

## Præstationsprøvning 2006

NO<sub>x</sub>, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, HF, SO<sub>2</sub> og  
volumenstrøm i strømmende gas

Arne Oxbøl  
20. juni 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 blandt danske måleinstitutter i 2006 for  $\text{NO}_x$ , CO, HCl, HF og  $\text{SO}_2$  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 projektomkostningerne. Miljøstyrelsen har dog af Referencelaboratoriets midler ydet et tilskud til igangsættelse af projektet.

I skorstenen hos Esbjergværket (Elsam A/S), Amerikavej 7, 6700 Esbjerg, er der indrettet seks målesteder. Der er to målesteder i kote 80 og fire målesteder i kote 60. Esbjergværket fyrer med kul, og der forventes at være en ensartet flowprofil, således at der kan forventes ensartede koncentrationer forskellige steder i skorstenen.

Præstationsprøvningen har omfattet såvel måling/prøvetagning som de efterfølgende laboratorieanalyser. Testen blev suppleret med absorptionsvæsker med kendte værdier af HCl, HF og  $\text{SO}_2$  til laboratorieanalyse.

## Kort beskrivelse af projektet

Foruden måling af  $\text{NO}_x$ , CO, HCl, HF og  $\text{SO}_2$  blev også måling af ilt- og vandmåling omfattet af testen. Esbjergværket ønskede, at laboratorierne gennemførte et antal volumenstrømsmålinger, og der blev derfor gennemført to sådanne målinger af fire firmaer

Der er forventeligt meget lave niveauer af HCl og HF ved normal drift, hvor røggassen renses med vådekemiske skrubber. Esbjergværket indvilligede derfor i at lede en del af røggassen uden om den kemiske vådrensning i to af måleperioderne, således at der var lidt højere koncentrationer.

Ved skorstensmålinger er det ikke muligt at skelne prøvetagning og analyse ved eventuelle fejl, hvorfor testen blev suppleret med to sæt absorptionsvæsker indeholdende kendte koncentrationer af HCl, HF og  $\text{SO}_2$ , svarende til to forskellige niveauer over laboratoriernes forventede detektionsgrænser. Absorptionsvæskerne blev fremstillet af Eurofins Danmark A/S.

Invitationen blev sendt til seks laboratorier, der har akkreditering til alle eller nogle af de udbudte parametre, og alle har deltaget. Invitationen gjaldt også evt. andre interesserede parter, som er blevet orienteret via Referencelaboratoriets hjemmeside, men ikke andre meldte sig.

Selve den praktiske del af præstationsprøvningen blev gennemført den 29. marts 2006. De deltagende laboratorier havde haft lejlighed til at opstille måleudstyr dagen før, og målingerne blev gennemført mellem kl. 9 og 16.

Laboratorierne har efterfølgende selv udført analyser eller anvendt et akkrediteret kontraktlaboratorium. Der blev udleveret skemaer til indrapportering af måleresultaterne (vedlagt i bilag 1).

De beregnede værdier skal efter aftale med DANAK rapporteres, uanset at værdierne evt. er lavere end firmaernes 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 24. maj 2005.

Denne rapport er sendt til de deltagende laboratorier, Miljøstyrelsen og DANAK og publiceres i medio 2006 på Referencelaboratoriets hjemmeside. DANAK informerer de deltagende laboratorier om, hvilket nummer de har i testen.

## Gennemførelse

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

- Teknologisk Institut
- FORCE Technology
- Eurofins Danmark A/S
- Elsam
- Energi E2
- Analytech

Deltagerne anvendte forskellige varianter af de af Miljøstyrelsen anbefalede metoder.

Hver prøveoptagning forløb over 30 minutter. Ikke alle deltagere gennemførte alle målingerne, og der var enkelte uheld for nogle af deltagerne og dermed udfald på enkelte værdier. Hvor firmaerne har angivet, at resultaterne er under deres detektionsgrænse, er dette markeret.

Laboratorium 2 har oplyst, at deres sonde er blevet beskadiget i forløbet, og at det muligvis er årsag til en fejlvisning. Berørte resultater er blevet korrigeret med en beregnet faktor. Laboratoriet stiller selv spørgsmålstegn ved, om fejlvisningen har været konstant. Hvis den har været det, betragter laboratoriet resultaterne som OK. I en ordinær måling ville målingerne være blevet gentaget.

## Dokumentation af de nominelle værdier

For skorstensmålingerne 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 nominelle 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.

For parametrene SO<sub>2</sub>, HCl og HF er der imidlertid to meget forskellige niveauer, fordi to måleserier blev gennemført på en røggas, der delvist gik uden om den kemiske vådrensning. De tre øvrige måleserier blev gennemført under helt normale forhold. For disse parametre blev variationen på gennemsnitsværdierne estimeret for h.h.v. højt og lavt niveau. For de øvrige parametre, som ikke påvirkes af den kemiske vådrensning, indgår alle fem måleserier i estimatet.

For de fremstillede opløsninger af SO<sub>2</sub>, HCl og HF kendes de nominelle værdier og et estimat for variationen på de nominelle værdier. I den forbindelse har laboratorium 1 oplyst, at man har fundet 157 µg/l SO<sub>2</sub> i blindprøveflasken for SO<sub>2</sub>. Der korrigeres normalt ikke for blindværdier ved emissionsmåling (MEL-22)<sup>1</sup>, men der stilles krav om, at blindværdien ikke må overskride 10% af gældende grænseværdi. Det antages, at laboratorierne ikke har korrigeret for evt. blindværdi, men det vides ikke.

<sup>1</sup> Miljøstyrelsens anbefalede metoder: Kvalitet i emissionsmåling, MEL-22. Se [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk).

## Evaluering af resultaterne

Indledningsvis blev måleværdierne i hver måleserie testet med Grubb's test for outliers<sup>2</sup> og stragglers<sup>3</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. Der blev fundet én outlier og én straggler blandt iltmålingerne og én straggler blandt målingerne af flussyre i skorstenen. Alle outliers og stragglere er bevaret for videre beregning.

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. Der blev fundet én straggler for vandmålingerne. Bilag 2 viser spredningerne i hver måleserie i skorstenen mod middelværdierne i måleserierne, og en evt. sammenhæng er testet med en lineær regressionsanalyse. Analysen viste, at for flussyre og saltsyre er spredningen afhængig af middelværdien. I beregningen af z-scorerne benyttes derfor s-værdierne for de enkelte niveauer.

For de øvrige parametre er der ikke en afhængighed af koncentrationerne<sup>4</sup>. 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 nominelle værdi ikke kendes (skorstensmålingerne). For resultater, hvor den nominelle værdi kendes (analyser af absorptionsvæsker med kendt indhold), har z-scoren ikke relevans.

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

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

<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> For svovldioxid er der lineær sammenhæng for hele koncentrationsintervallet, men inden for det lave niveau er der ikke en sådan sammenhæng. Derfor beregnes poolede s-værdier for h.h.v. højt og lavt niveau.

- $x_i$  er laboratoriets resultat
- $X$  er gennemsnittet af alle laboratoriers værdier
- $s$  er spredningen på måleværdierne ( $1 \times \text{RSD}$ )

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 og markeret med en farve som i ovenstående skema.

For analyserne af absorptionsvæsker med kendt indhold har vi beregnet en  $E_n$ -score 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 ( $1,96 \times \text{RSD}$ )

$U_{ref}^2$  er usikkerheden på den nominelle værdi ( $1,96 \times \text{RSD}$ ), som er oplyst af det laboratorium, der fremstillede opløsningerne.

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

Vi har desuden valgt at beregne en vejledende  $E_n$ -score for skorstensmålingerne ifølge ISO 43-1, annex A, p. 12, vel vidende at en  $E_n$ -score kræver en nominel værdi. Begrundelsen for at beregne  $E_n$ -scoren er at teste, om laboratorierne angivne usikkerhed er i overensstemmelse med de opnåede resultater (se i afsnittet Diskussion). Som nominel værdi anvendes gennemsnittet af målingerne i hver serie. Som  $U_{ref}$  anvendes spredningen på måleserierne (se side 6).

## Deltagernes resultater

Ikke alle deltagere indrapporterede resultaterne indenfor fristen, som var sat til den 28. april 2006. DANAK har derfor først kunne sende resultaterne den 24. maj 2006.

De enkelte deltageres resultater for skorstensmålinger (ved referencecilt 6%) 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.  $1,96 \cdot \text{RSD}$ ). Resultaterne er desuden vist i søjlediagrammer.

Tilsvarende er resultaterne for analysen af de kendte opløsninger og relaterede usikkerhedsangivelser vist i skemaer og i søjlediagrammer. I søjlediagrammerne er anlægsmålerens værdi (skorstensmålinger) henholdsvis de nominelle værdier (analyse af flaskeprøver) vist.

I skemaerne er måleserier, der blev udført ved normal driftstilstand markeret med lysegrøn, mens måleserier der er udført ved delvis reduceret kemisk vådrensning er markeret med lysegul.

Hvor de beregnede teststørrelser (z- og  $E_n$ -scorer) er større end de anbefalede værdier, er de markeret med farvet baggrund:

gul for tvivlsom z-score

rød for ikke tilfredsstillende z-score h.h.v. ikke tilfredsstillende  $E_n$ -score

For høje teststørrelser (z- og  $E_n$ -scorer) er der ligeledes markeret i søjlediagrammerne med pile.

