

**Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften**

<b>Titel</b>	<b>Præstationsprøvning 2021</b>
<b>Undertitel</b>	<b>Prøvning for Hg, totalpartikler, vand, CO, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub></b>
<b>Forfatter(e)</b>	<b>Lars P. Brorholt og Lars K. Gram</b>
<b>Arbejdet udført, år</b>	<b>2021</b>
<b>Udgivelsesdato</b>	<b>4. januar 2022</b>
<b>Revideret, dato</b>	<b>-</b>

**Indholdsfortegnelse**

1	Indledning .....	3
2	Kort beskrivelse af projektet.....	3
3	Gennemførelse .....	4
4	Evaluering af resultaterne .....	5
4.1	Præsentation af resultaterne.....	5
4.2	Rapportering af FTIR-resultater.....	5
4.3	Statistiske test .....	6
4.4	Estimering af standardafvigelser ud fra kvalitetskrav .....	8
4.5	Angivelser og beregning af usikkerhed.....	9
4.6	Sammenligning af målemetoder .....	9
5	Deltagernes resultater .....	9
5.1	Kviksølv (Hg) .....	10
5.2	Totalpartikler .....	10
5.3	Vand (H <sub>2</sub> O).....	11
5.3.1	Gravimetrisk bestemmelse (formiddag).....	11
5.3.2	FTIR (eftermiddag).....	13
5.3.3	Sammenligning af målemetoder .....	14
5.4	Kulmonoxid (CO).....	15
5.4.1	NDIR-målinger .....	15
5.4.2	FTIR-målinger .....	17
5.4.3	Sammenligning af målemetoder .....	19
5.5	Nitrogenoxider (NO <sub>x</sub> ).....	19
5.5.1	CLD-målinger .....	19



## Rapport nr.: 93

5.5.2 FTIR-målinger .....	21
5.5.3 Sammenligning af målemetoder .....	23
5.6 Dinitrogenoxid (N <sub>2</sub> O).....	23
5.6.1 FTIR-, og NDIR-målinger .....	23
5.7 Oxygen (O <sub>2</sub> ) .....	25
5.8 Kuldioxid (CO <sub>2</sub> ).....	26
5.8.1 NDIR-målinger .....	26
5.8.2 FTIR-målinger .....	28
5.8.3 Sammenligning af målemetoder .....	28
6 Diskussion og konklusion .....	30
6.1 Manuelle målinger (Hg, partikler og H <sub>2</sub> O) .....	30
6.2 Registrerende målinger (H <sub>2</sub> O (med FTIR), CO, NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> og CO <sub>2</sub> ) .....	30
6.3 Sammenligning af metoder .....	31
Bilag A Eksempel på indrapporteringskema for parameter .....	32

## **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 2021 for bestemmelse af kviksølv, totalpartikler, vand, kulmonoxid, nitrogenoxider, dinitrogenoxid, ilt, og kuldioxid. Prøvningen var oprindeligt planlagt til 2020, men blev udskudt på grund af Covid-19.

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 var Miljøstyrelsens ønske, at deltagerne selv skulle finansiere hovedparten af projektkostningerne. Miljøstyrelsen har dog af Referencelaboratoriets midler ydet et tilskud til igangsættelse af projektet.

Præstationsprøvningen blev gennemført den 24. september 2021 hos Vestforbrændingen i Glostrup på afkastet fra deres ovn A5.

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

## **2 Kort beskrivelse af projektet**

Der blev sendt en invitation til fem laboratorier, hvoraf fire er akkrediterede og det sidste regelmæssigt udfører målinger af en del af de udvalgte parametre. Alle fem deltog. De fire akkrediterede laboratorier deltog i varierende omfang svarende til deres akkrediteringer og tilgængeligt udstyr.

Afkastet fra ovn A5 hos Vestforbrændingen er udstyret med tilstrækkeligt med målestudse, forskudt i forhold til hinanden, således at alle deltagere kunne måle samtidig uden problemer. Målestedet er desuden placeret indendørs så mulige forstyrrelser fra vejret blev elimineret.

Da det ikke er muligt at gennemføre alle de ønskede måleparametre samtidig i de tilgængelige måleporte, blev målingerne delt i to, en serie af målinger om formiddagen og en serie af målinger om eftermiddagen. Hver måleserie bestod af 5 målinger á ½ time.

Om formiddagen blev der målt følgende:

- Kviksølv, Hg MEL-8b
- Totalpartikler MEL-02 (Isokinetisk med planfilter)
- Vand MEL-27 (Gravimetrisk metode)

Om eftermiddagen blev der målt følgende:

- Kulmonoxid, CO MEL-06 og/eller MEL-26
- Kvælstofoxider, NO<sub>x</sub> MEL-03 og/eller MEL-26
- Ilt, O<sub>2</sub> MEL-05 og/eller MEL-26
- Kuldioxid, CO<sub>2</sub> CEN/TS 17405: 2020 og/eller MEL-26
- Lattergas, N<sub>2</sub>O EN ISO 21258: 2010 og/eller MEL-26
- Vand MEL-26

Alle metoder er anført på Miljøstyrelsens liste over anbefalede metoder. For parametrene H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O og NO<sub>x</sub> er der anført en alternativ metode, hvilket betyder at begge metoder anbefales af Miljøstyrelsen og kan benyttes. Enkelte laboratorier udførte ekstra målinger med andre metoder i de to måleperioder. Dette er anført under de enkelte parametre.

Laboratorierne, der deltog i kviksølv- og/eller partikelprøvningen, har enten selv udført analyse eller benyttet en underleverandør til analyserne. Der blev efterfølgende sendt skemaer til indrapportering af måleresultaterne til alle deltagere (se eksempel i Bilag A). Derudover blev der indhentet data fra Vestforbrændingens AMS til brug i det videre beregningsarbejde.

Ved tidligere prøvninger er måleresultaterne blevet sendt til DANAK fra de enkelte deltagende firmaer, og DANAK har sendt dem videre i anonymiseret form til Referencelaboratoriet for videre beregning. Forud for denne prøvning blev det aftalt mellem de deltagende firmaer at dette ikke var nødvendigt, og måleresultaterne blev derfor 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 24. september 2021. Følgende laboratorier deltog:

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

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

Formiddagens målinger blev gennemført i perioden 8:53 til 11:54. Da målingerne inkluderede prøvning af kviksølv og partikler, der kræver skift af væske og filter mellem hver måling, og gravimetrisk bestemmelse af vand, det kræver vejning af vandopsamling, var der en kort pause mellem hver af de 5 halvtimes målinger. Næste måling blev først igangsat når alle deltagere havde meldt sig klar.

Eftermiddagens målinger blev gennemført i perioden 12:20 til 14:50. Da den kun involverede registrerende målinger kunne alle 5 halvtimes målinger gennemføres uden pause.

I løbet af prøvningen blev det observeret af alle deltagende laboratorier, at der på et tidspunkt skete en hurtig stigning i røggastemperaturen. Nogle timer senere så faldt temperaturen igen tilbage til det tidligere niveau. Gennemgang af driftsdata (se Figur 1) har vist at ca. kl. 11:30, kort tid inden temperaturstigningen, så stoppede kondenseringskrubberen, der befinder sig opstrøms fra målepunktet. Da den startede igen ca. kl. 14:15, så faldt temperaturen ligeledes, som det også blev observeret.

Det vurderes at selv om kondenseringsskrubberens udfald kan have påvirket måleresultaterne, så har effekten været ens for alle deltagere, og der er derfor ikke grund til at kassere de potentielt påvirkede resultater.



Figur 1. Driftsdata for ovn A5 i måleperioden

Efter at have modtaget måleresultater fra alle deltagere har Referencelaboratoriet gennemført de beregninger og illustrationer, som ligger til grund for denne rapport.

## 4 Evaluering af resultaterne

### 4.1 Præsentation af resultaterne

Følgende forkortelser bruges i præsentationen af resultaterne i tabeller og på grafer.

Tablet 1. Forkortelser brugt i tabeller og grafer

Forkortelse	
(n,t)	Angiver røggas ved normaltstanden (0°C og 101,3 kPa)
(t)	Angiver gas ved tør tilstand
(f)	Angiver gas ved våd tilstand

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 døgnmiddelgrænseværdien fra affaldsbekendtgørelsen som maksimum på y-aksen eller 5 x den maksimalt rapporterede detektionsgrænse. For O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, og H<sub>2</sub>O bruges den typiske øvre range for de respektive målere.

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

### 4.2 Rapportering af FTIR-resultater

En FTIR måler normalt på våd gas, hvilket kan give forvirring når resultaterne skal rapporteres. Dette var også tilfældet under indhentning af resultater fra de deltagende laboratorier. I rapporteringsskemaet var der ønsket at FTIR-resultaterne skulle opgives ved normal og våd tilstand, men da de normalt rapporteres ved normal og tør tilstand i miljørapporter, har nogle af laboratorierne valgt at opgive dem sådan i stedet. I

beregningerne er alle FTIR-værdier der er oplyst ved våd tilstand omregnet til tør tilstand vha. den tilhørende vandkoncentration, inden der er foretaget yderligere beregninger.

### 4.3 Statistiske test

Indledningsvis blev måleværdierne i hver måleserie testet med Grubb's test<sup>1</sup> for outliers<sup>2</sup> og stragglers<sup>3</sup>. Teststørrelsen beregnes med formlen:

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

Hvor  $x$  er den enkelte måleværdi  
 $\bar{x}$  er middelværdien for måleserien  
 $s$  er spredningen (standardafvigelsen) for 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.

Efter fjernelse af eventuelle outliers vurderes de enkelte måleresultater ved udregning af en z-score, der beregnes fra følgende formel<sup>4</sup>:

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

Hvor  $x$  er laboratoriets resultat  
 $X$  er den tillagte værdi  
 $\hat{\sigma}$  er et estimat for standardafvigelsen eller spredningen på værdierne ( $1 \times \text{RSD}$ )<sup>4</sup>

I ISO/IEC 17043:2010 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

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> En outlier er en værdi, som med 99% sandsynlighed ikke tilhører samme fordeling som de øvrige værdier.

<sup>3</sup> 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.

<sup>4</sup> ISO/IEC 17043:2010: Conformity assessment - General requirements for proficiency testings

Da der måles direkte på en procesgas, så er metode a) og b) ikke tilgængelige. Anlægget har et AMS med to parallelle målere. Da målerne regelmæssigt kalibreres, og generelt forventes at følge MEL-16 for kvalitet af AMS, kan resultaterne herfra bruges som referenceværdier, metode c)<sup>5</sup>. Alternativt kunne en konsensusværdi (metode e)), i form af gennemsnittet af resultaterne fra de enkelte måleserier, bruges. 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 de aktuelle beregninger.

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

- a) Et præstationsmål for formålsegnet bestemt ved ekspertvurdering eller myndighedsmandat (forskrevet værdi)
- b) Et estimat for tidligere præstationsprøvningsrunder eller forventninger baseret på erfaring
- c) Et estimat fra en statistisk model (generel model)
- d) Resultaterne fra et præcisionsforsøg
- e) Deltageres resultater, dvs. en traditionel eller robust standardafvigelse baseret på resultater fra deltagere

Kvalitetskriterierne for QAL2-test af AMS (virksomhedens emissionsgrænseværdier og den relevante % af ELV) kunne anvendes til at estimere standardafvigelsen, jf. metode a), når også resultaterne fra AMS benyttes som tillagt værdi. Ud af de andre anbefalede metoder er kun metode e) relevant for de aktuelle måleresultater. 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.

Det er blevet besluttet at benytte en dobbelt tilgang til beregning af z-scoren for de aktuelle måleresultater:

- For alle måleserier hvor mindst halvdelen af de rapporterede tal er over detektionsgrænsen bruges metode e) til bestemmelse af både tillagt værdi og standardafvigelse; dvs. **gennemsnittet af resultaterne for den enkelte måleserie** for den tillagte værdi, og **standardafvigelsen for den enkelte måleserie** som estimat for standardafvigelsen.
- For de måleserier hvor der også findes AMS data bruges derudover metode c) til bestemmelse af den tillagte værdi og metode a) til estimat af standardafvigelse; dvs. **gennemsnit af AMS-data fra begge målere i den aktuelle måleperiode** og **beregning ud fra kvalitetskravet for den enkelte parameter**.

Der beregnes altid en z-score vha. første metode når der er nok tal over detektionsgrænsen, og denne suppleres af en ekstra z-score beregnet vha. anden metode når der er AMS-data. Hvilke metoder der er brugt til bestemmelse af den tillagte værdi og estimat af standardafvigelsen fremgår under de enkelte parametre. Estimering af standardafvigelsen ud fra kvalitetskravet er yderligere beskrevet i afsnit 4.4. AMS-data indgår på lige fod med deltageres data når der regnes på konsensusværdier, men indgår ikke når data samtidig bruges som referenceværdi.

