

Bestemmelse af koncentrationen af lugt i strømmende gas	
Parameter	Lugt
Anvendelsesområde	Måling af lugt i luftemissioner fra virksomheder.
Metode	Manuel opsamling i pose med eller uden fortynding med efterfølgende olfaktometrisk analyse.
Referencer	DS/EN 13725 [1]
År	Revision 1 (revideret 2003) - første udgave 2003.

Bestemmelse af koncentrationen af lugt i strømmende gas	
Parameter	Lugt
Anvendelsesområde	Måling af lugt i luftemissioner fra virksomheder.
Metode	Manuel opsamling i pose med eller uden fortynding med efterfølgende olfaktometrisk analyse.
Referencer	DS/EN 13725 [1]
År	Revision 1 (revideret 2003) - første udgave 2003.

Indholdsfortegnelse

1. BRUGERVEJLEDNING FOR MILJØMYNDIGHEDER.....	3
2. ANVENDELSESOMRÅDE.....	4
2.1 Måleområde.....	4
2.2 Begrænsninger/interferens.....	5
3. PRINCIP.....	5
3.1 Prøvetagning.....	5
3.2 Analyse	5
4. FREMGANGSMÅDE	6
4.1 Prøvetagning.....	6
4.1.1 Vurdering af behov for fortynding.....	6
4.1.2 Udstyr	8
4.1.4 Måledata, opbevaring og forsendelse af prøver	9
4.2 Analyse.....	9
4.2.1 Udstyr	9
4.2.2 Olfaktometerets virkemåde.....	10
4.2.3 Panelister.....	10
4.2.4 Lokaler.....	11
4.2.5 Udførelse af analyse.....	11
4.2.6 Beregninger.....	12
5. PLANLÆGNING	14
6. RAPPORTERING	14

7.	KVALITETSSIKRING	14
7.1.	Kalibrering af olfaktometer	14
7.2.	Præstationsprøvning	15
7.3.	Test af det enkelte laboratoriums analyseevne overfor et referencestof.....	15
7.4.	Test af flere laboratoriers analyseevne overfor ikke-referencestof	15
8.	USIKKERHED	16
9.	MODIFIKATIONER	16
9.1.	Test af lugtpanelister	16
9.2.	Valg af analysemetode	16
9.3.	Antal nødvendige analyseresultater ved test af laboratorieinterkalibrering på testgas eller industrigas.....	16
10.	REFERENCER	17
Bilag 1.	Bestemmelse af fortyndingsgrad ved måling af ilt eller kuldioxid.....	18
Bilag 2.	Kontrol af fortyndingstrin i olfaktometer	20
Bilag 3.	Kontrol af laboratorier	23
Bilag 4.	Vurdering af usikkerhed for lugtanalyser	25
Bilag 5.	Usikkerhedsberegning	30

1. Brugervejledning for miljømyndigheder

Kapitel 8 i Luftvejledningen [2] indeholder en liste over Miljøstyrelsens anbefalede metoder til måling af luftforurening fra virksomheder (emission). Metodelisten revideres og opdateres af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften. Den reviderede metodeliste er (kun) tilgængelig www.ref-lab.dk. Ud over metodelisten udgiver Referencelaboratoriet endvidere en række metodeblade for udvalgte parametre. Disse metodeblade er i nyeste version tilgængelige på www.ref-lab.dk. Metodeliste og metodeblade sendes i høring inden udgivelse og væsentlige ændringer.

Metodelisten er beregnet til brug ved miljøgodkendelser og sagsbehandling. Et vilkår bør altid indeholde målemetode samt henvisning til metodeblad, såfremt der er udarbejdet et. Vilkår uden angiven målemetode står juridisk svagt i en eventuel klagesag.

Metodebladene er målrettet til målefirmaer og andre med specialinteresse for målinger, og giver information, på dansk, om hvordan målingerne skal udføres og hvilke særlige forholdsregler og modifikationer der kan forekomme efter danske forhold. Formålet er at sikre ensartede måleresultater samt at oplyse om særlige forhold, hvor modifikationer eller andre forholdsregler er påkrævet. For miljømyndighederne har metodebladene kun interesse i det omfang der foreligger en mistanke om at målingerne ikke er udført med tilfredsstillende kvalitet eller hvis der er tvivl om tolkningen af resultater mv. I situationer, hvor målefirmaer eller virksomheder henvender sig til myndigheden med et måleteknisk problem eller problemstilling kan miljømyndigheden have glæde af at læse metodebladet.

Metodebladet for planlægning og rapportering, MEL-01, er aldrig blevet udgivet, men er i stedet indarbejdet som en del af kapitel 8 i Luftvejledningen [2], der indeholder generelle forskrifter vedr. indretning af målested samt adgangsforhold til målestedet. Indretningen af et målested kan være et væsentligt bidrag til et måleresultats troværdighed, og bør være en del af virksomhedens vilkår. Miljømyndighederne bør således ud over de almindelige vilkår, også stille vilkår om målestedets indretning samt adgangsforhold til målestedet.

Vilkår bør i øvrigt indeholde krav til relevant produktion under præstationskontrol samt rapportering af produktionens reelle størrelse/omfang under målingernes gennemførelse. Uden et sådan krav kan præstationskontrol i værste fald være misvisende og ikke nødvendigvis et mål for den reelle emission på andre dage. Et sådant vilkår bør udarbejdes i samarbejde med virksomheden.

Når vilkår indeholder et krav om målemetode samt krav om akkrediteret måling bør der være tillid til at målingen så også er gennemført efter forskrifterne i metodeblad, standard mv. Der kan dog være situationer, hvor miljømyndigheden ønsker at vurdere kvaliteten af målingen eller ønsker at vurdere om målemetoden rent faktisk er egnet til formålet. Til disse formål kan metodebladet læses af miljømyndigheden specielt med fokus på følgende emner:

- Målestedets indretning
- Dokumentation for produktionsforhold under målingen
- Interferens

- Anvendt prøvetagnings system (materiale og temperatur)
- Varme fugtige gasser (tilstrækkelig fortynding til under dugpunktet)

Usikkerhed.

Det er krævet i ISO 17025 [3], som laboratorierne akkrediteres efter, at laboratorierne beregner usikkerheden på målingerne¹. Usikkerheden på målingen angives i rapporten. Se endvidere kapitel 8 og bilag 4 og 5 vedr. beregning og vurdering af usikkerhed ved lugtmålinger.

I Luftvejledningen [2] kapitel 5.4.1 er det angivet, at: *Emissionsvilkåret anses for overholdt, når det aritmetiske gennemsnit af alle enkelt-målinger udført ved præstationskontrollen er mindre end eller lig med kravværdien.* Usikkerheden indgår således ikke i vurderingen af en præstationskontrol, og det er op til den enkelte tilsynsmyndighed om den opnåede usikkerhed på målingen er tilfredsstillende.

2. Anvendelsesområde

Denne metode benyttes til måling af lugtkoncentrationen fra afkast med strømmende gasser. Med afkast menes her skorstene, ventilationsafkast eller kanaler, gennem hvilke der udsendes varm eller kold luft til atmosfæren.

I dette metodeblad anvendes enheden LE/m³, som rettelig burde skrives LE/m³_(20°C,våd), som er den korrekte enhed for lugtkoncentrationer bestemt ved 20°C.

2.1 Måleområde

Afhængigt af det valgte analyseudstyr kan metoden anvendes indenfor måleområdet 50 til 100.000 LE/m³ for ufortyndede prøver. Ved højere lugtkoncentrationer end 100.000 LE/m³ foretages fortynding med lugtfri nitrogen for at komme indenfor ovennævnte arbejdsområde. Ved fortynding af prøverne kan måleområdet i princippet udvides opad uden begrænsninger.

Metoden begrænses i øvrigt af de relativt store usikkerheder på lugtanalyse og prøvetagning med fortynding. Der er derfor stillet følgende krav til maksimale usikkerheder ved prøvetagning og analyse af lugt (se bilag 4 for nærmere forklaring).

Metode	Maksimalt usikkerhedsinterval
Prøvetagning	± 40%
Analyse	- 54% til + 117%
Prøvetagning og analyse	- 56% til + 140%

¹ I Skal gennemføres i overensstemmelse med GUM [4], det vil sige enten ISO 14956 [5], eller de rapporter på Referencelaboratoriets hjemmeside (www.ref-lab.dk), der findes om emnet. For visse komponenter er der nyttig information i den standard der beskriver metoden. Målestedets indretning bør indgå i beregningen af usikkerheden.

2.2 Begrænsninger/interferens

Metoden er ikke velegnet til måling, hvor vandkoncentrationen i prøveluften er $> 0,45$ volumenandele^{II}, da usikkerheden på fortyndingsgraden og dermed usikkerheden på prøvetagningen bliver uforholdsmæssig stor. Begrænsningen er baseret på, at den samlede usikkerhed på prøvetagningen ikke bør overstige $\pm 40\%$ (se bilag 4). Vandkoncentrationen i afkastet skal bestemmes for at bestemme fortyndingsgraden. En usikkerhed på vandbestemmelsen op til 5 % relativt kan accepteres, idet dette ikke medfører en større usikkerhed på fortyndingsgraden, end at det er ubetydeligt for den samlede usikkerhed på lugtmålingen.

