

Opstilling af usikkerhedsbudgetter for direkte visende instrumenter

Praktisk indgangsvinkel

1. Indledning

I 1999 udgav Referencelaboratoriet en rapport om bestemmelse af usikkerhed på målinger foretaget med manuelle metoder, det vil sige opsamling på filtre og i vaskeflasker. Baggrunden for at vælge at koncentrere sig om disse metoder var, at der fandtes et udkast til en standard for bestemmelse af usikkerheden på direkte visende instrumenter (er nu udgivet som ISO 14956¹).

Det har vist sig, at denne standard er meget svær at forholde sig til, hvilket gør den meget vanskelig at anvende i praksis. Denne rapport beskriver derfor, hvordan metoden kan simplificeres, uden det går ud over kvaliteten af de beregnede usikkerheder. Tvært om kan det argumenteres, at den foreslåede metode – ud over at være mere praktisk anvendelig – benytter sig af reelle data fra målefirmaernes daglige arbejde, og derfor er mere på linie med den virkelige verden.

Rapporten vil omhandle instrumenter, der anvendes af målefirmaer til feltarbejde. Håndtering af usikkerhedsbidrag til automatisk målende instrumenter (anlægsudstyr) er ikke omfattet, fordi eftervisningen af usikkerheden på disse foregår som beskrevet i den europæiske standard for kvalitets sikring af anlægsmålere (prEN 14181).

Rapporten er skrevet så generelt som muligt, men det er ikke praktisk muligt at dække alle typer af målere. Derfor er det valgt at bruge en chemiluminescens NO_x-måler i de situationer, hvor det er nødvendigt at give mere praktisk orienterede beskrivelser.

Rapporten er udarbejdet som et fælles projekt mellem Miljøstyrelsens Referencelaboratorium og Institutet för Tillämpad Miljöforskning (ITM); Luftlaboratoriet. Det svenske bidrag er gennemført for svenske midler.

Rapporten kan betragtes som et – om end specielt – metodeblad i rækken af Miljøstyrelsens anbefalede metoder. Rapporten udgives på Referencelaboratoriets hjemmeside.

¹ ISO 14956 Air quality- Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty.

Indholdsfortegnelse

1. Indledning	2
2. Indhold og fremgangsmåde	4
3. Generelle principper.....	5
4. "Klassisk" bedømmelse af måleusikkerhed	8
4.1 Baggrund.....	8
4.2 Kvalitetskontrol og ydelsesbestemmelser	10
4.3 Opgørelse af måleusikkerheder	12
5. Bestemmelse af usikkerhedsbidrag ud fra daglige rutiner	14
5.1 I felten.....	14
5.2 Kontroller i laboratoriet	16
5.3 Vurderinger på målestedet	17
5.4 Andre	17
6. Eksempler og diskussion	19
Bilag 1	21
Bilag 2	25
Bilag 3	29

2. Indhold og fremgangsmåde

Ved udarbejdelsen af denne rapport har arbejdet været opdelt i følgende trin:

1. trin.

Med udgangspunkt i blandt andet ISO 14956 er der udarbejdet en liste over kendte bidrag til usikkerhed på en emissionsmåling med instrumenterede metoder.

Der er fokuseret på NO_x-måler baseret på chemiluminescensprincippet. Dette betyder ikke, at princippet ikke kan anvendes på andre metoder, men blot at denne NO_x-metode godt dækker faldgruber, der er ved opstilling af usikkerhedsbudgetter.

2. trin.

De bidrag, der er identificeret under 1. trin, er beskrevet, både med hensyn til, hvordan internationale standarder fastlægger og beregner disse, og hvordan bidragene overføres til en måling i felten. Hermed identificeres hvilke bidrag, der er svære at overføre fra laboratorieundersøgelser til forhold i felten.

3. trin.

I 3. trin gives forslag til procedurer for, hvordan de i 2. trin beskrevne usikkerhedsbidrag kan bestemmes i felten. Der lægges vægt på at anvende resultaterne af de rutiner, laboratorierne har ved måling på anlæg, for eksempel vurderes hvordan en målers gennemsnitlige drift over en måleserie kan bruges til at fastlægge usikkerhedsbidrag. Dette betegnes som feltusikkerheden.

Den foreslåede procedure kan erstatte flere af de kendte usikkerhedsbidrag, og 3. trin afsluttes med en beskrivelse af, hvordan feltusikkerheden kan erstatte forskellige usikkerhedsbidrag. Der gives en trin for trin beskrivelse af den nødvendige beregning.

4. trin.

Der gives et par eksempler, der indeholder usikkerhedsberegninger efter metoder angivet i 1. trin og efter den foreslåede alternative metode beskrevet i 3. trin.

