

Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften	
Titel	Præstationsprøvning 2024
Undertitel	Prøvning for fenol, formaldehyd, ammoniak, TVOC og lattergas
Forfatter(e)	Lars P. Brorholt
Kvalitetssikring	Lars Gram
Arbejdet udført, år	2024
Udgivelsesdato	August 2024
Revideret, dato	-
<p>Referencelaboratoriets rapporter og notater er udarbejdet som baggrundsinformation for Miljøstyrelsen eller som fagligt input til en problemstilling inden for Referencelaboratoriets fagområde.</p> <p>Kun hvis det specifikt fremgår af rapporten, er indholdet udtryk for Miljøstyrelsens holdning.</p> <p>Miljøstyrelsen beslutter på baggrund af rapportens indhold, om det er påkrævet med ændringer i vejledninger og bekendtgørelser.</p>	

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	3
2	Kort beskrivelse af projektet.....	3
3	Gennemførelse.....	4
4	Diskussion og konklusion	4
5	Deltagernes resultater	5
5.1	Evaluering af resultaterne	5
5.2	Præsentation af resultaterne.....	6
5.3	Måling på spinnekammer	6
5.3.1	Fenol (C ₆ H ₆ O).....	6
5.3.2	Formaldehyd (CH ₂ O)	8
5.3.3	Ammoniak (NH ₃)	10
5.3.4	Flygtige organiske komponenter (TVOC)	12
5.4	Målinger på hærdeovn.....	15
5.4.1	Lattergas (N ₂ O).....	15
Bilag A	Indrapporteringsskema.....	17
Bilag B	Beregninger mm. brugt i vurderingen af resultaterne	18
	Antagelse om normalfordeling	18



Rapport nr.: 101

Statistiske test	18
Test for outliers	18
Beregning af z-score	19
Statistiske test ved lille deltagerantal	20
Angivelser og beregning af usikkerhed	21
Bilag C Histogrammer for måledata	22

1 Indledning

Blandt Referencelaboratoriets opgaver er at bidrage til kvaliteten i akkrediterede emissionsmålinger, der udføres af danske målefirmaer. Referencelaboratoriets styregruppe har derfor besluttet at udføre en sammenlignende prøvning blandt danske måleinstitutioner i 2024 for bestemmelse af fenol, formaldehyd, ammoniak, TVOC og lattergas i røggas.

DANAK er repræsenteret i Referencelaboratoriets følgegruppe og oplyser at de forventer at de akkrediterede målefirmaer enten deltager i Referencelaboratoriets sammenlignende prøvning, eller alternativt fremlægger tilsvarende dokumentation fra andre interlaboratorieundersøgelser.

Det er Miljøstyrelsens ønske, at deltagerne selv skal finansiere hovedparten af projektomkostningerne. Miljøstyrelsen har dog af Referencelaboratoriets midler ydet et tilskud til igangsættelse af projektet.

Præstationsprøvningen blev gennemført den 20. marts 2024 hos Rockwool i Øster Doense på to afkast, fra hhv. spinnekammer og hærdeovn.

Præstationsprøvningen har omfattet både måling/prøvetagning og de efterfølgende laboratorieanalyser.

Bilag A indeholder eksempler på indrapporteringsskemaer. Bilag B beskriver beregninger og andre metoder brugt til at vurdere deltagernes resultater. Bilag C viser histogrammer for de forskellige datasæt, hvor det er muligt.

2 Kort beskrivelse af projektet

Der blev sendt en invitation til fem laboratorier, hvoraf fire er akkrediterede og det sidste regelmæssigt udfører målinger af nogle af de udvalgte parametre. Alle fem laboratorier deltog i prøvningen i varierede omfang afhængigt af hvilke parametre de normalt måler, deres akkreditering, og evt. interesse i at udvide deres målerepertoire.

Målestederne er placeret udendørs, på to separate afkast. Der er betydelig afstand mellem de to målesteder, så det var ikke muligt at holde øje med begge målesteder på en gang. Begge målesteder er udstyret med tilstrækkeligt med målestudse, forskudt i forhold til hinanden, således at alle deltagere kunne måle de ønskede parametre samtidig.

Fenol, formaldehyd og ammoniak blev målt både vådkemisk og med FTIR af forskellige laboratorier. Enkelte laboratorier valgte at måle med begge metoder. TVOC blev målt med FID. Lattergas blev målt med enten FTIR eller NDIR af forskellige laboratorier. Der blev udført i alt 5 målinger af 1 times varighed på hver parameter, og alle parametre målt på det samme afkast blev målt samtidig.

Laboratorierne, der deltog i vådkemiske målinger, har selv valgt hvilken underleverandør de ville benytte til analysen af de udtagne prøver.

Der blev efterfølgende sendt skemaer til indrapportering af måleresultaterne til alle deltagere (se eksempel i Bilag A).

Lige som ved tidligere præstationsprøvninger, blev det forud for denne prøvning aftalt mellem de deltagende firmaer at det ikke var nødvendigt at benytte DANAK som mellemed til at sikre fuld anonymisering af resultaterne. Måleresultaterne blev i stedet fremsendt direkte til Referencelaboratoriet. Under beregningsarbejdet er hvert firma blevet tilfældigt tildelt et tal fra 1 til 5 som bruges i rapporteringen. De enkelte firmaer optræder dermed anonymiseret i den endelige rapport.

Denne rapport er sendt til de deltagende laboratorier, Miljøstyrelsen og DANAK og publiceres på Referencelaboratoriets hjemmeside. Referencelaboratoriet har informeret de deltagende laboratorier om, hvilket nummer de har i testen.

3 Gennemførelse

Præstationsprøvningen blev afholdt den 20. marts 2024. Følgende laboratorier deltog:

- Dansk Gasteknisk Center A/S
- DGtek A/S
- Eurofins Miljø Luft A/S
- FORCE Technology
- Rockwool A/S

De deltagende laboratorier havde opsat deres udstyr dagen i forvejen, og efter endelig klargøring blev præstationsprøvningen startet, da alle deltagere havde meldt sig klar.

På spinnekammeret blev der målt fenol, formaldehyd, ammoniak og TVOC. Målingerne blev foretaget i følgende tidsrummene 9:20 – 10:20, 10:32 – 11:32, 11:41 – 12:41, 12:46 – 13:46, og 13:51 – 14:51. Mellem hver måleperiode var der prøveskifte, hvor hvert laboratorie skiftede absorptionsvæsker.

På hærdeovnen blev der målt lattergas. Målingerne blev foretaget i perioden 11:00 – 16:00. Da der var tale om udelukkende kontinuerte målinger var der ikke pause mellem de enkelte målinger.

Klokken ca. 13:15 blev der ændret i driften på anlægget så glødetabet på produktet blev hævet. Både før og efter denne ændring var driften ellers stabil.

Efter endt måling har alle laboratorier haft tid til at sende evt. prøver til analyse og til at udføre databehandling, hvorefter de har sendt deres resultater til Referencelaboratoriet. Efter at have modtaget måleresultater fra alle deltagere har Referencelaboratoriet gennemført de beregninger og illustrationer, som ligger til grund for denne rapport.

4 Diskussion og konklusion

Ved måling af ammoniak på spinnekammeret og lattergas på hærdeovnen bliver alle deltagende laboratorier vurderet til at kunne måle de to parametre tilfredsstillende. De usikkerheder som laboratorierne leverer på de to sæt af målinger, er også tilfredsstillende, både når der sammenlignes med den generelle spredning på resultaterne og med krav fra metodebladene. Der ses ikke nogen forskel på hvilken metode der benyttes til at måle de to parametre (hvh. vådkemi eller FTIR for ammoniak og FTIR eller NDIR for lattergas).

Ved måling af TVOC på spinnekammeret bliver de 3 deltagende laboratorier (laboratorie 2, 4, og 5) vurderet til at kunne måle tilfredsstillende.