Luftprøver fra biologiske processer kan ændre såvel lugtkarakter som lugtstyrke fra prøvetagningstidspunkt til analysetidspunktet. Luftprøver kan indeholde stoffer, der kan omdannes til mere eller mindre lugtende stoffer og ændre lugtkarakter under opbevaring. Et eksempel herpå er nitrogenmonoxid, NO, der omdannes til det stærkere lugtende nitrogendioxid, NO₂, i løbet af få minutter.

Hvis der er mistanke eller viden om indhold af kemisk eller biologisk aktive stoffer bør det overvejes, om der overhovedet skal foretages lugtanalyse. Alternativt bør lugtanalysen gennemføres umiddelbart efter prøvetagning for at mindske effekten af en evt. omdannelse. Man skal være klar over, at resultatet er misvisende, hvis der reaktive stoffer i luften.

Lugt i omgivelserne i laboratoriet giver en betydelig interferens. Det er således et krav, at rumluft og fortyndingsluft er lugtfri, og omgivelserne med lugtpanelister og rummet er lugtneutrale.

Irritative effekter i prøveluften (som fx. ozon) kan forveksles med lugtindtryk af lugtpanelet, og således for visse stoffer/blandinger give anledning til bestemmelse af en forkert lugttærskel.

3. Princip

3.1 Prøvetagning

Prøven udtages i en pose af lugtfrit materiale ved hjælp af en beholder, der kan evakueres. Posen anbringes i beholderen og forbindes med en teflonslange ud gennem beholderens væg. Med en pumpe evakueres beholderen, og posen fyldes med luft fra afkastet. Luft fra afkast, hvor luftens dugpunkt er større end 20°C, fortyndes på stedet for at undgå kondens i prøven

3.2 Analyse

Den lugtende luft i den udtagne prøve blandes under kontrollerede forhold med ren, ikke lugtende luft og doseres til hver af de 4-8 lugtpanelister gennem et rør. I et tilsvarende rør doseres ren, ikke lugtende luft. Lugtpanelisten skal ved hjælp af svarknapper angive hvilket rør, der er lugt i, og graden af sikkerhed for vurderingen (sikker, nogenlunde sikker eller usikker) (forced choice principle).

^{II} Vi har valgt at anvende begrebet volumenandele for ikke at sammenblende volumenprocenter og usikkerhedsprocenter. 0,45 volumenandele er således det samme som 45 vol %.

4. Fremgangsmåde

4.1 Prøvetagning

Prøven udtages over et passende tidsinterval på normalt 2-5 minutter. Er lugtemissionen kortvarig, skal prøvetagningen være tilsvarende hurtig, mens en prøve fra en nogenlunde konstant koncentration med fordel kan udstrækkes over lidt længere tid for at få en mere gennemsnitlig prøve.

Der skal søges oplysninger om muligt indhold af toksiske komponenter, således at den efterfølgende lugtanalyse kan gennemføres under hensyntagen til lugtpanelets sikkerhed.

4.1.1 Vurdering af behov for fortynding

Luft med dugpunkt mindre end 20°C

Hvis luften har et dugpunkt på mindre end 20°C, er der ingen risiko for dannelse af kondens i posen ved analysetemperaturen. Prøveudtagning kan derfor udføres uden fortynding direkte fra afkastet.

Luft ved dugpunkt større end 20°C

Hvis luften har et dugpunkt over 20°C, vil der kunne dannes kondens i posen. Prøveluften skal derfor altid fortyndes til et dugpunkt under 20°C.

Før prøveudtagningen vurderes den nødvendige fortynding. Vurderingen kan enten baseres på erfaring fra processen eller lignende processer, på en skønsmæssig bestemmelse af dugpunktet i gassen eller måling med en kommerciel fugtmåler (hygrometer) eller vådt/tørt termometer.

Når dugpunktet eller vandindholdet i gassen er bestemt eller skønnet, anvendes tabel 1 til vurdering af fortyndingsgrad.

Tabel 1. Fortyndingsgrader

Dugpunkt °C	Vand volumenandele	Fortyndings- grad*
20	0,023	1
30	0,042	1,8
40	0,073	3,2
50	0,12	5,3
60	0,20	8,5
70	0,31	13
80	0,47	20

*: Totalvolumen/prøveluftvolumen der er nødvendigt for at komme under dugpunktet ved 20°C. Ved fortyndingsgrad 5 blandes 1 liter prøveluft med 4 liter lugtfri nitrogen.

Når dugpunktet eller vandindholdet kendes, findes fortyndingsgraden ved nærmeste højere dugpunkt h.h.v. vandindhold. Fortyndingen udføres herefter ved at fylde posen med hovedparten af den nødvendige mængde nitrogen (afmåles evt. gennem flowmeter eller

med luftsprøjte), hvorefter den nødvendige prøvemængde suges ind i posen. Til sidst fyldes efter med nitrogen.

Hvis der konstateres kondens i posen efter fortynding, skal posen kasseres, og der skal foretages ny prøvetagning. Hvis dugpunktet efterfølgende på laboratoriet konstateres at have været over 20°C, skal dette fremgå af rapporten. Tilsvarende bør det fremgå, hvis der under transport har været kondens i posen. Prøven skal kasseres eller fortyndes yderligere, hvis der konstateres kondens i posen ved analysen.

Til bestemmelse af den anvendte fortyndingsgrad er det nødvendigt at kende O₂- eller CO₂-koncentrationen samt H₂O-koncentrationen i afkastet.

Hvis O₂- eller CO₂-koncentrationen ikke måles på stedet, udtages en ufortyndet prøve umiddelbart før eller efter udtagningen af den fortyndede prøve til bestemmelse af O₂- eller CO₂-koncentrationen i laboratoriet.

Vandindholdet kan kun vanskeligt bestemmes efterfølgende i den ufortyndede prøve, hvorfor vandindhold i afkastet skal bestemmes med en maksimal usikkerhed på ±5 %.

Til fortyndingen anvendes nitrogen af kvalitet 5.0 med renhed 99,995% fra trykflaske. Vær opmærksom på at reduktionsventiler, fittings og slanger skal være rene og fri for lugtafgivelse. Det anbefales, at den anvendte nitrogen kontrolleres for lugtløshed ved at udføre en lugtanalyse på en pose fyldt med nitrogen. Lugtkoncentrationen må ikke overskride 50 LE/m³.

Den nøjagtige fortyndingsgrad beregnes efter måling af O₂- og/eller CO₂-indhold i såvel den ufortyndede som den fortyndede prøve. Ved prøver med højt O₂-indhold (fx. ventilationsluft eller luft fra en spraytørrer uden direkte opvarmning) anvendes O₂-måling til bestemmelse af fortyndingsgrad. Ved prøver med lavt O₂-indhold og højt indhold af CO₂ (typisk luft fra forbrændingsprocesser) benyttes måling af CO₂-indholdet til bestemmelse af fortyndingsgrad.

Fordelen ved at vælge den parameter (O₂ eller CO₂) med det højeste indhold er, at usikkerheden på bestemmelsen af fortyndingsgraden mindskes. Når indholdet af CO₂ er højt (måles i %), er det uden betydning, at en lille del kan opløses i kondensvand i posen med ufortyndet prøve. Tilsvarende er usikkerheden på koncentrationsbestemmelser mindst ved høje koncentrationer.

Fortyndingsgraden beregnes efter nedenstående formel

$$C = \frac{V_{20,våd,fortyndet}}{V_{20,våd}} = \frac{A_1 * (1 - X_1)}{A_2 * (1 - X_2)}$$

hvor A₁ er indholdet af O₂ eller CO₂ i ufortyndet prøve (på tør basis) (volumenandele)
A₂ er indholdet af O₂ eller CO₂ i ufortyndet prøve (på tør basis) (volumenandele)
X₁ er vandindholdet i afkastet (volumenandele)
X₂ er vandindholdet i fortyndet prøve (volumenandele)

Udledningen af formlerne ses i bilag 1.

Da prøven altid skal fortyndes til et dugpunkt $<20^{\circ}\text{C}$ ($X_2 < 0,02$), kan X_2 for praktiske formål sættes til 0,01. Den maksimale fejl på størrelsen ($1 - X_2$) bliver således 1%. Det er således ikke nødvendigt at måle vandindholdet i den fortyndede prøve.

4.1.2 Udstyr

Til gennemførelsen af prøvetagningen benyttes følgende udstyr:

1. En beholder på 30-50 liter, der kan evakueres.
2. Pumpe 1-5 liter/minut.
3. Slange af teflon. Mulighed for at suppleres med en sonde af rustfrit stål eller glas.
4. Nitrogenflaske med 99,995 % nitrogen (kvalitet 5.0).
5. Prøveposer af TEDLAR®, NALOPHAN®(PTFE) eller TEFLON®. Studs og prop til lukning skal være udført af tilsvarende materialer, således at den samlede enhed er inert over for prøven.
6. Evt. fugtighedsmåler eller termometer (vådt og tørt).
7. Temperaturmåler.

