

# Rapport Præstationsprøvning 1-2004 UHC og VOC

Kurt Egmoose

13. januar 2005

## Baggrund

En af Referencelaboratoriets vigtigste opgaver er at gennemføre sammenlignende prøvninger blandt de danske laboratorier.

Det forventes, at EU's VOC-direktiv vil øge behovet for målinger i Danmark. I 1999 udgav Miljøstyrelsen en målemetode til bestemmelse af VOC/TOC i afkastluft (MEL-07), og i slutningen af 2003 udgav Miljøstyrelsen en målemetode for opløsningsmidler i afkastluft (MEL-17). På denne baggrund besluttede Referencelaboratoriets styregruppe at prioritere måling af VOC/TOC som emne for en sammenlignende prøvning iblandt danske måleinstitutioner i 2004.

Der er to udbredte målemetoder for VOC/TOC: Opsamling på kulrør og gaskromatografisk analyse (integrerende måling som beskrevet i MEL-17) og kontinuert registrerende måling med FID-måler (som beskrevet i MEL-07). Der er potentielt 8-10 måleinstitutioner i Danmark, som er akkrediteret til måling af VOC efter en af disse metoder.

DANAK var involveret i den forberedende fase, idet der blev stillet krav om, at de akkrediterede måleinstitutioner enten deltog i den sammenlignende prøvning, eller alternativt fremlagde tilsvarende dokumentation fra andre interlaboratorieundersøgelser.

Det var Miljøstyrelsens ønske, at deltagerne selv skulle finansiere hovedparten af projektkomkostningerne. Miljøstyrelsen har dog af Referencelaboratoriets midler ydet et tilskud på ca. 25% af projektets samlede omkostninger.

I EUROFINS Danmarks afdeling i Galten rådes over et avanceret dynamisk gasgenereringslaboratorium, i hvilket en sporbar koncentration af udvalgte opløsningsmidler kan genereres i en luftstrøm. Der er samtidig mulighed for at de deltagende måleinstitutioner kan få et eller flere udtag stillet til rådighed, og foretage sine egne målinger i luftstrømmen (og efterfølgende analyser af de udtagne prøver). Dette anlæg er benyttet i præstationsprøvningen.

Præstationsprøvningen har omfattet såvel måling/prøvetagning som de efterfølgende laboratorieanalyser.

## Kort beskrivelse af projektet

I 1. fase blev betingelserne fastlagt. I præstationsprøvningen indgik følgende tre scenarier, hvor udgangspunktet var at simulere en matrix, som ligger så tæt på den, der mødes i virkelighedens verden (de nærmere tekniske specifikationer er beskrevet i bilag 1):

1. Emissionsmåling ved gasmotor
2. Emissionsmåling ved lakering med vandbaseret lak
3. Emissionsmåling ved lakering med opløsningsmiddelbaseret lak

I 2. fase blev der udsendt invitationer til de potentielle deltagere. Invitationen blev udsendt til alle akkrediterede danske måleinstitutioner. Omkring 1. november er der supplerende udsendt en invitation til andre interesserede parter (via Referencelaboratoriets hjemmeside).

I 3. fase blev gasgenereringsanlægget indkørt, og koncentrationer og stabilitet af VOCerne dokumenteret. Det er selv sagt af helt afgørende betydning for sammenligningens troværdig-

hed, at der foreligger en robust dokumentation forud for gennemførelsen. Koncentrationen (og dennes stabilitet) af de enkelte VOCer overvåges on-line under afviklingen.

I 4. fase gennemførtes selve den praktiske del af præstationsprøvningen, hvor deltagerne forestod målinger på anlægget over en hel dag. Måleinstitutionerne selv forestår analyser og anvender eget laboratorium eller et akkrediteret kontraktlaboratorium. Der udleveredes i forvejen skemaer til inddatering af måleresultaterne.

I 5. og sidste fase er resultaterne fra de deltagende måleinstitutioner indsamlet. Resultaterne er indrapporteret til statsautoriseret revisor KPMG, der har anonymiseret dem, inden de er tilgået Referencelaboratoriet.

Rapporten er sendt til de deltagende laboratorier, Miljøstyrelsen og DANAK og publiceres i begyndelsen af 2005 på Referencelaboratoriets hjemmeside.