Ved måling af fenol vurderes de vådkemiske målinger foretaget af laboratorie 4 og 5 til at være tilfredsstillende, mens FTIR-målingerne foretaget af laboratorie 1 og 4 vurderes til at ikke være fuldt tilfredsstillende. De usikkerheder som laboratorierne leverer vurderes dog alle til at være tilfredsstillende.

Ligeledes vurderes der ved måling af formaldehyd at alle de vådkemiske målinger, samt FTIR-målinger foretaget af laboratorie 1, alle er foretaget tilfredsstillende. FTIR-målingerne foretaget af laboratorie 4 vurderes derimod til ikke at være tilfredsstillende. Alle usikkerheder leveret af laboratorierne vurderes til at være tilfredsstillende.

Fælles for både fenol og formaldehyd er at det er stoffer som normalt måles vådkemisk, men som også kan måles med FTIR. Målingerne med FTIR besværliggøres af at der kan være andre stoffer i røggassen som skaber interferens, hvilket kan gøre det svært at kvantificere fenol og formaldehyd præcist. Ved at vælge de rigtige parametre for analysen af FTIR-målingerne kan man dog godt få gode resultater, der svarer til vådkemiske målinger, som det kan ses med laboratorie 1's måling af formaldehyd. Laboratorie 1 meddeler at de stadig arbejder med måling af de to stoffer med FTIR for at forbedre deres resultater. Laboratorie 4 meddeler at de ikke har arbejdet målrettet mod at måle formaldehyd og fenol med FTIR, men deltog i testen med normalopsætning af FTIR og uden at kalibrere FTIR med disse to stoffer.

Helt generelt, så viser FTIR-resultaterne at FTIR-målinger ikke uden videre kan erstatte standardreference-metoderne ved præstationsmålinger. Det kræver forudgående viden om den røggas der skal måles på og erfaring med FTIR-metoden, for at sikre at FTIR-resultaterne tolkes korrekt og at der tages tilstrækkeligt højde for eventuelt interfererende komponenter.

5 Deltagernes resultater

Bilag A viser et eksempel på det indrapporteringskema (ikke udfyldt), som laboratorierne har anvendt. Det er ikke alle laboratorier der har målt alle parametre.

5.1 Evaluering af resultaterne

Inden der laves statistiske beregninger på resultaterne, så testes der for outliers. Dette gøres vha. Grubb's test.

Efter fjernelse af evt. outliers så beregnes der en z-score for de enkelte måleresultater. Vurderingen af z-scoren er som følger¹:

z	Vurdering
$ z \leq 2,0$	tilfredsstillende
$2,0 < z < 3,0$	tvivlsom
$ z \geq 3,0$	ikke tilfredsstillende

Derudover foretages der en sammenligning af de usikkerheder som laboratorierne opgiver for måleresultaterne.

¹ ISO/IEC 17043:2010: Conformity assessment - General requirements for proficiency testings

Hvis der er færre end 4 deltagere for en parameter så udføres der som udgangspunkt ikke statistiske vurdering af resultaterne, da resultatet af sådan en vurdering bliver for usikker. I stedet udføres der en visuel vurdering af resultaterne. I nogle tilfælde vil der stadig blive udført statistiske beregninger, som kun præsenteres til orientering. Dette er kommenteret for de enkelte parametre.

Formlerne brugt til beregning af Grubb's test, z-score, samt sammenligning af usikkerhederne kan findes i Bilag B, sammen med betragtninger omkring metodernes anvendelighed og fravalget af statistiske test ved få deltagere.

For enkelte parametre har nogle af de deltagende laboratorier valgt at måle med både FTIR og vådkemisk eller med en anden målemetode. I de tilfælde er de ekstra måledata indsat under det samme laboratorienummer, men med en angivelse af målemetoden. Der skelnes generelt ikke mellem målemetoden, medmindre det er relevant for den enkelte parameter.

5.2 Præsentation af resultaterne

Følgende forkortelser og tekniske udtryk bruges i teksten og i tabeller og grafer.

(n,t)	Angiver tør røggas ved normaltilstanden (0°C og 101,3 kPa)
(t)	Angiver gas ved tør tilstand
(f)	Angiver gas ved fugtig tilstand
FTIR	Fourier Transform InfraRød. Metode til samtidig analyse af mange forskellige gaskomponenter vha. infrarødt lys. Se desuden MEL-26 ²
NDIR	NonDispersiv InfraRød. Standardreferencemetoden til bestemmelse af CO, CO ₂ og N ₂ O. Se desuden MEL-06 ³ .

Ud over at opstille resultaterne i tabeller præsenteres de også grafisk. For at anskueliggøre de relative forskelle på de enkelte målinger er skalaen på y-aksen blevet tilpasset for de enkelte parametre. For de parametre hvor der findes en emissionsgrænseværdi, bruges den som maksimum på y-aksen og ellers bruges 5 x den maksimalt rapporterede detektionsgrænse. I de tilfælde hvor det vil betyde at et eller flere af resultaterne vil være uden for skalaen, bliver skalaen dog udvidet så alle måleresultater kan ses fuldt.

Værdier der er under detektionsgrænsen vises på graferne, men er skraveret.

Den usikkerhed der vises på graferne er den gennemsnitlige usikkerhed for alle laboratoriets målinger.

5.3 Måling på spinnekammer

5.3.1 Fenol (C₆H₆O)

Tre laboratorier foretog målinger af fenol, laboratorie 1, 4, og 5. Laboratorie 1 målte med FTIR, mens laboratorie 5 målte vådkemisk. Laboratorie 4 valgte at måle med begge metoder.

Laboratorie 4's FTIR-målinger er alle oplyst til at være under detektionsgrænsen, og de indgår derfor ikke i de statistiske beregninger. Dermed er der kun 3 sæt måleresultater, og da der ikke findes nogen eksterne

² MEL-26: Bestemmelse af koncentrationer af gasformige komponenter i strømmende gas med FTIR (https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2022/07/MEL-26_FTIR_2022_revision03.pdf)

³ MEL-06: Bestemmelse af koncentrationer af kulmonoxid (CO) i strømmende gas (NDIR-metode) (https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2018/01/MEL-06-CO_Dec_2017_rev-3.pdf)

værdier at sammenligne med, er der ikke udført statistiske vurderinger af resultaterne. I stedet er der lavet en ekspertvurdering af de samlede resultater.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 1 sammen med de rapporterede usikkerheder. En grafik præsentation af resultaterne vises på Figur 1.

Grundet den begrænsede mængde data er der ikke undersøgt for outliers. Der er heller ikke lavet et histogram.