Det er i beregningerne forudsat, at  $x - X$  er normalfordelt omkring 0. På baggrund heraf angiver ISO/IEC 17043:2010 følgende vurderingskriterier for resultaterne:

---

<sup>5</sup> Det skal dog bemærkes at kvalitetssikringen udføres ved parallelmålinger med de selvsamme metoder som kontrolleres i denne præstationsprøvning. Der er altså ikke tale om en "sand værdi".

$z$	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.

#### 4.4 Estimering af standardafvigelser ud fra kvalitetskrav

Ved test af et anlægs Automatisk Målende System (AMS) for en given parameter over for Standard Reference Metoden (SRM) anvendes begrebet kvalitetskrav. Kvalitetskravet beskriver variationen på forskellen mellem SRM- og AMS-målinger.

Forskellen mellem to resultater med usikkerhederne hhv.  $U_{SRM}$  og  $U_{AMS}$  har usikkerheden  $\sqrt{U_{SRM}^2 + U_{AMS}^2}$ . Under den antagelse, at variationen på SRM og AMS er lige store ( $U_{SRM} = U_{AMS}$ ), kan  $U_{SRM}$  estimeres af ligningen:

$$Kvalitetskrav = \sqrt{U_{SRM}^2 + U_{AMS}^2} = \sqrt{2 \times U_{SRM}^2}$$

Ved testen af AMS skal usikkerheden ( $k=2$ ) på forskellen mellem SRM- og AMS-resultater være mindre end kvalitetskravet.

$U_{SRM}$  ( $k=2$ ), som beregnes ud fra ovenstående ligning, og derefter divideres med 1,96, hvilket giver  $u_{SRM}$  ( $k=1$ ). Denne værdi vurderes at være et godt estimat for standardafvigelsen til beregningen af z-score.

Kvalitetskravene for de målte parametre er beregnet ud fra emissionsgrænseværdierne fra affaldsforbrændingsbekendtgørelsen for de parametre, hvor de forefindes. MEL-16 henviser til kvalitetskravene fra homogenitetstesten for CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O, men anfører også at der er behov for et skærpet kvalitetskrav for disse parametre, hvis testen skal benyttes til en reel vurdering i relation til parametrenes betydning<sup>6</sup>. Referencelaboratoriet har derfor foreslået alternative kvalitetskrav for disse parametre, som benyttes i beregningerne.

Emissionsgrænseværdierne er ved referenceilt, mens prøvningsresultaterne er rapporteret ved normal, tør. Kvalitetskravene ved referenceilt er derfor regnet tilbage til normal, tør vha. AMS'ens gennemsnitlige O<sub>2</sub>-procent.

<sup>6</sup> O<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O benyttes til korrektion til normal, tør (emissionsgrænseværdiens konditioner) og der betales CO<sub>2</sub>-afgift fra AMS-målingen af CO<sub>2</sub>.

**Tabel 2. Data til estimering af standardafvigelser**

Parameter	Grænseværdi	Enhed	Referen-	Kvalitetskrav			$U_{SRM}$
			ceilt	% af GV/må-	Værdi	Værdi	
			%	leområde	ved (ref)	ved (n,t)	
CO	50	mg/m <sup>3</sup> (ref)	11	10	5	6,6	2,4 mg/m <sup>3</sup> (n,t)
NO <sub>x</sub>	200	mg/m <sup>3</sup> (ref)	11	20	40	52,6	19,0 mg/m <sup>3</sup> (n,t)
O <sub>2</sub>	-	% (t)	-	-	-	1	0,4% (t)
CO <sub>2</sub>	-	% (t)	-	-	-	1	0,4% (t)
H <sub>2</sub> O	-	% (f)	-	-	-	3	1,1% (f)

(ref) angiver tør røggas ved normaltilstanden (0°C, 101,3 kPa) og 11% ilt

#### 4.5 Angivelser og beregning af usikkerhed

Laboratorierne har oplyst om usikkerhed for hvert måleresultat. 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:

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

Hvor  $U_i$  er usikkerheden på måleværdi  $i$

$x_i$  er måleværdi  $i$

$n$  er det samlede antal måleværdier i måleserien

Der er ikke opgivet usikkerheder for AMS-data og de indgår derfor ikke i beregningen af laboratoriernes gennemsnits usikkerhedsangivelse. Måleværdier under detektionsgrænsen indgår ligeledes ikke i udregning af den gennemsnitlige usikkerhed.

#### 4.6 Sammenligning af målemetoder

Om eftermiddagen blev der målt med både standard reference metoder og med FTIR. For de parametre, hvor det er relevant, er der lavet en sammenligning mellem de to målemetoder.

### 5 Deltagernes resultater

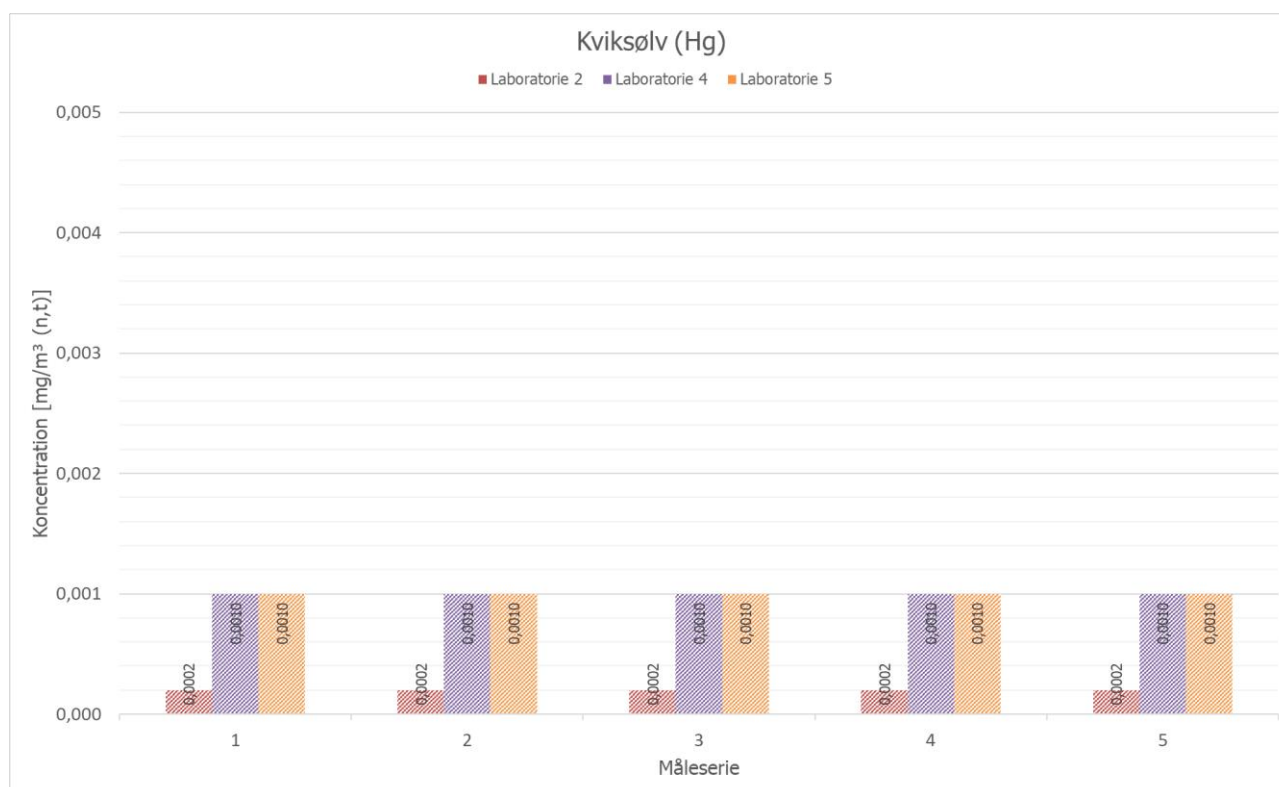
Bilag A viser et eksempel på det indrapporteringskema (ikke udfyldt), som laboratorierne har anvendt. Det er ikke alle laboratorier der har målt alle parametre.

## 5.1 Kviksølv (Hg)

Tre laboratorier har målt kviksølv. Da alle 3 rapporterer værdier under laboratoriets detektionsgrænse så er der ikke regnet statistik på resultaterne. Der findes ikke AMS-data for kviksølv.

**Tabel 3. Resultater for måling af kviksølv**

	Måleserie	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m <sup>3</sup> (n,t)				
Resultater	2	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
	4	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
	5	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001



**Figur 2. Grafiks præsentation af resultater for måling af kviksølv (alle måleresultater er under laboratoriernes detektionsgrænsen)**

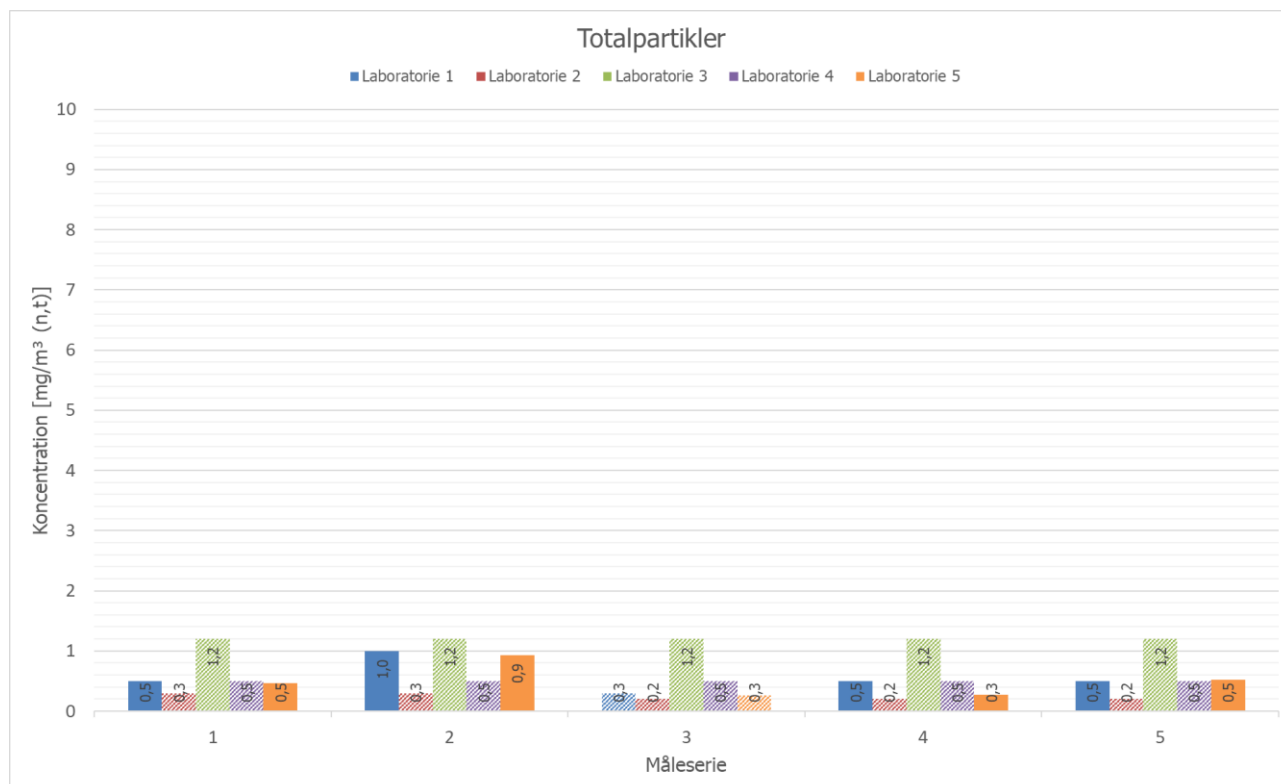
Da der er målt under detektionsgrænsen, så svarer de viste resultater til laboratoriet detektionsgrænse. Kviksølv opsamles på et filter efterfulgt af et sæt vaskeflasker. Laboratorie 2 og 5 har begge benyttet  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  i vaskeflaskerne, mens laboratorie 4 har benyttet  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{HNO}_3$ . Da alle målinger er under detektionsgrænsen, er der ikke vurderet på eventuelle forskelle mellem absorptionsvæsker.

## 5.2 Totalpartikler

Alle laboratorier, der deltog i præstationsprøvningen, målte partikler. Tre af laboratorierne målte partikelniveauer under laboratoriets detektionsgrænse for alle målinger, og alle laboratorier har målt under deres detektionsgrænse på måling 3. Da kun 8 ud af 30 rapporterede resultater er over detektionsgrænsen er der ikke regnet statistik på resultaterne. Der findes AMS-data for totalpartikler, men alle målingerne var 0, så de er ikke inkluderet i beregningerne.

