



Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM)

Referenslaboratoriet för tätortsluft

Referenslaboratoriets rekommendation angående certifiering

- Mätmetod:** Mätning av kväveoxider med kemiluminescensanalysator enligt SS-EN 14211.
- Instrumentbeteckning:** ECO Physics kemiluminescensanalysator CLD 700 AL.
- Ämne/parameter:** Kvävedioxid, NO₂.
- Tillverkare:** ECO Physics Company, Schweiz.
- Användningsområde:** Mätning av kvävedioxid i utomhusluft för övervakning av miljökvalitetsnormen.
- Mätområde:** 0 – 1 000 ppb (parts per biljon, 10⁻⁹).
- Anmärkningar:** Testresultaten baseras på de genomförda mätningarna av LUBW 1991 och 1996 och är också begränsat till de testade analysatorerna med serienummer 70030 och 70032 respektive 40636 och 40641.
- Underlagsrapporter:** LUBW (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg), Report 33-19/91 och Report 33-07/96; resultaten sammanfattade i LUBW Report No. 143-16/06.
- Rekommendationer:** Med de angivna rapporterna som underlag bedömer referenslaboratoriet att instrumentet CLD 700 AL från ECO Physics Company uppfyller kraven i referensmetoden SS-EN 14211:2005 för mätning av NO₂ och kraven på mätosäkerhet i EG-direktivet 1999/30/EG, bilaga VIII.

Bilaga till Referenslaboratoriets bedömning angående certifiering av ECO Physics kemiluminescensanalysator CLD 700 AL enligt referensmetoden för kväve- oxider (SS-EN 14211)

Bakgrund:

ALFAKOMP AB har 2008-06-09 ansökt hos Naturvårdsverket att kemiluminescensinstrumentet CLD 700 AL från ECO Physics, Schweiz ska rekommenderas för mätning enligt referensmetoden SS-EN 14211:2005 för kväveoxider. Ansökan har bedömts enligt rutinen "*Hantering av certifiering av mätinstrument och rekommendation av likvärdiga metoder för kontrollen av miljökvalitetsnormer för utomhusluft*", Avdelningsprotokoll M 214-07, 2007-11-29.

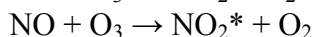
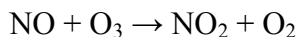
Som underlag för ansökan har bifogats:

LUBW (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg), Report 143-16/06, vilken är en sammanfattning av resultaten från mätrapporterna LUBW Report No. 33-19/91 och Report No. 33-07/96.

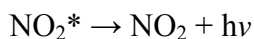
Dessa dokument är underlag för typgodkännande i Tyskland.

Mätmetod:

Kemiluminescensprincipen för att mäta NO_x baseras på följande reaktioner mellan kväveoxid och ozon:



En del av den NO₂ som bildas vid reaktionen mellan NO och O₃ befinner sig i exciterat tillstånd, NO₂*. Vid återgång till grundtillståndet kan dessa molekyler avge ljus, vars intensitet beror på innehållet av NO i provgasen och påverkas av trycket samt närvaron av andra gaser.