Firmaernes usikkerheder ( $U_{lab}$ ) blev angivet på forskellig måde – enten som absolutte værdier med samme enhed som måleværdien (som ønsket) eller som en procentstørrelse. I sidstnævnte tilfælde har vi omregnet til en absolut værdi.

Ved beregningen af vejledende  $E_n$ -scorer for skorstensmålingerne er  $U_{ref}$  beregnet som 1,96 gange spredningen for hver måleserie (eller 1,96 gange den poolede spredning).

Hvor der eksisterer anlægsmålinger, er disse vist i søjlediagrammet som gennemsnit for de perioder, hvor de fem målinger fandt sted.

Kommentarer til målinger findes i diskussionsafsnit.

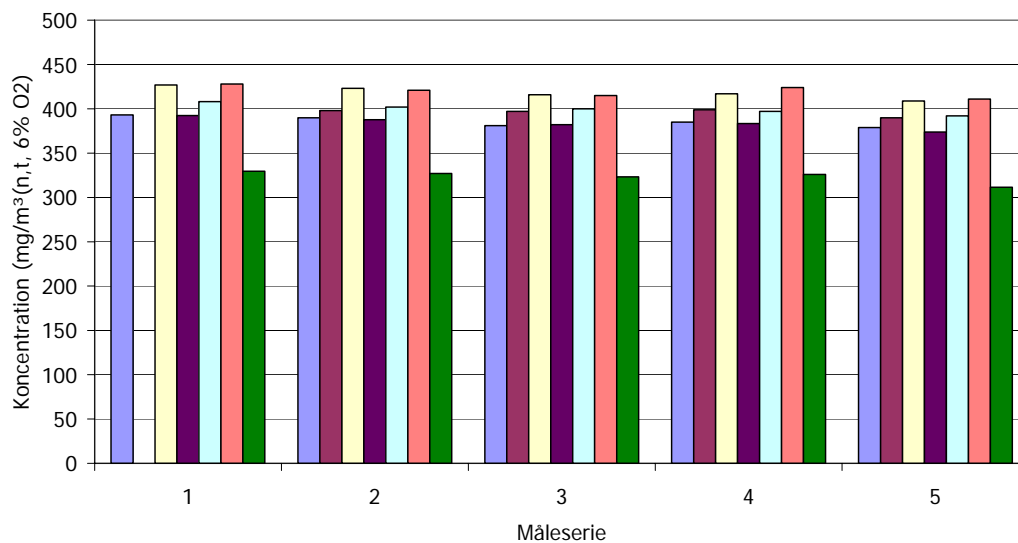
## Nitrogenoxider i skorsten

Tabel 1. Resultater af testmålinger og teststørrelser

|                        | Måling           | 1   | 2     | 3     | 4     | 5     |
|------------------------|------------------|---|-------|-------|-------|-------|
|                        | Laboratorium     | mg/m <sup>3</sup> (n,t, 6% O <sub>2</sub> ) |       |       |       |       |
| Måleresultater         | 1                | 393   | 390   | 381   | 385   | 379   |
|                        | 2                |   | 398   | 397   | 399   | 390   |
|                        | 3                | 427   | 423   | 416   | 417   | 409   |
|                        | 4                | 392,5                                       | 387,6 | 382,0 | 383,3 | 373,8 |
|                        | 5                | 408   | 402   | 400   | 397   | 392   |
|                        | 6                | 428   | 421   | 415   | 424   | 411   |
| z-scorer               | 1                | 1,1   | 0,9   | 1,1   | 1,0   | 0,8   |
|                        | 2                |   | 0,4   | 0,1   | 0,1   | 0,2   |
|                        | 3                | 1,1   | 1,2   | 1,1   | 1,0   | 1,0   |
|                        | 4                | 1,1   | 1,0   | 1,0   | 1,1   | 1,2   |
|                        | 5                | 0,1   | 0,1   | 0,1   | 0,2   | 0,0   |
|                        | 6                | 1,2   | 1,1   | 1,0   | 1,5   | 1,2   |
| E <sub>n</sub> -scorer | 1                | 0,3   | 0,3   | 0,4   | 0,3   | 0,3   |
|                        | 2                |   | 0,1   | 0,0   | 0,1   | 0,1   |
|                        | 3                | 0,4   | 0,4   | 0,4   | 0,4   | 0,4   |
|                        | 4                | 0,3   | 0,3   | 0,3   | 0,4   | 0,4   |
|                        | 5                | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   |
|                        | 6                | 0,5   | 0,4   | 0,4   | 0,6   | 0,5   |
|                        | U <sub>ref</sub> | 31,8  | 31,8  | 31,8  | 31,8  | 31,8  |
| U <sub>lab</sub>       | 1                | 39  | 39    | 38    | 39    | 38    |
|                        | 2                |   | 20    | 20    | 20    | 20    |
|                        | 3                | 30  | 30    | 30    | 30    | 30    |
|                        | 4                | 39,3  | 38,8  | 38,2  | 38,3  | 37,4  |
|                        | 5                | 80  | 80    | 80    | 80    | 80    |
|                        | 6                | 25  | 25    | 25    | 25    | 25    |

## Nitrogenoxider i skorsten

■ Laboratorium 1 
 ■ Laboratorium 2 
 ■ Laboratorium 3 
 ■ Laboratorium 4 
 ■ Laboratorium 5 
 ■ Laboratorium 6 
 ■ Anlægsmåler



Figur 1. Test- og anlægsmålinger

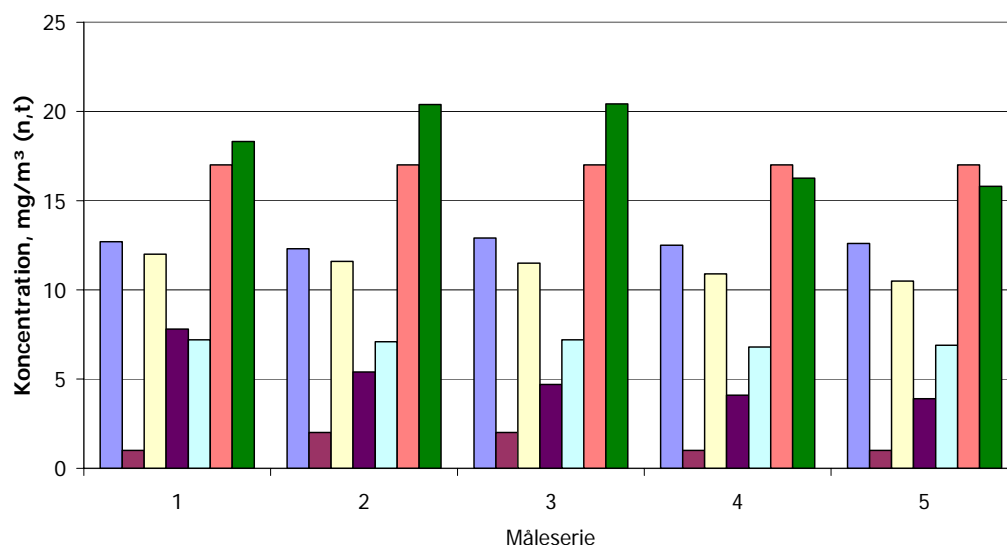
## Kulmonoxid i skorsten

Tabel 2. Resultater af testmålinger og teststørrelser

|                        | Måling           | 1   | 2    | 3    | 4    | 5    |
|------------------------|------------------|---|------|------|------|------|
|                        | Laboratorium     | mg/m <sup>3</sup> (n,t, 6% O <sub>2</sub> ) |      |      |      |      |
| Total                  | 1                | 12,7  | 12,3 | 12,9 | 12,5 | 12,6 |
|                        | 2                | 1   | 2    | 2    | 1    | 1    |
|                        | 3                | 12,0  | 11,6 | 11,5 | 10,9 | 10,5 |
|                        | 4                | 7,8   | 5,4  | 4,7  | 4,1  | 3,9  |
|                        | 5                | 7,2   | 7,1  | 7,2  | 6,8  | 6,9  |
|                        | 6                | 17  | 17   | 17   | 17   | 17   |
| z-scorer               | 1                | 0,5   | 0,5  | 0,7  | 0,7  | 0,7  |
|                        | 2                | 1,5   | 1,3  | 1,3  | 1,4  | 1,4  |
|                        | 3                | 0,4   | 0,4  | 0,4  | 0,4  | 0,3  |
|                        | 4                | 0,3   | 0,7  | 0,8  | 0,8  | 0,8  |
|                        | 5                | 0,4   | 0,4  | 0,4  | 0,3  | 0,3  |
|                        | 6                | 1,3   | 1,4  | 1,4  | 1,5  | 1,5  |
| E <sub>n</sub> -scorer | 1                | 0,3   | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  |
|                        | 2                | 0,8   | 0,6  | 0,6  | 0,7  | 0,7  |
|                        | 3                | 0,2   | 0,2  | 0,2  | 0,1  | 0,1  |
|                        | 4                | 0,2   | 0,3  | 0,4  | 0,4  | 0,4  |
|                        | 5                | 0,2   | 0,2  | 0,1  | 0,1  | 0,1  |
|                        | 6                | 0,6   | 0,7  | 0,7  | 0,7  | 0,7  |
|                        | U <sub>ref</sub> | 11,3  | 11,3 | 11,3 | 11,3 | 11,3 |
| U <sub>lab</sub>       | 1                | 1,3   | 1,2  | 1,3  | 1,3  | 1,3  |
|                        | 2                | 0,05  | 0,10 | 0,10 | 0,05 | 0,05 |
|                        | 3                | 10,0  | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
|                        | 4                | 3,9   | 2,7  | 2,4  | 2,1  | 2,0  |
|                        | 5                | 8,0   | 8,0  | 8,0  | 8,0  | 8,0  |
|                        | 6                | 3   | 3    | 3    | 3    | 3    |