Der må kun udtages prøver via slange på max. 2 meter. Ved dugpunkter over 20°C skal der anvendes så kort slange som muligt. Længere slange giver risiko for kondens inden fortynding med risiko for tab af lugtstoffer.

Der må kun anvendes nye poser til prøvetagning. Slangen skal skiftes mellem hvert prøvetagningssted.

4.1.3 Udførelse

Prøveudtagning af ikke fugtig luft (dugpunkt mindre end 20°C): Prøven udtages direkte i posen. En ny pose anbringes i beholderen og forbindes via en ny teflonslange til afkastets indre. Ved hjælp af pumpen evakueres beholderen ved at suge fra den med 1-5 l/min. i 3-10 minutter afhængig af den ønskede prøvetagningstid. Prøven i den strømmende gas eller luft fra processen suges derved ind i posen. Beholderen åbnes herefter, og en prop sættes i posens studs.

Ved overtryk i afkastet kan posen fyldes direkte.

Prøvetagning af fugtig luft (dugpunkt større end 20°C): For at undgå at prøveluften afkøles på strækningen fra kanal til pose, skal posen holdes så tæt på afkastet som muligt, således at prøveluften blandes med fortyndingsluft (nitrogen), inden kondensering kan nå at finde sted (kort prøvetagningslange).

Nitrogen til fortynding doseres skønmæssigt. En del af den nødvendige nitrogenmængde doseres fra trykflasken, hvorefter posen anbringes i beholderen. Ved hjælp af en vacuum-pumpe evakueres beholderen som ovenfor, og prøveluft suges ind i posen. Mængden af prøveluft styres gennem valg af pumpehastighed og tid. Når indpumpningen af prøveluft er slut, efterfyldes posen med nitrogen, til den er næsten udspændt.

Hvis der konstateres fugt eller dråber på indersiden af posen efter prøvetagning, skal prøven kasseres, og der skal udtages en ny prøve.

4.1.4 Måledata, opbevaring og forsendelse af prøver

Efter udtagning af luften i prøveposen, som er nummereret, noteres posenummer, sted, kildenummer, kildebetegnelse, dato, tidspunkt og prøvetagers navn i måleskema. Poserne skal altid følges til laboratoriet af enten mærkat eller kopi af måleskema.

På måleskemaet noteres øvrige relevante parametre, som fx. temperatur, fugtighed og tryk, sammen med evt. oplysninger om anlæggets produktionsforhold. Disse parametre noteres som sædvanlig praksis ved målinger.

Prøverne opbevares efter prøvetagning i mørke – fx. i en sort plastpose eller papkasse, som beskytter mod lys. Prøverne beskyttes ligeledes mod direkte sol og varme over 25°C og opbevares ved en temperatur over prøvens dugpunkt.

Ved transport skal prøverne beskyttes på samme måde som ved opbevaring, ligesom transporten skal ske ved en temperatur over prøvens dugpunkt. Især om sommeren skal transportøren være opmærksom på sikring mod sol og varme.

Prøverne skal transporteres til analyselaboratoriet, således at de kan analyseres indenfor 30 timer efter prøvetagning.

4.2 Analyse

4.2.1 Udstyr

Til gennemførelsen af analysen benyttes et olfaktometer. Et olfaktometer er betegnelsen for et måleudstyr (meter), der har med næsen at gøre (olfakto). I olfaktometeret kan fortyndingen af prøveluften foretages. Selve analysen foretages af fire til otte lugtpanelister, og deres svar behandles regneteknisk bagefter.

Materialevalget i olfaktometeret skal tilfredsstille følgende krav:

- Skal være lugtfrie og må ikke tilføre lugt til prøven
- Skal give mindst mulig kemisk og fysisk påvirkning af prøven
- Skal have lav gennemtrængelighed for at mindske tab af prøve
- Skal have glat overflade

Konstruktionen af olfaktometeret skal tilfredsstille følgende krav:

- Længde og diameter af rør skal minimeres for at minimere opholdstiden og dermed kontamination af udstyret med lugtstofferne
- Åbninger skal udformes, således at aflejring af støv undgås
- Udstyr, der påvirker prøven fysisk eller kemisk, skal undgås (fx. varmetrådsanemometer)
- Prøvens temperatur må ikke afvige mere end 3°C fra omgivelsernes temperatur
- lugtpanelisterne skal have ro og mulighed for at koncentrere sig om opgaven

Kontakt mellem næse og luften, der udblæses i et rør, skal være god, og der stilles følgende krav:

- Det skal være let at snuse til luften
- Mindst 20 liter luft per minut
- Lufthastighed 0,2 m/s til 0,5 m/s
- Jævn luftfordeling over røråbningens tværsnit

Olfaktometeret skal have et fortyndingsområde fra mindre end 2^7 (128) gange til mindst 2^{14} (16.384) gange, og forholdet mellem største og mindste fortynding skal være mindst 2^{13} (8.192) gange. Forholdet mellem to successive fortyndingstrin skal være i intervallet 1,4 – 2,4.

4.2.2 Olfaktometerets virkemåde

Prøveluften sendes fra prøveposen gennem et doseringssystem (masseflowmeter, kanyler eller andet) ind i hovedluftstrømmen af ren, lugtfri luft. Doseringssystemet skal kunne dosere de mængder prøveluft, der er nødvendige for, at de ønskede fortyndingsfaktorer kan opnås.

Såvel prøveluftstrømme som hovedluftstrømmen skal styres og monitoreres på en kontrol-label måde. Der bør foretages en registrering af luftstrømmene, således at fortyndingsfaktorerne kan kontrolleres som led i kvalitetssikringen. Krav til nøjagtighed $\pm 5\%$.

Det anbefales, at pannellederen skal kunne gribe ind, hvis monitoringen af en luftstrøm viser afvigelser. Alternativt skal luftstrømmene kontrolleres og registreres før og efter gennemførelse af analyserne.

Når prøven er fortyndet, fordeles den ud til de rør, som lugtpanelisterne skal snuse i. Ved siden af disse rør skal der være rør med ren, lugtfri luft. Hver lugtpanelist har ét af hver type rør.

Når prøven er sendt til lugtpanelisterne, skal de ved kortvarige indsnusninger til hvert af de to rør afgøre i hvilket, der er lugt. Ved svar skal der trykkes på knappen for det rør, man synes, der er lugt fra. I begyndelsen er fortyndingsgraden så høj, at det ikke er muligt at registrere lugt i rørene, men der skal svares enten A eller B. Svaret skal suppleres med angivelse af sikkerhed for svaret med enten **gæt (usikker)**, **nogenlunde sikker** eller **sikker**. Kombinationen **rigtigt rør** og **sikker** er et korrekt svar. Alle andre kombinationer er forkerte. Det vil sige, at ved store fortyndinger, hvor lugt ikke kan registreres, skal det markeres, at svaret er et gæt.

Denne metode kaldes ”forced choice”.

4.2.3 Panelister

Følgende krav skal tilfredsstilles ved udvælgelsen og anvendelsen af lugtpanelister:

- Skal være mere end 16 år og i stand til at følge instruktioner
- Skal være motiverede
- Skal være til rådighed i hele analyseperioden
- Må ikke drikke (undtagen vand), spise eller ryge fra 30 minutter før og under analyseperioden

- Skal have diskret og god personlig hygiejne uden brug af parfumerede midler
- Må ikke være forkølede eller på anden måde påvirket på lugtesansen
- Skal være til stede mindst 15 minutter før analysen påbegyndes
- Må ikke kommunikere med hinanden om resultater

lugtpanelisterne udvælges på grundlag af deres følsomhed over for referencestoffet n-butanol. Testen skal sikre, at lugtpanelisternes lugtesans er repræsentativ for hele befolkningen og rimeligt konstant over tid.

Efter en træning, hvor en ny lugtpanelist bliver fortrolig med udstyr og procedure, udføres mindst 10 individuelle test (over mindst tre gange) af lugttærsklen for n-butanol. For at blive lugtpanelist skal følgende krav være opfyldt:

- antilog af spredningen for de logaritmerede måleværdier være mindre end 2,3
- den geometriske middelværdi af lugttærsklen være mellem 20 og 80 ppb, idet den accepterede værdi for n-butanol er 40 ppb.

Laboratoriet skal føre journal over lugtpanelisternes lugttærskel for n-butanol og foretage test heraf for hver tolvte gang lugtpanelisten har deltaget i et sæt analyser, dog ikke oftere end hver sjette uge. Testværdierne skal beregnes på basis af mindst de 10 sidste og højst de 20 sidste testresultater.