3. Generelle principper

Opstilling af usikkerhedsbudgetter for direkte visende instrumenter foretages i henhold til ISO 14956, og dermed også efter principperne i GUM. Princippet er først at fastlægge en eventuel matematisk funktion (sammenhæng) mellem de enkelte bidrag, der indgår i beregningen. Det vil sige, når man har en koncentration i ppm (volumen) tør gas og aktuel iltkoncentration, skal denne regnes om til en given referencetilstand (for affaldsforbrændingsanlæg er denne mg/m³ tør gas, ved 0°C og 11% O₂).

Opstillingen af denne funktion er beskrevet i Referencelaboratoriets rapport fra 1999 "Forslag til opstilling af usikkerhedsbudgetter for manuelle målinger", som kan findes på Referencelaboratoriets hjemmeside (www.ref-lab.dk).

For at opstille et usikkerhedsbudget for den direkte visning (for eksempel koncentrationen i ppm) fra et instrument, hvor der ikke foreligger en matematisk funktion, beregnes usikkerheden som kvadratroden af den vægtede sum af kvadratet på usikkerheden fra input parametrene gange disse indflydelse på resultatet.

Matematisk kan begge typer af usikkerhedsbidrag samlet beskrives i en formel²:

$$u_c^2 = \sum_i w_i^2 \cdot u^2(y_i) + \sum_j b_j^2 \cdot u^2(\Delta x_j)$$

De enkelte forkortelser i formlen står for:

u_c Er den samlede usikkerhed på måleresultatet, for eksempel i enheden mg/m³ omregnet til referencetilstanden. Det skal bemærkes, at beregningerne skal foretages ved en nærmere defineret koncentration, som typisk vil være grænseværdien.

Bidrag fra omregninger.

w_i Er vægtningsfaktoren for den i'te parameter (for eksempel korrektion for O₂-koncentration). Vægtningsfaktoren bestemmes som den første afledte, og princippet er nærmere beskrevet i rapporten fra Referencelaboratoriet (1999).

$u(y_i)$ Er usikkerheden på den parameter, der korrigeres for, for eksempel O₂-koncentrationen. Denne usikkerhed kan bestemmes på flere måder, men vil for O₂-målere typisk være beregnet efter metoden beskrevet i denne rapport. Mens usikkerheden på for eksempel temperaturmålingen vil være baseret på leverandørens oplysninger.

Bidrag fra selve måleren.

b_j Er følsomhedskoefficienten for den j'te parameter. Eksempler på disse koefficienter er for eksempel interferenser (typisk i enheder som ppm/%CO₂) eller temperaturafhængighed (typisk i enheder som ppm/°C). Disse koefficienter er alle værdier, der fastlægges ved afprøvninger af måleren i laboratoriet – eller ved en typegodkendelse.

$u(\Delta x_j)$ Er afvigelsen fra forholdene ved kalibrering til forholdene ved måling. Med udgangspunkt i eksemplet med interferens, så vil usikkerheden blive påvirket med x ppm/%CO₂ gange 12%CO₂ (forudsat at røggassens CO₂-koncentration varierer mel-

² Formlen er identisk med formel (4) i ISO 14956.

lem 10 og 14%). Men hvis kalibreringen er foretaget med en kalibreringsgas med 12% CO₂, vil afvigelsen fra kalibreringen kun blive 2% CO₂.

Denne måde at regne på betyder, at dels skal det enkelte usikkerhedselement (for eksempel interferens) være kendt, samtidig skal forskellen mellem den aktuelle målesituation og kalibreringssituationen også være kendt. Nedenstående liste giver en oversigt over forskellige parametre, der kan have indflydelse på usikkerheden på en koncentrationsbestemmelse med direkte visende instrumenter. Listen er baseret på eksemplet i ISO 14956.

Responstid	Kontrolleres separat. Skal være mindre end 25% af midlingstiden. Indgår i øvrigt <i>ikke</i> i beregningen.
Afvigelse fra linearitet	Dette bidrag oplyses ofte af leverandøren i procent af maksimalt målelig værdi. Dette er typisk en garantiværdi, der ofte er overestimeret.
Repetierbarhed (standard deviation)	Omtales ofte som støj.
Drift (i tid)	Dette bidrag oplyses ofte af leverandøren i procent af maksimalt målelig værdi. Dette er typisk en garantiværdi, der ofte er overestimeret.
Trykafhængighed	Indflydelse på måleresultatet fra variationer i atmosfæretryk på målestedet.
Temperaturafhængighed	Indflydelse på måleresultatet fra variationer i omgivelsestemperaturen på målestedet.
Selektivitet (gas interferenser)	Se senere.
Spænding	Indflydelse på måleresultatet fra variationer i spændingen af strømforsyningen på målestedet.

