

# Præstationsprøvning 2006

## NO<sub>x</sub>, CO, UHC og O<sub>2</sub> i strømmende gas

Arne Oxbøl  
10. juli 2006

## Baggrund

Blandt Referencelaboratoriets opgaver er at bidrage til kvaliteten i akkrediterede emissionsmålinger, der udføres af danske målefirmaer. Referencelaboratoriets styregruppe har besluttet at udføre en sammenlignende prøvning i 2006 blandt danske laboratorier, der er akkrediteret til måling af NO<sub>x</sub>, CO og UHC i strømmende gasser.

DANAK har været involveret i både den forberedende fase og i indsamlingen af resultater. DANAK stillede krav om, at de akkrediterede målefirmaer enten deltog i den sammenlignende prøvning, eller alternativt fremlagde tilsvarende dokumentation fra andre interlaboratorieundersøgelser. Måleresultaterne blev sendt til DANAK fra de enkelte deltagende firmaer, og DANAK sendte dem videre i anonymiseret form til Referencelaboratoriet for beregning.

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.

På en gasmotor på Brønderslev Kraftvarmeværk, Virksomhedsvej 20, 9700 Brønderslev, er der indrettet fem målesteder ved siden af hinanden over ca. en meter i afkastets længderetning. Der forventes at være ensartede koncentrationer i de fem målesteder.

Præstationsprøvningen har omfattet såvel måling/prøvetagning og efterfølgende beregninger.

## Kort beskrivelse af projektet

Foruden måling af NO<sub>x</sub>, CO og UHC blev også måling af ilt omfattet af testen.

Selve den praktiske del af præstationsprøvningen blev gennemført den 19. april 2006. De deltagende laboratorier kom samme dag og stillede måleudstyr op, og målingerne blev gennemført mellem kl. 11 og 14.

Laboratorierne har efterfølgende selv udført beregninger. Der blev udleveret skemaer til indrapportering af måleresultaterne, se bilag 1.

De beregnede værdier skal efter aftale med DANAK rapporteres, uanset at værdierne evt. er lavere end laboratoriernes detektionsgrænse og dermed uden hensyn til evt. begrænsninger i akkrediteringen. Resultaterne kan evt. bruges i en overvejelse af, om de enkelte laboratorier fremover kan udvide det akkrediterede område nedad.

DANAK modtog alle resultaterne, gav dem kodenumre og sendte dem på e-mail til Referencelaboratoriet den 18. maj 2005.

Denne rapport er sendt til de deltagende laboratorier, Miljøstyrelsen og DANAK og publiceres medio 2006 på Referencelaboratoriets hjemmeside.

## Gennemførelse

Præstationsprøvningen afholdtes onsdag den 29. marts 2006 klokken 09:00-16:00. Følgende måleinstitutter deltog:

- Dansk Gasteknisk Center A/S
- Pon Power A/S
- Rolls-Royce Marine A/S
- Wärtsilä Analytech

Målingerne skete i et kontinuert forløb, således at laboratorierne håndterede data for hver halve time adskilt fra de øvrige.

## Dokumentation af de "sande værdier"

Der findes ingen nominelle værdier, fordi parametrene varierer med anlæggets produktion. De enkelte laboratoriers resultater testes overfor gennemsnittet af samtlige resultater for hver måleserie efter statistisk test af, om enkeltresultater evt. må kasseres (outliers). Gennemsnittet er således det bedste estimat af "den sande værdi".

Variationen på gennemsnitsværdierne estimeres ved spredningen på resultaterne. Produktionen kører normalt meget stabilt, hvorfor vi vurderer, at en poollet variation for samtlige måleserier er et bedre estimat.

## Evaluering af resultaterne

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

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

hvor  $x_p$  er den enkelte måleværdi

$\bar{x}$  er middelværdi for måleserien

$s$  er spredningen for måleserien

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.