**Tabel 4. Resultater for måling af partikler**

Resultater	Måleserie	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m <sup>3</sup> (n,t)				
	1	0,5	1,0	<0,3	0,5	0,5
	2	<0,3	<0,3	<0,2	<0,2	<0,2
	3	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2
	4	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	5	0,5	0,9	<0,3	0,3	0,5



**Figur 3. Grafisk præsentation af resultater for måling af partikler**

## 5.3 Vand (H<sub>2</sub>O)

### 5.3.1 Gravimetrisk bestemmelse (formiddag).

Alle laboratorier, der deltog i præstationsprøvningen, lavede gravimetrisk bestemmelse af vand. Laboratorie 5 lavede dobbeltbestemmelse af vand, benævnt hhv. 5a og 5b i resultaterne. Derudover målte laboratorie 4 og 5 også vand med FTIR samtidig med den gravimetriske bestemmelse. Data fra de målinger er mærket med \*. Der findes AMS-data for vand (fra FTIR) og dette bruges til beregning af en ekstra z-score sammen med kvalitetskravet.

Der blev fundet 2 outliers, måling 3 og 4 fra laboratorie 1. Derudover bliver der fundet 2 stragglers, måling 1 og 2 fra laboratorie 1. Laboratorie 1 har opgivet deres resultat for gravimetrisk bestemmelse af vand som gennemsnittet for alle deres målinger og det vurderes at der er gået noget galt med bestemmelsen, derfor fjernes resultaterne for deres vandmålinger fra beregning af middelværdi og spredning i alle 5 måleserier. Derudover så mistede laboratorie 5 deres prøver fra måling 1, som derfor ikke optræder i resultaterne.

Alle laboratoriemålinger undtagen målingerne fra laboratorie 1 og måling 2 fra laboratorie 3 opnår en tilfredsstillende z-score når den beregnes baseret på gennemsnit og spredningen. Måling 2 fra laboratorie 3 opnår en tvivlsom z-score, mens målingerne fra laboratorie 1 opnår en ikke-tilfredsstillende z-score.

**Table 5. Resultater og beregninger for måling af vand om formiddagen**

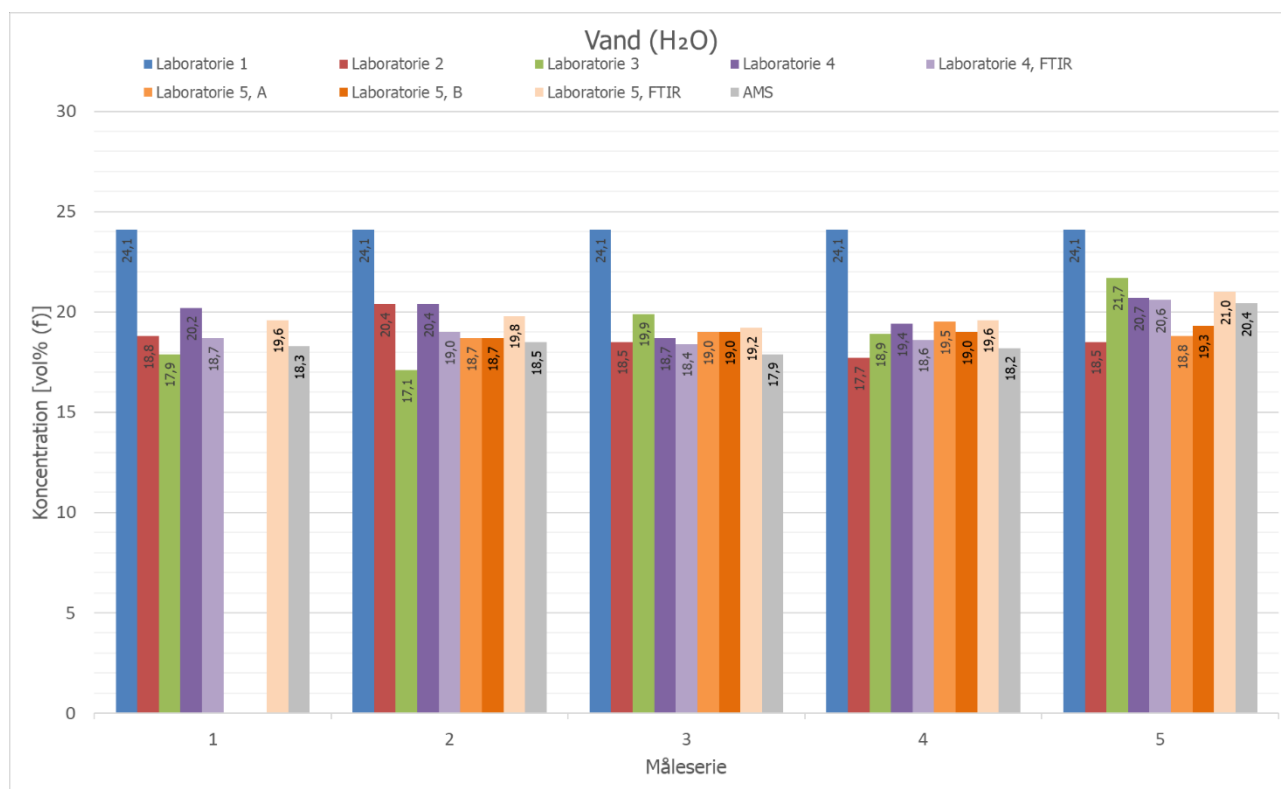
	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	vol% (f)				
Resultater	1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1
	2	18,8	20,4	18,5	17,7	18,5
	3	17,9	17,1	19,9	18,9	21,7
	4	20,2	20,4	18,7	19,4	20,7
	4*	18,7	19,0	18,4	18,6	20,6
	5a		18,7	19,0	19,5	18,8
	5b		18,7	19,0	19,0	19,3
	5*	19,6	19,8	19,2	19,6	21,0
	AMS	18,3	18,5	17,9	18,2	20,4
z-scorer	1	5,8	5,6	5,9	5,8	4,4
	2	0,1	1,5	0,4	1,3	1,8
	3	1,1	2,2	1,2	0,0	1,7
	4	1,4	1,5	0,1	0,6	0,6
	4*	0,2	0,1	0,5	0,3	0,5
	5a	-	0,4	0,2	0,7	1,5
	5b	-	0,4	0,2	0,2	0,9
	5*	0,8	0,8	0,4	0,8	1,0
	AMS	0,7	0,7	1,0	0,7	0,3
z-scorer (AMS)	1	5,4	5,2	5,7	5,5	3,4
	2	0,5	1,8	0,6	0,5	1,8
	3	0,4	1,3	1,8	0,6	1,2
	4	1,8	1,8	0,7	1,1	0,3
	4*	0,4	0,5	0,5	0,4	0,2
	5a	-	0,2	1,0	1,2	1,5
	5b	-	0,2	1,0	0,7	1,0
	5*	1,2	1,2	1,2	1,3	0,5
U <sub>lab</sub>	2	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	3	2,7	2,6	3,0	2,9	3,3
	4	2,8	2,9	2,6	2,7	2,9
	4*	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2
	5a	0,0	5,3	5,4	5,5	5,3
	5b	0,0	5,3	5,4	5,4	5,5
	5*	3,9	4,0	3,8	3,9	4,2
U <sub>lab, middel</sub> (%)	-	12	17	16	17	17
U <sub>prøvning</sub> (%)	-	9	11	6	7	11

\* Betyder målt med FTIR

Når z-scoren beregnes baseret på AMS-data og kvalitetskravet så opnår alle laboratorier, undtagen laboratorie 1, en tilfredsstillende z-score. Laboratorie 1 opnår en ikke-tilfredsstillende z-score for alle målinger.

Variationen i måleserierne er i samme størrelsesorden som den gennemsnitlige usikkerhed for de enkelte måleserier. Den gennemsnitlige spredning, efter fjernelse af outliers og FTIR-målinger er 1,1 vol%(f), hvilket er det samme som kvalitetskravet.

Som det kan ses på Figur 4 så afviger målingerne fra laboratorie 1 tydeligt fra de øvrige laboratoriers målinger. Der er dog også betydelig spredning på de øvrige målinger.



Figur 4. Grafisk præsentation af formiddagens resultater for måling af vand

### 5.3.2 FTIR (eftermiddag)

Tre laboratorier, 1, 4, og 5, målte vand med FTIR om eftermiddagen. Derudover målte laboratorie 5 også med et vådt/tørt termometer. Data fra de målinger er mærket \*. Der findes AMS-data for vand (fra FTIR) og dette bruges til beregning af en ekstra z-score sammen med kvalitetskravet. Der blev ikke fundet nogen outliers eller stragglers i måleresultaterne.

Alle laboratoriemålingerne opnår en tilfredsstillende z-score. Variationen i måleserierne er ca. en faktor 5 lavere end den gennemsnitlige usikkerhed for de enkelte måleserier. En gennemsnitlige spredning er på 0,5 vol%(f), hvilket er det halve af kvalitetskravet på 1,1 vol%(f).

**Tabel 6. Resultater og beregninger for måling af vand om eftermiddagen (FTIR)**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	vol% (f)				
Resultater	1	18,4	19,5	19,6	16,0	17,8
	4	18,3	19,4	19,5	16,1	17,4
	5	19,3	20,2	20,3	17,0	18,7
	5*	19,2	20,3	20,4	16,6	18,0
	AMS	18,1	19,1	19,2	15,9	18,4
z-scorer	1	0,5	0,4	0,4	0,6	0,5
	4	0,7	0,6	0,6	0,4	1,3
	5	1,2	1,0	1,0	1,3	1,2
	5*	1,0	1,2	1,2	0,5	0,1
	AMS	1,1	1,2	1,2	0,8	0,7
z-scorer (AMS)	1	0,3	0,4	0,4	0,1	0,6
	4	0,2	0,3	0,3	0,2	0,9
	5	1,1	1,0	1,0	1,0	0,3
	5*	1,0	1,1	1,1	0,6	0,4
U <sub>lab</sub>	4	2,6	2,7	2,7	2,3	2,4
	5	3,9	4,0	4,1	3,4	3,7
	5*	3,8	4,1	4,1	3,3	3,6
U <sub>lab, middel</sub> (%)	-	18	18	18	18	18
U <sub>prøvning</sub> (%)	-	6	5	5	6	6

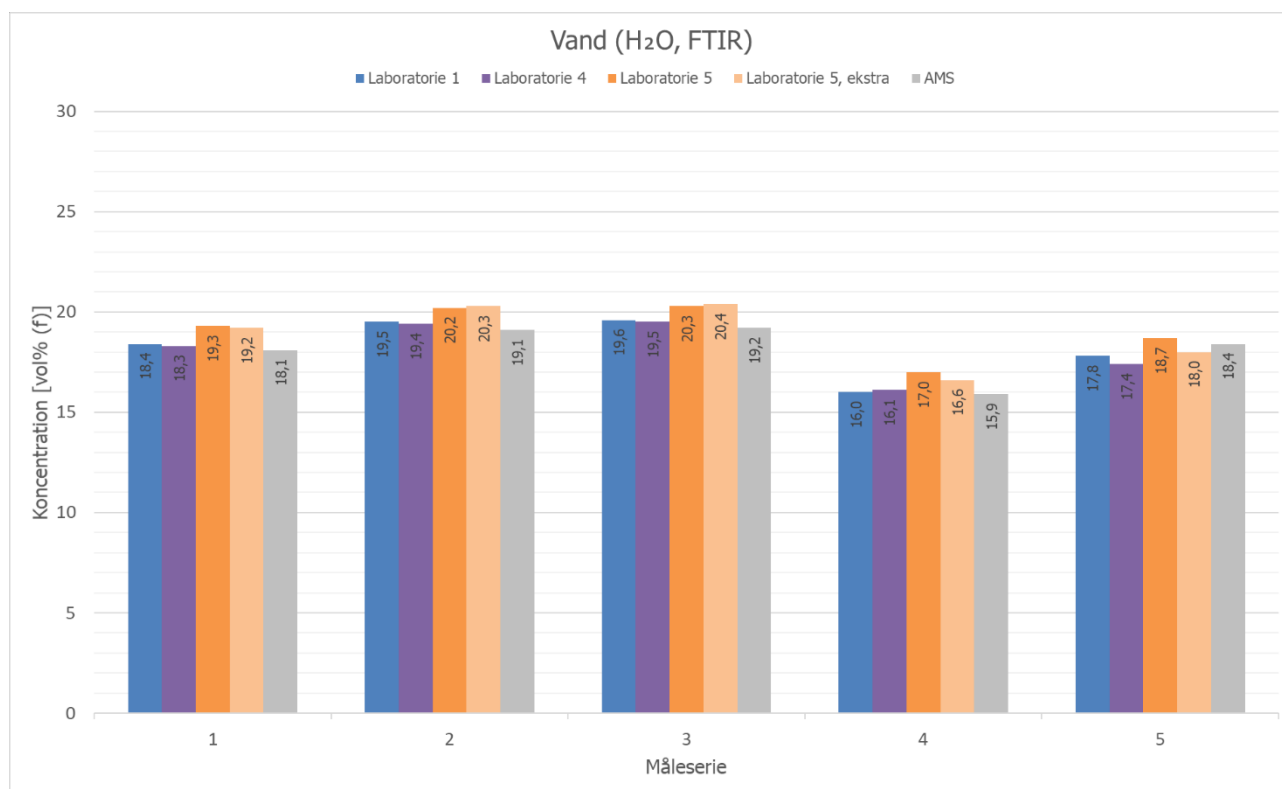
\* Betyder målt med vådt/tørt termometer

### 5.3.3 Sammenligning af målemetoder

Det er ikke muligt at lave end direkte sammenligning mellem måleresultaterne for formiddag og eftermiddag da de er foretaget i forskellige måleperioder, men da der også er lavet FTIR målinger fra om formiddagen, kan der godt laves en sammenligning mellem de to metoder, gravimetrisk vs. FTIR.