Den anvendte prøveblanding af n-butanol skal være certificeret og ledsages af analysecertifikat. Koncentrationen kan være fx. ca. 80 ppm. En prøve af gassen udtages i samme type pose, som anvendes til analyserne, og analyseres på samme måde.

Et panel skal bestå af fire til otte deltagere. Efter retrospektiv screening og evt. fjernelse af resultater, der afviger for meget fra gennemsnittet (se under 3.2.5 Beregninger), skal der mindst være resultater fra 4 lugtpanelister tilbage.

Sammensætningen af et lugtpanel skal ske tilfældigt ud fra laboratoriets samlede mængde af lugtpanelister, og der må ikke tages hensyn til den enkelte lugtpanelists tidligere resultater.

4.2.4 Lokaler

Luften i de rum, hvor lugtpanelisterne venter og udfører analyserne, skal have en temperatur der ikke må overstige 25°C. Temperaturen må ikke svinge med mere end $\pm 3^\circ\text{C}$ i løbet af en analysegang. Luften må ikke lugte og skal være af samme kvalitet som fortyndingsluften til olfaktometeret.

Rummet skal ventileres, og indholdet af CO₂ må ikke overstige 0,15 vol %. Det anbefales at filtrere luften med aktivt kul.

4.2.5 Udførelse af analyse

Olfaktometerets indstillinger og rummets temperatur og fugtighed kontrolleres. Der er på forhånd udvalgt lugtpanelister, der lever op til kravene. Hvis én eller flere af lugtpanelisterne skal have en test af lugttærsklen for n-butanol, kan denne test med fordel køres som

en af dagens prøver, ligesom alle lugtpanelister med fordel kan deltage i n-butanol-testen. Hermed opnås resultater der kan benyttes til test af laboratoriets analyseevne overfor et referencestof (se kapitel 7.1).

Panellederen vurderer prøvens koncentration og vælger en fortynding til første prøve, der ikke forventes at kunne registreres af nogen i panelet. Når olfaktometeret er klar til analyse, kaldes lugtpanelisterne ind i hold. Holdstørrelsen er valgfri.

Når panellederen er sikker på, at alle er på plads, sendes første fortynding af sted. Det skal være muligt for panellederen at markere, hvornår lugtpanelisterne skal vente, lugte og svare. Lugtpanelisterne må ikke lugte til luften fra rørene, før det markeres.

Hvis én eller flere af lugtpanelisterne mod forventning kan registrere lugten i første fortynding, begyndes forfra med en større fortyndingsgrad (lavere lugtkoncentration), således at ingen kan registrere lugten.

Første runde er afsluttet, når alle lugtpanelister har registreret lugten med sikkerhed i to på hinanden følgende trin.

Herefter gennemføres næste runde, og der indledes på det trin, hvor ingen i første runde kunne registrere lugten. Hvis lugten registreres på dette trin, fortsættes som ovenfor med lavere koncentration. Runden afsluttes, når alle lugtpanelister har registreret lugten med sikkerhed i to på hinanden følgende trin. Der kan udføres flere runder.

Det anbefales at udføre fire runder med den første prøve. De to første kasseres. Formålet er at sikre, at lugtpanelisterne er helt parat.

Det anbefales, at bestemmelsen af lugtkoncentrationen suppleres med en karakterisering af lugten fra hver lugtpanelist. Karakteriseringen bør udføres skriftligt. Proceduren gentages for de resterende hold, indtil alle lugtpanelister har været igennem.

Det bør begrænses, hvor lang tid et panel arbejder, idet lugtpanelisternes sensitivitet og opmærksomhed svækkes med tiden. Det anbefales, at arbejdstiden ikke overskrider fire timer.

Det skal sikres, at der ikke sker afsmitning fra tidligere brugte slanger, kanyler etc. evt. ved ”skylning” med lugtfri luft.

4.2.6 Beregninger

Lugtpanelisternes svar skal noteres i et analyseskema. I analyseskemaet indføres øvrige relevante oplysninger (lugtpanelisternes identifikation, sagsidentifikation, panelleder og prøvens data).

Lugt har en logaritmisk karakter, og alle beregninger af lugtkoncentrationer skal derfor foretages på logaritmerede værdier.

Når der for en given lugtpanelist i en given runde er registreret korrekt svar ved to på hinanden følgende fortyndinger - fx. ved 17.000 og 11.000 gange - registreres 17.000 gange som udgangspunkt for den videre beregning.

Da lugttærsklen er defineret som den koncentration, hvor 50% af en population kan registrere lugten, kan resultatet ikke udtrykkes som den fortynding, hvor lugten med sikkerhed er registreret. Det antages derfor, at lugttærsklen kan beskrives som den logaritmiske middelværdi af den fortynding, hvor lugten kunne registreres, og den foregående fortynding.

I eksemplet, hvor lugten kunne registreres ved 17.000 ganges fortynding, er den foregående fortynding ca. 25.000 gange. Den logaritmiske middelværdi af 17.000 og 25.000 er (afrundet) 21.000. Det er således resultatet for denne lugtpanelist i denne runde.

Når alle lugtpanelister har fået registreret et resultat i begge runder, beregnes det logaritmiske gennemsnit af samtlige enkeltresultater. Dette resultat udtrykker det nødvendige antal gange fortynding for at nå en koncentration, der netop svarer til lugttærsklen. Resultatet udtrykkes i $\text{LE}/\text{m}^3_{(20^\circ\text{C}, \text{våd})}$, idet $1 \text{ LE}/\text{m}^3$ er defineret som koncentrationen ved lugttærsklen.

Retrospektiv screening

Når gennemsnittet af lugtpanelisternes resultater foreligger, skal det kontrolleres, om alle ligger inden for en tilfredsstillende afstand fra gennemsnittet (retrospektiv screening). Der beregnes en teststørrelse, Z , ved udtrykket

$$\Delta Z = \frac{Z_{\text{panelist}}}{Z_{\text{middel}}} \text{ eller } - \frac{Z_{\text{middel}}}{Z_{\text{panelist}}}$$

hvor den enkelte lugtpanelists resultat udtrykkes ved Z (LE/m^3)
gennemsnittet udtrykkes ved Z_{middel} (LE/m^3)

Den numeriske værdi af Z må ikke være større end 5.

Hvis $Z_{\text{lugtpanelist}}$ er størst, vælges første udtryk ellers det andet. I tabel 2 ses et eksempel på beregningen.

Tabel 2. Eksempel på retrospektiv screening af lugtpanelisters svar

Lugtpanelist	1. kontrol		2. kontrol	
	Z _{lugtpanelist}	ΔZ	Z _{lugtpanelist}	ΔZ
	LE/m ³		LE/m ³	
A	1.448	-1,4	1.448	1,0
B	362	-5,4	362	-4,0
C	724	-2,7	724	-2,0
D	2.896	1,5	2.896	2,0
E	1.448	-1,4	1.448	1,0
F	2.896	1,5	2.896	2,0
G	1.448	-1,4	1.448	1,0
H	23.170	11,8	-	-
Z _{middel}	1.961		1.448	

Lugtpanelist H udelades i første kontrol. Hvis der er kørt to runder, udelades begge lugtpanelisters resultater. Lugtpanelist B, som har en for lav testværdi i første kontrol, kan accepteres i anden kontrol. Det er et krav, at der efter denne kontrol og udeladelse af én eller flere lugtpanelisters resultater, er fire lugtpanelisters resultater tilbage.

5. Planlægning

Planlægning af målingen udføres i henhold kapitel 8 i Vejledning nr. 2, 2001, fra Miljøstyrelsen.

6. Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i kapitel 8 i Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 "Luftvejledning" samt i ISO 17025.

I rapporten skal der henvises til standarden. Enhver afvigelse fra standarden, eller valgfrie operationer, skal angives i rapporten.

7. Kvalitetssikring

7.1. Kalibrering af olfaktometer

Ved gennemførelse af analyserne bør der foretages en registrering af luftstrømmene, således at fortyndingsfaktorerne efterfølgende kan kontrolleres. Hvordan dette gennemføres kan ikke beskrives generelt, da det er afhængigt af det anvendte udstyr.

Olfaktometerets fortyndingstrin kontrolleres jævnligt (mindst halvårligt). Det gøres ved anvendelse af en sporgas, der kan måles med en monitor med en større nøjagtighed end den ønskede i olfaktometeret. Monitoren skal være kalibreret til hele måleområdet.

Sporgassen introduceres i olfaktometeret på samme måde som lugtprøverne. Efter fortynding måles koncentrationen med monitoren. Der registreres en værdi mindst hvert 10. sekund. Testresultatet for den betragtede fortynding skal bestå af mindst 10 målinger.

Der skal opnås fem testresultater for hver fortynding (hver bestående af 10 målinger). Mellem hvert testresultat for den enkelte fortynding skal der måles på mindst én anden fortynding.

Olfaktometerets nøjagtighed og ustabilitet beregnes som beskrevet i bilag 3. Nøjagtigheden skal opfylde kravet A_d mindre end 0,20, og ustabiliteten skal være mindre end 5%. Hvis dette ikke er tilfældet, anvendes de fundne fortyndingsgrader i fremtidige analyser.