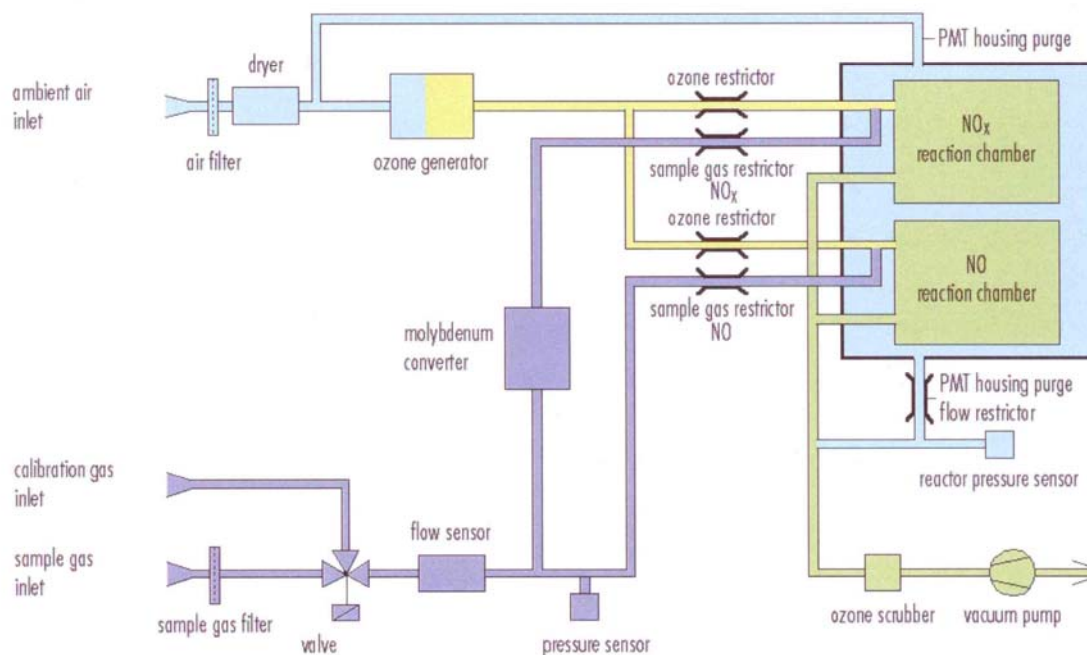


I en kemiluminescensanalysator provtas gas genom en provgasledning och tillförs med konstant flöde till analysatorns reaktionskammare, där gasen blandas med ett överskott av ozon och mängden NO bestäms. Den emitterade strålningen (kemiluminescens) är proportionell mot mängden NO i provgasen. Den emitterade strålningen filtreras med hjälp av ett selektivt optiskt filter och omvandlas till en elektrisk signal med hjälp av en fotomultiplikator.

För bestämning av mängden kvävedioxid tillförs provgasen via en konverter i vilken kvävedioxiden reduceras till kvävemonoxid och analyseras på samma sätt som beskrivits ovan. Den elektriska signalen som erhålls från fotomultiplikatorn är proportionell mot summan av koncentrationerna av kvävedioxid och kvävemonoxid. Mängden kvävedioxid beräknas ur skillnaden mellan denna koncentration och den som erhålls för endast kvävemonoxid (då provgasen inte har passerat genom konvertern).

Instrumentet CLD 700 AL från ECO Physics är utrustat med två kanaler vilket innebär att både NO och NO_x bestäms kontinuerligt, se Figur 1 nedan.

Flow diagram CLD 700 AL.



Figur 1: Flödesdiagram för CLD 700 AL från ECO Physics enligt broschyr för CLD 700 AL.

Testprogram:

För gasanalyser som skall användas för kontroll av miljö kvalitetsnormer enligt EU-direktiv gäller att de ska uppfylla prestandakraven som anges i referensmetoden. För kväveoxider är det SS-EN 14211:2005 "Utomhusluft – Standardmetod för mätning av koncentrationen av kvävedioxid och kvävemoxid med kemiluminescens". För att uppfylla kraven i standarden behöver en rad tester utföras, dels på laboratorium och dels genom fältmätningar. Dessa tester utförs av laboratorier som är ackrediterade och godkända för sådana kontroller. De kriterier som ska kontrolleras och de krav som ska uppfyllas finns i tabellen nedan (från EN 14211:2005):

Table 1 — Relevant performance characteristics and criteria

No.	Performance characteristic	Symbol	Clause	Lab. test		Field test		Performance criterion for NO and/or NO ₂
				NO	NO ₂	NO	NO ₂	
1	Repeatability standard deviation at zero	$s_{r,z}$	8.4.5	x				$\leq 1,0$ nmol/mol
2	Repeatability standard deviation at concentration c_t (at a level of the hourly limit value)	$s_{r,ct}$	8.4.5	x				$\leq 3,0$ nmol/mol
3	Lack of fit (residual from the linear regression function)		8.4.6					
3a	Largest residual from the linear regression function at concentrations higher than zero	X_l		x				$\leq 4,0$ % of the measured value
3b	Residual at zero	$X_{l,z}$		x				$\leq 5,0$ nmol/mol
4	Sensitivity coefficient of sample gas pressure	b_{gp}	8.4.7	x				$\leq 8,0$ nmol/mol/kPa
5	Sensitivity coefficient of sample gas temperature	b_{gt}	8.4.8	x				$\leq 3,0$ nmol/mol/K
6	Sensitivity coefficient of surrounding temperature	b_{st}	8.4.9	x				$\leq 3,0$ nmol/mol/K
7	Sensitivity coefficient of electrical voltage	b_v	8.4.10	x				$\leq 0,30$ nmol/mol/V
8	Interferents at zero and at concentration c_t (at a level of the hourly limit value) ^a		8.4.11					
8a	H ₂ O with concentration 19 mmol/mol ^b	$X_{H_2O,z,ct}$		x				$\leq 5,0$ nmol/mol
8b	CO ₂ with concentration 500 µmol/mol	$X_{CO_2,z,ct}$		x				$\leq 5,0$ nmol/mol
8c	O ₃ with concentration 200 nmol/mol	$X_{O_3,z,ct}$		x				$\leq 2,0$ nmol/mol
8d	NH ₃ with concentration 200 nmol/mol	$X_{NH_3,z,ct}$		x				$\leq 5,0$ nmol/mol
9	Averaging effect	X_{av}	8.4.12	x	x			$\leq 7,0$ % of the measured value