Der er ikke nogen målbar forskel på de to metoder. Begge metoder opnår gode z-scorer, både når den beregnes ud fra gennemsnit og spredning, og når den beregnes ud fra AMS-data og kvalitetskrav. Variationen i måleserierne er også i samme størrelsesorden for begge metoder når der sammenlignes mellem formiddag og eftermiddag.

Der ses ligeledes ikke nogen målbar forskel mellem vandmålingerne lavet med FTIR og dem lavet med vådt/tørt termometer, hverken hvad angår resultaterne eller usikkerhederne.



Figur 5. Grafisk præsentation af eftermiddagens resultater for måling af vand

## 5.4 Kulmonoxid (CO)

### 5.4.1 NDIR-målinger

Alle laboratorier undtagen laboratorie 1 har målt CO efter MEL-06 (NDIR-metoden). Laboratorie 5 målte med to forskellige måleceller, en med et normalt måleområde, og en med et lavere måleområde (mærket (lav) i resultaterne). Der findes AMS-data for CO (fra FTIR) og dette bruges til beregning af en ekstra z-score sammen med kvalitetskravet. Der er ikke fundet nogen outliers eller stragglers.

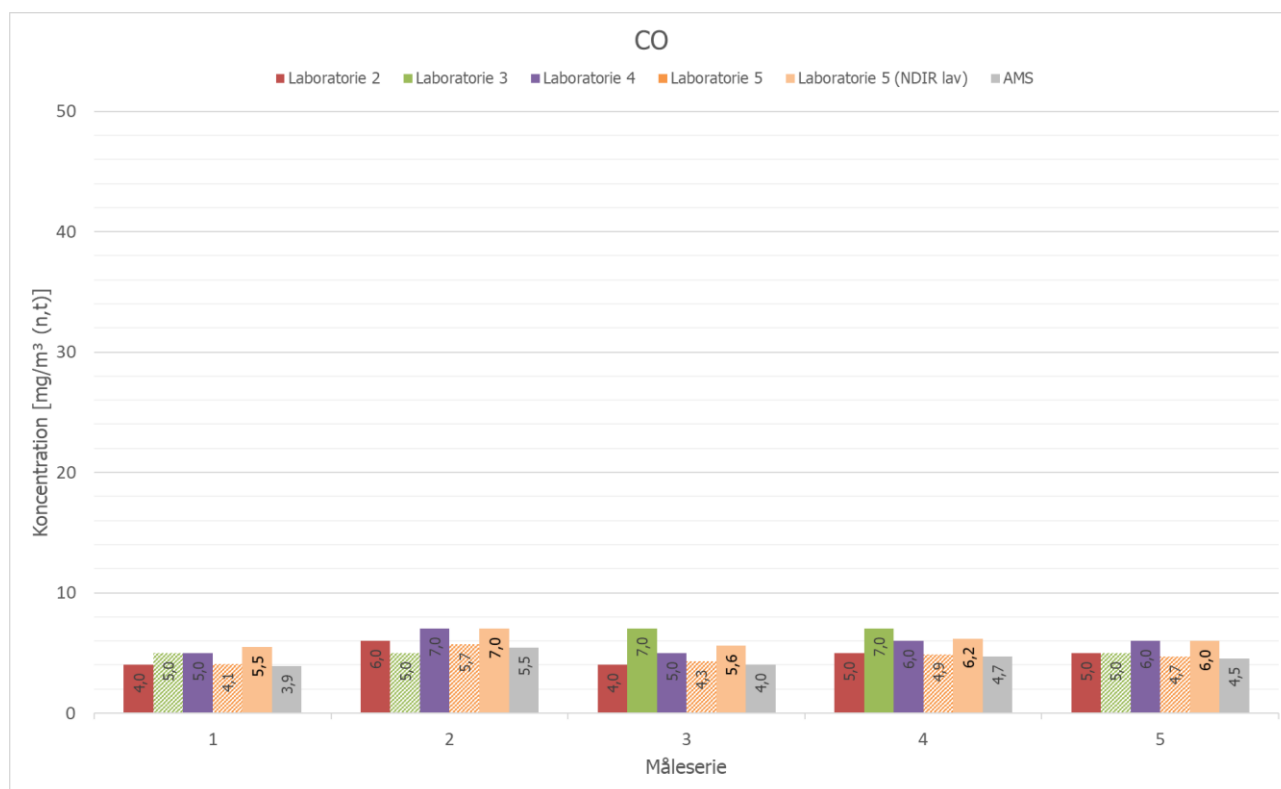
**Tabel 7. Resultater og beregninger for måling af CO med NDIR**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m <sup>3</sup> (n,t)				
Resultater	2	4,0	6,0	4,0	5,0	5,0
	3	< 5	< 5	7,0	7,0	< 5
	4	5,0	7,0	5,0	6,0	6,0
	5	< 4	< 6	< 4	< 5	< 5
	5 (lav)	5,5	7,0	5,6	6,2	6,0
	AMS	3,9	5,5	4,0	4,7	4,5
z-scorer	2	0,6	0,4	1,2	0,8	0,4
	3	-	-	2,0	1,3	-
	4	0,4	0,7	0,1	0,2	0,7
	5	-	-	-	-	-
	5 (lav)	1,0	0,7	0,5	0,5	0,7
	AMS	0,8	1,0	1,2	1,2	0,9
z-scorer (AMS)	2	0,0	0,2	0,0	0,1	0,2
	3	-	-	1,2	1,0	-
	4	0,5	0,7	0,4	0,6	0,6
	5	-	-	-	-	-
	5 (lav)	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6
U <sub>lab</sub>	2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	3	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	4	5,0	6,0	5,0	5,0	5,0
	5	4,1	5,7	4,3	4,9	4,7
	5 (lav)	1,1	1,4	1,1	1,2	1,2
U <sub>lab, middel</sub> (%)	-	57	46	60	54	48
U <sub>prøvning</sub> (%)	-	33	24	48	32	27

Alle laboratoriemålinger opnår en tilfredsstillende z-score ved begge beregningsmetoder, med undtagelse af måling 3 fra laboratorie 3, der opnår en tvivlsom z-score, når den beregnes ud fra gennemsnit og spredning.

Den gennemsnitlige spredning er på 0,93 mg/m<sup>3</sup>(n,t), hvilket er ca. 2,5 gange lavere end det beregnede kvalitetskrav, som er 2,4 mg/m<sup>3</sup>(n,t).

Variationen i måleserierne er mellem 24 og 48%, hvilket stadig er en smule lavere end den gennemsnitlige usikkerhed for laboratorierne, som ligger mellem 46 og 60%. I begge tilfælde skyldes det at de målte værdier er i den lave ende af måleområdet, hvilket betyder at usikkerheden bliver relativt høj i forhold til den målte værdi.



Figur 6. Grafisk præsentation af resultater for måling af CO med NDIR

### 5.4.2 FTIR-målinger

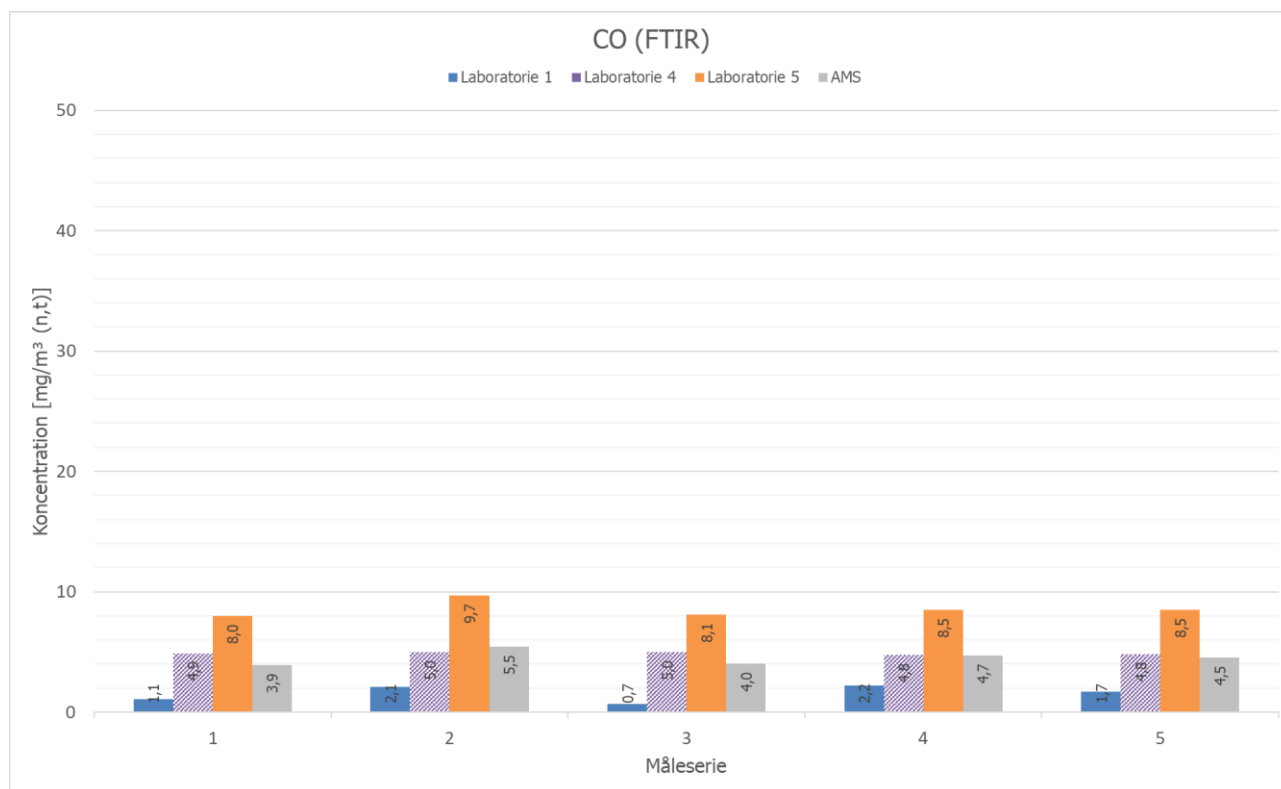
Laboratorie 1, 4 og 5 har foretaget måling af CO med FTIR. Der findes AMS-data for CO (fra FTIR) og dette bruges til beregning af en ekstra z-score sammen med kvalitetskravet. Der er ikke fundet nogen outliers eller stragglers.

Alle laboratoriemålinger opnår en tilfredsstillende z-score ved begge beregningsmetoder. Spredningen på 3,5 mg/m<sup>3</sup>(n,t) er relativt stor, i forhold til de målte værdier, og ca. 50% større end kvalitetskravet på 2,4 mg/m<sup>3</sup>(n,t). Ligeledes er variationen i måleserierne over 100% for alle måleserier. I begge tilfælde skyldes det at der er målt i den lave ende af måleområdet, tæt eller under på detektionsgrænsen.

Der er ikke udregnet en gennemsnitlig usikkerhed da kun et laboratorium har oplyst deres usikkerhed og har rapporteret tal over detektionsgrænsen.