7.2 Præstationsprøvning

Beregningerne vedr. præstationsprøvning er beskrevet i bilag 3.

7.3 Test af det enkelte laboratoriums analyseevne overfor et referencestof

Laboratoriet skal løbende holde øje med opfyldelsen af kriteriet for præcision. Dette gøres ved at udføre målinger på identiske prøver under repeterbare omstændigheder. Der kræves mindst 10 resultater.

I praksis kan det gøres ved at se på de resultater, der opnås, når lugtpanelister testes for n-butanol, idet der med fordel kan bestemmes resultater for hele panelet ved samme lejlighed. Ved hele tiden at beregne repeterbarheden ud fra de sidste 10 til 20 resultater kan det vurderes, om repeterbarheden opfylder kravet ($r \leq 0,477$), og om nøjagtigheden er tilstrækkelig ($A_d < 0,217$).

7.4 Test af flere laboratoriers analyseevne overfor ikke-referencestof

For ikke-referencestoffer (prøver fra fx. industrikilder) findes ikke en accepteret, sand værdi. Målemetodens systematiske fejl kan derfor ikke bestemmes. I stedet kan analyseevnen bestemmes ved en interlaboratorietest, hvor et passende antal laboratorier tester identiske prøver.

Gennemsnittet af de logaritmerede lugtkoncentrationer i LE/m^3 fra alle laboratorierne betragtes som det bedste estimat af referenceværdien, μ .

Herefter kan test af nøjagtigheden udføres efter samme retningslinier som for reference-materialet. Præcisionen udtrykkes imidlertid ved reproducerbarheden og skal opfylde kravet ($r \leq 0,477$). Teststørrelsen for nøjagtigheden, A_d , skal være mindre end 0,217.

Der skal bruges mindst fem testresultater for hvert laboratorium. De mange ens prøver kan i praksis fremstilles ved udtagning af en lugtprøve i en meget stor pose, der efterfølgende fordeles til mange små poser. Dette sikrer ensartede prøver. Det anbefales at prøverne udtages fra en industrikilde, som alle laboratorier er enige om.

8. Usikkerhed

Rapporten skal altid indeholde en beregning af usikkerheden på den aktuelle måling. Usikkerheden beregnes for den enkelte prøve ved hjælp af usikkerhedsbudgetter som illustreret i bilag 4. Beregningen skal tage hensyn til både prøvetagningen, evt. fortynding og selve lugtanalysen.

Usikkerheden er normalt estimeret i et usikkerhedsbudget. Der henvises til DS/EN ISO 14956 [5] for beregninger af usikkerheden ved prøvetagning og analyse.

9. Modifikationer

9.1 Test af lugtpanelister

Standarden foreskriver, at der skal foretages test med n-butanol for hver 12. regulære analyse, en lugtpanelist deltager i. Det fremgår ikke entydigt, om det er hver 12. prøve eller hver 12. gang panelisten er indkaldt til laboratoriet.

Der er erfaring for [6], at lugtpanelister tilvænes n-butanol ved for hyppig eksponering og bliver ”for gode” til at lugte det. Test efter hver 12. prøve er for ofte med risiko for fejl. Også hver tolvte gang lugtpanelisten er indkaldt kan være for ofte, hvis lugtpanelisten ofte deltager i analyser.

Testen skal derfor udføres for hver tolvte gang deltageren har deltaget i et sæt analyser, dog ikke oftere end hver sjette uge. Testen gennemføres da for hele panelet for ikke at informere om, hvad prøven indeholder. Da et panel kan være sammensat af lugtpanelister med forskellige testforløb, kan det ikke udelukkes, at enkelte lugtpanelister testes for tidligt.

9.2 Valg af analysemetode

Standarden beskriver – foruden forced choice-metoden – en ja/nej-metode. lugtpanelisterne præsenteres for fortyndede lugtprøver eller lugtfri luft i ét rør og skal angive, om der er lugt eller ej. Dette metodeblad fokuserer på forced choice-metoden for at sikre en ensartet analysemetode i de forskellige laboratorier i Danmark. Forced choice-metoden anvendes endvidere på alle danske lugtanalyselaboratorier (2002).

9.3 Antal nødvendige analyseresultater ved test af laboratorieinterkalibrering på testgas eller industrigas

Standarden foreskriver, at der skal opnås mindst 10 analyseresultater fra hvert laboratorium. For praktiske og danske formål vurderes det at være tilstrækkeligt med fem resultater fra hvert laboratorium (se afsnit 7.2).

10. Referencer

- [1] DS/EN 13725, "Air Quality - Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry"
- [2] Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- [3] DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriets kompetence.
- [4] DS/ISO/CEN Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). 2000.
- [5] DS/EN ISO 14956. Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty. 1998.
- [6] dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ, Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften

Bilag 1. Bestemmelse af fortyndingsgrad ved måling af ilt eller kuldioxid

Ved fortynding af lugtprøver måles ilt (og/eller kuldioxid). For begge komponenter udtrykkes indholdet af ilt (eller kuldioxid) i hhv. ufortyndet og fortyndet prøve ved A_1 og A_2 på tør basis ved 20°C . Den ufortyndede prøve udtages af en volumenstrøm med vandindholdet X_1 . Ved fortyndingen opnås et volumen, $V_{20,\text{våd,fortyndet}}$, der i de videre beregninger af lugtemissionen forholder sig til den arbitrære størrelse $V_{20,\text{våd}}$, der anvendes ved beregningen af emissionen. Denne størrelse vælges, fordi analysen normalt foregår ved 20°C . Vandindholdet i $V_{20,\text{våd,fortyndet}}$ er X_2 .

V_{drift}	er volumen af ufortyndet prøve ved afkasttemperaturen
$V_{20,\text{våd}}$	er volumen af ufortyndet prøve ved 20°C (arbitrær størrelse, idet vandet kondenserer ud ved 20°)
$V_{20,\text{tør}}$	er volumen af ufortyndet prøve ved 20°C på tør basis
$V_{20,\text{våd,fortyndet}}$	er volumen af fortyndet prøve ved 20°C .
$V_{20,\text{tør,fortyndet}}$	er volumen af fortyndet prøve ved 20°C på tør basis.
C	er fortyndingsgraden
T	er temperaturen i afkast (K)
A_1	er indholdet af O_2 eller CO_2 i ufortyndet prøve (på tør basis) (volumenandele)
A_2	er indholdet af O_2 eller CO_2 i fortyndet prøve (på tør basis) (volumenandele)
X_1	er vandindholdet i afkastet (volumenandele)
X_2	er vandindholdet i fortyndet prøve (volumenandele)

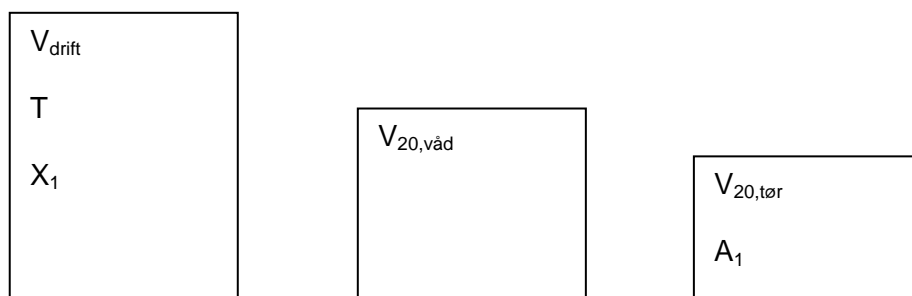


Illustration af ufortyndet prøve.

$$V_{20,\text{våd}} = V_{\text{drift}} * \frac{293}{T} \quad \mathbf{1}$$

$$V_{20,\text{tør}} = V_{\text{drift}} * (1 - X_1) * \frac{293}{T} = V_{20,\text{våd}} * (1 - X_1) \Rightarrow V_{20,\text{våd}} = \frac{V_{20,\text{tør}}}{1 - X_1} \quad \mathbf{2}$$

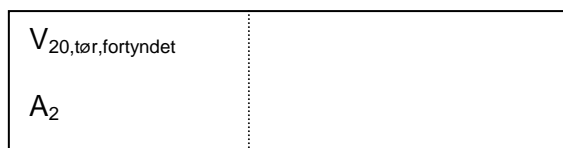
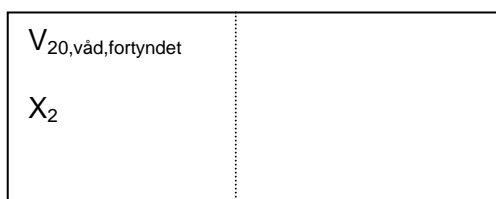