Ved enhver målesituation forekommer der variationer under prøvetagningen, det vil sige, at variationerne har en vis indflydelse på resultatet. Følgende variationer kan påvirke et måleresultat:

- Variation i omgivelsestemperatur
- Variation i omgivelsestryk
- Variation i spændingen

Det er vigtigt i denne forbindelse at huske, at bidraget fra disse størrelser afhænger af, hvor meget forholdene på målestedet afviger fra forholdene ved kalibreringen.

For at tage hensyn til interfererende stoffer kan en tabel, som vist nedenfor, med fordel opstilles. For illustrationens skyld er der givet et par tænkte eksempler for interferens.

	Kalibreringspunkt	Aktuel koncentration	Effekt	Resulterende usikkerhedsbidrag
CO ₂	8 vol. %	11 vol. %	2 ppm/vol. %	6 ppm
H ₂ O	0 vol. %	1 vol. %	- 2 ppm/vol. %	- 2 ppm
CO				
SO ₂				
NO				
N ₂ O				

Endelig findes der usikkerhedsbidrag, der er relateret til arbejdsrutinen, det vil sige alle usikkerheder, der ikke indgår i en beregning, eller kan tilskrives målerens formåen.

Usikkerhed på kalibreringsgas	Denne usikkerhed er speciel derved, at bidraget kun ændrer sig, når kalibreringsgassen skiftes.
Tab i gasvejen	Et usikkerhedsbidrag der ofte ikke kan kvantificeres, og som derfor altid må estimeres.
Fejl p.g.a. lagdeling i skorsten	Det bør kunne dokumenteres, at denne ikke er signifikant. Men pladsforholdene kan medføre, at dokumentationen ikke kan gennemføres.

4. "Klassisk" bedømmelse af måleusikkerhed

4.1 Baggrund

Princippet i den "klassiske" metode til at bestemme en instrumenteret metodes usikkerhed (beskrevet i ISO 14956³) indeholder en procedure, der kræver, at alle de bidrag, som påvirker måleresultatet, identificeres. Hvis det er muligt, skal man beregne eller opgøre størrelsen og betydningen af de enkelte fejlkilder, for om muligt at kompensere for deres effekt. En bedømmelse af potentielle fejlkilder skal omfatte *hele* målesystemet og indeholde alle tænkelige fejl fra *samtlig*e aktiviteter i forbindelse med målingen.

Usikkerheden i en måleværdi kan stamme fra alle led i måleproceduren. Ved måling kan fejl for eksempel skyldes:

- fejlplaceret sonde (et ikke repræsentativt punkt i røggassen/lagdeling)
- nedbrydning på prøvetagningsfilter
- kemiske reaktioner med for eksempel CO, CH₄, NH₃, støv med mere
- adsorption til vægge i rør og slanger (i prøvetagningssystemet)
- udskillelse/adsorption i tørresystem (gaskonditionering)
- ustabil tryk og temperatur i tørresystem
- lækage(r)
- ustabilitet i instrumentet; nul og spanpunktsdrift
- krydsfølsomhed (interferenser)
- instrumentets linearitet
- trykvariationer i både røggas og omgivelsesluften
- signaloverførselsfejl
- signalforstyrrelser
- variationer i netspændingen
- temperaturvariationer i omgivelserne

Fejlen kan opstå ved andre aktiviteter, såsom

- nulpunktskalibrering: nulgaskvalitet, fugt;
- spanpunktskalibrering: referencegaskvalitet, fugt, forkert/uhensigtsmæssigt tilsætningspunkt for referencegas;
- måling: ændrede røggassammensætning (krydsfølsomhed, reaktioner med andre komponenter) under målingen;
- beregninger: fejl i hjælpestørrelser for eksempel CO₂, fugt, røggasflow.

Fejlene kan være tilfældige eller systematiske. Tilfældige fejl kan reduceres gennem gentagne målinger. Systematiske fejl kan derimod ikke elimineres, men kan ofte reduceres gennem korrektion. Hvis en systematisk fejl forekommer som en konstant faktor, der giver en kendt påvirkning på måleresultatet, skal man altid kompensere for denne effekt. Ofte kontrolleres eller kalibreres et målesystem mod referencemateriale (for eksempel kalibreringsgasser) for at eliminere systematiske fejl, men usikkerheden på referencematerialet skal altid tages i betragtning.

³ ISO 14956 Air quality- Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty.

Ved beregning af den *totale måleusikkerhed* laves først en korrektion for alle kendte systematiske fejl, eller de reduceres mest muligt gennem andre kalibreringer (for eksempel kontrol af målesignalet mod referencegas, linearitetstest og interferenstest af instrumentet med mere). En hel del øvrige kilder til systematiske fejl kan elimineres ved, at kalibreringer og målinger sker på samme måde. Den totale usikkerhed beregnes derefter fra de resterende fejlkilder. Størrelsen på visse af disse kan fås gennem at beregne standartafvigelsen for gentagne målinger, for andre ved at anvende kendte usikkerhedsdata (oplysninger fra leverandøren fra typeprøvning af instrumentet).