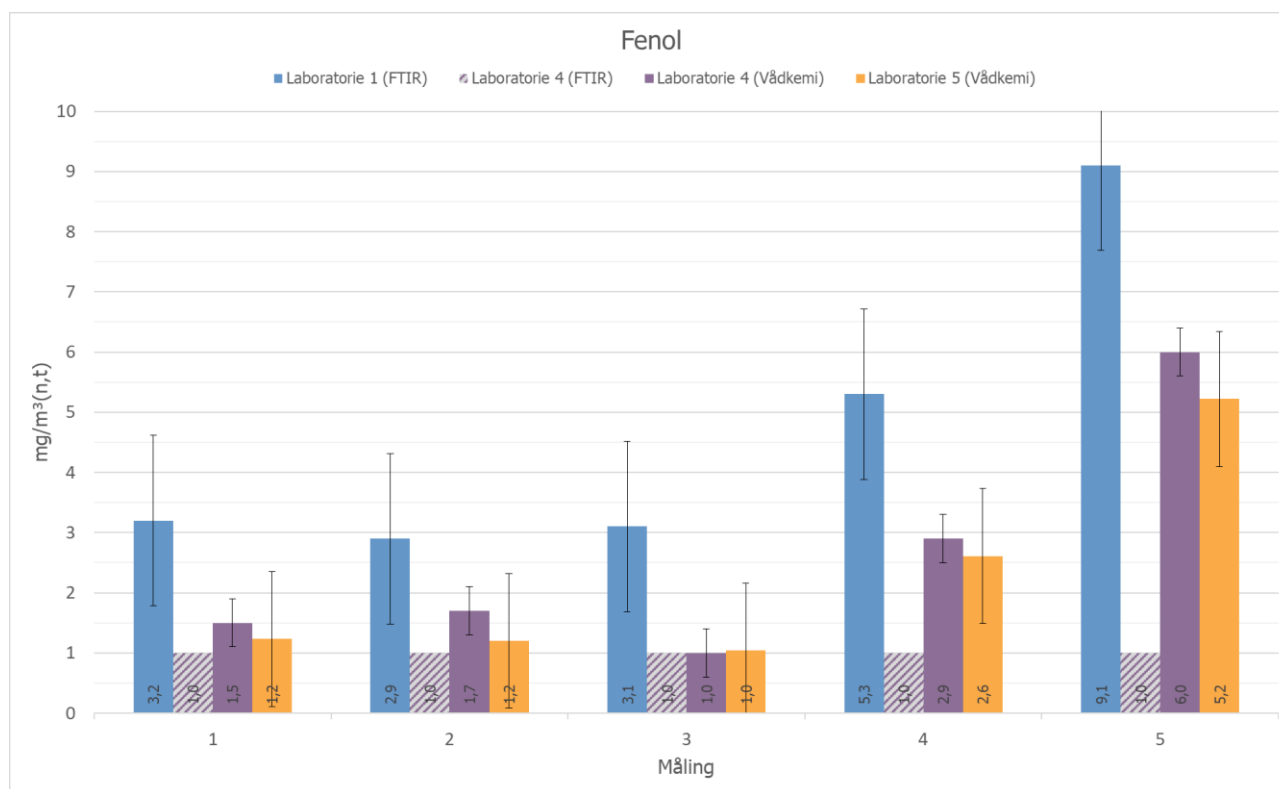
Tabel 1. Resultater for måling af fenol

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m ³ (n,t)				
Resultater	1 (FTIR)	3,2	2,9	3,1	5,3	9,1
	4 (FTIR)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	4 (Vådkemi)	1,5	1,7	1,0	2,9	6,0
	5 (Vådkemi)	1,23	1,2	1,04	2,61	5,22
U _{lab}	1 (FTIR)	1,0	0,9	0,9	1,6	2,7
	4 (FTIR)	-	-	-	-	-
	4 (Vådkemi)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	5 (Vådkemi)	1,0	1,0	0,9	1,2	1,5
U _{lab, middel} (%)	-	46	46	52	30	22
U _{prøvning} (%)	-	106	89	137	80	59

De vådkemiske målinger ligger tæt på hinanden, og det vurderes at de er de mest pålidelige resultater. FTIR-målingerne fra laboratorie 1 er alle tydeligt højere end de vådkemiske målinger. Modsat rapporterer laboratorie 4 alle resultater som værende under detektionsgrænsen til trods for at de vådkemiske målinger viser at der noget at måle på. Laboratorie 1 meddeler at de godt ved at deres måleresultater normalt er højere end hvad der opnås ved vådkemiske målinger og at de stadig arbejder på at tilpasse deres FTIR-målinger, så de passer bedre med vådkemi. Laboratorie 4 meddeler at de ikke har arbejdet målrettet mod at måle fenol med FTIR, men deltog i testen med normalopsætning af FTIR og uden at kalibrere FTIR med fenol.

Variationen i måleserierne er betydeligt højere end den gennemsnitlige usikkerhed opgivet af laboratorierne. Dette skyldes først og fremmest den store forskel på henholdsvis de vådkemiske målinger og FTIR-målinger. Det er svært at lave en god vurdering når der er så stor spredning og samtidig så få resultater. Den usikkerhed som de enkelte laboratorier angiver vurderes dog til at være fin i forhold til de målte resultater, og ligger fint under de maksimalt 40% af grænseværdien $\left(0,4 \times 10 \frac{mg}{m^3(n,t)} = 4 \frac{mg}{m^3(n,t)}\right)$ som typisk angives for lignende metoder.

Det vurderes at laboratorie 4 og 5 begge er i stand til at måle fenol vådkemisk. Det vurderes ligeledes at laboratorie 1 og 4 begge skal arbejde mere med deres FTIR-målinger hvis de skal svare til den vådkemiske metode. Desuden bør laboratorie 4 sikre at de kalibrerer deres FTIR for alle relevante stoffer inden målinger.



Figur 1. Grafisk præsentation af fenolmålingerne

5.3.2 Formaldehyd (CH₂O)

Alle 5 laboratorier deltog i målingen af formaldehyd. Laboratorie 2, 3, og 5 målte vådkemisk, laboratorie 1 målte med FTIR, og laboratorie 4 målte både vådkemisk og med FTIR.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 2 sammen med de rapporterede usikkerheder. En grafisk præsentation af resultaterne vises på Figur 2.

Alle laboratorie 4's FTIR-målinger er vurderet til at være outliers, og de indgår derfor ikke i de statistiske beregninger. Der er dog beregnet en z-score for resultaterne ud fra den øvrige data. Histogrammet for de øvrige måledata viser den forventede normalfordeling.

Til beregning af z-score er gennemsnittet af den enkelte måleserie brugt som den tillagte værdi. Spredningen på samtlige resultater er anvendt som estimat for standardafvigelsen, og er beregnet til 0,57 mg/m³. Til sammenligning er grænseværdien for formaldehyd på anlægget 5 mg/m³(n,t), og MEL-12⁴ angiver at usikkerheden maksimalt må være 40% af grænseværdien, hvilket svarer til 2 mg/m³(n,t).

⁴ MEL-12: Bestemmelse af koncentrationer af formaldehyd i strømmende gas (DNPH-metoden) (https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2024/07/MEL_12_formaldehyd_ver04_2024.pdf)

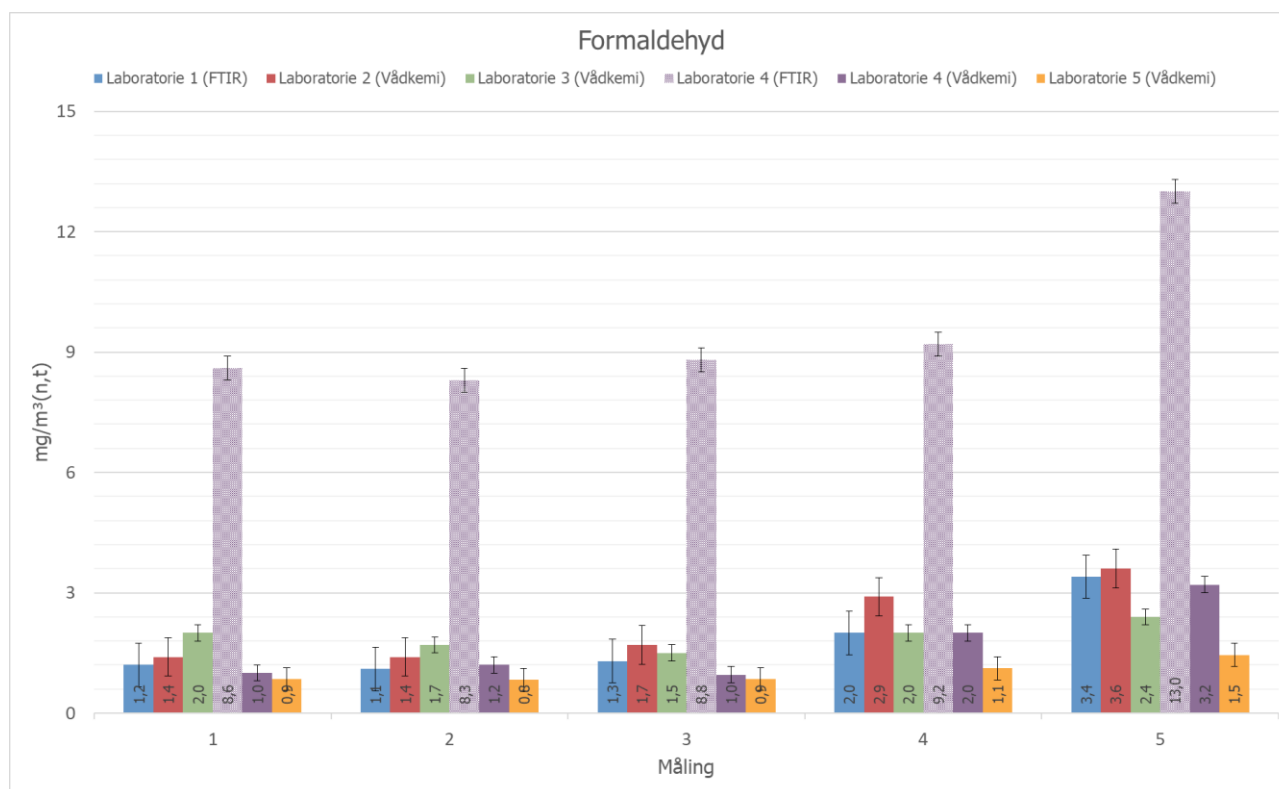
Tabel 2. Resultater og beregninger for måling af formaldehyd