Illustration af fortyndet prøve

Det ønskes at bestemme fortyndingsgraden C , således at lugtresultatet kan omregnes til koncentrationen i det arbitrære volumen, $V_{20,våd}$:

$$V_{20,våd,fortyndet} = C * V_{20,våd} \Rightarrow C = \frac{V_{20,våd,fortyndet}}{V_{20,våd}} \quad \underline{\underline{3}}$$

$$V_{20,tør,fortyndet} = V_{20,våd,fortyndet} * (1 - X_2) \Rightarrow V_{20,våd,fortyndet} = \frac{V_{20,tør,fortyndet}}{1 - X_2} \quad \underline{\underline{4}}$$

Ilt-balance (og/eller kuldioxid-balance):

$$A_1 * V_{20,tør} = A_2 * V_{20,tør,fortyndet} \Rightarrow V_{20,tør,fortyndet} = \frac{A_1}{A_2} * V_{20,tør} \quad \underline{\underline{5}}$$

Idet udtrykkene 4 og 5 kombineres, fås

$$V_{20,våd,fortyndet} = \frac{V_{20,tør} * \frac{A_1}{A_2}}{1 - X_2} \quad \underline{\underline{6}}$$

Heraf følger af udtrykkene 6, 3 og 2:

$$C = \frac{V_{20,våd,fortyndet}}{V_{20,våd}} = \frac{A_1 * (1 - X_1)}{A_2 * (1 - X_2)} \quad \underline{\underline{7}}$$

X_2 kan for praktiske formål sættes til 0,01, da prøven altid skal fortyndes til et dugpunkt $<20^\circ\text{C}$ ($X_2 < 0,02$). Den maksimale fejl på størrelsen $(1 - X_2)$ bliver dermed 1 %, og det er ikke nødvendigt at bestemme X_2 .

A_1 , A_2 og X_1 skal bestemmes ved måling eller på anden vis.

Bilag 2. Kontrol af fortyndingstrin i olfaktometer

Olfaktometerets fortyndingstrin kontrolleres gennem kontrol af to parametre: nøjagtighed og ustabilitet.

Sporgaskoncentrationerne, der fremstilles med fortyndingsudstyret, antages at være normalfordelte. Derfor kræves ingen logaritmering.

Testen af fortyndingsudstyret skal foregå regelmæssigt med en frekvens, der ikke må være mindre end årligt. Testen skal omfatte hele fortyndingsområdet med mindst to punkter for hver dekade af fortyndingsfaktor. Har instrumentet diskret fortyndingsindstilling, skal hver indstilling testes.

Der skal bruges en passende certificeret sporgas og en kalibreret monitor med en kendt nøjagtighed, der er bedre end det krævede niveau for fortyndingsnøjagtigheden. Som accepteret referenceværdi for en fortyndingsindstilling (μ_d) anvendes den tidligere målte værdi.

Kvalitetskriterium for nøjagtighed af fortynding

Nøjagtigheden af fortyndingen afspejler både fortyndingens systematiske fejl og tilfældige fejl. Testvariablen kaldes A_d .

For at bestemme overensstemmelse for en fortyndingsindstilling med nøjagtighedskriteriet bestemmes først 95% konfidensintervallet for fortyndingsindstillingens systematiske fejl:

$$d_{w,d} - A_{w,d} * r_d \leq \delta_w \leq d_{w,d} + A_{w,d} * r_d$$

hvor

$$A_{w,d} = \sqrt{\frac{1}{2 * n}} \text{ er en statistisk faktor}$$

$d_{w,d}$ er sikkerheden udtrykt ved estimatet for den systematiske fejl

δ_w er sikkerheden udtrykt ved den systematiske fejl

n er antallet af testresultater

r_d er præcisionen udtrykt ved repeterbarhed

Præcision (repeterbarhed af testresultaterne) beregnes af

$$r = t * \sqrt{2} * s_r$$

hvor

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_w)^2}{(n-1)}}$$

hvor s_r er laboratoriets spredning (deviation)
 n er antal testresultater
 y_w er gennemsnittet af testresultaterne
 y_i er det i 'te testresultat
 t er en faktor i Students t-fordeling for $n-1$ frihedsgrader og 95% konfidensniveau.

Sikkerheden eller laboratoriets systematiske fejl, δ_w , estimeres af

$$d_w = y_w - \mu$$

hvor y_w er gennemsnittet af testresultaterne

Testvariablen skal være mindre end 0,20, således at

$$A_d = \frac{|d_{w,d}| + (a_{w,d} * r_d)}{\mu_d} \leq 0,20$$

hvor μ_d er referenceværdien for fortyndingsindstillingen.

Kvalitetskriterium for ustabilitet

Ustabiliteten udtrykker, hvor godt fortyndingen på det enkelte trin kan opnås. Kvalitetskriteriet for fortyndingens ustabilitet beskrives ved I_d .

Ustabiliteten beregnes ud fra målinger af fortyndingen af en sporgas ved hver enkelt fortynding. Ved hver fortynding foretages mindst 10 målinger med 5 sekunders interval. Dette er testværdierne, y_i , til beregningen. Proceduren gentages 5 gange. For hver gentagelse beregnes ustabiliteten, og til sidst beregnes gennemsnittet af de 5 værdier.

For hver serie af n observationer i én serie beregnes spredningen

$$s_{I,d} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (O_j - y_{i,d})^2}{(n-1)}}$$

hvor n er antal observationer
 O_j er observation ”j”
 $y_{i,d}$ er gennemsnittet af n observationer af O_j i serie ”i”

Ustabiliteten I_d for serie i beregnes af formlen

$$I_d = \frac{t * \left[\frac{s_{I,d}}{\sqrt{n}} \right]}{y_{i,d}} * 100\%$$

hvor t er en faktor i Student's t-fordeling for $n-1$ frihedsgrader på konfidensniveau 95%.

Ustabilitetskriteriet testes med brug af gennemsnittet af mindst fem seriers værdier for I_d . I_d skal være mindre end 5%. I tabel 1 ses en beregning af ustabiliteten for et enkelt fortyndingstrin.

Tabel 1. Eksempel på beregning af ustabilitet

Fortynding	128						
Sporgaskoncentration	10000 ppm						
Fortyndet koncentration	78,125 ppm						
Observation	1	2	3	4	5	6	7
1	71,2	70,2	72,2	71,2	70,8		
2	70,6	70,5	71,5	70,5	70,9		
3	69,8	71,2	71,1	70,9	70,9		
4	72,6	71,4	71,1	71,4	70,6		
5	72,1	71,8	71	69,9	71,5		
6	69,3	71,4	70,8	70,4	71,2		
7	70,5	70,9	70,9	70,8	73		
8	69,3	70,1	70,9	70,4	71,9		
9	70,3	70,8	70,6	70,8	71,4		
10	69,5	71,3	71,5	71,3	69,9		
11							
12							Middel
n-1	9	9	9	9	9		
$Y_{i,d}$	70,52	70,96	71,16	70,76	71,21		70,92
$S_{i,d}$	1,15	0,56	0,46	0,47	0,83		
I_d	3,68	1,78	1,47	1,50	2,64		2,22
Fortyndingen opfylder kravet							

Til vurderingerne af ustabilitet må den kontinuerte monitor til sporgasmåling have en kort svartid. Indstillings- og udfasningstiden ved hver måling må være af samme størrelsesorden som intervallet mellem observationer, 5 sekunder.

Bilag 3. Kontrol af laboratorier

Beregninger til kontrol af såvel det enkelte laboratoriums analyseevne overfor et referencestof som analyseevnen af flere laboratorier overfor et ikke-referencestof er de samme. Den ene forskel er, at ved testen overfor et ikke-referencestof kendes den sande værdi ikke. Som estimat herfor anvendes derfor gennemsnittet af de deltagende laboratoriers resultater for denne lugt.

Den anden forskel er, at præcisionen kaldes repeterbarhed ved test på ét laboratorium og reproducerbarhed ved test på flere laboratorier.

Kvalitetskriterium for repeterbarhed/reproducerbarhed

Præcisionen beregnes af

$$r = t * \sqrt{2} * s_r$$

hvor

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_w)^2}{(n-1)}}$$

hvor s_r er laboratoriets spredning (deviation)
 n er antal testresultater
 y_w er gennemsnittet af testresultaterne
 y_i er det i 'te testresultat
 t er en faktor i Students t -fordeling for $n-1$ frihedsgrader og 95% konfidensniveau.

r skal være mindre end 0,477.

Kvalitetskriterium for nøjagtighed

Nøjagtigheden af fortyndingen afspejler både fortyndingens systematiske fejl og tilfældige fejl. Testvariablen kaldes A_{od} .

Først bestemmes 95% konfidensintervallet for de systematiske fejl:

$$d_w - A_w * r \leq \delta_w \leq d_w + A_w * r$$

hvor

$$A_w = \sqrt{\frac{1}{2 * n}}$$
 er en statistisk faktor

d_w er sikkerheden udtrykt ved estimatet for den systematiske fejl
 δ_w er sikkerheden udtrykt ved den systematiske fejl
 n er antallet af testresultater
 r er præcisionen udtrykt ved repeterbarhed

Præcision (reperterbarhed af testresultaterne) beregnes af

$$r = t * \sqrt{2} * s_r$$

hvor

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_w)^2}{(n-1)}}$$

hvor s_r er laboratoriets spredning (deviation)
 n er antal testresultater
 y_w er gennemsnittet af testresultaterne
 y_i er det i 'te testresultat
 t er en faktor i Students t -fordeling for $n-1$ frihedsgrader og 95% konfidensniveau.