Følgende faktorer skal man tage hensyn til for at mindske målefejl:

- Måleområdet bør vælges efter forventet indhold gange en faktor 1,5 - 2,0 (for eksempel forventet NO_x-indhold = 50 ppm → måleområde op til 100 ppm).
- Kalibreringsgassens indhold bør normal være ca. 80% af måleområdet, dog bør indholdet ligge tæt på den koncentration, hvor usikkerheden ønskes at være mindst.
- Nulgas anvendes for at justere nulpunktet.
- Kalibrering skal omfatte **hele** målesystemet. Påvirkning fra prøvetagningssystemet kontrolleres ved at tilføre kalibreringsgassen i forskellige punkter, for eksempel i prøvetagningssonden, før køleren og direkte til instrumentet.
- Instrumentets krydsfølsomhed (d.v.s. påvirkning fra interfererende emner) overfor den aktuelle røggas skal fastlægges (og eventuelt korrigeres for).

Indvirkningerne fra interfererende komponenter er kompleks og varierer kraftigt afhængigt af måleprincip og instrumentfabrikat. Kemiluminescensinstrumenter er for eksempel følsomme over for CO₂-quenching, det vil sige, at CO₂ slukker det lys, NO₂-molekylerne udsender ved henfald. Det anvendte instruments følsomhed for CO₂-quenching skal kontrolleres ved at tilføre en referencegasblandning indeholdende **både NO og CO₂**. En sammenligning mellem målesignalet for NO i kvælstof uden og med CO₂ giver et mål på quenchingeffekten. Ved anvendelsen af kemiluminescensinstrument til NO-målinger er det vigtigt at tage hensyn til dette, fordi måleresultatet ellers systematisk bliver for lavt.

IR-instrumenter og UV-instrumenter er følsomme for blandt andet forskellige kulbrinter, hvilket kan give en for høj måleværdi.

Målesystemets linearitet skal kontrolleres regelmæssigt, for eksempel efter reparation eller mindst en gang per år. Kontrollen sker ved at man med en gasblanding enhed fortynder en referencegas. Kontrollen foretages i mindst 6 målepunkter (inklusive nulgas). For at instrumentet skal anses for værende lineært, må intet punkt afvige mere end 2% (af måleområdet) fra idealinien.

Efter alle kalibreringer og korrektioner kan den totale måleusikkerhed beregnes ifølge

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2}$$

Hvor u_c er den kombinerede måleusikkerhed for målingen, og u_i er måleusikkerheden af de indgående bidrag. Bemærk at de indgående størrelser/værdier skal være uafhængige af hinanden. Alle usikkerhedsbidrag skal have samme enhed, for eksempel kan alle usikkerhedsbidrag angives i absolutte tal (mg/m³).

Det er endvidere vigtigt, at alle delusikkerhederne, inden de summeres efter ovenstående formel, er udtrykt som én gange spredningen, og at usikkerheden er normalfordelt. Langt de fleste oplysninger fra instrumenters produktblade med videre er opgivet som maksimalværdier, det vil sige, de er opgivet som mindre end en given værdi (maksimumsværdier). Altså ikke normalfordelte usikkerheder. En maksimumsværdi omregnes til en korresponderende usikkerhed ved at dividere med kvadratroden af 3. Således bliver udgangspunktet, at såfremt ikke andet er oplyst, så divideres oplysninger i et produktblad med kvadratroden af 3, inden de indgår i en usikkerhedsberegning.

Ved den enkelte måling er usikkerheden på kalibreringsgassens indhold helt klart en systematisk fejl, ligesom effekten af interfererende komponenter er det, hvis gassammensætningen er konstant under målingen. Men hvis den eksakte størrelse af disse ikke er kendte, kan man ikke foretage korrektioner, og usikkerhederne bliver derfor dele af den totale usikkerhed. Disse usikkerhedsbidrag er ofte bestemt eksperimentelt og derfor opgivet som måle-/analyseusikkerheder, og de indgår derfor direkte i budgettet⁴.

Generelt kan usikkerhedsbidrag mindre end 10% af det højeste bidrag udelades fra den samlede beregning.

Ved rapporteringen er det vigtigt at udvise stor omhu for at beskrive, hvordan man har gået til værks med beregningerne hvilke overvejelser, som er gjort og hvilke fejlkilder, som menes at kunne påvirke måleresultatet.