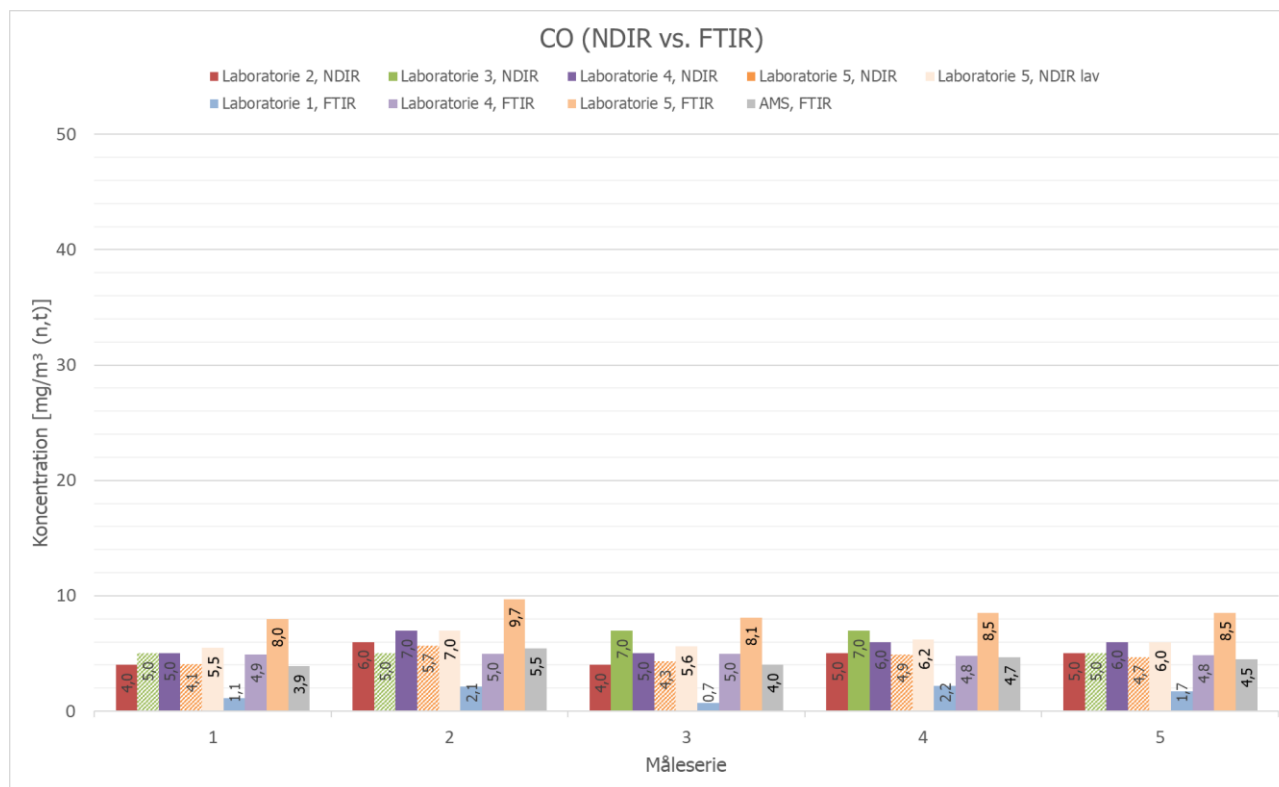
**Tabel 8. Resultater og beregninger for måling af CO med FTIR**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m <sup>3</sup> (n,t)				
Resultater	1	1,1	2,1	0,7	2,2	1,7
	4	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
	5	8,0	9,7	8,1	8,5	8,5
	AMS	3,9	5,5	4,0	4,7	4,5
z-scorer	1	0,9	1,0	1,0	0,8	0,9
	4	-	-	-	-	-
	5	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0
	AMS	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
z-scorer (AMS)	1	1,2	1,4	1,4	1,1	1,2
	4	-	-	-	-	-
	5	1,7	1,8	1,7	1,6	1,7
Uprøvning (%)	-	157	130	170	121	137



**Figur 7. Grafisk præsentation af resultater for måling af CO med FTIR**

### 5.4.3 Sammenligning af målemetoder



**Figur 8. Sammenligning af CO målinger med NDIR og FTIR**

Som det kan ses på Figur 8 så er der stor variation mellem laboratorierne i FTIR-målingerne, mens målingerne med NDIR ligger betydeligt tættere. FTIR-målingerne fra laboratorie 4 og fra AMS ligger tæt på NDIR målingerne mens, dem fra laboratorie 1 og laboratorie 5 er på henholdsvis ca. 50% og 200% af NDIR-målingerne. Da vi er i den lave ende af instrumenternes måleområder og tæt på detektionsgrænserne for FTIR bør der ikke drages håndfaste konklusioner pga. af disse forskelle.

Laboratorie 5's NDIR-målinger med to forskellige måleceller med forskellige måleområder viser vigtigheden af at vælge en målecelle med det korrekte måleområde i forhold til det niveau der skal måles. Målingerne med målecellen med et normalt måleområde, 0 – 400 mg/m<sup>3</sup> (n,t), gav resultater under detektionsgrænsen. Målingerne med målecellen med det lave måleområde, 0 – 125 mg/m<sup>3</sup> (n,t), gav derimod brugbare resultater, over detektionsgrænsen.

## 5.5 Nitrogenoxider (NO<sub>x</sub>)

### 5.5.1 CLD-målinger

Alle laboratorier undtagen laboratorie 1 har målt NO<sub>x</sub> efter MEL-03 (CLD-metoden). Der findes AMS-data for NO<sub>x</sub> (fra FTIR) og dette bruges til beregning af en ekstra z-score sammen med kvalitetskravet.

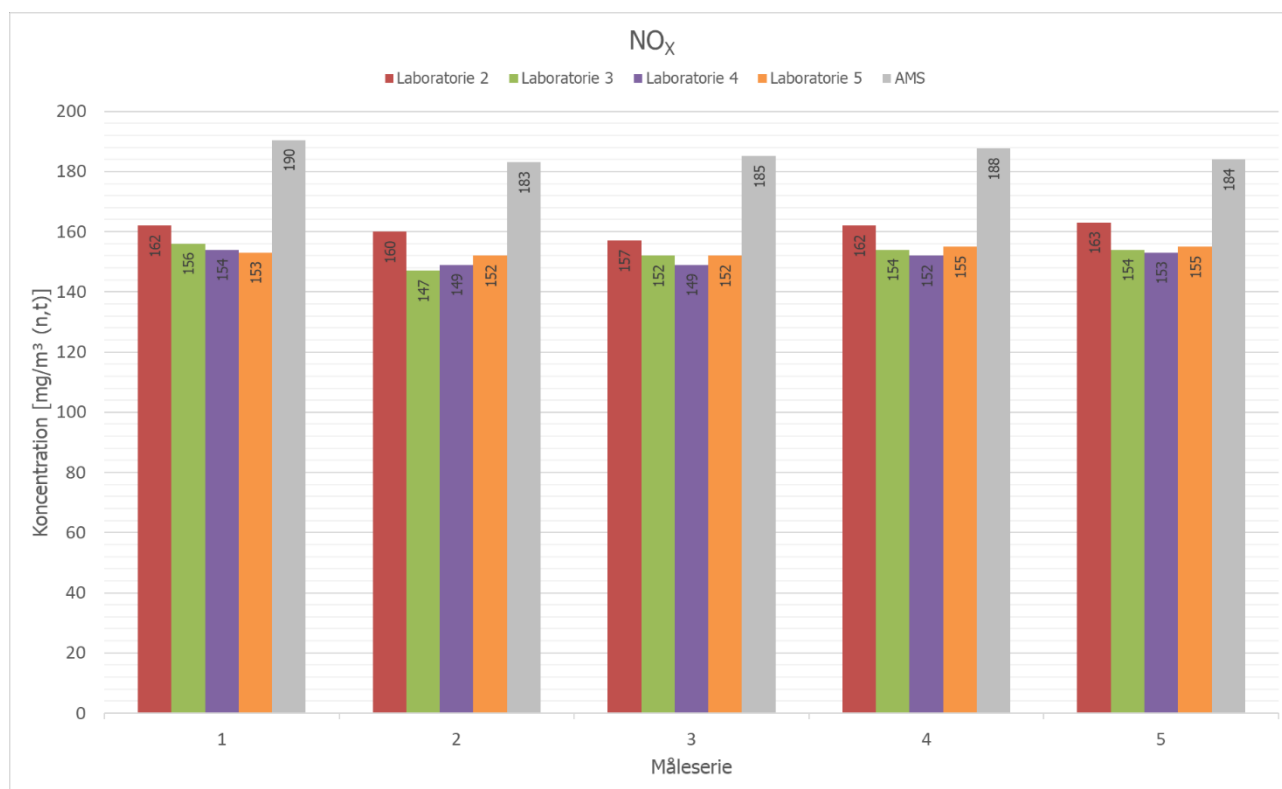
Der er ikke fundet nogen outliers eller stragglers i måleresultaterne fra laboratorierne. Der er dog stor forskel på måleresultaterne fra laboratorierne og AMS-data, så for måling 1, 3 og 4 udpeges AMS-værdierne som stragglers, og det er tæt på for de to resterende AMS-målinger. Der er mistanke om at AMS-værdierne er fejlbehæftede, så er de fjernet fra beregning af z-scoren baseret på gennemsnit og spredning.

Alle laboratoriemålinger opnår en tilfredsstillende z-score ved begge beregningsmetoder. Når den beregnes vha. AMS-data og kvalitetskravet er de fleste dog i den høje ende. Modsat så opnår AMS-data ikke-tilfredsstillende z-score for alle måleperioder. I begge tilfælde skyldes det den store forskel mellem laboratoriemålinger og AMS-data, og for NO<sub>x</sub> er brugen af AMS-data til beregning af z-scorer ikke optimal.

**Tabel 9. Resultater og beregninger for måling af NO<sub>x</sub> med CLD**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m <sup>3</sup> (n,t)				
Resultater	2	162	160	157	162	163
	3	156	147	152	154	154
	4	154	149	149	152	153
	5	153	152	152	155	155
	AMS	190	183	185	188	184
z-score	2	1,3	1,8	1,0	1,4	1,5
	3	0,1	1,1	0,1	0,4	0,5
	4	0,5	0,7	0,8	0,8	0,7
	5	0,7	0,0	0,1	0,2	0,3
	AMS	7,7	7,0	7,3	7,1	6,2
z-score (AMS)	2	1,5	1,2	1,5	1,3	1,1
	3	1,8	1,9	1,7	1,8	1,6
	4	1,9	1,8	1,9	1,9	1,6
	5	2,0	1,6	1,7	1,7	1,5
U <sub>lab</sub>	2	10	10	10	10	10
	3	8	8	8	8	8
	4	8	8	8	8	8
	5	31	30	30	31	31
U <sub>lab, middel</sub> (%)	-	9	9	9	9	9
U <sub>prøvning</sub> (%)	-	5	7	4	5	6

Variationen i måleserierne og den gennemsnitlige usikkerhed er i samme størrelsesorden, og i alle tilfælde under 10%. Den lille variation i laboratoriemålingerne kan også ses i spredningen på 4,5 mg/m<sup>3</sup>(n,t), hvilket er ca. 4 gange lavere end det beregnede kvalitetskrav på 19,0 mg/m<sup>3</sup>(n,t).



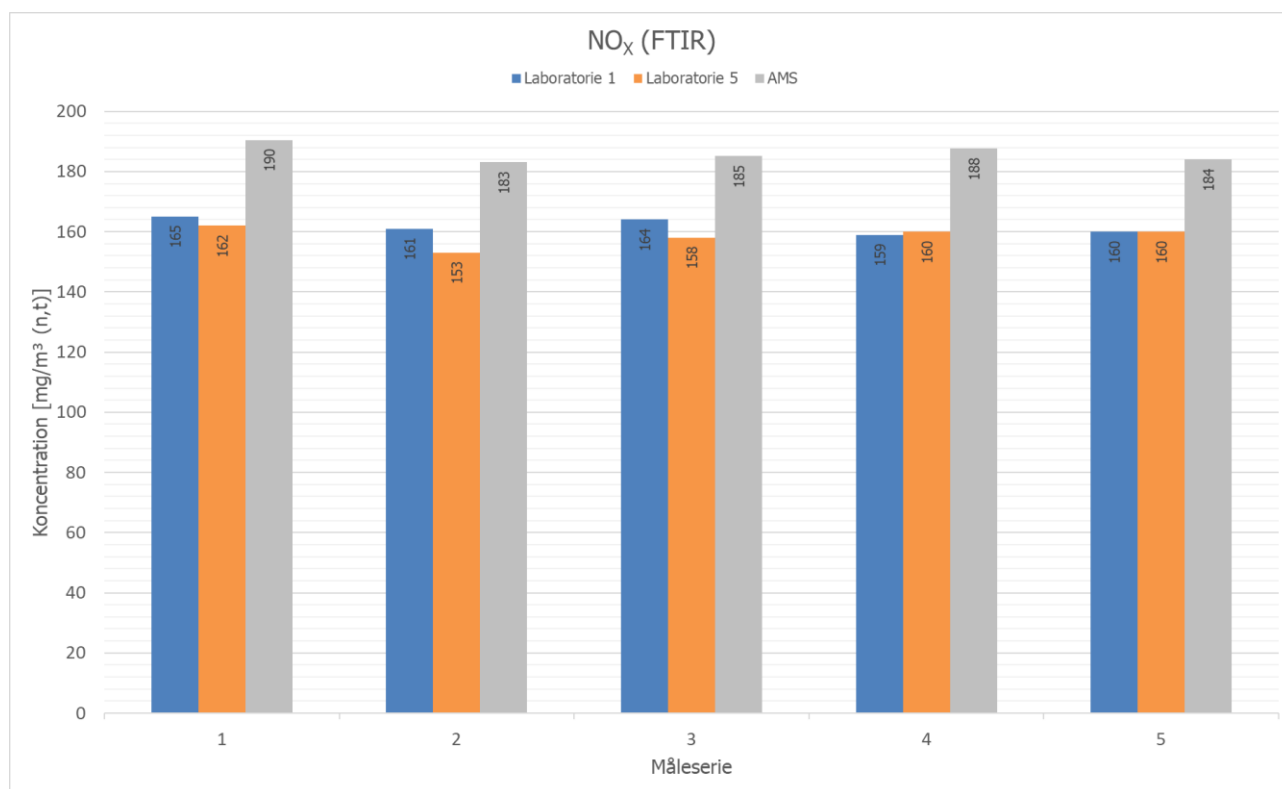
Figur 9. Grafisk repræsentation af resultater for måling af NO<sub>x</sub> med CLD

### 5.5.2 FTIR-målinger

Kun laboratorie 1 og 5 har målt NO<sub>x</sub> med FTIR. Der findes AMS-data for NO<sub>x</sub> (fra FTIR) og dette bruges til beregning af en ekstra z-score sammen med kvalitetskravet. Der er ikke fundet nogen outliers ellers stragglers.