No.	Performance characteristic	Symbol	Clause	Lab. test		Field test		Performance criterion for NO and/or NO ₂
				NO	NO ₂	NO	NO ₂	
10	Reproducibility standard deviation under field conditions	$s_{r,f}$	8.5.5				x	≤ 5,0 % of the average of a three month period
11	Long term drift at zero level	$D_{l,z}$	8.5.4			x		≤ 5,0 nmol/mol
12	Long term drift at span level	$D_{l,s}$	8.5.4			x		≤ 5,0 % of maximum of certification range
13	Short-term drift at zero	$D_{s,z}$	8.4.4	x				≤ 2,0 nmol/mol over 12 h
14	Short-term drift at span level	$D_{s,s}$	8.4.4	x				≤ 6,0 nmol/mol over 12 h
15	Response time (rise)	t_r	8.4.3	x	x			≤ 180 s
16	Response time (fall)	t_f	8.4.3	x	x			≤ 180 s
17	Difference between rise time and fall time	t_d	8.4.3	x	x			≤ 10 % relative difference or 10 s, whatever is the greatest
18	Difference sample/calibration port ^c	D_{sc}	8.4.13	x				≤ 1,0 %
19	Period of unattended operation		8.5.6			x		3,0 months or less if manufacturer indicates a shorter period
20	Availability of the analyser	A_a	8.5.7			x		> 90 %
21	Converter efficiency ^{d,e}	E_{conv}	8.4.14		x			≥ 98 %
22	Increase of NO ₂ -concentration due to residence time in the analyser	ΔC_{TR}			x			≤ 4,0 nmol/mol
<p>^a performance criterion is set both at zero and at span level</p> <p>^b a H₂O concentration of 19 mmol/mol is about 80 % RH at 20 °C and 101,3 kPa.</p> <p>^c if relevant</p> <p>^d In certain designs of NO_x-analysers, a leaking internal valve can cause a degree of mixing of the NO₂ and NO components, with the result causing an underreading of the NO₂ concentration</p> <p>^e This requirement differs from the requirement in ongoing quality control (see Table 6 and 9.6.4). In the laboratory test the converter is new and therefore the requirement is more stringent and set at ≥ 98 %.</p>								
NOTE μmol/mol = ppm; nmol/mol = ppb								

Underlagsmaterial:

Mätningarna och testerna utfördes av LUBW (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg) enligt standarden EN 14211:2005. Testerna skedde på laboratorium samt i fält med samtidiga parallella mätningar med två CLD 700-analysatorer. Samtliga kriterier var uppfyllda enligt SS-EN 14211 liksom kravet för den utvidgade mätosäkerheten enligt direktivet 1999/30/EG, bilaga VIII. LUBW-rapporten är bifogad som bilaga eftersom rapporten endast får återges oförändrad och i sin helhet).

Bedömning:

Referenslaboratoriets bedömning har skett utifrån den insända dokumentationen för användningsområdet kontinuerliga immissionsmätningar av NO₂ i tätortsluft och liknande tillämpningar avseende kontroll av MKN (Miljökvalitetsnormer enligt NFS 2007:7).

Laboratorietesterna och fältmätningarna visar att de krav som finns för konstruktion, utformning och praktisk användbarhet som anges i EN 14211:2005 är uppfyllda för CLD 700 AL (LUBW, Tyskland) liksom kravet på mätosäkerhet.

Med de angivna rapporterna som underlag bedömer referenslaboratoriet att instrumentet CLD 700 AL från ECO Physics Company uppfyller kraven i referensmetoden SS-EN 14211:2005 för mätning av NO₂.

Bilaga: Berechnung der erweiterten Messunsicherheit des Chemilumineszenzanalysators CLD 700 AL der Firma ECO Physics; LUBW (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg), Report 143-16/06, 15/12 2006. (9 sidor).