## Kulmonoxid i skorsten

■ Laboratorium 1 
 ■ Laboratorium 2 
 ■ Laboratorium 3 
 ■ Laboratorium 4 
 ■ Laboratorium 5 
 ■ Laboratorium 6 
 ■ Anlægsmåler



Figur 2. Test- og anlægsmålinger



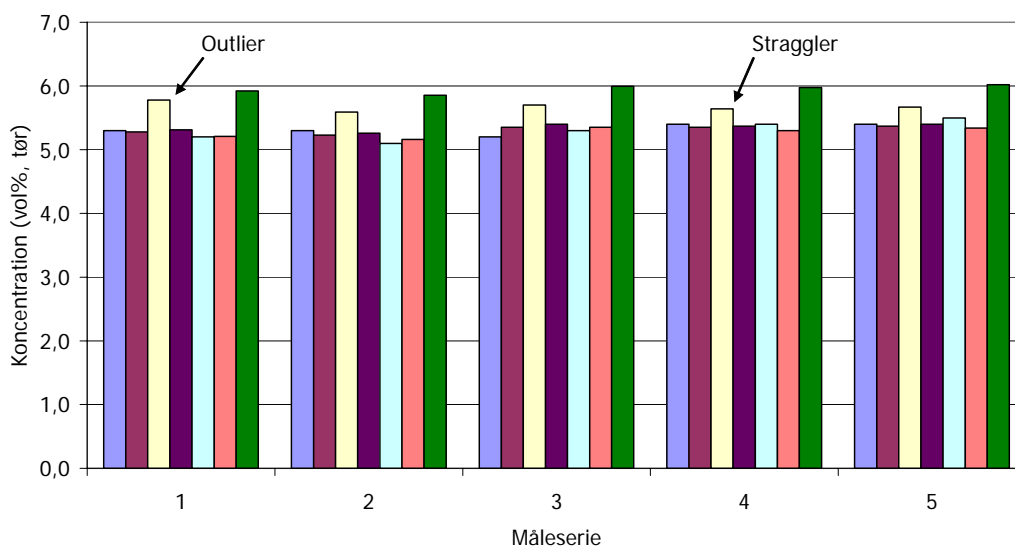
## Ilt i skorsten

Tabel 3. Resultater af testmålinger og teststørrelser

|                        | Måling           | 1          | 2     | 3     | 4     | 5     |
|------------------------|------------------|------------|-------|-------|-------|-------|
|                        | Laboratorium     | vol% (tør) |       |       |       |       |
| Total                  | 1                | 5,3        | 5,3   | 5,2   | 5,4   | 5,4   |
|                        | 2                | 5,28       | 5,23  | 5,35  | 5,35  | 5,37  |
|                        | 3                | 5,78       | 5,59  | 5,70  | 5,64  | 5,67  |
|                        | 4                | 5,31       | 5,26  | 5,40  | 5,37  | 5,40  |
|                        | 5                | 5,2        | 5,1   | 5,3   | 5,4   | 5,5   |
|                        | 6                | 5,21       | 5,16  | 5,35  | 5,30  | 5,34  |
| z-scorer               | 1                | 0,3        | 0,2   | 1,1   | 0,1   | 0,3   |
|                        | 2                | 0,4        | 0,3   | 0,2   | 0,4   | 0,5   |
|                        | 3                | 2,6        | 1,9   | 1,9   | 1,4   | 1,4   |
|                        | 4                | 0,2        | 0,1   | 0,1   | 0,2   | 0,3   |
|                        | 5                | 0,9        | 1,1   | 0,5   | 0,1   | 0,3   |
|                        | 6                | 0,8        | 0,7   | 0,2   | 0,7   | 0,7   |
| E <sub>n</sub> -scorer | 1                | 0,1        | 0,1   | 0,4   | 0,0   | 0,1   |
|                        | 2                | 0,2        | 0,1   | 0,1   | 0,2   | 0,2   |
|                        | 3                | 1,0        | 0,7   | 0,7   | 0,5   | 0,5   |
|                        | 4                | 0,1        | 0,0   | 0,0   | 0,1   | 0,1   |
|                        | 5                | 0,2        | 0,3   | 0,1   | 0,0   | 0,1   |
|                        | 6                | 0,4        | 0,3   | 0,1   | 0,3   | 0,3   |
|                        | U <sub>ref</sub> | 0,327      | 0,327 | 0,327 | 0,327 | 0,327 |
| U <sub>lab</sub>       | 1                | 0,3        | 0,3   | 0,3   | 0,3   | 0,3   |
|                        | 2                | 0,16       | 0,16  | 0,16  | 0,16  | 0,16  |
|                        | 3                | 0,30       | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  |
|                        | 4                | 0,53       | 0,53  | 0,54  | 0,54  | 0,54  |
|                        | 5                | 0,5        | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   |
|                        | 6                | 0,20       | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  |

## Ilt i skorsten

■ Laboratorium 1 
 ■ Laboratorium 2 
 ■ Laboratorium 3 
 ■ Laboratorium 4 
 ■ Laboratorium 5 
 ■ Laboratorium 6 
 ■ Anlægsmåler



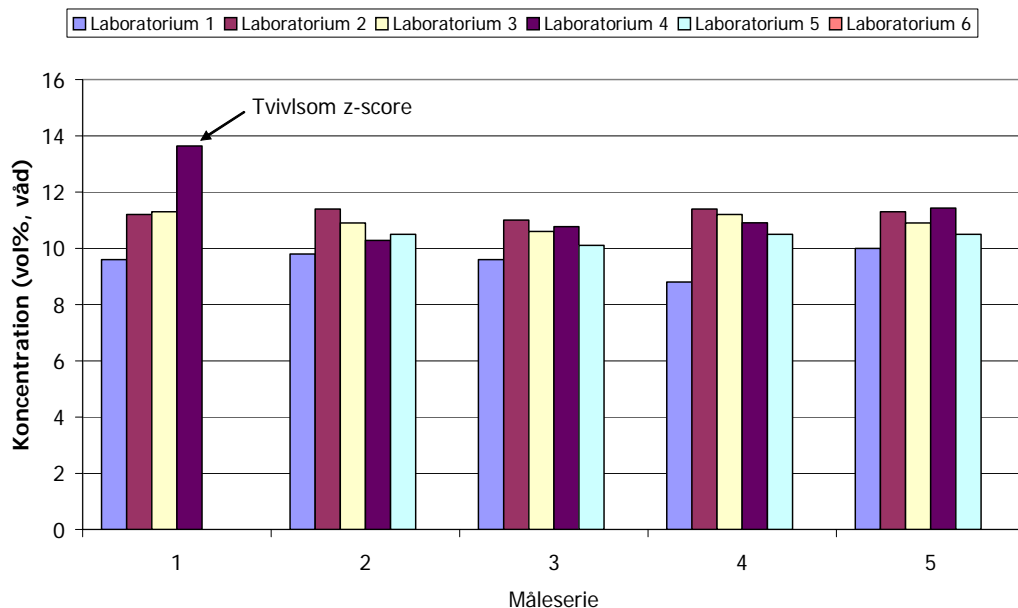
Figur 3. Test- og anlægsmålinger

## Vand i skorsten

Tabel 4. Resultater af testmålinger og teststørrelser

|                        | Måling       | 1          | 2     | 3     | 4     | 5     |
|------------------------|--------------|------------|-------|-------|-------|-------|
|                        | Laboratorium | vol% (våd) |       |       |       |       |
| Total                  | 1            | 9,6        | 9,8   | 9,6   | 8,8   | 10,0  |
|                        | 2            | 11,2       | 11,4  | 11,0  | 11,4  | 11,3  |
|                        | 3            | 11,3       | 10,9  | 10,6  | 11,2  | 10,9  |
|                        | 4            | 13,64      | 10,28 | 10,77 | 10,91 | 11,43 |
|                        | 5            |            | 10,5  | 10,1  | 10,5  | 10,5  |
|                        | 6            |            |       |       |       |       |
| z-scorer               | 1            | 1,9        | 0,8   | 0,9   | 1,9   | 0,9   |
|                        | 2            | 0,2        | 0,9   | 0,6   | 0,9   | 0,5   |
|                        | 3            | 0,1        | 0,3   | 0,2   | 0,7   | 0,1   |
|                        | 4            | 2,3        | 0,3   | 0,4   | 0,4   | 0,6   |
|                        | 5            |            | 0,1   | 0,3   | 0,1   | 0,3   |
|                        | 6            |            |       |       |       |       |
| E <sub>n</sub> -scorer | 1            | 0,8        | 0,3   | 0,3   | 0,8   | 0,4   |
|                        | 2            | 0,1        | 0,4   | 0,3   | 0,4   | 0,2   |
|                        | 3            | 0,1        | 0,2   | 0,1   | 0,3   | 0,0   |
|                        | 4            | 0,8        | 0,1   | 0,1   | 0,1   | 0,2   |
|                        | 5            |            | 0,0   | 0,1   | 0,0   | 0,1   |
|                        | 6            |            |       |       |       |       |
| U <sub>ref</sub>       |              | 1,90       | 1,90  | 1,90  | 1,90  | 1,90  |
| U <sub>lab</sub>       | 1            | 1,3        | 1,4   | 1,3   | 1,2   | 1,4   |
|                        | 2            | 0,6        | 0,57  | 0,55  | 0,57  | 0,57  |
|                        | 3            | 0,90       | 0,90  | 0,90  | 0,90  | 0,90  |
|                        | 4            | 2,05       | 1,54  | 1,62  | 1,64  | 1,71  |
|                        | 5            | 2,4        | 2,4   | 2,4   | 2,4   | 2,4   |
|                        | 6            |            |       |       |       |       |