Tabel 10. Resultater og beregninger for måling af NO<sub>x</sub> med FTIR

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m <sup>3</sup> (n,t)				
Resultater	1	165	161	164	159	160
	5	162	153	158	160	160
	AMS	190	183	185	188	184
z-scorer	1	0,5	0,3	0,3	0,7	0,5
	5	0,7	0,8	0,7	0,6	0,5
	AMS	1,2	1,2	1,1	1,2	1,1
z-scorer (AMS)	1	1,3	1,2	1,1	1,5	1,3
	5	1,5	1,6	1,4	1,5	1,3
Uprøvning (%)	-	18	18	17	19	16

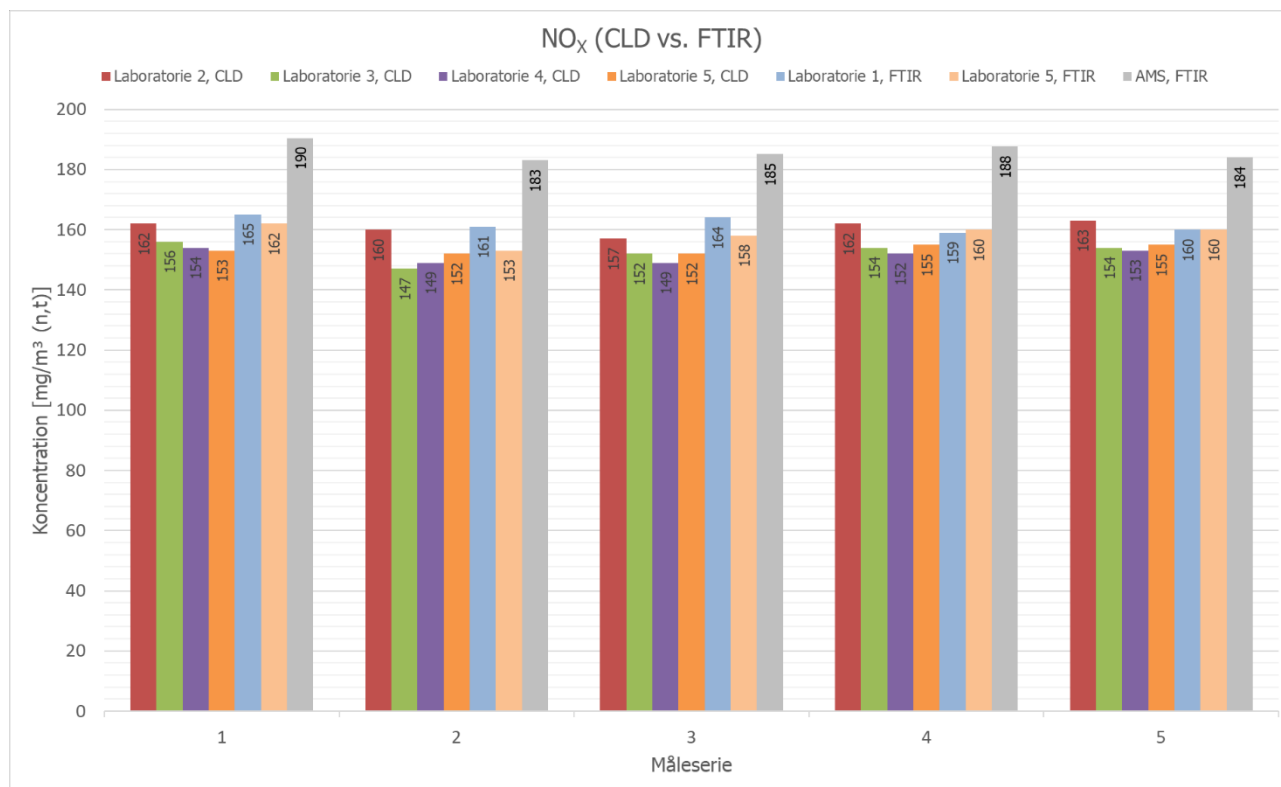


Figur 10. Grafisk præsentation af resultater for måling af NO<sub>x</sub> med FTIR

Alle laboratoriemålinger opnår en tilfredsstillende z-score ved begge beregningsmetoder. Dog ligger z-score beregnet vha. AMS-data igen en del højere pga. den store forskel mellem de målte værdier og AMS-værdierne.

Variationen i målingerne er lige under 20% for alle måleserier. Dette skyldes at AMS-data er medtaget i beregningen. Uden AMS-data er variationen kun omkring 5%. Der er ikke udregnet en gennemsnitlig usikkerhed da kun et laboratorium har oplyst deres usikkerhed.

### 5.5.3 Sammenligning af målemetoder



**Figur 11. Sammenligning af NO<sub>x</sub>-målinger med CLD og FTIR**

Som det kan ses på Figur 11 så er der en god overensstemmelse mellem laboratoriemålingerne lavet med henholdsvis CLD og FTIR. Data fra AMS ligger derimod ca. 20% højere end gennemsnittet af laboratoriemålingerne. Hvis man ser bort fra AMS-data, så er den beregnede variation i måleserierne næsten ens for de to metoder.

## 5.6 Dinitrogenoxid (N<sub>2</sub>O)

### 5.6.1 FTIR-, og NDIR-målinger

Laboratorie 1, 4 og 5 har foretaget måling af N<sub>2</sub>O med FTIR, derudover målte laboratorie 5 også N<sub>2</sub>O med NDIR. Der findes ingen AMS-data for N<sub>2</sub>O. Der er ikke fundet nogen outliers eller stragglers i måleresultaterne.

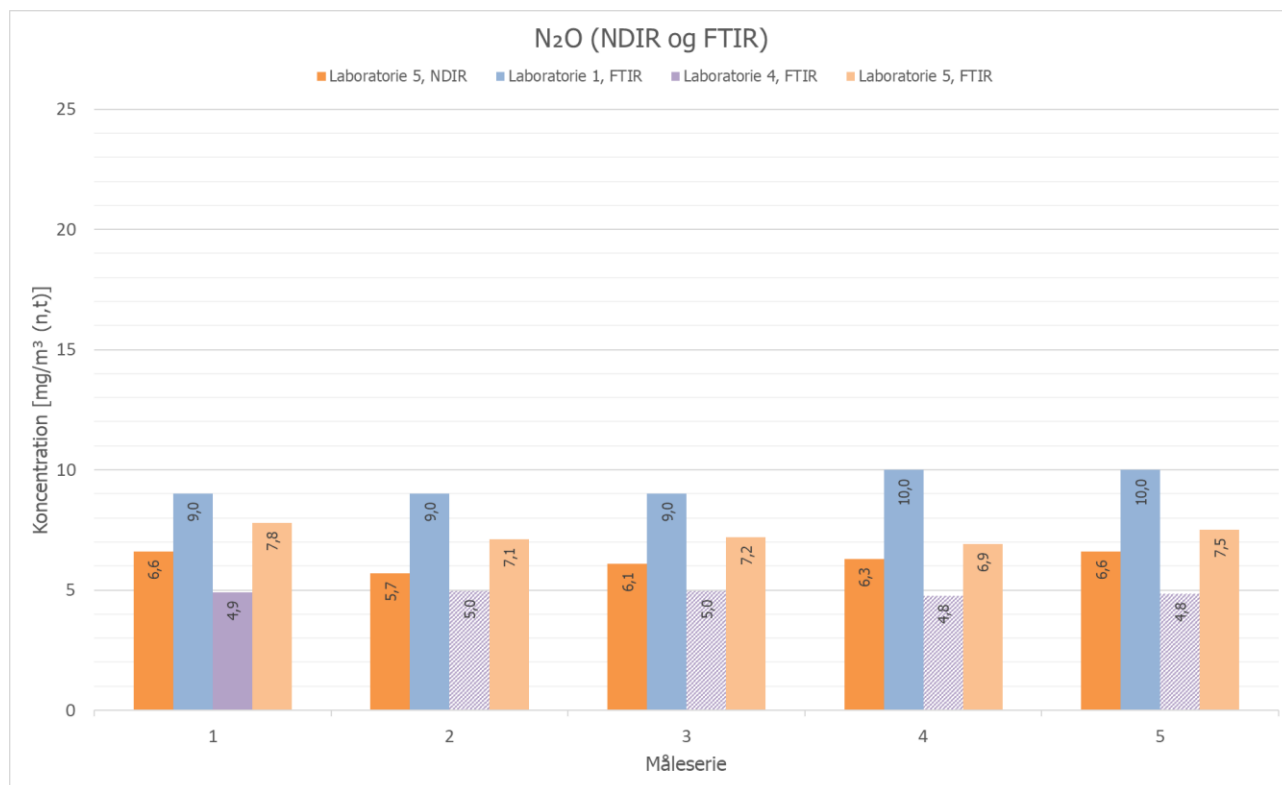
FTIR og NDIR er to forskellige målemetoder som begge bruger IR princippet. Vi har på den baggrund vurderet at det godt kan forsvares at have både FTIR og NDIR i samme statistiske beregning.

**Tabel 11. Resultater og beregninger for måling af N<sub>2</sub>O med IR**

	Måleserie	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m <sup>3</sup> (n,t)				
Resultater	1*	9,0	9,0	9,0	10,0	10,0
	4*	4,9	< 5	< 5	< 5	< 5
	5	6,6	5,7	6,1	6,3	6,6
	5*	7,8	7,1	7,2	6,9	7,5
z-scorer	1*	1,1	1,3	1,3	1,7	1,6
	4*	1,3	-	-	-	-
	5	0,3	0,6	0,4	0,4	0,4
	5*	0,4	0,2	0,2	0,1	0,2
U <sub>lab</sub>	4*	4,9	5,0	5,0	4,8	4,8
	5	2,6	2,3	2,4	2,5	2,6
	5*	7,3	6,8	6,9	6,7	7,1
U <sub>lab, middel</sub> (%)	-	78	68	68	68	67
U <sub>prøvning</sub> (%)	-	49	49	42	56	48

\* Betyder målt med FTIR

Alle laboratoriemålinger opnår en tilfredsstillende z-score. Variationen i måleserierne er stor og det samme gør sig gældende for den gennemsnitlige usikkerhed. I begge tilfælde skyldes det at de målte værdier er tæt på detektionsgrænsen.



**Figur 12 . Grafisk præsentation af resultater for måling af N<sub>2</sub>O med FTIR og NDIR**

Målingerne af N<sub>2</sub>O med NDIR ligger i samme størrelsesorden som målingerne med FTIR. Der er generelt stor spredning i tallene da der er målt tæt på detektionsgrænsen, så det er svært at se nogen betydelig forskel på de to målemetoder.