Spredningerne for måleserierne er testet med Cochrans test med formlen

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum s^2}$$

hvor  $s_{\max}^2$  er den højeste værdi for  $s^2$  for de fem måleserier

$\sum s^2$  er summen af værdier for  $s^2$

Ingen spredninger har været outliers. Bilag 2 viser spredningerne i hver måleserie mod middelværdierne i måleserierne, og en evt. sammenhæng er testet med en lineær regressionsanalyse. Iltmålingerne viste kun to niveauer (fuldstændigt sammenfald mellem flere laboratorier), og det giver derfor ingen mening at teste den lineære sammenhæng (der er altid lineær sammenhæng mellem to punkter). For de øvrige stoffer viste analysen, at spredningen ikke er signifikant afhængig af koncentrationsniveauet. I beregningen af z-scorerne for hver parameter benyttes derfor poolede s-værdier (gennemsnit af s-værdierne i de fem målinger).

<sup>1</sup> En outlier er en værdi, som med 99% sandsynlighed ikke tilhører samme fordeling som de øvrige værdier. En outlier tages ud af materialet.

<sup>2</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. Hvis forekomsten af en straggler ikke kan forklares ved f.eks. direkte fejl i udførelsen, bibeholdes den i beregningerne.

For de øvrige parametre er der ikke en afhængighed af koncentrationerne. Det er derfor rimeligt at antage, at spredningen er den samme i alle måleserier for disse parametre. Den anvendte spredning til de statistiske beregninger er derfor poolede værdier (gennemsnit) for spredningen for hver af disse parametre.

z-scorer beregnes for resultater, hvor den sande værdi ikke kendes (alle målinger i denne test).

z-scoren beregnes for hvert enkelt måleresultat ud fra følgende formel (reference ISO 43-1, annex A, p. 12):

$$z = \frac{|x_i - X|}{s}, \text{ hvor}$$

- $x_i$  er laboratoriets resultat
- $X$  er gennemsnittet af alle laboratoriers værdier
- $s$  er spredningen på måleværdierne (1xRSD)

Det er i beregningerne forudsat, at  $(x_i - X)$  er normalfordelt omkring 0. På baggrund heraf angiver ISO 43-1 følgende vurderingskriterier for resultaterne:

<b>z</b>	<b>Vurdering</b>
$ z  \leq 2$	tilfredsstillende
$2 <  z  < 3$	tvivlsom
$ z  \geq 3$	ikke tilfredsstillende

De resulterende z-scorer er anført i resultatafsnittet for hver parameter.

Der er beregnet en vejledende  $E_n$ -score ifølge ISO 43-1, annex A, p. 12, vel vidende at en  $E_n$ -score kræver en nominal værdi. Begrundelsen for at beregne  $E_n$ -scoren er at teste, om laboratorierne angivne usikkerhed er i overensstemmelse med de opnåede resultater. Som nominal værdi anvendes gennemsnittet af målingerne i hver serie. Beregningen udføres efter nedenstående formel:

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

hvor

- $x$  og  $X$  har de ovenfor angivne betydninger
- $U_{lab}^2$  er det enkelte laboratoriums angivne usikkerhed (1,96 x RSD)
- $U_{ref}^2$  er usikkerheden på gennemsnitsværdien (estimeret ved 1,96 x RSD på måleresultaterne)

$E_n$ -scorer mindre end eller lig med 1 er tilfredsstillende, mens  $E_n$ -scorer større end 1 ikke er tilfredsstillende.

## Deltagernes resultater

De enkelte deltageres resultater (ved referenceilt 5%) og usikkerhedsangivelser vises i skemaer for hver parameter sammen med beregning af teststørrelserne. Laboratorierne er anmodet om at angive usikkerheden på basis af et 95% konfidensinterval (d.v.s.  $1,96 * RSD$ ). Resultaterne er desuden vist i søjlediagrammer.