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m ³ (n,t)				
Resultater	1 (FTIR)	1,2	1,1	1,3	2,0	3,4
	2 (Vådkemi)	1,4	1,4	1,7	2,9	3,6
	3 (Vådkemi)	2,0	1,7	1,5	2,0	2,4
	4 (FTIR)	8,6	8,3	8,8	9,2	13
	4 (Vådkemi)	1,0	1,2	0,96	2,0	3,2
	5 (Vådkemi)	0,85	0,83	0,85	1,12	1,45
z-scorer	1 (FTIR)	0,2	0,3	0,1	0,0	1,0
	2 (Vådkemi)	0,2	0,3	0,8	1,6	1,4
	3 (Vådkemi)	1,2	0,8	0,4	0,0	0,7
	4 (FTIR)	12,9	12,4	13,3	12,7	17,9
	4 (Vådkemi)	0,5	0,1	0,5	0,0	0,7
	5 (Vådkemi)	0,8	0,7	0,7	1,6	2,4
U _{lab}	1 (FTIR)	0,4	0,3	0,4	0,6	1,0
	2 (Vådkemi)	0,3	0,3	0,4	0,6	0,8
	3 (Vådkemi)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	4 (FTIR)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	4 (Vådkemi)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	5 (Vådkemi)	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4
U _{lab, middel} (%)	-	22	22	23	20	19
U _{prøvning} (%)	-	68	51	56	62	62

Alle laboratorier opnår en tilfredsstillende z-score, med undtagelse af måling 5 fra laboratorie 5, som opnår en tvivlsom z-score, og alle FTIR-målinger fra laboratorie 4, som opnår en ikke tilfredsstillende z-score.

Variationen i måleserierne er høj, og i alle tilfælde betydeligt større end den gennemsnitlige usikkerhed som laboratorierne opgiver. Dette kan skyldes at der generelt er tale om meget lave måleværdier, hvor spredningen får stor indflydelse. Den usikkerhed som de enkelte laboratorier angiver vurderes dog til at være fin i forhold til de målte resultater, og ligger fint under de maksimalt 40% af grænseværdien $\left(0,4 \times 5 \frac{mg}{m^3(n,t)} = 2 \frac{mg}{m^3(n,t)}\right)$ som angives i MEL-12.

Det vurderes at alle laboratorier, undtagen laboratorie 4 med FTIR, kan måle formaldehyd tilfredsstillende. Laboratorie 4 oplyser at de normalt ikke måler formaldehyd med FTIR, men at de arbejder på at forbedre målinger med den metode. Desuden meddeler de at de ikke har arbejdet målrettet mod at måle formaldehyd med FTIR, men deltog i testen med normalopsætning af FTIR og uden at kalibrere FTIR med formaldehyd.



Figur 2. Grafisk præsentation af formaldehydmålingerne

5.3.3 Ammoniak (NH₃)

Alle 5 laboratorier deltog i målingen af ammoniak. Laboratorie 2 og 3 målte vådkemisk, laboratorie 1 målte med FTIR, og laboratorie 4 og 5 målte både vådkemisk og med FTIR. Laboratorie 2 oplyser at de havde et læk i samplesystemet under første måling, og den måling er derfor ikke medtaget i resultaterne.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 3 sammen med de rapporterede usikkerheder. En grafisk præsentation af resultaterne vises på Figur 3.

Der er ikke fundet nogen outliers i resultaterne, og histogrammet vider den forventede normalfordeling af resultaterne.

Til beregning af z-score er gennemsnittet af den enkelte måleserie brugt som den tillagte værdi. Spredningen på samtlige resultater er anvendt som estimat for standardafvigelsen. Den samlede spredning er beregnet til 3,5 mg/m³. Til sammenligning er grænseværdien for ammoniak på anlægget 45 mg/m³(n,t), og MEL-24⁵ angiver at usikkerheden maksimalt må være 40% af grænseværdien, hvilket svarer til 18 mg/m³(n,t).

⁵ MEL-24: Bestemmelse af koncentrationen af ammoniak i strømmende gas (https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2019/08/MEL-24-NH3_07_2019_rev01.pdf)

Tabel 3. Resultater og beregninger for måling af ammoniak

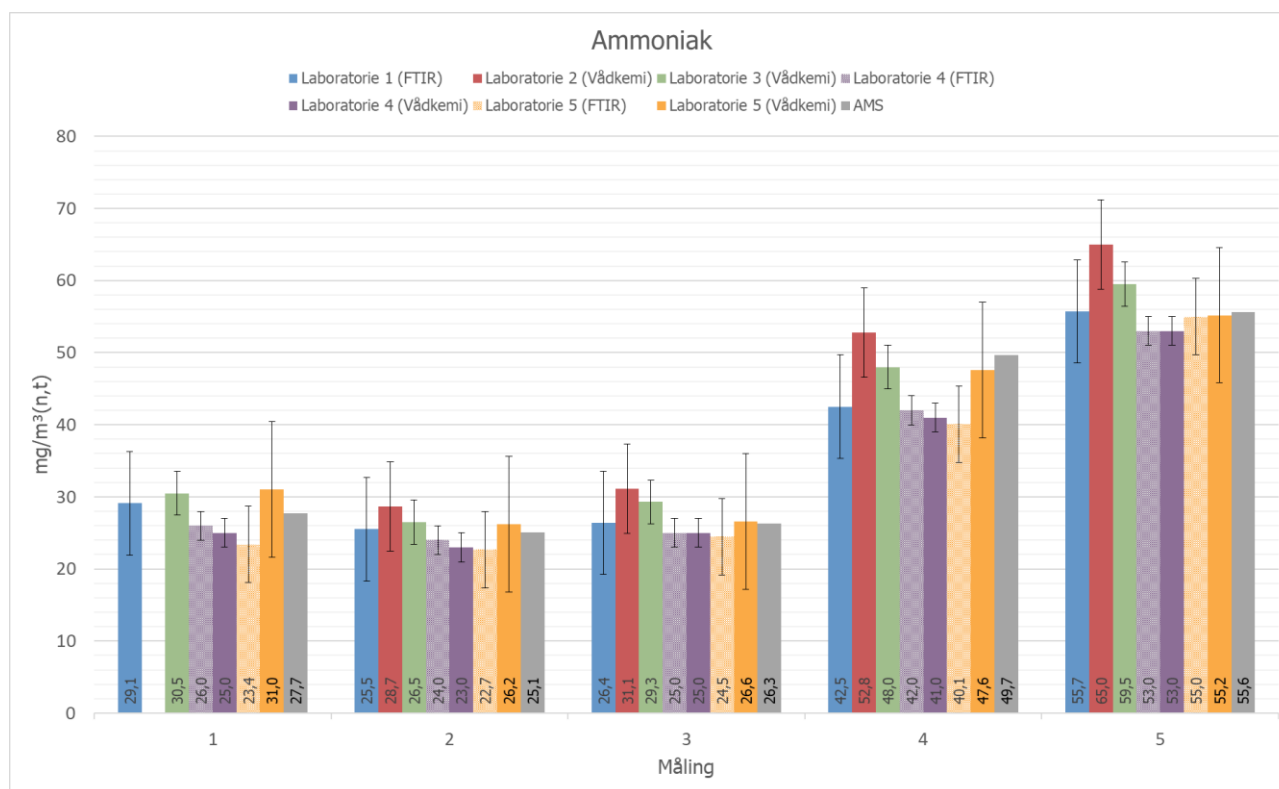
	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m ³ (n,t)				
Resultater	1 (FTIR)	29,1	25,5	26,4	42,5	55,7
	2 (Vådkemi)	-	28,7	31,1	52,8	65
	3 (Vådkemi)	30,5	26,5	29,3	48	59,5
	4 (FTIR)	26	24	25	42	53
	4 (Vådkemi)	25	23	25	41	53
	5 (FTIR)	23,4	22,7	24,5	40,1	55
	5 (Vådkemi)	31,0	26,2	26,6	47,6	55,2
	AMS	27,7	25,1	26,3	49,7	55,6
z-scorer	1 (FTIR)	0,5	0,1	0,1	0,7	0,3
	2 (Vådkemi)	-	1,0	1,2	2,3	2,4
	3 (Vådkemi)	0,9	0,4	0,7	0,9	0,8
	4 (FTIR)	0,4	0,4	0,5	0,8	1,0
	4 (Vådkemi)	0,7	0,6	0,5	1,1	1,0
	5 (FTIR)	1,2	0,7	0,7	1,4	0,5
	5 (Vådkemi)	1,0	0,3	0,1	0,8	0,4
U _{lab}	1 (FTIR)	5,8	5,1	5,3	8,5	11,1
	2 (Vådkemi)	0,0	4,0	4,3	7,4	9,1
	3 (Vådkemi)	2,4	2,1	2,3	3,8	4,6
	4 (FTIR)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	4 (Vådkemi)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	5 (FTIR)	3,7	3,6	3,9	6,5	8,8
	5 (Vådkemi)	7,8	6,6	6,6	12,0	14,0
U _{lab, middel} (%)	-	14	14	14	13	13
U _{prøvning} (%)	-	22	17	18	20	15