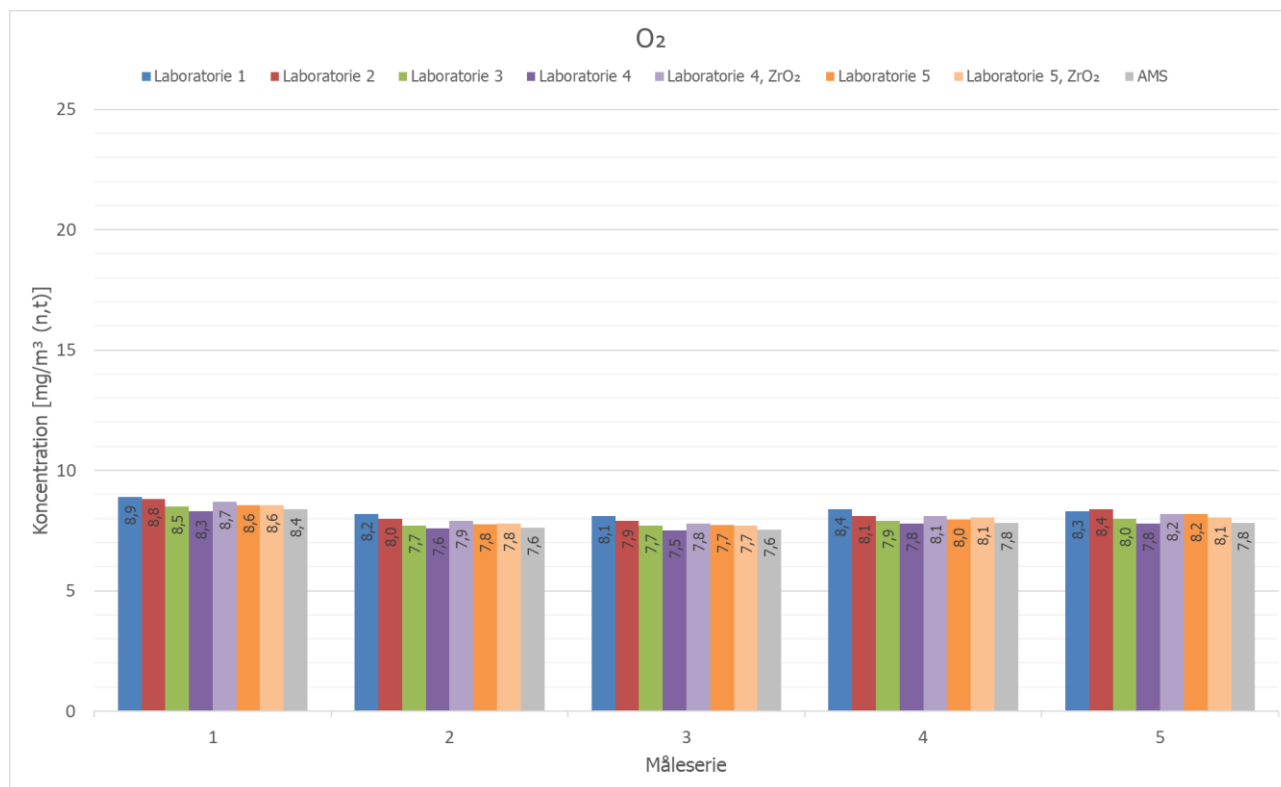
## 5.7 Oxygen (O<sub>2</sub>)

**Table 12. Results and calculations for measurement of O<sub>2</sub>**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	% (t)				
Resultater	1	8,9	8,2	8,1	8,4	8,3
	2	8,8	8,0	7,9	8,1	8,4
	3	8,5	7,7	7,7	7,9	8,0
	4	8,3	7,6	7,5	7,8	7,8
	4a	8,7	7,9	7,8	8,1	8,2
	5	8,6	7,8	7,7	8,0	8,2
	5a	8,6	7,8	7,7	8,1	8,1
	AMS	8,4	7,6	7,6	7,8	7,8
z-scoring	1	1,5	1,9	1,7	1,9	1,0
	2	1,0	0,9	0,7	0,4	1,5
	3	0,4	0,6	0,2	0,6	0,5
	4	1,4	1,1	1,2	1,1	1,5
	4a	0,6	0,4	0,3	0,4	0,5
	5	0,1	0,3	0,0	0,2	0,5
	5a	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
	AMS	1,0	1,0	1,0	1,0	1,4
z-scoring (AMS)	1	1,4	1,6	1,5	1,6	1,3
	2	1,1	1,1	1,0	0,8	1,6
	3	0,3	0,2	0,4	0,2	0,5
	4	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1
	4a	0,9	0,8	0,7	0,8	1,1
	5	0,5	0,4	0,5	0,4	1,0
	5a	0,5	0,5	0,4	0,7	0,6
U <sub>lab</sub>	2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	3	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2
	4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	4a	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8
	5	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8
	5a	1,7	1,6	1,5	1,6	1,6
U <sub>lab, middel</sub> (%)	-	6	7	6	6	6
U <sub>prøvning</sub> (%)	-	5	5	5	5	5

Alle laboratorier målte O<sub>2</sub> om eftermiddagen. Laboratorie 4 og 5 lavede dobbeltbestemmelse med to forskellige målerprincipper (paramagnetisk og zirkoniumoxid). Der findes desuden AMS-data for O<sub>2</sub> (målt paramagnetisk), og dette bruges til beregning af en ekstra z-score sammen med kvalitetskravet. Der er ikke fundet nogen outliers eller stragglers i måleresultaterne.

Alle laboratoriemålingerne opnår en tilfredsstillende z-score ved begge beregningsmetoder. Variationen i måleserieerne er i samme størrelsesorden som den gennemsnitlige usikkerhed, og ligger generelt lavt omkring 5 – 7%. Den gennemsnitlige spredning og kvalitetskravet er også begge lave, på henholdsvis 0,22 og 0,36% (t).



Figur 13. Grafisk præsentation af resultaterne for måling af O<sub>2</sub>

## 5.8 Kuldioxid (CO<sub>2</sub>)

### 5.8.1 NDIR-målinger

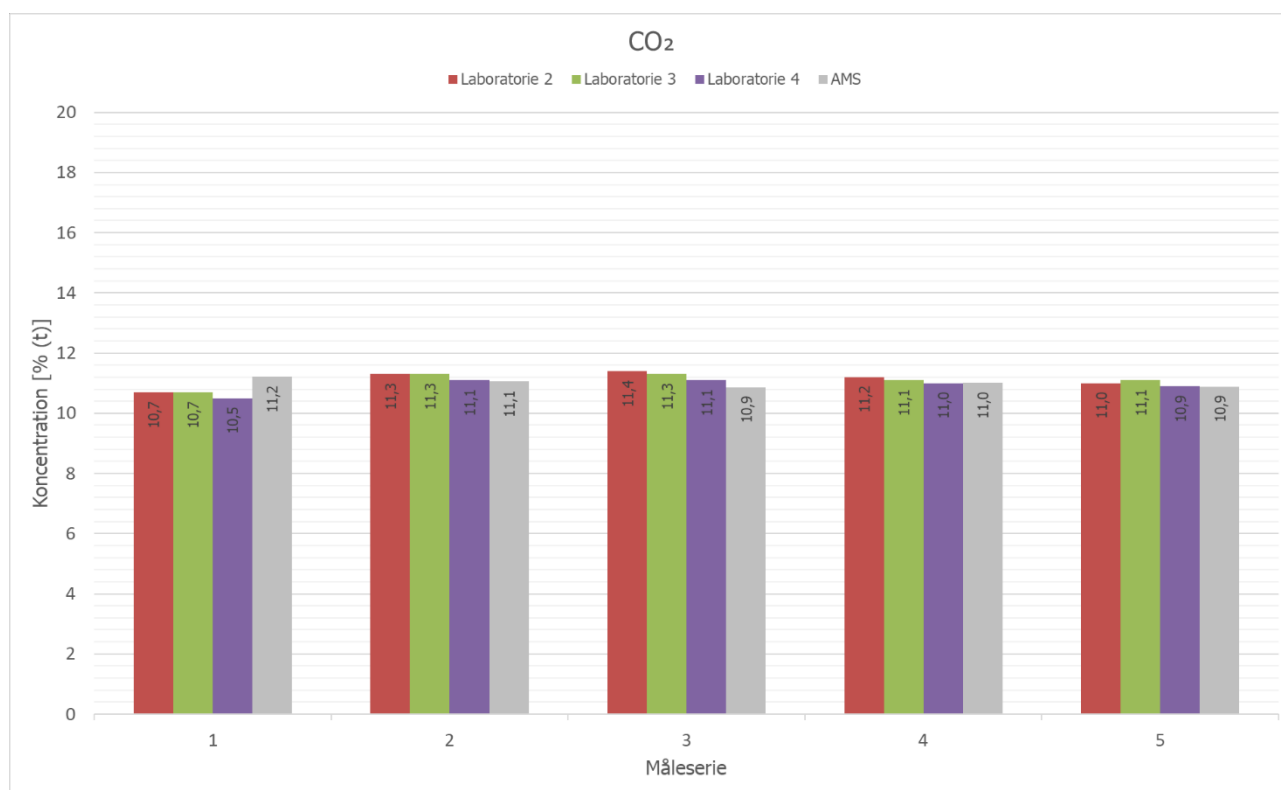
Laboratorie 2, 3 og 4 har målt CO<sub>2</sub> efter CEN/TS 17405: 2020 (NDIR). Der findes AMS-data for CO<sub>2</sub> (NDIR måler), og dette bruges til at regne en ekstra z-score. Der er ikke fundet nogen outliers eller stragglers i måleresultaterne.

Alle laboratoriemålingerne opnår en tilfredsstillende z-score ved begge beregningsmetoder. Kun AMS-data i perioden for måling 1 opnår en tvivlsom z-score.

Variationen i måleserieerne og den gennemsnitlige usikkerhed er begge i samme størrelsesorden og ligger generelt lavt, omkring 2 – 4%. Kun for måleserie 1 er variationen højere, på 6%. Dette skyldes AMS-værdien der er signifikant højere end laboratorieværdierne, som ellers alle ligger tæt. Spredningen er ca. det halve af kvalitetskravet, 0,19 mod 0,36 % (t).

**Tabel 13. Resultater og beregninger for måling af CO<sub>2</sub> med NDIR**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	% (t)				
Resultater	2	10,7	11,3	11,4	11,2	11,0
	3	10,7	11,3	11,3	11,1	11,1
	4	10,5	11,1	11,1	11,0	10,9
	AMS	11,2	11,1	10,9	11,0	10,9
z-scorer	2	0,4	0,6	1,2	0,6	0,1
	3	0,4	0,6	0,7	0,1	0,7
	4	1,4	0,5	0,3	0,4	0,4
	AMS	2,3	0,7	1,6	0,4	0,4
z-scorer (AMS)	2	1,4	0,7	1,5	0,5	0,3
	3	1,4	0,7	1,2	0,2	0,6
	4	2,0	0,1	0,7	0,0	0,0
U <sub>lab</sub>	2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
U <sub>lab, middel</sub> (%)	-	3	3	3	3	3
U <sub>prøvnig</sub> (%)	-	6	2	4	2	2



**Figur 14. Grafisk præsentation af resultater for måling af CO<sub>2</sub> med NDIR**

### 5.8.2 FTIR-målinger

Laboratorie 1, 4 og 5 har målt CO<sub>2</sub> med FTIR. Der findes AMS-data for CO<sub>2</sub> (FTIR måler), og dette bruges til at regne en ekstra z-score. Der er ikke fundet nogen outliers eller stragglers i måleresultaterne.

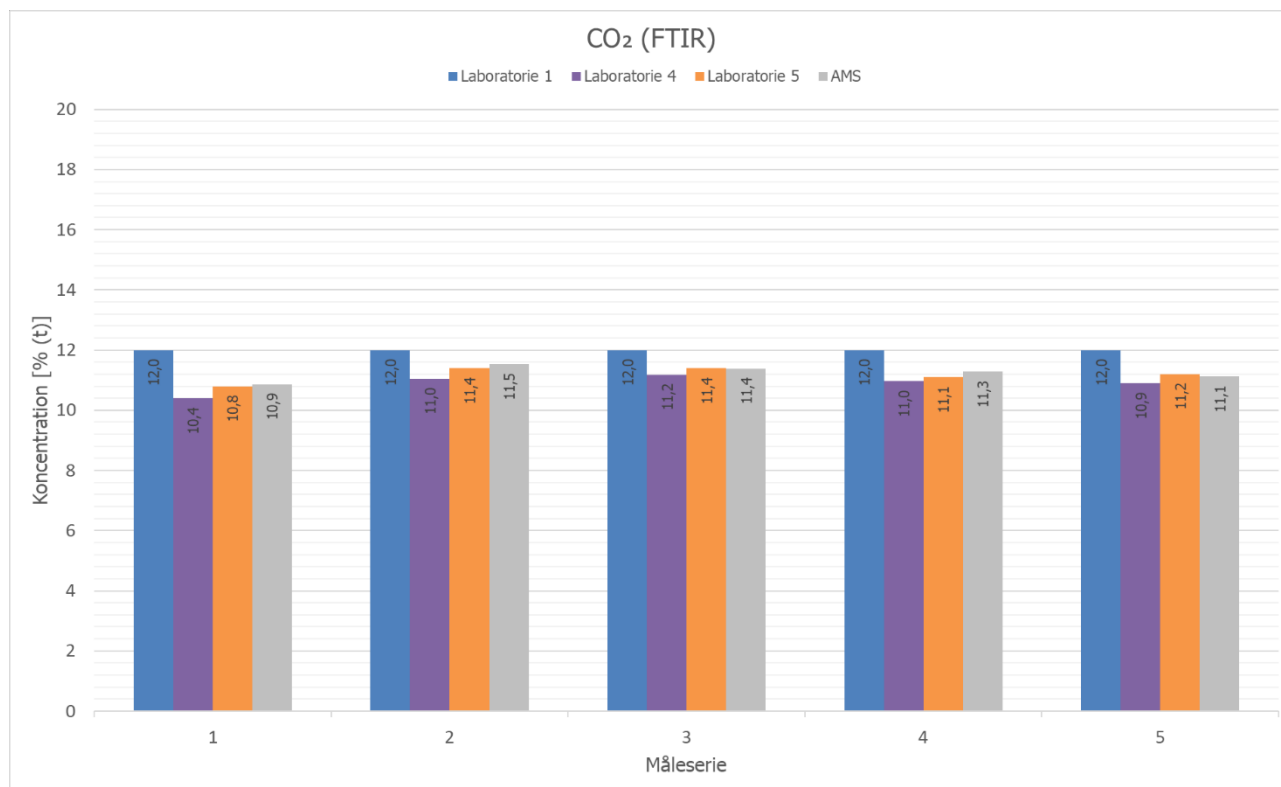
**Tabel 14. Resultater og Beregninger for måling af CO<sub>2</sub> med FTIR**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	% (t)				
Resultater	1	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
	4	10,4	11,0	11,2	11,0	10,9
	5	10,8	11,4	11,4	11,1	11,2
	AMS	10,9	11,5	11,4	11,3	11,1
z-scorer	1	2,0	1,0	1,0	1,4	1,4
	4	1,3	0,9	0,6	0,8	0,8
	5	0,4	0,2	0,2	0,5	0,2
	AMS	0,3	0,1	0,2	0,1	0,4
z-scorer (AMS)	1	3,2	1,3	1,7	2,0	2,4
	4	1,3	1,4	0,6	0,9	0,7
	5	0,2	0,4	0,0	0,5	0,2
U <sub>lab</sub>	4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6
	5	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
U <sub>lab, middel</sub> (%)	-	7	7	8	8	8
U <sub>prøvning</sub> (%)	-	12	7	6	8	8