## Vand skorsten



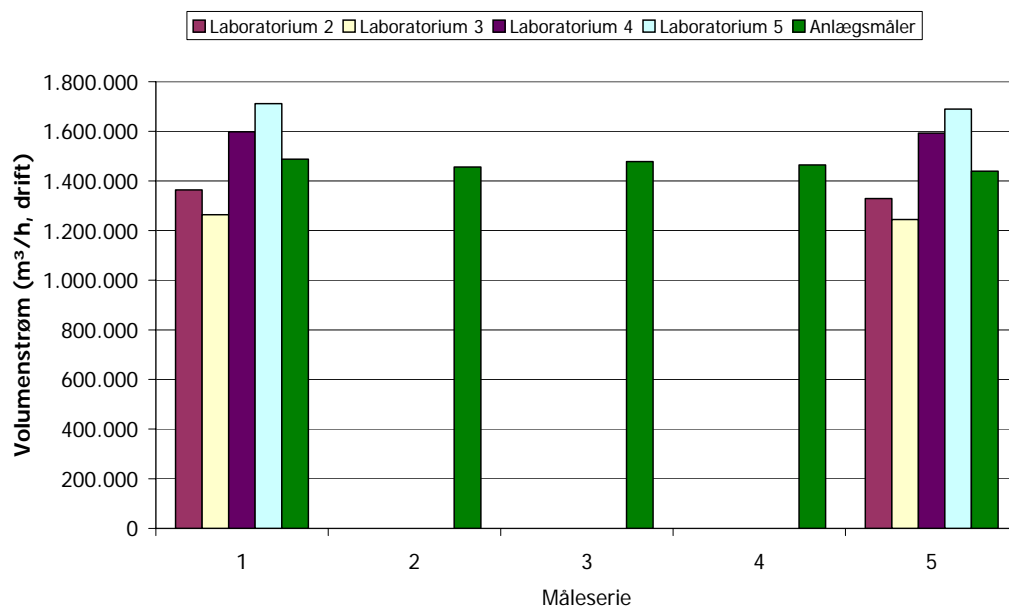
Figur 4. Test- og anlægsmålinger

## Volumenstrøm i skorsten

Tabel 5. Resultater af testmålinger og teststørrelser

|                        | Måling           | 1                         |  |  | 5         |
|------------------------|------------------|---------------------------|--|--|-----------|
|                        | Laboratorium     | m <sup>3</sup> /h (drift) |  |  |           |
| Total                  | 1                |                           |  |  |           |
|                        | 2                | 1.364.198                 |  |  | 1.329.314 |
|                        | 3                | 1.264.000                 |  |  | 1.245.000 |
|                        | 4                | 1.598.000                 |  |  | 1.593.000 |
|                        | 5                | 1.711.000                 |  |  | 1.690.000 |
|                        | 6                |                           |  |  |           |
| z-scorer               | 1                |                           |  |  |           |
|                        | 2                | 0,6                       |  |  | 0,6       |
|                        | 3                | 1,1                       |  |  | 1,1       |
|                        | 4                | 0,5                       |  |  | 0,6       |
|                        | 5                | 1,1                       |  |  | 1,1       |
|                        | 6                |                           |  |  |           |
| E <sub>n</sub> -scorer | 1                |                           |  |  |           |
|                        | 2                | 0,3                       |  |  | 0,3       |
|                        | 3                | 0,5                       |  |  | 0,5       |
|                        | 4                | 0,3                       |  |  | 0,3       |
|                        | 5                | 0,4                       |  |  | 0,4       |
|                        | 6                |                           |  |  |           |
|                        | U <sub>ref</sub> | 417.209                   |  |  | 417.209   |
| U <sub>lab</sub>       | 1                |                           |  |  |           |
|                        | 2                | 68.210                    |  |  | 66.466    |
|                        | 3                | 130.000                   |  |  | 130.000   |
|                        | 4                | 79.900                    |  |  | 79.650    |
|                        | 5                | 340.000                   |  |  | 340.000   |
|                        | 6                |                           |  |  |           |

## Volumenstrøm i skorsten



Figur 5. Test- og anlægsmålinger

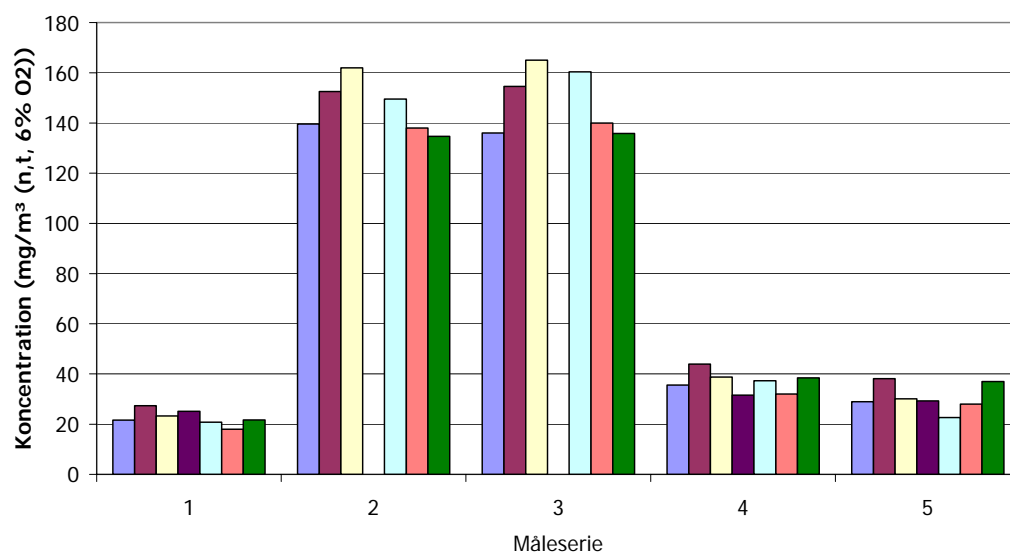
## Svovldioxid i skorsten

Tabel 6. Resultater af testmålinger og teststørrelser

|                        | Måling           | 1   | 2     | 3     | 4    | 5    |
|------------------------|------------------|---|-------|-------|------|------|
|                        | Laboratorium     | mg/m <sup>3</sup> (n,t, 6% O <sub>2</sub> ) |       |       |      |      |
| Total                  | 1                | 21,6  | 139,6 | 136,0 | 35,6 | 28,9 |
|                        | 2                | 27,4  | 152,5 | 154,6 | 43,9 | 38,1 |
|                        | 3                | 23,3  | 162   | 165   | 38,8 | 30,1 |
|                        | 4                | 25,1  |       |       | 31,6 | 29,3 |
|                        | 5                | 20,8  | 149,5 | 160,4 | 37,3 | 22,6 |
|                        | 6                | 18  | 138   | 140   | 32   | 28   |
| z-scorer               | 1                | 0,3   | 0,8   | 1,3   | 0,2  | 0,1  |
|                        | 2                | 1,1   | 0,4   | 0,3   | 1,7  | 2,0  |
|                        | 3                | 0,1   | 1,2   | 1,2   | 0,5  | 0,1  |
|                        | 4                | 0,6   |       |       | 1,1  | 0,0  |
|                        | 5                | 0,4   | 0,1   | 0,8   | 0,2  | 1,6  |
|                        | 6                | 1,1   | 0,9   | 1,0   | 1,0  | 0,3  |
| E <sub>n</sub> -scorer | 1                | 0,1   | 0,3   | 0,6   | 0,1  | 0,1  |
|                        | 2                | 0,5   | 0,2   | 0,1   | 0,8  | 1,0  |
|                        | 3                | 0,1   | 0,5   | 0,5   | 0,2  | 0,1  |
|                        | 4                | 0,2   |       |       | 0,5  | 0,0  |
|                        | 5                | 0,1   | 0,0   | 0,2   | 0,1  | 0,5  |
|                        | 6                | 0,5   | 0,4   | 0,4   | 0,5  | 0,1  |
|                        | U <sub>ref</sub> | 8,72  | 22,7  | 22,7  | 8,72 | 8,72 |
| U <sub>lab</sub>       | 1                | 2,2   | 14,0  | 13,6  | 3,6  | 2,9  |
|                        | 2                | 1,4   | 7,6   | 7,7   | 2,2  | 1,9  |
|                        | 3                | 2,6   | 17    | 17    | 2,6  | 2,6  |
|                        | 4                | 4,0   |       |       | 5,1  | 4,7  |
|                        | 5                | 10,0  | 45,0  | 45,0  | 10,0 | 10,0 |
|                        | 6                | 5   | 15    | 15    | 5    | 5    |