Alle laboratorier opnår en tilfredsstillende z-score, med undtagelse af måling 4 og 5 fra laboratorie 2, som opnår en tvivlsom z-score.

Variationen i måleserierne er lav, og kun lidt højere end den gennemsnitlige usikkerhed som laboratorierne opgiver, hvilket er tilfredsstillende. Den usikkerhed som de enkelte laboratorier angiver vurderes generelt også til at være tilfredsstillende i forhold til de målte resultater, og ligger i de fleste tilfælde fint under de maksimalt 40% af grænseværdien $\left(0,4 \times 45 \frac{mg}{m^3(n,t)} = 18 \frac{mg}{m^3(n,t)}\right)$ som angives i MEL-25.

Det vurderes at alle laboratorier kan måle ammoniak tilfredsstillende.

Der er ikke signifikant forskel på om der er målt med vådkemi eller FTIR. Ligeledes så ligger de målte værdier tæt på de værdier der er målt med anlæggets AMS.



Figur 3. Grafisk præsentation af ammoniakmålingerne

5.3.4 Flygtige organiske komponenter (TVOC)

Tre laboratorier deltog i målingen af TVOC, laboratorie 2, 4, og 5. Alle laboratorier benyttede samme målemetode, flammeionisationsdetektion (FID).

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 4 sammen med de rapporterede usikkerheder. En grafik præsentation af resultaterne vises på Figur 4.

Grundet den begrænsede mængde data er der ikke undersøgt for outliers. Der er heller ikke lavet et histogram.

Til beregning af z-score er gennemsnittet af den enkelte måleserie brugt som den tillagte værdi. Spredningen på samtlige resultater er anvendt som estimat for standardafvigelsen. Den samlede spredning (uden laboratorie 3) er beregnet til 0,9 mg C/m³. Der er ikke en grænseværdi for TVOC på anlægget som man kan sammenligne med, men spredningen er mindre end 20% af det laveste gennemsnit, hvilket vurderes til at være tilfredsstillende.

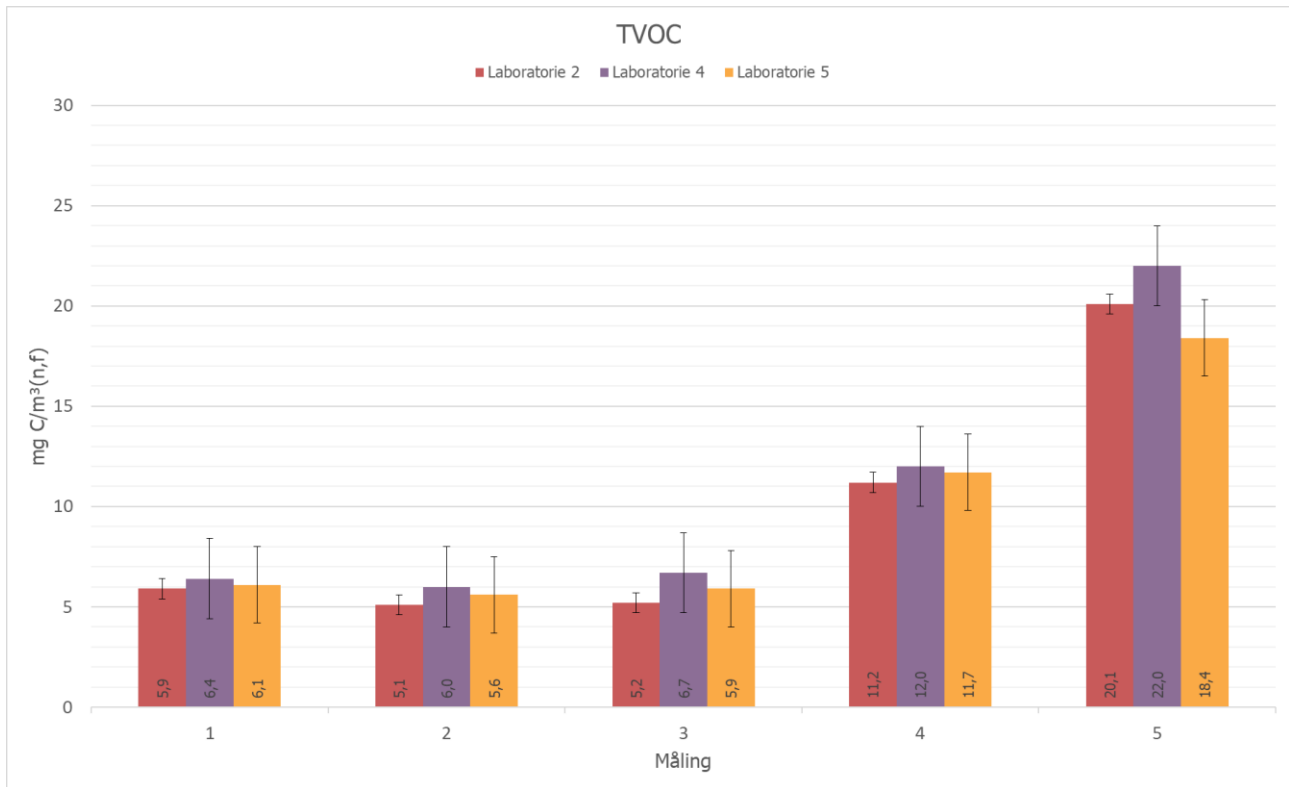
Table 4. Results and calculations for TVOC measurement

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg C/m ³ (n,f)				
Resultater	2	5,9	5,1	5,2	11,2	20,1
	4	6,4	6,0	6,7	12	22
	5	6,1	5,6	5,9	11,7	18,4
z-scorer	2	0,3	0,5	0,8	0,5	0,1
	4	0,3	0,5	0,8	0,4	2,0
	5	0,0	0,0	0,0	0,1	1,9
U _{lab}	2	0,3	0,3	0,3	0,6	1,0
	4	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	5	1,2	1,1	1,2	2,3	3,7
U _{lab, middel} (%)	-	19	20	19	14	11
U _{prøvning} (%)	-	8	16	25	7	18

All laboratories achieve a satisfactory z-score.