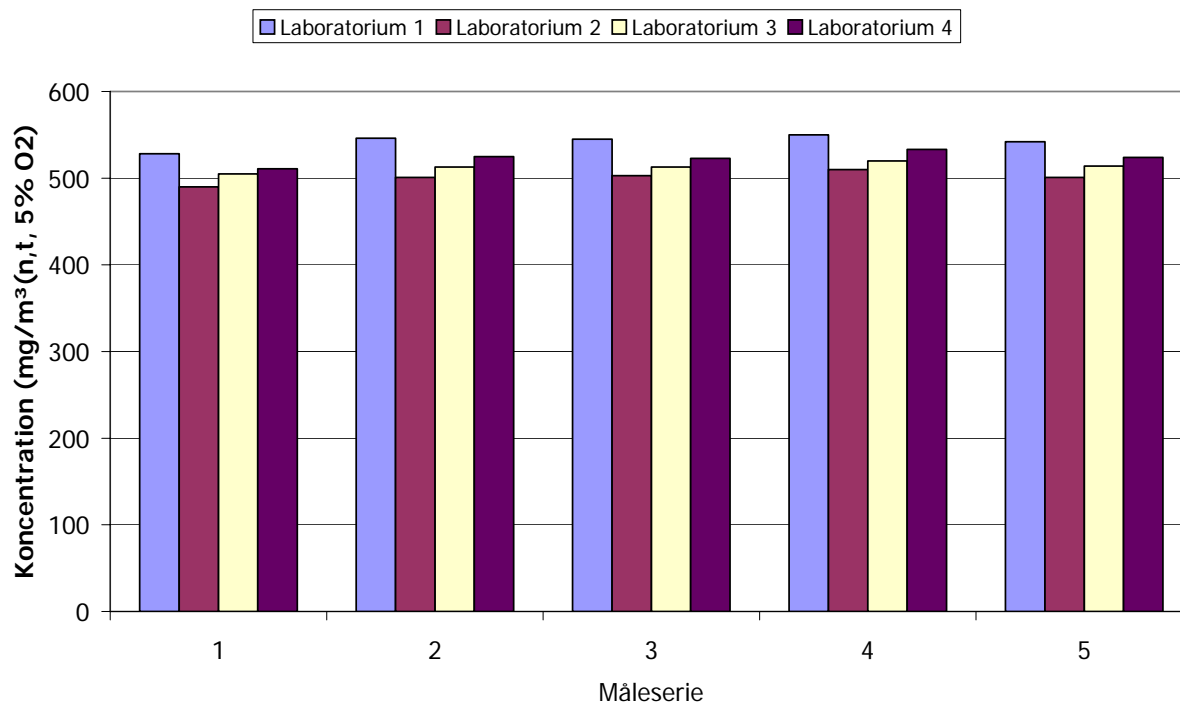
Kommentarer til målinger findes i diskussionsafsnit.

## Nitrogenoxider

Tabel 1. Resultater af testmålinger og teststørrelser

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m <sup>3</sup> (n,t, 5% O <sub>2</sub> )				
Måle- resultater	1	528	546	545	550	542
	2	490	501	503	510	501
	3	505	513	513	520	514
	4	511	525	523	533	524
z-scorer	1	1,1	1,4	1,4	1,2	1,2
	2	1,1	1,2	1,0	1,0	1,1
	3	0,2	0,5	0,5	0,5	0,4
	4	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2
E <sub>n</sub> -scorer	1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
	2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1
	4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1
	U <sub>ref</sub>	35	35	35	35	35
U <sub>lab</sub>	1	91	91	91	91	91
	2	36	36	36	36	36
	3	24	24	24	24	24
	4	26	26	26	26	26