## Gennemførelse

Præstationsprøvningen afholdtes torsdag den 11. november klokken 10:00-16:00 i Eurofins lokaler i Galten. Følgende måleinstitutioner deltog:

- Enmaco Motorer A/S (scenarie 1)
- Rolls-Royce Marine A/S (scenarie 1)
- Wärtsilä (scenarie 1)
- Teknologisk Institut (scenarie 1, 2 og 3)
- FORCE Technology (scenarie 1, 2 og 3)
- Eurofins Danmark A/S (scenarie 1, 2 og 3)
- Dansk Gasteknisk Center A/S (scenarie 1)
- Analytech Miljølaboratorium ApS (scenarie 1)

Alle deltagere anvendte den af Miljøstyrelsen anbefalede metode:

Scenarie 1: MEL-07 Kontinueret registrerende måling med FID-detektor

Scenarie 2+3: MEL 17 Opsamling på kulrør og gaskromatografisk analyse (integrerende måling)

De tre scenarier forløb over ca. 90 minutter (med konstante koncentrationer af såvel måle- som baggrundsparemetre), indenfor hvilke deltagerne foretog to serielle målinger af 30-minutters middelkoncentrationer af hvert enkelt opløsningsmiddel (i scenarie 1 dog af UHC).

Alle deltagere fik gennemført målingerne, og samtlige enkeltværdier indgår i indeværende rapport.

De detaljerede tekniske specifikationer fremgår af bilag 1.

## Tekniske specifikationer af præstationsprøvningen

For at deltagerne kunne forberede målingerne korrekt, blev der med invitationen udsendt en oversigt over de tekniske specifikationer af de tre scenarier. Denne indeholdt oplysning om

- Definition af de tre scenarier
- Måleparametre - med angivelse af koncentrationsinterval
- Baggrundsparemetre (matrix) - med angivelse af koncentration
- Krav til målingerne samt ønsket format og enhed for indrapporterede resultater
- Anbefalet målemetode
- Andre tekniske specifikationer af måleteknisk karakter

De tekniske specifikationer er gengivet i bilag 1.

## Dokumentation af de nominelle værdier og homogenitet/stabilitet

Doseringen foregår ved forskellige teknikker, som alle er sporbare overfor certificerede flow-målere og mikrovægte. Der er anvendt følgende doseringsteknikker

- Scenarie 1: Permeation (formaldehyd) og fortynding af certificeret komprimeret gas (øvrige).
- Scenarie 2 og 3: Fordampning (vand) og kapillærdosering (øvrige).

Komponenterne er doseret på gasform ind i en strøm af atmosfærisk luft. Denne er rensat og filtreret igennem en serie af fælder, adsorbenter og filtre. Lufttilførslen sker under en nøje akklimatisering (styring og regulering af luftfugtighed og temperatur).

Efter opblanding af de doserede gasser i fortyndingsluften sendes prøvegasen igennem en ca. 20 meter langt glaskanal. I denne kanal er der anbragt en antal afgangsstutse, som stilles til rådighed for deltagerne til målinger.

Totalt er der genereret omkring 100 liter prøvegas pr. minut. Det samlede forbrug oversteg på intet tidspunkt 25 liter pr. minut.

Koncentrationen af samtlige måleparametre er online monitoreret under afviklingen.

De nominelle værdier (targetværdier) er angivet i bilag 2.

Usikkerheden af de nominelle værdier er estimeret ud fra et usikkerhedsbudget. De primære bidrag er usikkerheden på flowmålingen samt usikkerheden på den gravimetrisk bestemmelse.

Stabiliteten angives som det interval indenfor hvilket samtlige måleresultater i online-overvågningen befandt sig.

## Deltagernes resultater

Alle deltagere indrapporterede resultaterne indenfor fristen, som var sat til den 29. november 2004.

De enkelte deltageres resultater er i anonymiseret form angivet i bilag 3 (måleværdier) og bilag 4 (usikkerheder). Laboratorierne er anmodet om at angive usikkerheden som RSD ( $k=1$ ).

## Evaluering af resultaterne

En score ( $E_n$ ) er beregnet for hvert enkelt måleresultat ud fra følgende formel (reference ISO 43-1):

$$E_n = (x_i - X) / \sqrt{(u_m^2 + u_r^2)}, \text{ hvor}$$

- $x_i$  er laboratoriets resultat
- $X$  er den nominelle værdi
- $u_m$  er den af laboratorier angivne metodeusikkerhed ( $2 \times \text{RSD}$ )
- $u_r$  er usikkerheden på den nominelle værdi ( $2 \times \text{RSD}$ )

Ved at anvende den opgivne metodeusikkerhed ( $u_m$ ), sker vurderingen altså i forhold til laboratoriernes egne kriterier. Det betyder i praksis, at deltagerne vurderes i forhold til deres egen metodeusikkerhed (og en måleværdi kan derfor være acceptabel for en deltager men afvigende for en anden).

Det er i beregningerne forudsat, at  $E_n$ -scorerne er normalfordelt (omkring 0).

På baggrund heraf angiver ISO 43-1 følgende vurderingskriterier for resultaterne:

$E_n$	Vurdering
$-1 \leq E_n \leq 1$	tilfredsstillende
$E_n < -1$ eller $E_n > 1$	ikke tilfredsstillende - der er tale om en væsentlig afvigelse

Kalkulationerne og de resulterende  $E_n$ -scorer er anført i bilag 5.