4.2 Kvalitetskontrol og ydelsesbestemmelser

Der findes ISO-standarder, som beskriver, hvordan ydelsen af et instrument til kontinuerlig bestemmelse af forureninger i luft måles blandt andet ved forsøg med videre i laboratoriet. Dette er grundlæggende oplysninger, som skal anvendes ved usikkerhedsbedømmelsen af målingen. Et hovedprincip ved bestemmelse af et automatisk målesystems ydelse er, at bedømmelsen omfatter et komplet målesystem. Når dette ikke kan ske, skal resultatet anvendes med stor forsigtighed.

De rutiner, der kort beskrives, er alle beregnet til at foregå på laboratoriet – ikke i felten. Det understreges, at det ofte er muligt og mest praktisk at anvende de oplysninger, som leverandøren giver på datablade og lignende. Det vurderes dog, at det vil være rimeligt selv at kontrollere linearitet, interferens, responstid og andre usikkerheder, der ændres med tiden.

Kalibrering

Kalibrering af direkte visende instrumenter skal ske, når systemet har opnået temperaturstabilitet, og køleren skal have antaget ligevægtsfugtindhold for eksempel ved, at fugtig gas ledes gennem systemet. Fugtindholdet skal bibeholdes under kalibreringen. Kalibreringsgassen skal tilføres så tæt på sondespidsen som muligt.

- 1) Først tilføres nulgas til systemet i så lang tid, at en stabil måleværdi opnås, hvorefter nulpunktet om nødvendigt justeres ind.
- 2) Derefter tilføres referencegas på tilsvarende vis, og instrumentudslaget justeres om nødvendigt ind efter, hvad kalibreringsgassens analysecertifikatet oplyser.
- 3) Til sidst kontrolleres nulpunktet på ny. Hvis ny justering er nødvendig, gentages hele kalibreringsforløbet.

⁴ Vær opmærksom på, at måle-/analyseusikkerhed kan være opgivet på 95% konfidensniveau. Er dette tilfældet, skal værdien divideres med 2 for at omregne til usikkerhed.

Under hele proceduren skal måleværdien aflæses på datalogger eller tilsvarende, ikke direkte på instrumentet. Forhold som tryk, temperatur og flow skal være konstante under hele kalibreringen, således de ikke påvirker dennes kvalitet.

Bestemmelse af den nedre detektionsgrænse

Den nedre detektionsgrænse bestemmes ved at registrere måleudslaget for en nulprøve mindst 30 gange. I denne periode må målesystemets indstillinger ikke ændres. En nulprøve kan være teknisk rent kvælstof eller ren og tør instrumentluft.

For at minimere påvirkningen på resultatet fra nulpunktsdrift og temperaturvariationer bør testperioden være så kort som muligt.

Den nedre detektionsgrænse, x_{\min} (95% konfidensniveau), beregnes med formlen $x_{\min} = 2 s_{x_0}$, hvor s_{x_0} er standardafvigelsen.

Bestemmelse af nulpunkts- og spandrift

Målesystemets nulpunkts- og spandrift bestemmes under en uafbrudt måleperiode. Målesystemets indstillinger må ikke ændres i denne periode. Forhold som tryk, temperatur og flow skal være konstante under hele bestemmelsen, således de ikke påvirker dennes kvalitet.

Bestemmelse af interferenser

For at bestemme den indvirkning, de øvrige gasformige komponenter i kanalen har på den målte værdi, tilføres målesystemet gasblandinger indeholdende det stof, som skal måles og passende koncentrationer af forbindelser, som mistænkes for at kunne interferere ved målingerne. Ved disse test er prøvetagningssystemet ikke så essentielt, og gassen kan derfor tilføres direkte til instrumentet. Måleværdien for testblandingen (x_s), og koncentrationen af enhver testet forbindelse (p_s) registreres.

I de tilfælde, hvor den målte interferens er direkte proportionel med koncentrationen af det interfererende stof, kan interferensens størrelse angives direkte som x_s/p_s . Hvis interferensen ikke er direkte proportionel med koncentrationen af det interfererende stof, skal interferensens størrelse ved forskellige koncentrationer af det interfererende stof bestemmes.

Interferensens størrelse bestemmes for hvert enkelt stof og for blandinger af alle interfererende stoffer for at påvise en eventuelt kombineret effekt. I praksis tilføres en blanding indeholdende de interfererende stoffer i de koncentrationer, der kan forventes at forekomme i målegassen. Hvis interferensen er lavere end de foreskrevne værdier, behøver man ikke tage hensyn til nogen interferens. Ellers skal de forskellige komponenter testes hver for sig.

I de situationer, hvor den samlede interferens er mindre end en på forhånd fastlagt værdi (for eksempel <4% af målt værdi), anvendes denne i beregninger som en maksimalværdi.