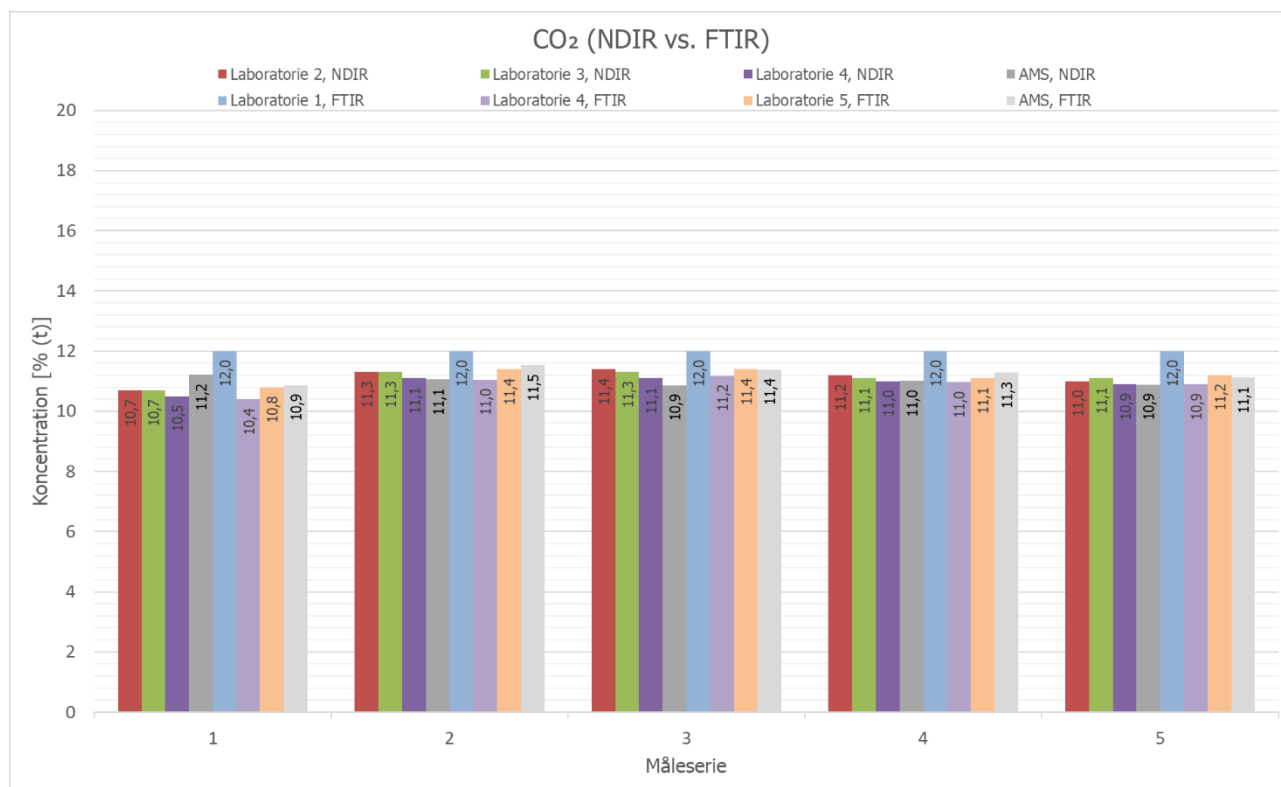
Alle laboratoriemålinger opnår en tilfredsstillende z-score ved beregning af z-score vha. gennemsnit og spredning, med undtagelse af måling 1 fra laboratorie 1 der opnår en tvivlsom z-score. Ved beregning vha. AMS-data og kvalitetskravet opnår alle laboratoriemålinger en tilfredsstillende z-score, med undtagelse af måling 1 og 5 fra laboratorie 1, der opnår henholdsvis en ikke-tilfredsstillende og en tvivlsom z-score. Variationen i måleserierne er i samme størrelsesorden som den gennemsnitlige usikkerhed, og generelt lav. Den gennemsnitlige spredning er 0,49% (t), hvilket er tæt på kvalitetskravet på 0,36% (t).

### 5.8.3 Sammenligning af målemetoder

Som det fremgår af Figur 16 er der ikke nogen forskel på måling af CO<sub>2</sub> med NDIR eller FTIR. Den gennemsnitlige forskel på de to metoder er på under 1% (t).



Figur 15. Grafisk præsentation af resultater for måling af CO<sub>2</sub> med FTIR



Figur 16. Sammenligning af målinger af CO<sub>2</sub> med NDIR og FTIR

## 6 Diskussion og konklusion

Overordnet set så har alle de deltagende laboratorier været gode til at måle de prøvede parametre, specielt når det drejer sig om målinger med registrerende udstyr. Ligeledes er der generelt lille forskel mellem de alternative metoder.

### 6.1 Manuelle målinger (Hg, partikler og H<sub>2</sub>O)

For Hg var alle resultater under laboratoriernes detektionsgrænser, hvorfor der ikke er udført statistisk beregning af resultaterne. Der var en relativ stor forskel i detektionsgrænse mellem laboratorium 2 og laboratorium 4 og 5 (0,0002 – 0,0010 mg/m<sup>3</sup>(n,t)).

For totalpartikler var 17 ud af i alt 25 målinger under laboratoriernes detektionsgrænser, til trods for dette er der udført en statistisk beregning af resultaterne. Der var en relativ stor forskel i detektionsgrænse mellem laboratorium 2 (lavest) og laboratorium 3 (højest) (0,2 – 1,2 mg/m<sup>3</sup>(n,t)).

For både Hg og totalpartikler kan resultaterne bruges til at konstatere at laboratorierne kan måle i samme niveau når emissionen er tæt på eller under detektionsgrænsen. Luftvejledningen anbefaler at målingen planlægges således, at der kan opnås en detektionsgrænse på ca. 10 % af den emissionsgrænseværdi der skal eftervises. Med breffernes meget lave emissionsgrænseværdier for totalstøv helt ned til 3 mg/m<sup>3</sup> og 0,003 mg/m<sup>3</sup> for Hg vil det være nødvendigt for laboratorierne at måle i længere tid end de fastlagte 30 minutter for at opfylde 10%'s kravet i Luftvejledningen.

For gravimetrisk vandmåling så er der et vist udsving i de rapporterede målinger. Målingerne fra laboratorie 1 var meget ved siden af resten, og antages at være en fejlmåling. Variationen i de øvrige målinger kan ses i den gennemsnitlige spredning der er på 1,1 vol%(f), hvilket dog stadig svarer til det anbefalede kvalitetskrav der ligeledes er 1,1 vol%(f). Hvis der ses bort fra den formodede fejlmåling for laboratorie 1, så kan alle laboratorier udføre tilfredsstillende gravimetrisk bestemmelse af vand.

### 6.2 Registrerende målinger (H<sub>2</sub>O (med FTIR), CO, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> og CO<sub>2</sub>)

For de registrerende målinger er der stor forskel på om der måles på en parameter tæt på detektionsgrænsen (CO og N<sub>2</sub>O), eller en parameter der ligger langt over detektionsgrænsen (NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, og H<sub>2</sub>O).

Når der måles tæt på detektionsgrænsen, så er der, som forventet, stor variation i de værdier laboratorierne rapporterer, og den opgivne usikkerhed nærmer sig 100% af den rapporterede værdi. For CO-målingerne så opnår alle målende laboratorier tilfredsstillende z-score, når z-scoren beregnes vha. gennemsnit og spredning, med undtagelse af én måling fra laboratorie 3, der opnår en tvivlsom z-score. Den gennemsnitlige spredning er dog meget lav, under 1 mg/m<sup>3</sup>(n,t), så det vurderes at da der måles så tæt på detektionsgrænsen så er det beregnede kvalitetskrav for AMS (2,4 mg/m<sup>3</sup>(n,t)) et bedre estimat for spredningen ( $\hat{\sigma}$ ) ved beregning af z-score. Derfor vurderes det at alle målende laboratorier kan udføre tilfredsstillende bestemmelse af CO med de metoder laboratorierne har deltaget med (NDIR, og/eller FTIR).

For måling af N<sub>2</sub>O så opnår alle målende laboratorier tilfredsstillende z-score til trods for at der også her blev målt tæt på detektionsgrænsen. Derfor vurderes det også, at alle laboratorier kan udføre tilfredsstillende bestemmelse af N<sub>2</sub>O med NDIR og/eller FTIR.

For de registrerende målinger der ligger tilstrækkeligt over detektionsgrænsen, er der rigtigt god overensstemmelse mellem de forskellige laboratoriers målinger.

Alle målende laboratorier opnår tilfredsstillendes z-score ved måling af NO<sub>x</sub>, både med CLD og med FTIR. Den gennemsnitlige spredning er på kun 4,5 mg/m<sup>3</sup>(n,t) og det vurderes at alle målende laboratorier kan udføre tilfredsstillende måling af NO<sub>x</sub> med CLD og/eller FTIR.

AMS-data for NO<sub>x</sub> lå dog en del højere end de værdier som laboratorierne målte, hvilket også betyder at AMS-data opnår en ikke tilfredsstillende z-score, når den beregnes vha. gennemsnit og spredning. Årsagen til at begge anlæggets NO<sub>x</sub>-AMS måler i et højere niveau end de deltagende laboratorier er ikke blevet undersøgt, men det virker sandsynligt at AMS-niveauet er for højt.

For måling af O<sub>2</sub> opnår alle laboratorier en tilfredsstillende z-score, og den gennemsnitlige spredning er på kun 0,22% (t). Det vurderes derfor at alle laboratorier kan udføre tilfredsstillende måling af O<sub>2</sub>.

For måling af CO<sub>2</sub> opnår alle laboratorier en tilfredsstillende z-score, med undtagelse af laboratorie 1 der (ved måling med FTIR) opnår en tvivlsom z-score på måling 1 (ved beregning vha. gennemsnit og spredning) og måling 5 (ved beregning vha. AMS-data og kvalitetskrav), og en ikke-tilfredsstillende z-score på måling 1 (ved beregning vha. AMS-data og kvalitetskrav). Resultaterne for CO<sub>2</sub> rapporteret af laboratorie 1 er i alle måleserier højere end resultaterne rapporteret af de øvrige laboratorier. For måling med NDIR er spredning kun 0,2% (t), mens den for måling med FTIR er på 0,5% (t), hvilket i begge tilfælde er acceptabelt. Det vurderes at alle laboratorier kan udføre tilfredsstillende måling af CO<sub>2</sub> med enten NDIR og/eller FTIR.

Ved måling af vand med FTIR opnår alle de målende laboratorier en tilfredsstillende z-score, og spredning er på kun 0,51% (f). Det vurderes derfor at alle målende laboratorier kan udføre tilfredsstillende måling af vand med FTIR.

### **6.3 Sammenligning af metoder**

For parametrene NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> er der ikke fundet nogen betydelig forskel på om der måles med den alternative metode FTIR eller med standardreferencemetoden. For CO<sub>2</sub> ses der dog en forskel mellem højeste og laveste værdi på 1,6 vol %, hvilket er relativt meget da målingerne har direkte indflydelse på afregning af CO<sub>2</sub> afgift for anlægget (ved QAL2 kalibrering af anlæggets AMS).

For CO blev der målt tæt på detektionsgrænsen og en entydig konklusion er ikke mulig

For måling af vand så ser det ud til at måling med FTIR giver mere ensartede målinger end gravimetrisk bestemmelse.

## Bilag A Eksempel på indrapporteringsskema for parameter

Eksemplet nedenfor viser indrapporteringsskema for CO. Enheden der ønskedes rapporteret i blev tilpasset den enkelte parameter. Der blev spurgt til range og spangas niveau for alle registrerende målinger. Desuden blev der spurgt til absorptionsvæske for kviksølv målinger.

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