The variation in the measurement series is low, and is generally close to the average uncertainty as the laboratories report, which is evaluated to be satisfactory. The uncertainty as the individual laboratories report is generally also evaluated to be satisfactory in relation to the measured results.

It is evaluated that all laboratories can measure TVOC satisfactorily.



Figur 4. Grafisk præsentation af TVOC-målinger

5.4 Målinger på hærdeovn

5.4.1 Lattergas (N₂O)

Fire laboratorier deltog i målingen af lattergas på hærdeovnen, laboratorie 1, 2, 4, og 5. Laboratorie 1, 2, og 4 målte med FTIR og laboratorie 5 målte med NDIR.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 5 sammen med de rapporterede usikkerheder. En grafik præsentation af resultaterne vises på Figur 5.

Der er ikke fundet nogen outliers i resultaterne. Histogrammet for de måledata viser den forventede normalfordeling.

Til beregning af z-score er gennemsnittet af den enkelte måleserie brugt som den tillagte værdi. Spredningen på samtlige resultater er anvendt som estimat for standardafvigelsen, og er beregnet til 3,5 mg/m³. Dette svarer til kun 2% af grænseværdien på 182 mg/m³(n,t), og vurderes til at være meget tilfredsstillende.

Tabel 5. Resultater og beregninger for måling af lattergas

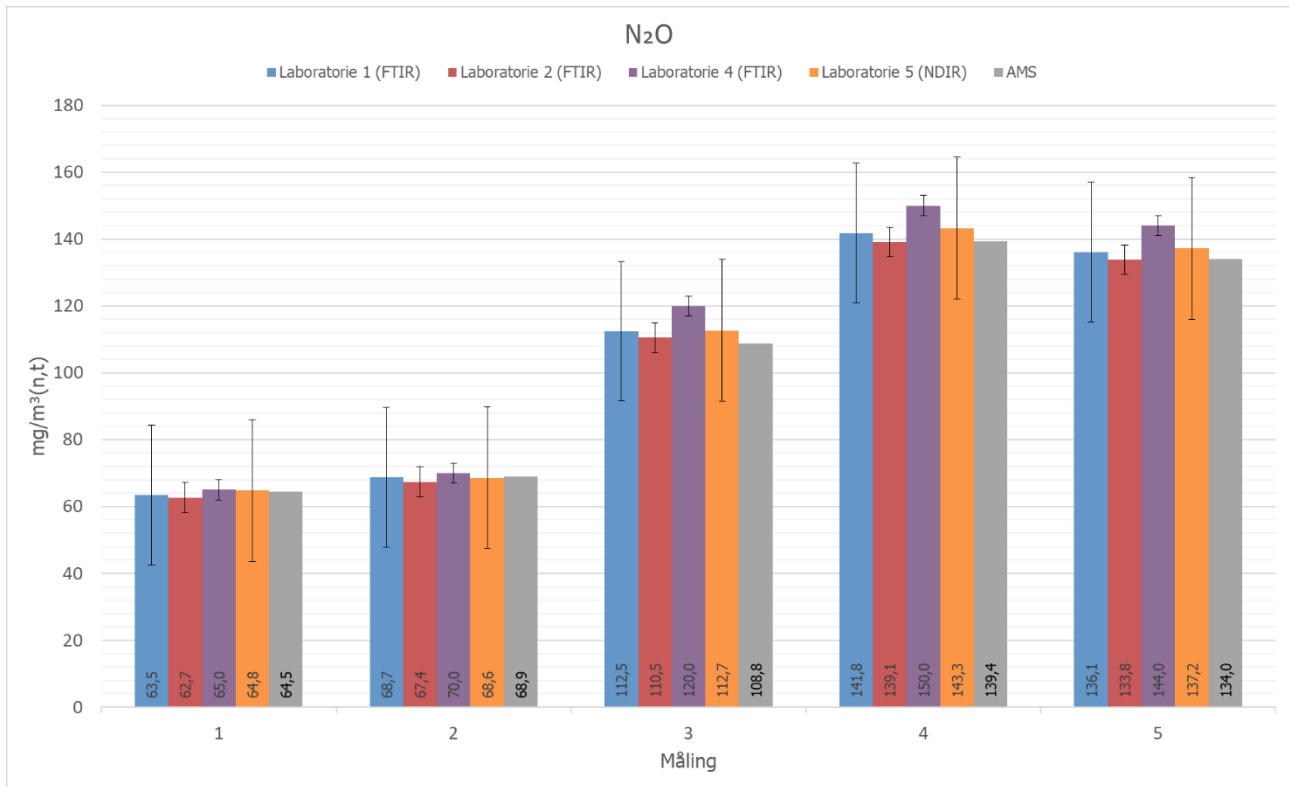
	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m ³ (n,t)				
Resultater	1	63,5	68,7	112,5	141,8	136,1
	2	62,7	67,4	110,5	139,1	133,8
	4	65	70	120	150	144
	5	64,8	68,6	112,7	143,3	137,2
	AMS	64,54	68,91	108,8	139,4	134
z-scorer	1	0,1	0,0	0,4	0,5	0,5
	2	0,4	0,4	1,0	1,3	1,1
	4	0,3	0,4	1,7	1,9	1,8
	5	0,2	0,0	0,4	0,1	0,2
U _{lab}	1	12,7	13,7	22,5	28,4	27,2
	2	2,7	2,9	4,8	6,0	5,8
	4	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	5	13,0	14,0	23,0	29,0	27,0
U _{lab, middel} (%)	-	12	12	12	12	12
U _{prøvning} (%)	-	3	3	7	6	6

Alle laboratorier opnår en tilfredsstillende z-score.

Variationen i måleserierne er lav, og betydeligt lavere end den gennemsnitlige usikkerhed som laboratorierne opgiver, hvilket er meget tilfredsstillende.

Det vurderes at alle laboratorier kan måle lattergas tilfredsstillende.

Der er ikke signifikant forskel på om der er målt med FTIR eller NDIR. Ligeledes så ligger de målte værdier tæt på de værdier der er målt med anlæggets AMS.



Figur 5. Grafisk præsentation af lattergasmålingerne

Bilag A Indrappoteringskema

<p>For alle målingerne skal både resultat og usikkerhed angives i enheden mg/m³(n,t). Range og spangasniveau angives ligeledes i enheden mg/m³(n,t).</p>					
Parameter	Måling nr.		<	Total	
Fenol	1	Måleværdi			
		Usikkerhed			
	2	Måleværdi			
		Usikkerhed			
	3	Måleværdi			
		Usikkerhed			
	4	Måleværdi			
		Usikkerhed			
	5	Måleværdi			
		Usikkerhed			
<p>* Usikkerhed for en enkeltbestemmelse på basis af et 95 % konfidensinterval (dvs. 1,96 * RSD)</p>					
Range					
Spangas					
<p>Kommentarer:</p>					

Figur 6. Eksempel på rapporteringskema

Bilag B Beregninger mm. brugt i vurderingen af resultaterne

Antagelse om normalfordeling

Det antages som udgangspunkt at resultaterne fra de deltagende laboratorier er normalfordelte omkring middelværdien. Denne antagelse er testet for de enkelte parametre ved at lave et histogram over samtlige målinger. Histogrammets udformning betragtes ikke som et endeligt bevis for normalfordeling, men bruges til at vurdere om det er en rimelig antagelse. Hvis der ses en afvigelse fra antagelsen kommenteres det under den enkelte parameter. Histogrammerne vises i Bilag C.