Bestemmelse af responstiden

Responstiden er den tid, målesystemet behøver for at opnå 90% af det endelige målesignal ved en momentan ændring af gaskoncentrationen.

For at bestemme responstiden tilføres målesystemet en referencegas med en koncentration, der svarer til 50 - 90% af fuldt skalauslag. Responstiden bør være mindre end 25% af midlingstiden.

4.3 Opgørelse af måleusikkerheder

Måleusikkerheder kan både være afhængig af prøvetagning og de direkte målinger med automatiske instrumenter. Usikkerheder som afhænger af prøvetagningen kan være meget svære at kvantificere.

Flere af disse faktorer kan man kompensere for, mere eller mindre effektivt, ved kalibrering og test med referencegasser (f.eks. nedbrydning på filter, adsorption i slanger, adskillelse i gaskonditioneringen), ved kontrol (f.eks. lækage og signalforstyrrelser) eller ved at registrere variationer (tryk, temperatur, spændingsvariationer).

Usikkerheder som kan henføres til instrumentmålingerne er for eksempel:

- usikkerheden i referencegassens indhold,
- variationer i prøvegassens restfugtindhold,
- interfererende gaskomponenter,
- usikkerheden i instrumentets linearitet,
- nulpunkts- eller spanpunktsdrift,
- tryk- og temperaturforandringer i omgivelserne.

Referencegassen købes sædvanligvis med en analysetoleranse på $\leq 2\%$. Leverandørens certifikat plejer i almindelighed at blive betragtet som sand værdi. Kalibreringsgassens koncentration vælges normalt, så udslaget svarer til cirka 80 - 90% af instrumentets måleområde. Fejlen er i princippet systematisk, men ukendt, så længe der arbejdes med én og kun én kalibreringsgas. Når der med tiden eller hos forskellige laboratorier anvendes forskellige gasser, bliver denne systematiske – men ukendte – fejl til en tilfældig fejl.

Efter afkøling af gassen er der altid en lille andel restfugt i prøvegassen. Indholdet af vanddamp kan være op til 1-2 vol-% af den totale gasvolumen under forudsætning af, at man har et velfungerende kølesystem. Variationer i gassens tryk og temperatur fører til en tilfældig variation i restfugtindholdet. Denne tilfældige variation indgår typisk med maksimum 1 vol-% restfugt, hvilket påvirker måleusikkerheden med 1% på grund af volumenvariationen. Restfugtindholdets interfererende effekt beskrives nedenfor. Fejlen kan betragtes som tilfældig.

Indvirkningen af interfererende stoffer er kompleks og varierer kraftigt afhængig af måleprincip og instrumentfabrikat.

Kemiluminescensinstrument for NO_x er f.eks. følsom over for CO_2 -quenching, det vil sige, måleværdien bliver for lav, fordi CO_2 absorberer udsendt kemiluminescensstråling. Ved anvendelse af kemiluminescensinstrument for NO-målinger er det vigtigt at tage hensyn til dette, ellers bliver måleresultaterne for lave. Effekten af CO_2 -quenching kan påvirke måleresultatet med op til 5% af måleresultatet, men variationen mellem forskellige fabrikater og modeller kan være stor. Der kan også være en vis påvirkning fra O_2 og restfugt. For visse instrumentfabrikater gives korrektionskurver for quenchingeffekten i den medfølgende dokumentation. Denne kan med fordel eftervises for det enkelte instrument. Dette kan ske ved at tilføje en referencegas, der indeholder både NO og CO_2 i N_2 , og en gas der kun indeholder NO i N_2 . Forskellen mellem målesignalet for NO i kvælstof med og uden CO_2 giver et mål på quenchingeffekten.

IR- og UV-instrumenter er følsomme overfor blandt andet forskellige typer af kulbrinter. IR-instrumenter er ligeledes følsomme overfor restfugt, hvor interferensen kan være op til 10 - 20 ppm per volumen-% fugt. En forudsætning for at bidraget til måleusikkerheden på grund af interferens fra kulbrinter er på et acceptabelt niveau, er derfor, at der kun måles på processer, hvor der ikke forekommer ufuldstændig forbrænding.

Kravet til instrumenterne i mange standarder er, at interferenserne samlet ikke må overstige 4% af måleområdet. Fejlen kan betragtes som både systematisk og tilfældig. Ved måling på for eksempel et forbrændingsanlæg med konstant røggassammensætning er indflydelsen af interfererende stoffer konstant, det vil sige, at fejlen er systematisk (på dette anlæg). Men hvis røggassammensætningen varierer under målingen, eller måleresultatet fra flere anlæg eller laboratorier sammenlignes, kommer måleresultatet også til at indeholde et tilfældigt fejlbidrag. Da det sidste næsten altid er tilfældet, betragtes interferens som en tilfældig fejl.