## Svovldioxid i skorsten

■ Laboratorium 1 
 ■ Laboratorium 2 
 ■ Laboratorium 3 
 ■ Laboratorium 4 
 ■ Laboratorium 5 
 ■ Laboratorium 6 
 ■ Anlægsmåler



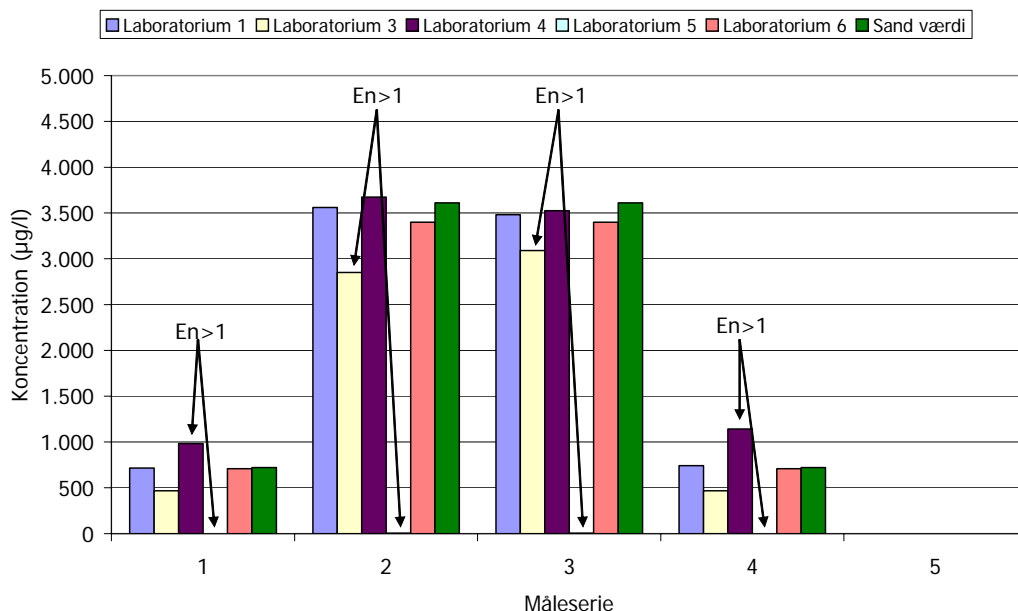
Figur 6. Test- og anlægsmålinger

## Svovldioxid i flaske

Tabel 7. Resultater af testmålinger og teststørrelser

|                        | Måling           | 1     | 2    | 3    | 4     |
|------------------------|------------------|-------|------|------|-------|
|                        | Laboratorium     | µg/l  |      |      |       |
| Total                  | 1                | 715   | 3560 | 3480 | 741   |
|                        | 2                |       |      |      |       |
|                        | 3                | 469   | 2850 | 3090 | 469   |
|                        | 4                | 982   | 3674 | 3526 | 1142  |
|                        | 5                | 0,701 | 3,57 | 3,59 | 0,699 |
|                        | 6                | 710   | 3400 | 3400 | 710   |
| Sande værdier          |                  | 722   | 3610 | 3610 | 722   |
| E <sub>n</sub> -scorer | 1                | 0,2   | 0,2  | 0,6  | 0,4   |
|                        | 2                |       |      |      |       |
|                        | 3                | 0,5   | 2,2  | 1,5  | 0,5   |
|                        | 4                | 2,1   | 0,2  | 0,3  | 3,4   |
|                        | 5                | 20    | 20   | 20   | 20    |
|                        | 6                | 0,2   | 0,8  | 0,8  | 0,2   |
| U <sub>lab</sub>       | U <sub>ref</sub> | 36    | 181  | 181  | 36    |
|                        | 1                | 21    | 107  | 104  | 22    |
|                        | 2                |       |      |      |       |
|                        | 3                | 480   | 300  | 300  | 480   |
|                        | 4                | 120   | 220  | 212  | 120   |
|                        | 5                | 0,30  | 0,70 | 0,70 | 0,30  |
| 6                      | 36               | 170   | 170  | 36   |       |

## Svovldioxid i flaske



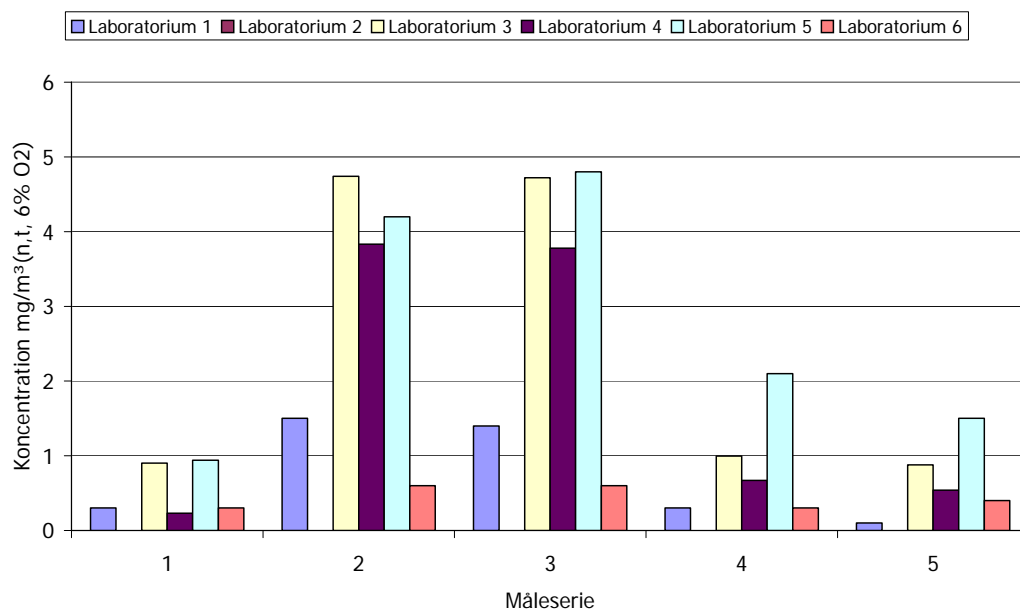
Figur 7. Testmålinger og nominelle værdier

## Saltsyre i skorsten

Tabel 8. Resultater af testmålinger og teststørrelser

|                        | Måling           | 1   | 2    | 3    | 4     | 5     |
|------------------------|------------------|---|------|------|-------|-------|
|                        | Laboratorium     | mg/m <sup>3</sup> (n,t, 6% O <sub>2</sub> ) |      |      |       |       |
| Total                  | 1                | 0,3   | 1,5  | 1,4  | 0,3   | 0,1   |
|                        | 2                |   |      |      |       |       |
|                        | 3                | 0,903                                       | 4,74 | 4,72 | 0,997 | 0,878 |
|                        | 4                | 0,23  | 3,83 | 3,78 | 0,67  | 0,54  |
|                        | 5                | 0,94  | 4,2  | 4,8  | 2,1   | 1,5   |
|                        | 6                | 0,3   | 0,6  | 0,6  | 0,3   | 0,4   |
| z-scorer               | 1                | 0,7   | 0,8  | 0,9  | 0,8   | 1,1   |
|                        | 2                |   |      |      |       |       |
|                        | 3                | 1,0   | 1,0  | 0,9  | 0,2   | 0,4   |
|                        | 4                | 0,9   | 0,5  | 0,4  | 0,3   | 0,3   |
|                        | 5                | 1,1   | 0,7  | 0,9  | 1,6   | 1,5   |
|                        | 6                | 0,7   | 1,3  | 1,3  | 0,8   | 0,5   |
| E <sub>n</sub> -scorer | 1                | 0,3   | 0,4  | 0,4  | 0,4   | 0,5   |
|                        | 2                |   |      |      |       |       |
|                        | 3                | 0,3   | 0,4  | 0,4  | 0,1   | 0,1   |
|                        | 4                | 0,4   | 0,2  | 0,2  | 0,1   | 0,1   |
|                        | 5                | 0,4   | 0,3  | 0,4  | 0,8   | 0,7   |
|                        | 6                | 0,3   | 0,7  | 0,6  | 0,4   | 0,3   |
|                        | U <sub>ref</sub> | 0,71  | 3,63 | 3,89 | 1,49  | 1,07  |
| U <sub>lab</sub>       | 1                | 0,1   | 0,6  | 0,6  | 0,1   | 0,0   |
|                        | 2                |   |      |      |       |       |
|                        | 3                | 0,900                                       | 1,50 | 1,50 | 0,900 | 0,900 |
|                        | 4                | 0,10  | 0,61 | 0,60 | 0,10  | 0,10  |
|                        | 5                | 0,60  | 1,4  | 1,4  | 0,6   | 0,6   |
|                        | 6                | 0,1   | 0,1  | 0,1  | 0,1   | 0,1   |

