevoeligheid voor kooldioxide: - 14 ppm NO/ 12v%  $CO_2$  getest bij 400 ppm NO*

Net als voor waterdamp geeft kooldioxide een dovingseffect (quencing) op het signaal. Per v%  $CO_2$  bij de testwaarde bedraagt dit effect:

-14/12 x 73/400 = - 0,21 ppm NO/ v%  $CO_2$

of in % van de testwaarde:  $-0,21/73 \times 100\% = - 0,3\%$

Vervolgens moet een minimum en maximum  $CO_2$  concentratie die kan voorkomen in het rookgas worden opgegeven in het rekenblad: **9 v% - 12 v%  $CO_2$**

NB

Indien  $CO_2$  een "bias" zou veroorzaken omdat een ander meetprincipe is toegepast dan is de gevoeligheid voor deze storing als volgt te berekenen:

-14/12 = - 1,17 ppm NO/ v%  $CO_2$

of in % van de testwaarde:  $-1,17/73 \times 100\% = - 1,6\%$

*Temperatuurgevoeligheid: 6 ppm NO /K getest bij 400 ppm NO*

### **6 ppm NO/K**

Vervolgens wordt het temperatuurverschil dat kan optreden opgegeven in het rekenblad:  
 $20^\circ C - 25^\circ C = 5K$

*Reproduceerbaarheid: 4 ppm NO bij 400 ppm NO n= 15*

Bij de testwaarde is dit: 4 ppm NO x 73/400 = 0,73 ppm NO

Of relatief:  $0,73/73 \times 100\% = 1\%$

De reproduceerbaarheid is in dit geval echter opgegeven als een 95% betrouwbaarheidsinterval, in het rekenblad moet de reproduceerbaarheid als standaarddeviatie worden ingevuld, in de meeste gevallen mag de opgegeven R dan worden gedeeld door 2, dus moet **0,5%** worden ingevuld.

*Spandrift: < 4 ppm per 14 dagen bij 400 ppm NO*

Bij de testwaarde is dit:  $4 \text{ ppm}/400 \times 100\% = 1 \text{ \%}/14 \text{ dagen}$ , de spandrift, de periode waarover die is gemeten en de werkelijke periode tussen twee opeenvolgende kalibraties die in de praktijk wordt toegepast moet worden opgegeven in het rekenblad.

Idem voor zerodrift.

*Onzekerheid in de kalibratiegassamenstelling: ±2% van 200 ppm NO*

Het kalibratiegas moet zijn voorzien van een geldig certificaat waarop de concentratie en de onzekerheid in die concentratie moeten zijn opgegeven.

Als alleen over bovenstaande informatie beschikbaar is, dan wordt de afwijking opgegeven als ±2% opgevat als “volkomen toevallig” of te wel een blokkansverdeling. De standaarddeviatie die in het rekenblad moet worden ingevuld bedraagt dan:

$$2\% / \sqrt{3} = 1,7\%$$

*Onzekerheid als gevolg van de monsterneming: 5% van de gemiddelde waarde*

Als door proefmetingen vast is komen te staan dat concentratieprofielen op de meetplaats en het soort monsterneming dat zal worden toegepast bij de bedrijfsmeting een onzekerheid van 5% van de gemiddelde waarde oplevert, wordt daarmee bedoeld dat de hoogste en de laagste waarde niet meer dan 5% van de gemiddelde waarde kan verschillen, de standaarddeviatie die voor de onzekerheid wordt gehanteerd bedraagt dan:

$$5\% / \sqrt{3} = 2,9\%$$

Deze foutenbronnen worden gecombineerd in het rekenblad QAL1 en geven een beeld van de prestaties van het meetsysteem met kalibratiegas en monsterneming.

De nauwkeurigheidseisen die gesteld zijn hebben echter betrekking op

“de meetwaarde in ppm bij 11v% zuurstof in droog rookgas.”

Afhankelijk van de opbouw van het meetsysteem worden additionele fouten veroorzaakt door:

- afwijkingen in de zuurstofmeting
- afwijkingen in de waterdampbepaling, en dus in de omrekening van nat naar droog rookgas
- afwijkingen in de bepaling van druk en temperatuur bij de omrekening van actuele ppm naar ppm onder standaardomstandigheden.

Deze fouten worden middels de methode van numerieke differentiatie in een afzonderlijk spreadsheet gecombineerd, het eindresultaat wordt getoetst aan de gestelde eis.