En kalibrering af systemets linearitet bør gøres regelmæssigt, for eksempel mindst en gang per år. Kontrollen bør derfor omfatte hele analysesystemet, det vil sige både analysator og registreringsdelen (dataopsamling). Lineariseringskontrollen gennemføres med hjælp af en gasblandingsenhed i mindst fem målepunkter. For at systemet skal anses lineært, bør ingen punkter inden instrumentets måleområde afvige mere end 2% af fuldt skalaudslag fra ideallinjen. Disse 2% kan betragtes som en tilfældigt fejl.

Det er vigtigt ved bestemmelsen af afvigelse fra linearitet, at gasblendeenheden har en lille usikkerhed, fordi denne usikkerhed overføres direkte til en usikkerhed på måleren. Ved denne test er den absolutte koncentration af gassen ikke så betydende, det er derimod forholdet mellem koncentrationerne.

OBS! Hvis måleområdet er 0 - 500 ppm, indebærer det en fejl på 2% 10 ppm, selv ved lave koncentrationer. Ved god overensstemmelse mellem kalibreringsgassen og målegassens koncentration "kalibreres" en stor del af denne fejl bort. Derfor kan det være en fordel med kalibreringsgasser i mere end en koncentration. I modsat fald kan usikkerhedsbidraget blive betydeligt større end 2% af målt værdi ved bestemmelse af lave koncentrationer.

Forekomst af ammoniak i prøvegassen kan medføre både reduktion og dannelse af NO_x i målesystemet. Specielt gælder dette i tilstedeværelse af jern, for eksempel ved opvarmede sintrede rustfrie stålfilter og i stålkonvertere. Bedre ydelser har konvertere af kul/molybdæn typen. Ved NH_3 -indhold mindre end 5 ppm NH_3 i prøvegassen er indflydelsen dog negligeabel. Højere indhold af NH_3 (50-100 ppm) kan der teoretisk være store fejl i måleværdien, men i praksis er fejlen formodentligt lille, blandt andet fordi en betydende del af NH_3 udskilles i køleren.

Dårlig konverteringsgrad kan give fejlagtige resultater med hensyn til NO_2 . For instrumenter, som kontrolleres med en referencegas indeholdende NO, bør virkningsgraden kontrolleres mindst en gang per år eller oftere, hvis der er anledning til at mistænke dårlig konverteringsgrad, eller hvis antallet af driftstimer er stort.

Variationer i lufttryk påvirker måleresultatet, såfremt instrumentet ikke er kompenseret for sådanne variationer. En ændring på 10 mbar kan medføre en ændring på ca. 1% i måleværdien. Alle nyere instrumenter er normalt udstyret med trykkompensation.

5. Bestemmelse af usikkerhedsbidrag ud fra daglige rutiner

Som beskrevet i det tidligere afsnit afhænger den samlede usikkerhed på en måleværdi fra alle led i måleprocessen. Hver enkelt af disse kvantificeres og summeres efter fejlafhobningsloven. Det store arbejde for det enkelte laboratorium er at kvantificere alle størrelserne eller finde behørig dokumentation. Den nødvendige dokumentation gives ofte af leverandøren/producenten, problemet er bare, at den ikke altid er specifik nok. De værdier, leverandøren oplyser, er uden et konfidensniveau (én eller to gange spredningen), ligesom nogle værdier kan være overestimerede maksimal værdier.

Et typisk eksempel på det sidste er nulpunktsdriften, der typisk angives af leverandøren som mindre ned 2% af måleområde. At denne værdi angives, skyldes et lignende krav stilles for, at måleren kan passere en TÜV-afprøvning. Altså leverandøren er kun interesseret i at kunne dokumentere, at "grænsen" på de 2% overholdes.

Ved målinger af lave koncentrationer med en måler med stor dynamik (stort måleområde), bliver de 2% meget betydende. En CO-måler har typisk et måleområde på 0 – 1000 mg/m³, fordi der kan forekomme høje CO-koncentrationer med jævne mellemrum, men den typiske værdi er måske 10 mg/m³. I dette eksempel er den målte værdi mindre end nulpunktsdriften, og dermed også mindre end usikkerheden. For at få et troværdigt mål for nulpunktsdriften bliver det enkelte laboratorium altså nødt til at foretage denne dokumentation selv.

Endvidere er langt de fleste af usikkerhedsbidragene bestemt under kontrollerede forhold, og dermed bliver det problematisk at overføre usikkerhederne kvantitativt til forholdene i felten.

I dette afsnit gives forslag til, hvordan det enkelte laboratorium kan anvende resultaterne af de rutiner, laboratorierne har ved måling på anlæg, til at erstatte værdier for en lang række af delusikkerheder.