Sikkerheden eller laboratoriets systematiske fejl, δ_w , estimeres af

$$d_w = y_w - \mu$$

hvor y_w er gennemsnittet af testresultaterne
 μ er den sande værdi

Testvariablen skal være mindre end 0,217, således at

$$A_{od} = |d_w| + (A_w * r) \leq 0,217$$

Bilag 4. Vurdering af usikkerhed for lugtanalyser

Usikkerheden på en lugtanalyse (koncentrationen) sammensættes af følgende elementer:

1. Usikkerhed på prøvetagningen
2. Usikkerhed på bestemmelse af fortyndingsgrad
3. Usikkerhed på bestemmelse af lugtkoncentration i prøven

1. Generel usikkerhed på prøvetagningen

En prøvetagning i en punktkilde med en konstant volumenstrøm og koncentration og uden højt fugtindhold eller indhold af støv/aerosoler giver i princippet ingen problemer ved prøvetagning. Og usikkerheden ved denne type prøvetagning burde være meget lav. Der er dog en række faktorer, som kan være vanskelige at bestemme og vurdere i forbindelse med prøvetagningen, transport og opbevaring af prøver:

- Falsk luft kan suges ind i posen, posen er ikke tom inden prøvetagning og luften i slangen bliver en del af prøven.
- Der kan forekomme stratificering i afkastet (koncentrationsvariationer over tværsnittet), hvor det risikeres, at prøven er ikke repræsentativ.
- Fugt i gassen og risiko for kondensation har indflydelse på prøven, udover det der beskrives under bestemmelse af usikkerheden for fortyndingsgraden.
- Støv/aerosoler i en afkastet, har indflydelse på usikkerheden af prøvetagning.
- Lugtstoffer kan omdannes eller adsorberes, således at der både kan ske tab, forøgelse eller ændring af lugtkarakter.

Det vurderes derfor, at der bør fastsættes en generel usikkerhed for prøvetagning af lugtprøver, som ikke kan defineres eller beregnes jf. ovenstående. Denne usikkerhed vurderes at være $\pm 10\%$ baseret på et 95% konfidensinterval. Det betyder, at spredningen (standarddeviationen) på en prøvetagning uden fortynding sættes til 0,05.

2. Usikkerhed på bestemmelse af fortyndingsgrad

For punktkilder med højt fugtindhold er det nødvendigt at fortynde prøven for at undgå kondens i posen. Her er der tale om usikkerhed ved beregningen af fortyndingsgraden C , som bestemmes efter følgende formel (udledt i bilag 1):

$$C = \frac{V_{20,våd,fortyn\ det}}{V_{20,våd}} = \frac{A_1 * (1 - X_1)}{A_2 * (1 - X_2)}$$

Usikkerheden på beregningen af fortyndingsgraden C kan deles op i tre:

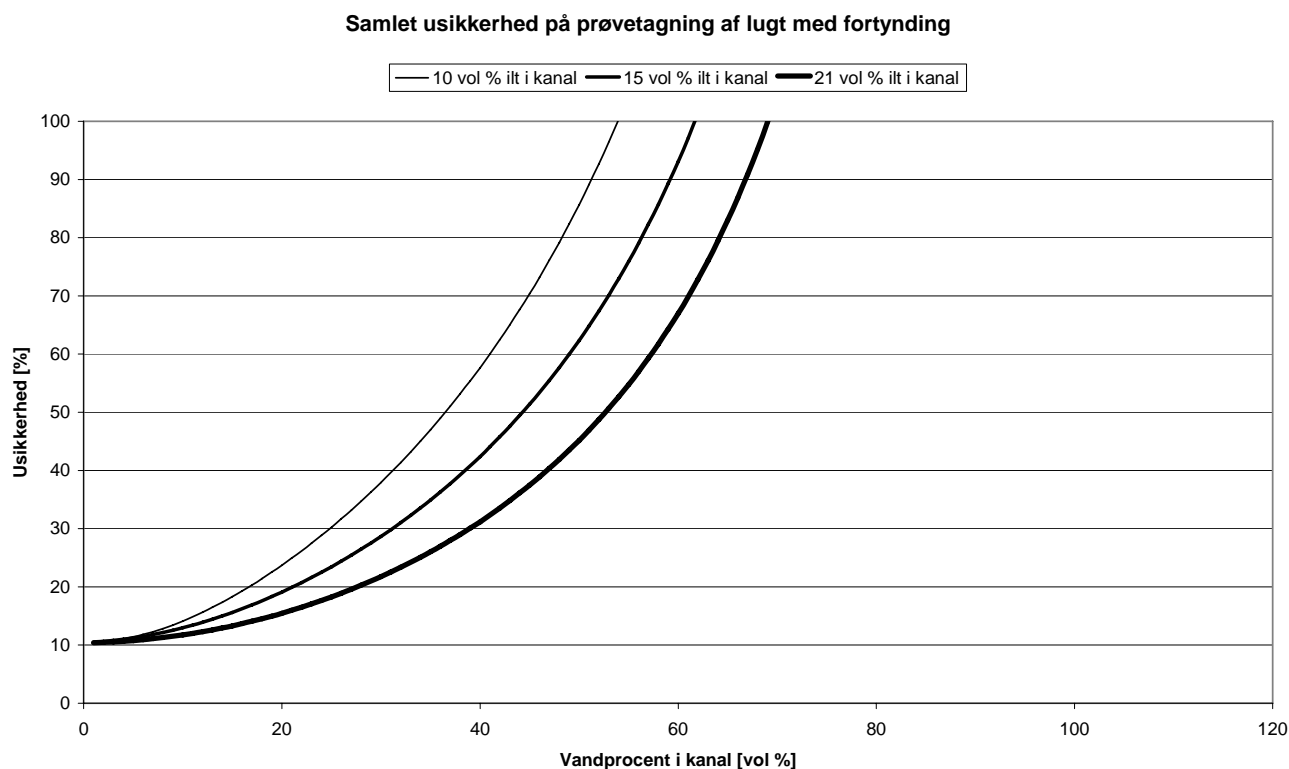
1. Usikkerheden på $\frac{A_1}{A_2}$ stammer fra usikkerheden på iltmålingen (eller kuldioxidmålingen). Jo større fortyndingsgrad jo lavere A_2 , hvilket i princippet medfører at usikkerheden generelt stiger med større fortyndingsgrad. Dette skyldes at den relative usikkerhed på en iltmåling i det helt lave område er betydelig.
2. Da prøven altid skal fortyndes til et dugpunkt $< 20^\circ\text{C}$ ($X_2 < 0,02$), kan X_2 for praktiske formål sættes til 0,01. Den maksimale fejl på størrelsen $(1 - X_2)$ bliver dermed

1 %, hvilket er helt forsvindende blandt de andre betydende usikkerheder ved prøvetagning og analyse. Dermed behøver man ikke at bestemme X_2 .

3. Usikkerheden på $(1-X_1)$ afhænger af vandindholdet, idet høje vandindhold betyder at usikkerheden på $(1-X_1)$ bliver betydelig for C.

Usikkerheden på C er som eksempel beregnet som funktion af vandindholdet og dermed af den nødvendige fortyndingsgrad. Usikkerheden stiger eksponentielt med stigende vandprocent. Følgende forudsætninger for beregningen er benyttet:

- Angivne usikkerheder i % er baseret på et 95 % konfidensinterval.
- Usikkerheden på bestemmelse af iltkoncentrationerne (eller kuldioxidkoncentrationerne) A_1 og A_2 er sat til $\pm 0,001$ volumenandele absolut over hele skalaen.
- Usikkerheden på bestemmelse af vandkoncentrationen X_1 er sat til $\pm 0,01$ volumenandele absolut over hele skalaen.
- X_2 er sat som fast værdi til 0,01, og usikkerheden på udtrykket $(1-X_2)$ er dermed ± 1 %.
- Den laveste ilt- eller kuldioxidkoncentration i en ufortyndet prøve er sat til 0,1 volumenandele, idet det anses for usandsynligt at der under normale omstændigheder kan forekomme lavere koncentrationer. (Det er indres at den højeste af de to altid vælges som parameter for bestemmelse af C).
- Den generelle usikkerhed på prøvetagning, transport og opbevaring af prøver er sat til ± 10 %, og indregnet i usikkerheden med kvadratroden af summen af kvadraterne: $\sqrt{a^2 + b^2}$, hvor
 - a er usikkerheden på fortyndingsgraden og
 - b er den generelle usikkerhed på prøvetagning.