For overskuelighedens skyld er afvigende resultater fremhævede.

## Konklusion

På baggrund af følgende observationer kan det konkluderes, at præstationsprøvningen er afviklet med succes.

- Det tekniske anlæg fungerede efter hensigten, og kravspecifikationerne blev opfyldt
- Samtlige akkrediterede danske måleinstitutioner deltog i præstationsprøvningen
- Selve afviklingen gik efter planen, og samtlige deltagere fik udført målingerne
- Alle deltagere afleverede resultaterne indenfor den fastlagte frist

Ud fra resultaterne kan det konkluderes, at måling af UCH efter MEL-07 (scenarie 1) gennemførtes med meget små afvigelser. Derimod er der noget større spredning i resultaterne ved måling af opløsningsmidler efter MEL-17.

**Bilag 1 – Teknisk specifikation af de tre scenarier**

Run no.	Scenarie	Parametre (CAS-nr.)	Koncentration (target)	Andre stoffer tilstede	Resultat angives som	Anbefalet målemetode
1	Gasmotor	Uforbrændte kulbrinter (UHC) 80% Methan (74-82-8) +15% Ethan (74-84-0) + 5% Propan (74-98-6))	500-1500 mg/m <sup>3</sup>	Kulmonoxid (500 mg/m <sup>3</sup> ) Kuldioxid (10%) Ilt (5%) Nitrose gasser (500 mg/m <sup>3</sup> ) Formaldehyd (15-40 mg/ m <sup>3</sup> )	UHC	MEL-07
2	Lakering med Vandbaseret lak	1-Methoxy-2-propanol (107-98-2) 1-Methoxy-2-propylacetat (108-65-6) 2-Propanol (67-63-0) 2-Butanon (78-93-3)	1-50 mg/m <sup>3</sup>	Vanddamp (70% RH)	Enkeltkomponenter	MEL-17
3	Lakering med opl.middelbaseret lak	Mineralsk terpentintin (8052-41-3) Toluen (108-88-3) Xylen (1330-20-7) n-Butanol (71-36-3)	1-250 mg/m <sup>3</sup>	Vanddamp (40% RH)	Enkeltkomponenter	MEL-17

## Bilag 2 – Nominelle værdier

### Scenarie 1

Parameter	Nominel værdi	Usikkerhed (RSD) på den nominelle værdi (i %)
UHC	644 mg C/m <sup>3</sup> (n)	3,1
Formaldehyd	2,67 mg/m <sup>3</sup> (n)	4,0

Formaldehyd indgik ikke i præstationsprøvningen.

Stabilitet, UHC: ± 0,6%

### Scenarie 2

Parameter	Nominel værdi	Usikkerhed (RSD) på den nominelle værdi (i %)
1-Methoxy-2-propanol	35,2 mg/m <sup>3</sup> (n)	2,9
1-Methoxy-2-propylacetat	34,5 mg/m <sup>3</sup> (n)	2,9
2-Propanol	43,8 mg/m <sup>3</sup> (n)	2,9
2-Butanon (MEK)	34,0 mg/m <sup>3</sup> (n)	2,9

Stabilitet: ± 2,3%

### Scenarie 3

Parameter	Nominel værdi	Usikkerhed (RSD) på den nominelle værdi (i %)
n-Butanol	37,0 mg/m <sup>3</sup> (n)	2,9
Mineralsk terpentint (aromatfrit)	39,7 mg/m <sup>3</sup> (n)	2,9
Toluen	35,8 mg/m <sup>3</sup> (n)	2,9
Xylen	36,1 mg/m <sup>3</sup> (n)	2,9

Stabilitet: ± 3,4%



### Bilag 3 – Deltagernes indrapporterede måleresultater

Deltager nummer															
			1	2	3	4	5	6	7	8	Middel-værdi af resultater	Nom. værdi	Usikkerhed (SD)		
Run	Parameter	Resultat													
1	UHC	A	669,0	663,8	610,0	676,0	608,0	654,0	670,0	656,0	650,9	644	20		
		B	669,0	664,3	610,0	683,0	606,0	655,0	671,0	658,0	652,0	644	20		
2	1-Methoxy-2-propanol	A	-	35,1	-	-	33,0	-	28,4	-		35,2	1		
		B	-	35,8	-	-	29,0	-	42,8	-		35,2	1		
	1-Methoxy-2-propylacetat	A	-	26,1	-	-	27,0	-	30,3	-		34,5	1		
		B	-	23,7	-	-	21,0	-	35,5	-		34,5	1		
	2-Propanol	A	-	44,7	-	-	43,0	-	47,5	-		43,8	1,3		
		B	-	47,4	-	-	43,0	-	53,1	-		43,8	1,3		
	2-Butanon	A	-	34,3	-	-	32,0	-	29,1	-		34	1		
		B	-	34,6	-	-	32,0	-	27,1	-		34	1		
3	n-Butanol	A	-	36,6	-	-	34,0	-	11,1	-		37	1,1		
		B	-	34,8	-	-	33,0	-	11,6	-		37	1,1		
	Mineralsk terpentin	A	-	36,4	-	-	28,0	-	33,8	-		39,7	1,2		
		B	-	35,2	-	-	31,0	-	32,1	-		39,7	1,2		
	Toluen	A	-	34,3	-	-	22,0	-	10,2	-		35,8	1		
		B	-	30,4	-	-	24,0	-	10,2	-		35,8	1		
	Xylen	A	-	68,3	-	-	24,0	-	8,7	-		36,1	1		
		B	-	61,7	-	-	24,0	-	9,4	-		36,1	1		