## Nitrogenoxider



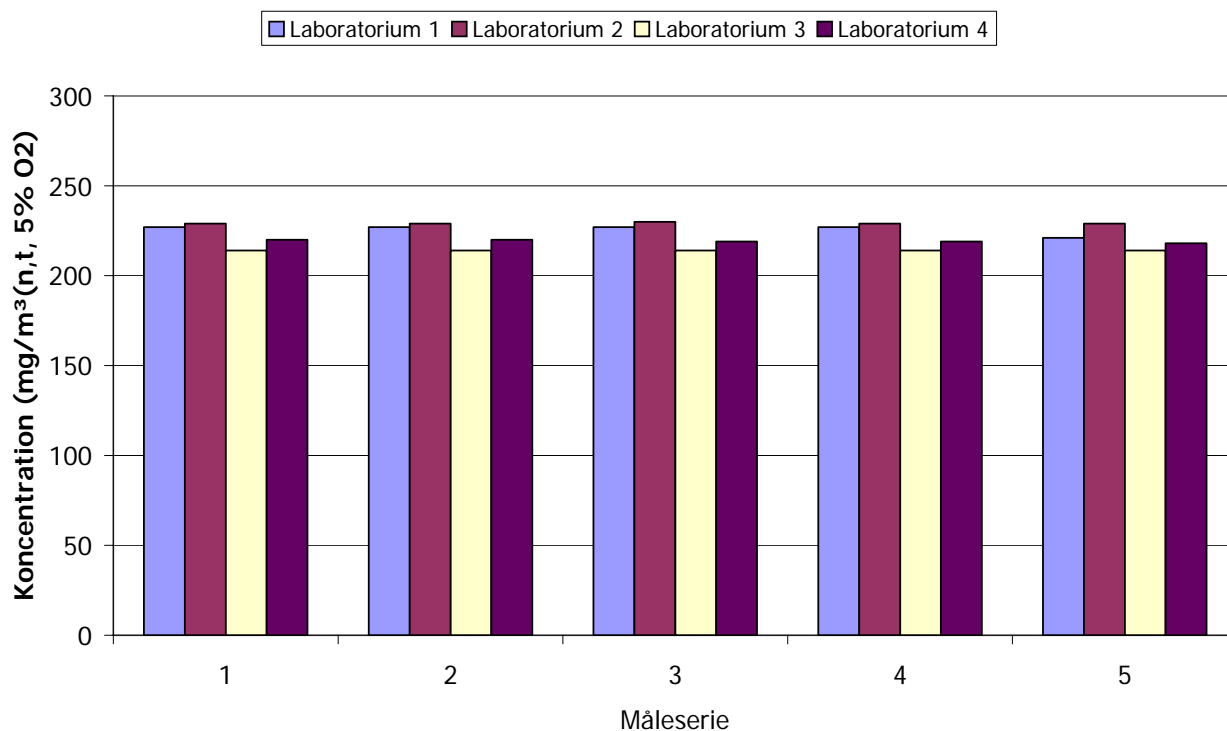
Figur 1. Test- og anlægsmålinger

## Kulmonoxid

Tabel 2. Resultater af testmålinger og teststørrelser

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m <sup>3</sup> (n,t, 5% O <sub>2</sub> )				
Måle- resultater	1	227	227	227	227	221
	2	229	229	230	229	229
	3	214	214	214	214	214
	4	220	220	219	219	218
z-scorer	1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,1
	2	0,9	0,9	1,1	1,0	1,2
	3	1,2	1,2	1,2	1,2	0,9
	4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4
E <sub>n</sub> -scorer	1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0
	2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4
	3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3
	4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
	U <sub>ref</sub>	14	14	14	14	14
U <sub>lab</sub>	1	23	23	23	23	23
	2	14	14	14	14	14
	3	14	14	14	14	14
	4	10	10	10	10	10