Statistiske test

Test for outliers

Indledningsvis blev måleværdierne i hver måleserie testet med Grubb's test⁶ for outliers⁷ og stragglers⁸. Teststørrelsen beregnes med formlen:

$$G = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$$

Hvor x_i er den enkelte måleværdi
 \bar{x} er middelværdien for måleserien
 s er spredningen for måleserien

Spredningen beregnes som standardafvigelsen for måleserien:

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

Hvor n er det samlede antal måleværdier i måleserien

Værdien af G for de enkelte måleværdier sammenlignes med den kritiske værdi, der afhænger af antallet af måleværdier, og hvis en værdi dømmes som en outlier fjernes den og testen gentages indtil der ikke er flere outliers.

Stor spredning mellem resultaterne betyder, at selv tydeligt afvigende resultater kan blive "godkendt". Tilsvarende betyder meget lille spredning, at resultater, der ikke afviger meget i absolutte værdier, kan blive dømt som outliers eller stragglers. Derfor skal man være påpasselig med bare at fjerne værdier ukritisk. Forekomsten af outliers og stragglers, og hvad handlinger der er foretaget, bliver kommenteret sammen med de enkelte måleparametre.

⁶ ISO 5725-2: Accuracy (trueness and precision of measurement methods and results – part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method

⁷ En outlier er en værdi, som med 99% sandsynlighed ikke tilhører samme fordeling som de øvrige værdier.

⁸ En straggler er en værdi, som med 95% sandsynlighed ikke tilhører samme fordeling som de øvrige værdier. Den er dermed mindre usikker end en outlier.

Beregning af z-score

Efter fjernelse af eventuelle outliers vurderes de enkelte måleresultater ved udregning af en z-score, der beregnes ud fra følgende formel⁹:

$$z = \frac{x - X}{\hat{\sigma}}$$

Hvor x er laboratoriets resultat
 X er den tillagte værdi
 $\hat{\sigma}$ er et estimat for standardafvigelsen eller spredningen på værdierne (1 x RSD)⁵

I ISO/IEC 17043:2010⁵ omtales følgende metoder til bestemmelse af den tillagte værdi:

- Kendt værdi – med resultater bestemt ved specifik tildannelse af præstationsprøvningsemnet (fx fremstilling eller fortynding)
- Certificeret referenceværdi – bestemt ved definitive prøvnings- eller målemetoder
- Referenceværdi – bestemt ved analyse, måling eller sammenligning med sporbar referencenormal
- Konsensusværdi fra ekspertdeltagere (fx referencelaboratorier)
- Konsensusværdi fra alle deltagere – under hensyntagen til outliers

Da der måles direkte på en procesgas, så er metode a) og b) ikke tilgængelige. Der er AMS på spinnekammeret, men det er kun for NH₃, så derfor bruges metode c) ikke. Metode e), konsensusværdi fra alle deltagere, er derfor det bedste bud, i form af gennemsnittet af resultaterne fra de enkelte måleserier. Referencelaboratoriet (repræsenteret ved FORCE Technology) deltog på lige fod med de andre deltagere, med det formål at blive bedømt. Der er intet belæg for, at referencelaboratoriets resultater er mere valide end andre resultater. Derfor kan metode d) ikke bruges.

I ISO/IEC 17043:2010 omtales følgende metoder til estimat af standardafvigelsen:

- Et præstationsmål for formålsegnethed bestemt ved ekspertvurdering eller myndighedsmandat (f.eks. foreskrevet værdi)
- Et estimat for tidligere præstationsprøvningsrunder eller forventninger baseret på erfaring
- Et estimat fra en statistisk model (generel model)
- Resultaterne fra et præcisionsforsøg
- Deltageres resultater, dvs. en traditionel eller robust standardafvigelse baseret på resultater fra deltagere

Der er AMS på to af de testede parametre, og kvalitetskravet herfra kunne bruges som et estimat for standardafvigelsen jf. metode a). Det er dog valgt at for alle parametre benyttes spredningen på laboratoriernes resultater, eksklusiv eventuelle outliers, som estimat for standardafvigelsen, jf. metode e), for kun at benytte en enkelt metode til estimering af standardafvigelsen.

⁹ ISO/IEC 17043:2010: Conformity assessment - General requirements for proficiency testings

Dette kan gøres ved følgende formler:

$$X = \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (n_j \times s_j^2)}{\sum_{j=1}^m n_j}}$$

Hvor n_j er det samlede antal måleværdier i måleserie j
 s_j er spredning for måleserie j
 m er det samlede antal måleserier

Dette estimat har imidlertid den indbyggede svaghed, at stor spredning mellem resultaterne gør det lettere for selv meget afvigende resultater at bestå testen – det er en svag test.

For at sikre at spredningen ikke bliver for stor, og derved giver et statistisk usikkert resultat, er den beregnede spredning desuden vurderet over for evt. krav til usikkerheden på målingerne som måtte findes i relevante metodeblade, eller på anden måde vurderet over for tilgængelige data.

Under forudsætningen af at resultaterne er normalfordelte, som beskrevet ovenfor, angiver ISO/IEC 17043:2010 følgende vurderingskriterier for z-score:

z	Vurdering
$ z \leq 2,0$	tilfredsstillende
$2,0 < z < 3,0$	tvivlsom
$ z \geq 3,0$	ikke tilfredsstillende

De resulterende z-scoringer er vist under de enkelte parametre og markeret med en farve som i ovenstående skema.

Statistiske test ved lille deltagerantal

Hvis der kun er få deltagere for en given parameter i en præstationsprøvning, så påvirker det robustheden af de anvendte statistiske metoder.

Bestemmes den tillagte værdi (X) og/eller estimatet for spredningen ($\hat{\sigma}$) ud fra deltagernes resultater, så bliver de meget nemt påvirket af et enkelt afvigende resultat, hvis der kun er få deltagere. I de tilfælde så anbefales det at benytte eksternt bestemte værdier for den ene eller begge¹⁰. For den tillagte værdi kunne det være værdien af en fremstillet prøve eller en eksternt, kontrolleret måling, som fx en AMS. For estimatet af spredningen kan det være et anerkendt kvalitetskriterie, som fx kvalitetskravet for en AMS.

Det samme gør sig gældende for bestemmelsen af outliers. Selv om Grubb's test angives at virke helt ned til 3 prøver, så viser erfaringer at der skal ekstreme afvigelser til for at noget dømmes som en outlier med så få

¹⁰ DS/ISO 13528:2022: Statistiske metoder anvendt til præstationsprøvning ved laboratoriesammenligning

prøver. Selv med mere end 3 prøver så er det, som beskrevet ovenfor en generelt svag test når der er få deltagere og stor spredning.

I de tilfælde hvor der kun er 3 eller færre deltagere for en parameter og der ikke kan findes acceptable eksterne værdier så laves der ikke statistiske test på resultaterne. I stedet vurderes resultaterne ud fra en visuel ekspertvurdering baseret på bl.a. erfaring med målemetoden, observationer på selve måledagen, og kommentarer fra de deltagende laboratorier. Resultaterne præsenteres stadig i en tabel og visuelt, men der beregnes ikke nogen z-score eller tilsvarende.

I enkelte tilfælde, hvor det vurderes, at der er meget stor spredning i de rapporterede resultater, kan statistiske test blive fravalgt ved mere end 3 deltagere på en parameter. I de tilfælde vil det blive beskrevet hvorfor statistiske test er fravalgt.

Angivelser og beregning af usikkerhed

Laboratorierne har oplyst om usikkerhed for deres målinger. Disse usikkerhedsangivelser anvender laboratorierne også ved almindelige målinger for deres kunder for at beskrive, hvor godt de aktuelle bestemmelser kan udføres. Selvom hvert laboratorium angiver f.eks. 10% usikkerhed, kan en kunde opleve en større variation, hvis flere laboratorier udfører samme bestemmelse.