Resultaterne er angivet i mg/m<sup>3</sup>(n)

**Bilag 4 – Deltagernes indrapporterede måleusikkerheder (RSD)**

Deltager nummer												
		1	2	3	4	5	6	7	8			
Run	Parameter	Resultat										
1	UHC	A	32,8	66,4	30,5	24,3	15,2	32,7	33,5	43,0		
		B	32,8	66,4	30,5	24,6	15,2	32,8	33,6	43,0		
2	1-Methoxy-2-propanol	A	-	5,3	-	-	1,8	-	4,3	-		
		B	-	5,4	-	-	1,6	-	6,4	-		
	1-Methoxy-2-propylacetat	A	-	3,9	-	-	1,5	-	4,5	-		
		B	-	3,6	-	-	1,2	-	5,3	-		
	2-Propanol	A	-	6,7	-	-	2,4	-	7,1	-		
		B	-	7,1	-	-	2,4	-	8,0	-		
	2-Butanon	A	-	5,1	-	-	1,8	-	4,4	-		
		B	-	5,2	-	-	1,8	-	4,1	-		
3	n-Butanol	A	-	5,5	-	-	1,9	-	1,7	-		
		B	-	5,2	-	-	1,8	-	1,7	-		
	Mineralsk terpentin	A	-	5,5	-	-	1,5	-	5,1	-		
		B	-	5,3	-	-	1,7	-	4,8	-		
	Toluen	A	-	5,1	-	-	1,2	-	1,5	-		
		B	-	4,6	-	-	1,3	-	1,5	-		
	Xylen	A	-	10,2	-	-	1,3	-	1,3	-		
		B	-	9,3	-	-	1,3	-	1,4	-		

Måleusikkerhederne er angivet i mg/m<sup>3</sup>(n)

**Bilag 5 – Resultatevaluering – Beregnede  $E_n$ -scorer**

Deltager nummer			1	2	3	4	5	6	7	8
Run	Parameter	Resultat								
1	UHC	A	0,4	0,1	-0,5	0,5	-0,7	0,1	0,3	0,1
		B	0,3	0,2	-0,5	0,6	-0,8	0,1	0,3	0,1
2	1-Methoxy-2-propanol	A	---	0,0	---	---	-0,5	---	-0,8	---
		B	---	0,1	---	---	<b>-1,6</b>	---	0,6	---
	2-Methoxy-2-propylacetat	A	---	-1,0	---	---	<b>-2,1</b>	---	-0,5	---
		B	---	<b>-1,4</b>	---	---	<b>-4,4</b>	---	0,1	---
	2-Propanol	A	---	0,1	---	---	-0,1	---	0,3	---
		B	---	0,3	---	---	-0,1	---	0,6	---
	2-Butanon	A	---	0,0	---	---	-0,5	---	-0,5	---
		B	---	0,1	---	---	-0,5	---	-0,8	---
3	n-Butanol	A	---	0,0	---	---	-0,7	---	<b>-6,5</b>	---
		B	---	-0,2	---	---	-0,9	---	<b>-6,2</b>	---
	Mineralsk terpentin	A	---	-0,3	---	---	<b>-3,0</b>	---	-0,6	---
		B	---	-0,4	---	---	<b>-2,1</b>	---	-0,8	---
	Toluen	A	---	-0,1	---	---	<b>-4,4</b>	---	<b>-7,0</b>	---
		B	---	-0,6	---	---	<b>-3,6</b>	---	<b>-7,0</b>	---
	Xylen	A	---	<b>1,6</b>	---	---	<b>-3,7</b>	---	<b>-8,3</b>	---
		B	---	<b>1,4</b>	---	---	<b>-3,7</b>	---	<b>-7,7</b>	---

**"---" betyder at laboratoriet ikke deltog i denne del**  
**Fremhævede måleværdier angiver afvigende resultater (jf. ISO 43-1)**