## Kulmonoxid



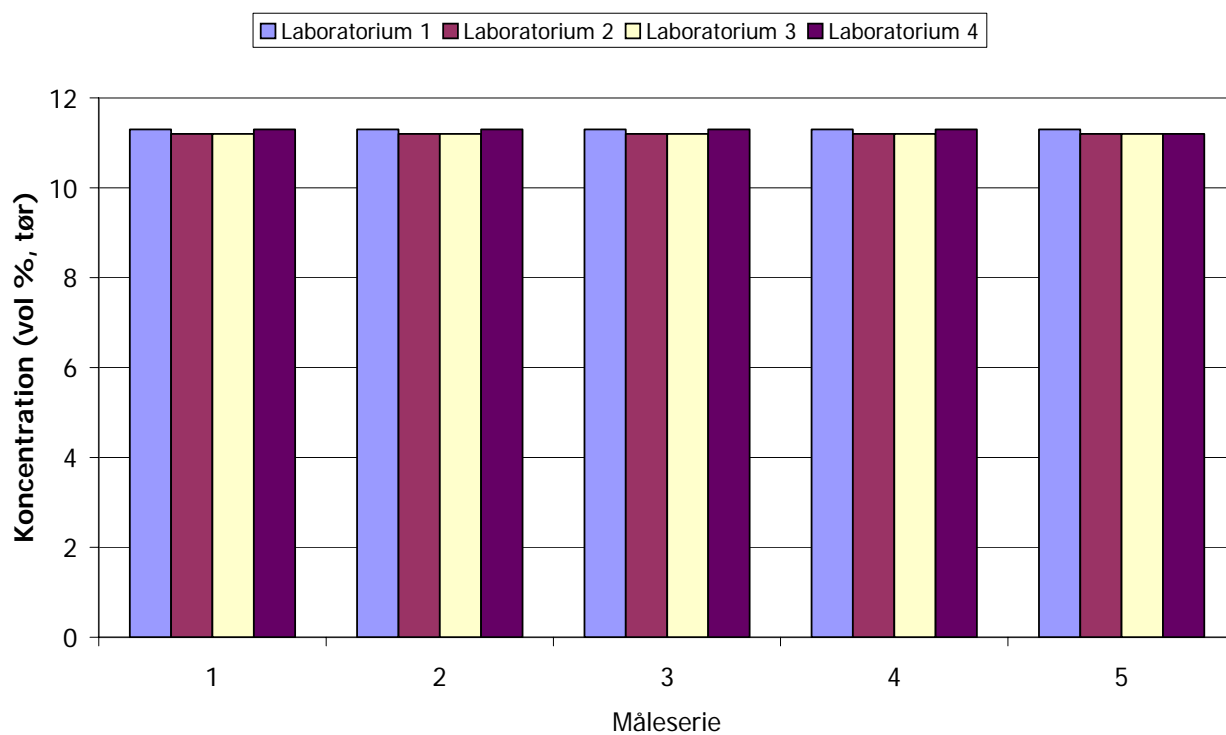
Figur 2. Test- og anlægsmålinger

### Ilt

**Tabel 3. Resultater af testmålinger og teststørrelser**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	vol% (tør)				
Måle- resultater	1	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3
	2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
	3	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
	4	11,3	11,3	11,3	11,3	11,2
z-scorer	1	0,9	0,9	0,9	0,9	1,3
	2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,4
	3	0,9	0,9	0,9	0,9	0,4
	4	0,9	0,9	0,9	0,9	0,4
E <sub>n</sub> -scorer	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
	2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
	4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
	U <sub>ref</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
U <sub>lab</sub>	1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