For at illustrere den samlede usikkerhed ved flere laboratoriers samtidige bestemmelse er spredningen på hver måleserie omregnet til procentvis usikkerhed (95% konfidensinterval) på gennemsnitsværdien af laboratoriernes resultater:

$$U_{prøvning} = 1,96 \times \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

Hvor s er spredning for måleserien
 \bar{x} er middelværdien for måleserien

Til sammenligning er gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelse beregnet i procent:

$$U_{lab,middel} = \frac{\sum \frac{U_i}{x_i}}{n} \times 100\%$$

Hvor U_i er usikkerheden på måleværdi i
 x_i er måleværdi i
 n er det samlede antal måleværdier i måleserien

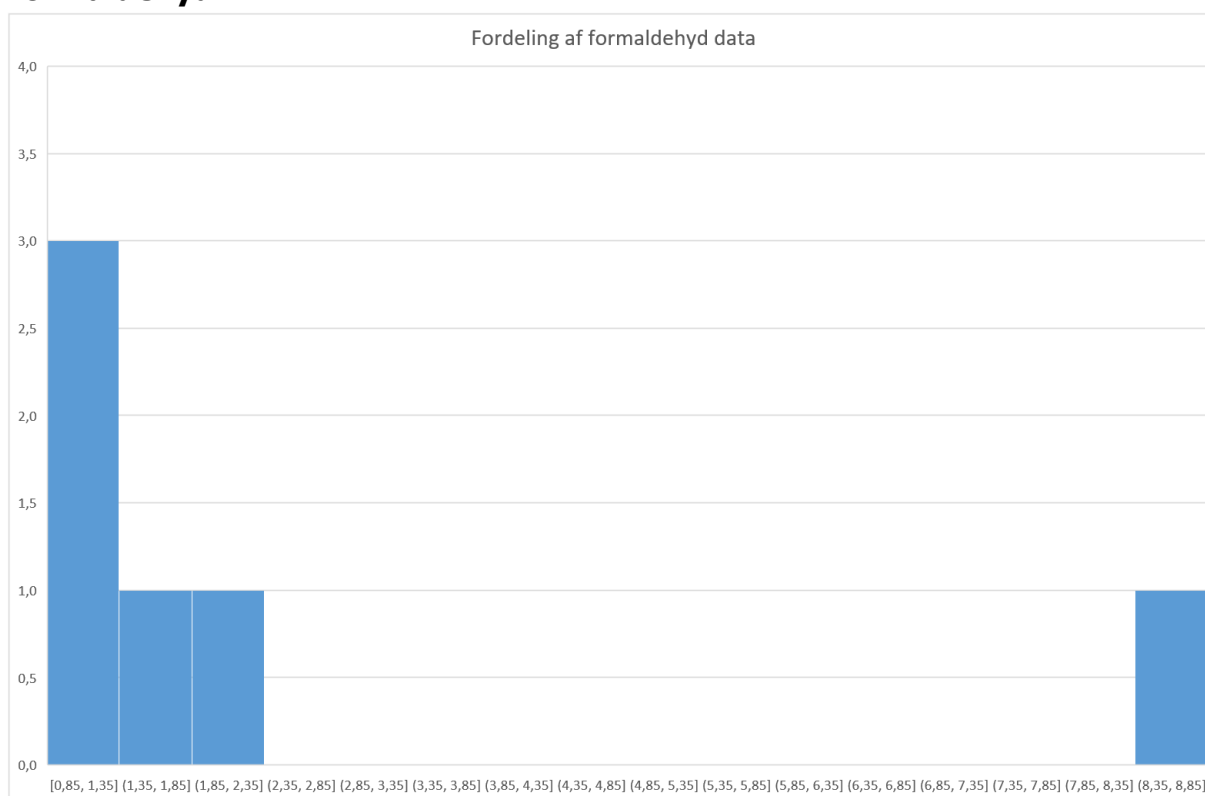
Bilag C Histogrammer for måledata

Det antages som udgangspunkt at resultaterne fra de deltagende laboratorier er normalfordelte omkring middelværdien. Denne antagelse er testet for de enkelte parametre ved at lave et histogram over samtlige målinger. Et histogram viser grafisk hvordan resultaterne fordeler sig inden for en række intervaller. Hvis søjlerne i histogrammet ligger i en samlet gruppe, med den/de højeste søjle(r) tæt på midten, er det sandsynligt at data er normalfordelt. Hvis søjlerne deler sig i flere grupper, eller har de højeste søjler i siderne, så gælder antagelsen om normalfordeling sandsynligvis ikke, og det skal vurderes om resultaterne skal deles op i flere separate grupper inde der regnes statistik på dem.

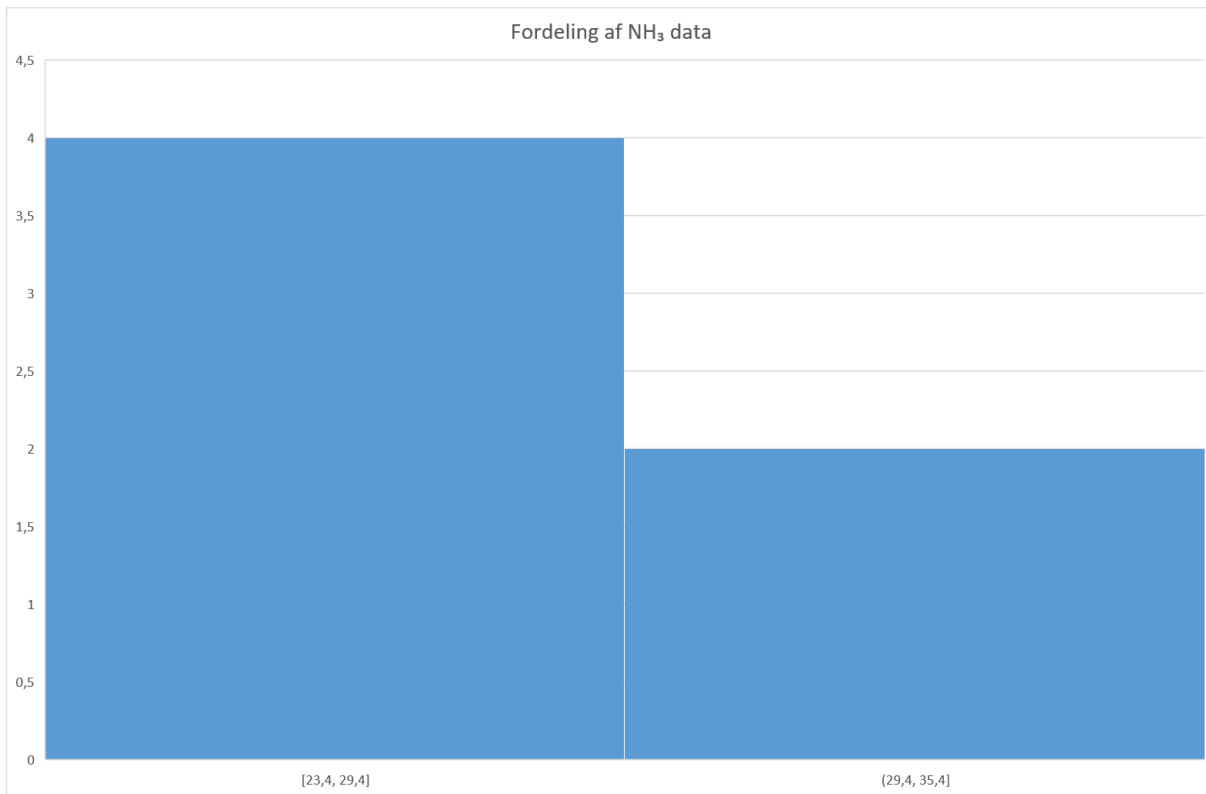
Fenol

Der er ikke lavet et histogram da der er for få brugbare data til det giver mening.

Formaldehyd



Ammoniak



TVOC

Der er ikke lavet et histogram da der er for få brugbare data til det giver mening.

Lattergas