## Saltsyre i skorsten



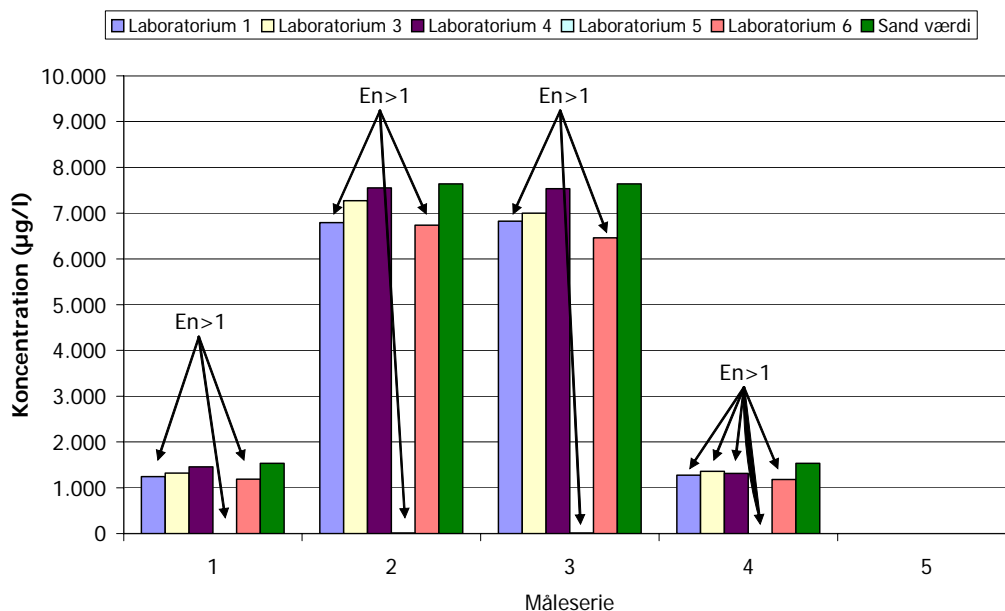
Figur 8. Test- og anlægsmålinger

## Saltsyre i flaske

Tabel 9. Resultater af testmålinger og teststørrelser

|                        | Måling       | 1    | 2    | 3    | 4    |
|------------------------|--------------|------|------|------|------|
|                        | Laboratorium | µg/l |      |      |      |
| Total                  | 1            | 1244 | 6794 | 6822 | 1274 |
|                        | 2            |      |      |      |      |
|                        | 3            | 1320 | 7270 | 7000 | 1360 |
|                        | 4            | 1456 | 7552 | 7536 | 1315 |
|                        | 5            | 1,50 | 7,25 | 7,38 | 1,48 |
|                        | 6            | 1190 | 6740 | 6460 | 1180 |
| Sande værdier          |              | 1530 | 7640 | 7640 | 1530 |
| E <sub>n</sub> -scorer | 1            | 3,4  | 2,0  | 1,9  | 3,0  |
|                        | 2            |      |      |      |      |
|                        | 3            | 0,2  | 0,8  | 1,3  | 0,1  |
|                        | 4            | 0,4  | 0,1  | 0,2  | 1,1  |
|                        | 5            | 20   | 20   | 20   | 20   |
|                        | 6            | 3,5  | 1,8  | 2,4  | 3,6  |
| U <sub>ref</sub>       |              | 77   | 382  | 382  | 77   |
| U <sub>lab</sub>       | 1            | 37   | 204  | 205  | 38   |
|                        | 2            |      |      |      |      |
|                        | 3            | 1290 | 290  | 290  | 1290 |
|                        | 4            | 180  | 453  | 452  | 180  |
|                        | 5            | 0,40 | 1,30 | 1,30 | 0,40 |
|                        | 6            | 60   | 337  | 323  | 59   |

### Saltsyre flaske



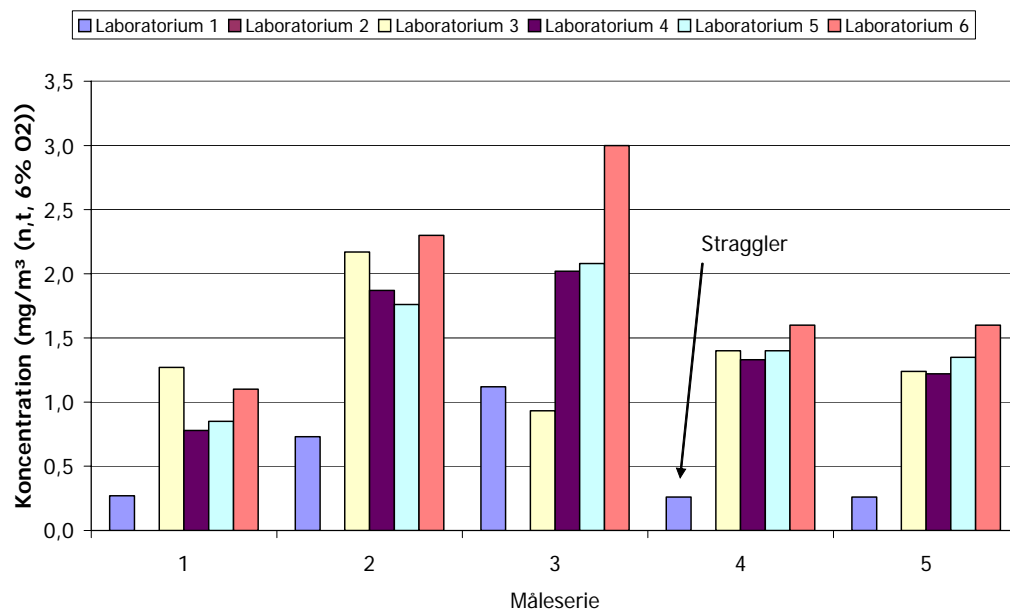
Figur 9. Testmålinger og nominelle værdier

## Flussyre i skorsten

Tabel 10. Resultater af testmålinger og teststørrelser

|                        | Måling           | 1   | 2    | 3     | 4     | 5     |
|------------------------|------------------|---|------|-------|-------|-------|
|                        | Laboratorium     | mg/m <sup>3</sup> (n,t, 6% O <sub>2</sub> ) |      |       |       |       |
| Total                  | 1                | 0,27  | 0,73 | 1,12  | 0,26  | 0,26  |
|                        | 2                |   |      |       |       |       |
|                        | 3                | 1,27  | 2,17 | 0,933 | 1,40  | 1,24  |
|                        | 4                | 0,78  | 1,87 | 2,02  | 1,33  | 1,22  |
|                        | 5                | 0,85  | 1,76 | 2,08  | 1,40  | 1,35  |
|                        | 6                | 1,1   | 2,3  | 3,0   | 1,6   | 1,6   |
| z-scorer               | 1                | 1,5   | 1,7  | 0,9   | 1,8   | 1,7   |
|                        | 2                |   |      |       |       |       |
|                        | 3                | 1,1   | 0,7  | 1,1   | 0,4   | 0,2   |
|                        | 4                | 0,2   | 0,2  | 0,2   | 0,2   | 0,2   |
|                        | 5                | 0,0   | 0,0  | 0,3   | 0,4   | 0,4   |
|                        | 6                | 0,6   | 0,9  | 1,4   | 0,8   | 0,9   |
| E <sub>n</sub> -scorer | 1                | 0,8   | 0,8  | 0,4   | 0,9   | 0,8   |
|                        | 2                |   |      |       |       |       |
|                        | 3                | 0,5   | 0,3  | 0,5   | 0,2   | 0,1   |
|                        | 4                | 0,1   | 0,1  | 0,1   | 0,1   | 0,1   |
|                        | 5                | 0,0   | 0,0  | 0,1   | 0,2   | 0,2   |
|                        | 6                | 0,3   | 0,4  | 0,7   | 0,4   | 0,4   |
|                        | U <sub>ref</sub> | 0,762                                       | 1,24 | 1,67  | 1,068 | 1,023 |
| U <sub>lab</sub>       | 1                | 0,14  | 0,15 | 0,22  | 0,13  | 0,13  |
|                        | 2                |   |      |       |       |       |
|                        | 3                | 0,32  | 0,32 | 0,320 | 0,32  | 0,32  |
|                        | 4                | 0,12  | 0,30 | 0,32  | 0,21  | 0,20  |
|                        | 5                | 0,60  | 0,60 | 0,60  | 0,60  | 0,60  |
|                        | 6                | 0,2   | 0,3  | 0,3   | 0,2   | 0,2   |