### Ilt



**Figur 3. Test- og anlægsmålinger**

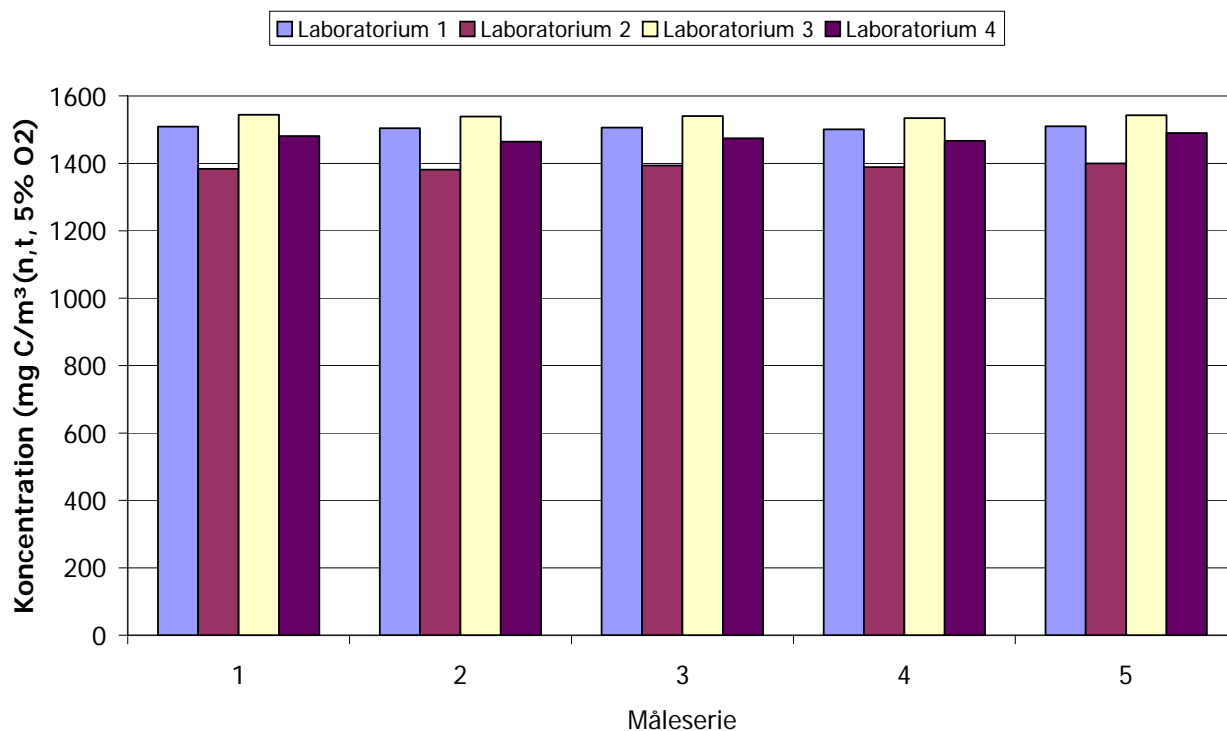


## UHC

**Tabel 4. Resultater af testmålinger og teststørrelser**

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m <sup>3</sup> (n,t, 5% O <sub>2</sub> )				
Måle- resultater	1	1509	1504	1506	1501	1510
	2	1384	1381	1394	1389	1400
	3	1544	1539	1540	1534	1543
	4	1481	1464	1474	1467	1490
z-scorer	1	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
	2	1,5	1,4	1,3	1,3	1,3
	3	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9
	4	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
E <sub>n</sub> -scorer	1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	2	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
	3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
	U <sub>ref</sub>	129	129	129	129	129
U <sub>lab</sub>	1	83	83	83	83	83
	2	88	88	88	88	88
	3	86	86	86	86	86
	4	72	72	72	72	72

## UHC



**Figur 4. Test- og anlægsmålinger**

## Diskussion

Alle z-scorer er tilfredsstillende ( $z \leq 2$ ), ligesom alle  $E_n$ -scorer er tilfredsstillende ( $E_n \leq 1$ ) for samtlige komponenter.

Usikkerhedsangivelser for nitrogenoxider varierer en faktor 3,8 mellem højeste og laveste angivelse. Den poolede spredning på måleserierne ( $35 \text{ mg/m}^3$ ) er i overensstemmelse med tre laboratoriers angivelse ( $24\text{-}36 \text{ mg/m}^3$  fra laboratorium 2,3 og 4), men ikke med laboratorium 1, der har angivet  $91 \text{ mg/m}^3$  som usikkerhed. Den poolede spredning er et estimat på metodens generelle usikkerhed, når den udføres af forskellige laboratorier med forskellige instrumenter.

For kulmonoxid varierer usikkerhedsangivelserne en faktor 2, og også her er spredningen på måleserierne i overensstemmelse med laboratorium 2,3 og 4's angivelser.