Disse beregnede usikkerheder er baseret på ovennævnte forudsætninger, og det enkelte laboratorium kan sandsynligvis godt dokumentere mindre usikkerheder på de parametre der indgår i formelen og dermed beregne en bedre usikkerhedskurve for prøvetagning. Det bemærket at det er usikkerheden på bestemmelse af A_2 , der er helt dominerende i beregningen. Usikkerheden på bestemmelsen af A_2 kan reduceres ved fx. at benytte en iltmåler der er velegnet til det lave område og samtidig kalibrere iltmåleren i det samme lave område. Hermed kan kurverne flyttes markant til højre på grafen.

På denne baggrund og med udgangspunkt i den noget større usikkerhed på selve analysen vælger vi at afgrænse metoden på følgende måde:

Usikkerheden på prøvetagningen af lugtprøver må ikke overstige $\pm 40\%$ Beregnet efter formlerne i bilag 5.

3. Usikkerhed på bestemmelse af lugtkoncentration i prøven

Ifølge standarden for olfaktometrisk bestemmelse af lugtkoncentrationer kan usikkerheden for et givet analyselaboratoriums lugtanalyser bestemmes ved gentagne analyser af referencestoffet n-butanol med kendt lugttærskel. Usikkerheden udtrykkes ved spredningen på et stort antal bestemmelser (større end 10) og kan variere for forskellige laboratorier.

Man kan også vælge at udtrykke metodens usikkerhed generelt ved at tage udgangspunkt i de, i standarden, fastsatte krav: Repeterbarheden skal ved gentagne bestemmelser være mindre end 0,477. Omsat til ikke logaritmerede værdier udtrykker dette tal følgende: $10^{0,477} = 3,0$, hvilket betyder, at forholdet mellem to successive enkeltmålinger på det samme testmateriale på et godkendt laboratorium i 95% af tilfældene ikke må være større

end 3,0. Repetérbarheden, r , beregnes af

$$r = t_{0,975(n)} * \sqrt{2} * s_r$$

hvor t er en værdi i Student's t-fordeling
 n er antallet af målinger af referencestoffet (i princippet ∞)

For et laboratorium, der netop er godkendt, kan s_r beregnes til 0,172. Det vil sige, at bestemmelsen af logaritmerede lugtkoncentrationer er normalfordelt med spredningen s_r . Den givne måling eller middelværdien af flere målinger er det bedste estimat for fordelingsmiddelen og dermed koncentrationens størrelse.

Da usikkerheden på lugtanalyse er log-normalfordelt er usikkerheden i procent ikke lige stor opad som nedad. Dvs. at en s_r på 0,172 svarer til -54% til +117 %.

Samlet usikkerhed på en prøvetagning og analyse af lugt

Da der i den sammensatte parameter - lugtkoncentrationen - indgår både normalfordelte og log-normalfordelte variable, kan den kombinerede usikkerhed ikke umiddelbart vurderes efter normale statistiske regler. Derfor bør usikkerheden bestemmes efter principperne i Monte Carlo statistik^{III}.

I følgende tabel er angivet eksempler på usikkerheden ved prøvetagning og analyse med de allerede nævnte forudsætninger:

^{III} Monte Carlo statistik er et udtryk for, at teoretiske måleresultater beregnes ud fra kendskab til måleresultaternes fordeling. Alle indgående parametre i et samlet resultat beregnes på denne måde (fx. 10.000 gange) og sammensættes til sidst vha. en beregningsformel. Spredningen på de mange sammenstillede resultater beregnes til sidst.

Tabel 2. Beregninger af usikkerhed for prøvetagning og analyse for lugt *

Fortynding i prøvetagning	Iltindhold i kanal, volumenandel	Vandindhold i kanal, volumenandel	Usikkerhed på prøvetagning	Usikkerhed på analyse	Samlet usikkerhed på prøvetagning og analyse
Nej	-	< 0,023	± 10 %	-54 % til +117 %	-54 % til +117 %
Ja	0,1	0,20	± 24 %	-54 % til +117 %	-55 % til +123 %
Ja	0,15	0,20	± 18 %	-54 % til +117 %	-54 % til +119 %
Ja	0,21	0,20	± 15 %	-54 % til +117 %	-54 % til +118 %
Ja	0,10	0,40	± 58 %	-54 % til +117 %	-64 % til +174 %
Ja	0,15	0,40	± 39 %	-54 % til +117 %	-58 % til +140 %
Ja	0,21	0,40	± 29 %	-54 % til +117 %	-56 % til +128 %

* Usikkerheden angives i tabellen med tre betydende cifre for sammenligningens skyld. I praksis bør der ikke angives mere end to betydende cifre.

Det ses, at prøvetagningen ikke påvirker den samlede usikkerhed i væsentlig grad ved lave fortyndingsgrader, når usikkerheden på lugtanalysen samtidig sættes til det maksimale for et lugtlaboratorium. Det kan forventes, at laboratorierne har en noget lavere usikkerhed end angivet i standarden ($s = 0,10-0,15$), hvilket vil have stor betydning for usikkerheden. Samtidig er det muligt at bestemme iltkoncentrationen i den fortyndede prøve med større sikkerhed end de 0,001 volumenandele absolut, som er benyttet i regneeksemplet. Kan disse forbedrede usikkerheder dokumenteres reduceres den samlede usikkerhed på lugtmålingen også.

Det vurderes at det er rimeligt at begrænse metoden til en samlet usikkerhed på prøvetagning og analyse på ca. +140 % for en prøve.

Metoden begrænses således af følgende usikkerheder:

Metode	Maksimalt usikkerhedsinterval
Prøvetagning	± 40 %
Analyse	- 54 % til + 117 %
Prøvetagning og analyse	- 56 % til + 140 %

Metoden har dermed en øvre grænse for vandindhold i kanalen, men denne defineres ikke her, da det er usikkerheden på enkeltkomponenter (primært A_2) der styrer hvor stor denne er.

Bilag 5. Usikkerhedsberegning

Beregning af usikkerheder på prøvetagning af lugtprøver.

Kilde til beregningsudtryk: Retningslinier for at udtrykke måleusikkerhed (Guide to the expression of uncertainty in measurement), DS/INF 94, 1996.

Generelt gyldigt beregningsudtryk (se bilag 1):

$$C = \frac{A_1 \cdot (1 - X_1)}{A_2 \cdot (1 - X_2)}$$

De partielt afledede for denne formel, til beregning af $u(x_i)$, er udledt i nedenstående udtryk.

Ufortyndet O_2 -koncentration, A_1 :

$$\frac{\delta C}{\delta A_1} = K_1 = \frac{C}{A_1} \quad \text{hvor} \quad K_1 = \frac{(1 - X_1)}{A_2 \cdot (1 - X_2)}$$

Ufortyndet H_2O -koncentration, X_1 :

$$\frac{\delta C}{\delta X_1} = K_2 \cdot (-1) = \frac{-C}{(1 - X_1)} \quad \text{hvor} \quad K_2 = \frac{A_1}{A_2 \cdot (1 - X_2)}$$

Fortyndet O_2 -koncentration, A_2 :

$$\begin{aligned} \frac{\delta C}{\delta A_2} &= -K_3 \cdot A_2^{-2} \\ &= -C \cdot A_2 \cdot A_2^{-2} = \frac{-C}{A_2} \quad \text{hvor} \quad K_3 = \frac{A_1 \cdot (1 - X_1)}{(1 - X_2)} \end{aligned}$$

Fortyndet H_2O -koncentration, X_2 :

$$\begin{aligned} \frac{\delta C}{\delta X_2} &= -K_4 \cdot (1 - X_2)^{-2} \cdot (-1) \\ &= C \cdot (1 - X_2) \cdot (1 - X_2)^{-2} = \frac{C}{(1 - X_2)} \quad \text{hvor} \quad K_4 = \frac{A_1 \cdot (1 - X_1)}{A_2} \end{aligned}$$

Usikkerhedsbidraget fra hver parameter findes som den numeriske værdi af produkter af den partielt afledte og usikkerheden på parameteren, kaldet $u(x_i)$. Hvis $u(x_i)$ er bestemt som mindre end en given værdi, skal denne værdi divideres med kvadratrods 3. Er $u(x_i)$ derimod bestemt eksperimentelt (eller som et 95% konfidensinterval på anden vis – for eksempel et usikkerhedsbudget) skal $u(x_i)$ ikke korrigeres.

Den generelle usikkerhed på prøvetagning, transport og opbevaring af prøver sættes til $\pm 10\%$, og indregnes i den samlede usikkerhed for prøvetagning med kvadratroden af kvadratsummen

Den samlede usikkerhed på prøvetagning inklusiv fortynding i procent beregnes efter følgende formel:

$$\frac{\delta_C}{C} = 2 \cdot 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{A_1}\right)^2 \cdot u^2(A_1) + \left(\frac{1}{1-X_1}\right)^2 \cdot u^2(X_1) + \left(\frac{1}{A_2}\right)^2 \cdot u^2(A_2) + \left(\frac{1}{1-X_2}\right)^2 \cdot u^2(X_2) + \left(\frac{0,10}{2}\right)^2}$$