## Flussyre i skorsten



Figur 10. Test- og anlægsmålinger

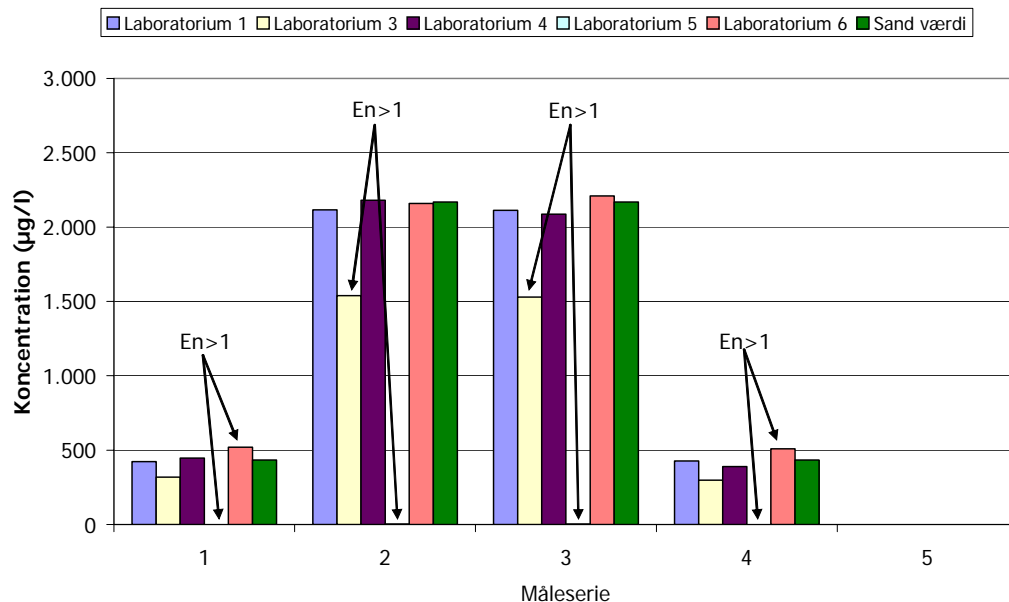


## Flussyre i flaske

Tabel 11. Resultater af testmålinger og teststørrelser

|                        | Måling       | 1     | 2     | 3     | 4     |
|------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
|                        | Laboratorium | µg/l  |       |       |       |
| Total                  | 1            | 423   | 2116  | 2112  | 428   |
|                        | 2            |       |       |       |       |
|                        | 3            | 318   | 1540  | 1530  | 297   |
|                        | 4            | 446   | 2181  | 2088  | 389   |
|                        | 5            | 0,437 | 1,967 | 2,037 | 0,408 |
|                        | 6            | 520   | 2160  | 2210  | 510   |
| Sande værdier          |              | 434   | 2170  | 2170  | 434   |
| E <sub>n</sub> -scorer | 1            | 0,2   | 0,2   | 0,2   | 0,1   |
|                        | 2            |       |       |       |       |
|                        | 3            | 0,5   | 3,4   | 3,5   | 0,6   |
|                        | 4            | 0,1   | 0,1   | 0,4   | 0,2   |
|                        | 5            | 20    | 20    | 20    | 20    |
|                        | 6            | 2,5   | 0,1   | 0,3   | 2,3   |
| U <sub>ref</sub>       |              | 22    | 109   | 109   | 22    |
| U <sub>lab</sub>       | 1            | 42    | 212   | 211   | 43    |
|                        | 2            |       |       |       |       |
|                        | 3            | 240   | 150   | 150   | 240   |
|                        | 4            | 180   | 180   | 180   | 180   |
|                        | 5            | 0,120 | 0,400 | 0,400 | 0,120 |
|                        | 6            | 26    | 108   | 111   | 26    |

## Flussyre i flaske



Figur 11. Testmålinger og nominelle værdier

## Diskussion

z-scorerne taler for sig selv, hvis de er mindre end 2, er de tilfredsstillende.

Det skal dog bemærkes, at p.g.a. de manglende nominelle værdier og de få deltagende laboratorier er testen ikke særlig stærk. Selv resultater, der visuelt ser åbenlyst forkerte ud, kan få en tilfredsstillende z-score (eksempelvis saltsyremålinger i skorsten). Laboratorierne og DANAK bør derfor supplere testen med en visuel vurdering af resultaterne, som benyttes til en intern vurdering af laboratoriernes egen præstation.

Hvis  $E_n$ -scorerne ikke er tilfredsstillende, kan det diskuteres, om firmaerne evt. er for optimistiske i angivelsen af deres usikkerheder. En lav usikkerhedsangivelse på laboratoriet giver beregningsmæssigt lave  $E_n$ -scorer. Hvis dette ikke er tilfældet, er en høj  $E_n$ -score udtryk for en utilfredsstillende måling.

Omvendt kan meget lave  $E_n$ -scorer være udtryk for, at de opgivne usikkerheder er for store. En høj usikkerhedsangivelse på laboratoriet gør det lettere at få godkendt et resultat. Det skal erindres, at for skorstensmålingerne er beregningen af  $E_n$ -scorer kun vejledende.

### Nitrogenoxider i skorsten

Firma 2 havde angiveligt "overload" på den første  $\text{NO}_x$ -måling og har derfor ikke rapporteret et resultat.

Alle z-scorer er tilfredsstillende ( $z \leq 2$ ). Tilsvarende er alle vejledende  $E_n$ -scorer tilfredsstillende ( $E_n \leq 1$ ). Af 29 værdier er 28 mindre end 0,5 og heraf 8 mindre end eller lig med 0,1.

### Kulmonoxid i skorsten

Der er meget stor forskel i målingerne af det lave niveau (fra ca.  $2 \text{ mg/m}^3$  til  $17 \text{ mg/m}^3$ ), men ingen værdier falder ud som outliers. Dette skyldes den meget store spredning mellem resultaterne.

Alle z-scorer er tilfredsstillende ( $z \leq 2$ ). Tilsvarende er alle vejledende  $E_n$ -scorer tilfredsstillende ( $E_n \leq 1$ ). Af 30 værdier er 20 mindre end 0,5. Ingen er mindre end eller lig med 0,1.

Visuel vurdering: Spredningen er meget stor, men koncentrationsniveauet er også lavt. Spredningen er på trods af de lave niveauer større end forventet.

### Ilt i skorsten

Ét resultat er registreret som outlier og én som straggler. Dette skyldes den i øvrigt meget lille spredning mellem resultaterne. Begge de to resultater er bevaret for den videre beregning.

En z-score er tvivlsom og resten er tilfredsstillende ( $z \leq 2$ ). Tilsvarende er alle vejledende  $E_n$ -scorer tilfredsstillende ( $E_n \leq 1$ ). Af 30 værdier er 25 mindre end 0,5 og heraf 11 mindre end eller lig med 0,1.

Visuel vurdering: Ét laboratorium ligger konsekvent for højt, hvilket kan skyldes en utæthed i prøvetagnings-systemet. Iltmålingen benyttes til at korrigere de andre parametre til en reference iltprocent, og en fejl i iltmålingen kan have indflydelse på de andre måleresultater fra samme laboratorium. Hvis samme prøvetagningssystem benyttes til iltmåling og de andre parametre, vil utæthedsfejl korrigeres væk ved omregningen til 6% ilt.

### Vand i skorsten

Firma 5 havde udstyrsdefekt i første vandmåling og har derfor ikke rapporteret et resultat. Firma 6 deltog ikke i måling af vand.

Én z-score er tvivlsom ( $2 > z < 3$ ). Øvrige z-scorer er tilfredsstillende. Alle vejledende  $E_n$ -scorer er tilfredsstillende ( $E_n \leq 1$ ). Af 24 værdier er 21 mindre end 0,5 og heraf 5 mindre end eller lig med 0,1.

Visuel vurdering: Spredningen er større end forventet.

### **Volumenstrøm i skorsten**

Firmaerne 1 og 6 deltog ikke i målingen af volumenstrøm.

Der er kun lavet to måleserier, hvorfor den statistiske analyse skal vurderes med forbehold. Alle z- og  $E_n$ -scorer er tilfredsstillende ( $z \leq 2$  hhv.  $E_n \leq 1$ ).

Visuel vurdering af resultaterne: Der er en større spredning på volumenstrømsmålingerne end forventet. Samtidig ses det, at laboratorerne konsekvent (kun to målinger) har de samme indbyrdes forhold, og at anlægsmåleren ligger nogenlunde på gennemsnittet af de 4 deltagende laboratorier.

### **Svovldioxid i skorsten**

Firma 4 brugte angiveligt forkert absorptionsvæske ved målingerne i de høje niveau og har derfor ikke rapporteret resultater.

Alle z-scorer er tilfredsstillende ( $z \leq 2$ ). Tilsvarende er alle vejledende  $E_n$ -scorer tilfredsstillende ( $E_n \leq 1$ ). Af 28 værdier er 23 mindre end 0, 5 og heraf 7 mindre end eller lig med 0,1.

### **Svovldioxid i flaske**

Laboratorium 2 deltog ikke i denne test.

Firma 5 har rapporteret værdier, der er 1000 gange lavere end de nominelle værdier. Det er med stor sandsynlighed en fejl i rapporteringen (forkert enhed), men vi kan ikke udelukke andre fejl. Vi har valgt at behandle de rapporterede resultater, da inddragelsen af de åbenlyst forkerte resultater ikke påvirker bedømmelsen af de øvrige. Laboratorium 5 har således meget høje  $E_n$ -scorer.

Blandt de øvrige resultater har firma 3 for høje  $E_n$ -scorer på de høje niveauer, og firma 4 har for høje  $E_n$ -scorer på de lave niveauer. Disse to firmaer angiver forholdsvis høje usikkerhedsniveauer. Firmaerne 1 og 6 har tilfredsstillende  $E_n$ -scorer på trods af, at de angiver forholdsvis lave usikkerhedsniveauer.

### **Saltsyre i skorsten**

Firma 2 deltog ikke i denne test.