For ilt og kulbrinter er usikkerhedsangivelserne næsten identiske på alle laboratorier. For ilt er den poolede spredning på måleserierne ca. 25% af laboratoriernes angivelser. For kulbrinter er den poolede spredning ca. 1,5 gange højere end laboratoriernes angivelser.

En visuel vurdering af resultaterne for UHC viser, at der på trods af de gode statistiske resultater er en relativ stor forskel mellem højeste og laveste værdi (9-10%). Da grænseværdien for UHC på gasmotorer ligger omkring den målte værdi, vurderes det, at afstanden mellem højest og lavest burde have været mindre. Det er ikke muligt at sige, hvilken af værdierne der er den mest korrekte.

Testen er udført som én lang måling, der efterfølgende blev brudt op i fem måleserier. Det betyder, at fejlkilder i form af f.eks. montage og demontage af sonder er mindsket. Ved en evt. gentagelse af testen bør det overvejes at bruge den ekstra tid til at indlægge ca. en halv times pause mellem hver måling med demontage af sonderne hver gang. Der kan evt. indlægges en kalibrering i én af pauserne.

Der er så god overensstemmelse mellem laboratorierne i denne test, at ovennævnte vurderes at være uden væsentlig betydning.

## Konklusion

Målingerne blev gennemført uden problemer.

Alle har klaret sig godt, og alle z-scorer og modificerede  $E_n$ -scorer holdt sig inden for de accepterede grænser.

Usikkerhedsangivelserne er i nogenlunde god overensstemmelse laboratorierne imellem og i forhold til de faktiske målinger.

Forskellen mellem højest og lavest ved UHC-målingen er acceptabel, men større end forventet.

Sammenfattende har testen givet gode informationer om målearbejdet, og den viser, at målinger af de undersøgte parametre i de aktuelle niveauer generelt kan udføres ensartet med en accepteret statistisk variation.

## **Bilagsoversigt**

- Bilag 1 Indrapporteringsskema  
(2 sider)
  
- Bilag 2 Spredninger mod koncentrationer  
(1 side)

## Bilag 1.

Indrappoteringskema for præstationsprøvning for måling af NO<sub>x</sub>, CO og UCH på Brønderslev Kraftvarmeværk 19. april 2006

Kodenummer \_\_\_\_\_ (udfyldes af DANAK)

	Enhed	Usikkerhed*		Måling nr.				
		Lavt** niveau	Højt** niveau	1	2	3	4	5
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup> (n,t) (ved 5% ilt)							
CO	mg/m <sup>3</sup> (n,t) (ved 5% ilt)							
UHC	mg/m <sup>3</sup> (n,t) (ved 5% ilt)							
O <sub>2</sub>	Vol% (tør)							

\* Usikkerhed for en enkeltbestemmelse på basis af et 95% konfidensinterval (d.v.s. 1,96 \* RSD)

\*\*Hvis målelaboratoriets usikkerhedsangivelse er afhængig af niveauet, kan der efter behov angives to usikkerheder. Angiv venligst hvilke målinger den enkelte usikkerhedsangivelse er relevant for.

Kommentarer:

---



---



---



---



---



---

Det udfyldte skema skal være DANAK i hænde senest 19. maj 2006 (brev, fax eller e-mail):

DANAK  
 Att.: Anette Hundewadt Christensen  
 Den Danske Akkrediterings- og Metrologifond  
 Dyregårdsvej 5B  
 2740 Skovlunde  
 Tlf.: 7733 9554 Fax: 77 33 95 01  
[ahc@danak.dk](mailto:ahc@danak.dk)

\_\_\_\_\_ ✂ \_\_\_\_\_ ✂ \_\_\_\_\_ ✂ \_\_\_\_\_

Denne del opbevares af DANAK

Laboratorium \_\_\_\_\_ Kodenummer \_\_\_\_\_ (udfyldes af DANAK)

Dato \_\_\_\_\_ Underskrift \_\_\_\_\_

## Bilag 2. Spredninger som funktion af koncentrationer