Alle z-scorer er tilfredsstillende ( $z \leq 2$ ). Tilsvarende er alle vejledende  $E_n$ -scorer tilfredsstillende ( $E_n \leq 1$ ). Af 25 værdier er 20 mindre end 0, 5 og heraf 1 mindre end eller lig med 0,1.

Visuel vurdering: Der er en meget stor spredning på resultaterne - især ved de høje niveauer (måling 2 og 3) Når det tages i betragtning, at grænseværdien for fx. affaldsforbrændingsanlæg er  $10 \text{ mg/m}^3(n,t)$ , og niveauet i skorstenen ved måling 2 og 3 tilsyneladende er mellem 4 og  $5 \text{ mg/m}^3(n,t)$ , er det ikke tilfredsstillende, at spredningen er så stor.

### **Saltsyre i flaske**

Laboratorium 2 deltog ikke i denne test.

Firma 5 har rapporteret værdier, der er 1000 gange lavere end de nominelle værdier.

Blandt de øvrige resultater har firmaerne 1 og 6 for høje  $E_n$ -scorer på samtlige niveauer. Også her har de to firmaer angivet forholdsvis lave usikkerhedsniveauer.

Firma 3 har høj  $E_n$ -score på det ene høje niveau og firma 4 på det ene lave niveau. Begge firmaer angiver forholdsvis høje usikkerhedsniveauer.

### Flussyre i skorsten

Firma 2 deltog ikke i denne test.

Alle z-scorer er tilfredsstillende ( $z \leq 2$ ). Tilsvarende er alle vejledende  $E_n$ -scorer tilfredsstillende ( $E_n \leq 1$ ). Af 25 værdier er 18 mindre end 0, 5 og heraf 6 mindre end eller lig med 0,1.

Visuel vurdering: Spredningen er større end forventet.

### Flussyre i flaske

Laboratorium 2 deltog ikke i denne test.

Firma 5 har rapporteret værdier, der er 1000 gange lavere end de nominelle værdier.

Blandt de øvrige resultater har firma 3 høj  $E_n$ -score på de to høje niveauer og firma 4 på de to lave niveauer.

### Generelt

Der er god sammenhæng i de måleresultater, som firmaerne præsterer for måling i skorsten. De største afvigelser findes for måling af kulmonoxid, hvor niveauet var lavt, og måling af saltsyre, hvor koncentrationniveauet er ganske tæt på en gældende grænseværdi samtidig med en meget stor spredning på resultaterne.

For analyserne af kendte opløsninger er der et mere varieret billede, hvor ingen firmaer har tilfredsstillende  $E_n$ -scorer på alle værdier. Nogle af firmaerne kan med fordel vurdere deres usikkerhedsangivelser.

Firma 5 vurderes at have tilfredsstillende værdier under forudsætning af, at der er tale om en faktor 1000 fejl.

Skorstensmålingerne af svovldioxid, flussyre og saltsyre omfatter bl.a. en analyse. På trods af varierende kvalitet af analysedelen, har alle tilfredsstillende resultater for skorstensmålingerne. Det skyldes bl.a., at de statistiske tests er forskellige, men det bør også give anledning til diskussion af den totale måling (ophæver den ene fejl den anden?).

Usikkerhedsangivelser er meget svingende og bør give anledning til en generel diskussion. Der er dels stor forskel på niveauerne, f.eks. angiver firma 1 en usikkerhed på 37  $\mu\text{g/l}$  for analyse af saltsyre i absorptionsvæske med kendt koncentration, og firma 3 angiver 1290  $\mu\text{g/l}$ . Der er desuden forskel i opfattelsen af, hvordan koncentrationsniveauerne påvirker usikkerheden. Således har firma 3 angivet væsentligt større usikkerhed på det lave niveau end på det høje for saltsyre (1290  $\mu\text{g/l}$  h.h.v. 290  $\mu\text{g/l}$ ). Det høje usikkerhedsniveau ved lav værdi skyldes formentlig, at værdien er meget tæt på laboratoriets detektionsgrænse. Laboratorium 6 angiver ca. 60  $\mu\text{g/l}$  for det lave niveau og ca. 330  $\mu\text{g/l}$  for det høje niveau. Det kan entydigt vurderes, at der er laboratorier, der angiver ukorrekte usikkerheder, men det kan ikke vurderes hvilke laboratorier. Dog kan en visuel vurdering af resultaterne medvirke til en tolkning.

Nogle firmaer angiver usikkerheden i absolutte værdier med samme enhed som måleværdien, andre opgiver en procentuel usikkerhed. Nogle firmaer differentierer usikkerhedsangivelserne for forskellige koncentrationniveauer, andre har samme angivelse for alle niveauer.

Ét firma har ønsket muligheden for en anden gang at kunne rapportere differentieret usikkerhedsangivelse for samtlige måleserier.

## Konklusion

Målingerne blev gennemført uden generelle problemer. Nogle af firmaerne havde isolerede problemer, som betød enkelte manglende resultater.

Ikke alle firmaer har rapporteret usikkerhedsangivelserne som ønsket i oplægget, men alle angivelser er éntydige og har kunnet omregnes til de ønskede værdier.

Alle har statistisk set klaret sig godt på skorstensmålingerne, da alle z-scorer har været tilfredsstillende. Tilsvarende har modificerede  $E_n$ -scorer holdt sig inden for de accepterede grænser. Den visuelle vurdering af resultaterne giver dog et mere nuanceret billede. Især kan resultaterne for kulmonoxid og saltsyre i skorsten fremhæves som problematiske.

Testen af analysen af kendte opløsninger har vist, at der er betydelige forskelle, og et enkelt firma har lavet en markant fejl i – formodentlig – rapporteringen.

Usikkerhedsangivelser er ikke i god overensstemmelse, og en diskussion af usikkerhedsbudgetter er relevant.

De statistiske test viste, at kun få enkeltværdier var outliers, og ingen spredninger på måleserierne var outliers.

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.

En visuel vurdering af resultaterne leder dog hen til konklusioner om utilfredsstillende resultater for visse parametre. Det er dog ikke muligt med de statistiske tests, der er til rådighed, at påvise dette. Det er således op til laboratorierne selv at diskutere disse emner med DANAK.

## **Bilagsoversigt**

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

## Bilag 1. Indrapporteringsskema

Indrapporteringsskema for præstationsprøvning for måling af NO<sub>x</sub>, CO, HCl, HF og SO<sub>2</sub> på Esbjergværket

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

|                  | Enhed                                    | Usikkerhed*      |                  | Måling nr. |   |   |   |   |
|------------------|--|------------------|------------------|------------|---|---|---|---|
|                  |  | Lavt**<br>niveau | Højt**<br>niveau | 1          | 2 | 3 | 4 | 5 |
| NO <sub>x</sub>  | mg/m <sup>3</sup> (n,t)<br>(ved 6 % ilt) |                  |                  |            |   |   |   |   |
| CO               | mg/m <sup>3</sup> (n,t)<br>(ved 6 % ilt) |                  |                  |            |   |   |   |   |
| HCl              | mg/m <sup>3</sup> (n,t)<br>(ved 6 % ilt) |                  |                  |            |   |   |   |   |
| HF               | mg/m <sup>3</sup> (n,t)<br>(ved 6 % ilt) |                  |                  |            |   |   |   |   |
| SO <sub>2</sub>  | mg/m <sup>3</sup> (n,t)<br>(ved 6 % ilt) |                  |                  |            |   |   |   |   |
| O <sub>2</sub>   | Vol% (tør)                               |                  |                  |            |   |   |   |   |
| H <sub>2</sub> O | Vol% (våd)                               |                  |                  |            |   |   |   |   |
| Volumenstrøm     | m <sup>3</sup> /h (drift)                |                  |                  |            |   |   |   |   |

\* 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:

---



---



---



---



---



---

Dette og omstående, udfyldte skema skal være DANAK i hænde senest 28. april 2006 (brev, fax eller e-mail).

Indrapporteringsskema for analyseresultater for HCl, HF og SO<sub>2</sub> i udleverede prøveflasker

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

Der er udleveret følgende flasker til hvert laboratorium:

- 2 stk. mærket 1 (HCl og HF i ét niveau)
- 2 stk. mærket 2 (HCl og HF i et andet niveau) – i alt 4 analyser af HCl og HF
- 2 stk. mærket 3 (SO<sub>2</sub> i ét niveau)
- 2 stk. mærket 4 (SO<sub>2</sub> i et andet niveau) – i alt 4 analyser af SO<sub>2</sub>
- 1 blind HCl og HF
- 1 blind SO<sub>2</sub>

|                 | Enhed    | Usikkerhed*      |                  | Flaske nr. |   |   |   |
|-----------------|----------|------------------|------------------|------------|---|---|---|
|                 |          | Lavt**<br>niveau | Højt**<br>niveau | 1          | 1 | 2 | 2 |
| HCl             | µg/liter |                  |                  |            |   |   |   |
| HF              | µg/liter |                  |                  |            |   |   |   |
|                 |          |                  |                  | 3          | 3 | 4 | 4 |
| SO <sub>2</sub> | µg/liter |                  |                  |            |   |   |   |

\* Usikkerhed for en enkeltbestemmelse på basis af et 95 % konfidensinterval (dvs. 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 28. april 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 – skorstensmålinger