5.1 I felten

Det er vigtigt først at se på hvilke procedurer, der normalt følges for måling med et registrerende instrument i felten, således der tages udgangspunkt i værdier, som alle laboratorier har adgang til.

Før måling⁵:

Instrumentets visning på nulgass og spanpunktsgas registreres og noteres. Eventuelt justeres instrumentet, hvis afvigelsen fra bør-værdi er for stor.

Efter måling⁶:

Instrumentets visning på nulgass og spanpunktsgas registreres og noteres.

Forskellen mellem visningen på nulpunktet og spanpunktet før og efter målingen fortæller noget om, hvordan måleren har opført sig i løbet af måledagen. Inddrages resultater fra tilstrækkelig mange måledage, fås nogle statistisk veldokumenterede oplysninger om instrumentets "gennem-

⁵ Ved "før måling" forstås umiddelbart før måling, det vil sige, gasserne tilføres instrumentet maksimalt 1 til 2 timer før første måling begyndes, og efter instrumentet er driftsvarmt. Før måling er i denne forbindelse ikke dagen før, målingen begyndes.

⁶ Ved "efter måling" forstås umiddelbart efter måling, det vil sige, gasserne tilføres instrumentet maksimalt 1 til 2 timer efter, at sidste måling er standset.

snitlige" måde at opføre sig på, og dermed oplysninger direkte fra målesituationen til inddata for opstilling af et usikkerhedsbudget.

Denne målte forskel indeholder oplysninger om følgende usikkerheder (alle nævnt på liste i tidligere afsnit) bestemt under de faktiske forhold:

- adsorption til vægge i rør og slanger (i prøvetagningsystemet)
- udskillelse/adsorption i tørresystem (gaskonditionering)
- ustabil tryk og temperatur i tørresystem
- lækage(r)
- ustabilitet i instrumentet; nul- og spanpunktsdrift
- trykvariationer i omgivelsesluften
- signaloverførselsfejl
- signalforstyrrelser
- variationer i netspændingen
- temperaturvariationer i omgivelserne
- restfugt i målegassen (efter konditionering)

For at alle usikkerheder skal være dækket, kræves det, at både nulgas og spangas tilføres målesystemet ved sondespidsen, og at måleresultatet registreres på dataopsamlingsenheden. Gasserne skal også tilføres i så lang tid, at det fulde signal opsamles på dataopsamlingsenheden. Dette opnås ved at sikre stabilt signal fra måleren i en periode, der svarer til 3 gange midlingstiden på dataopsamlingsenheden.

De værdier, der i denne situation fremkommer som et mål for usikkerheden, er selvfølgelig ikke bestemt under kontrollerede forhold, men netop fordi de kommer fra faktiske forhold, indeholder værdierne også information om menneskelige fejl og de usikkerheder, der naturligt ikke kan fastlægges på et laboratorium.

Forskellen mellem aflæsningen før og efter en måleserie er et mål for, hvor meget instrumentet har drevet under målingen, og variationen er at betragte som almindelig "støj" ved målingen, og støj kan omsættes til både detektionsgrænse og usikkerhed.

For en lang række måleserier (over 10) beregnes først forskellen, Δ_i , mellem visning før måling og værdien efter måling. Husk at Δ_i beregnes med fortegn, og det skal derfor være muligt også at bestemme en negativ drift.

$$\Delta_i = x_{\text{før}} - x_{\text{efter}} \quad (1)$$

Middelværdien af driften, D, for i alt "n" målekampagne beregnes af

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i}{n} \quad (2)$$

OBS. D bør være tæt på 0 (nul). Hvis ikke er det et tegn på en systematisk drift, som for eksempel kan skyldes, at opvarmningstiden generelt er for kort.

Den samlede usikkerhed, som hidrører fra enkeltbidrag fra ovenstående liste, kan estimeres ved at beregne spredningen ($s(\Delta_i)$) baseret på alle Δ_i .

$$s(\Delta_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta_i - D)^2}{n-1}} \quad (3)$$

Den udvidede usikkerhed (eng.: Expanded uncertainty) beregnes af

$$u = 2 \cdot s(\Delta_i) \quad (4)$$

Det er værdien for $s(\Delta_i)$, der skal indgå i det videre arbejde med at opstille usikkerhedsbudgetter for den samlede måling.

Usikkerheden vil med stor sandsynlighed være forskellig ved nulpunktet og spanpunktet. Dette skyldes, at flere af de usikkerhedsbidrag, der testes ved denne metode, kun registreres, når gasen indeholder målekomponenten, for eksempel NO_x .

Usikkerheden skal derfor beregnes ved både nulpunktet og spanpunktet. Ønskes en vurdering af usikkerheden på målinger med et resultat mellem disse to yderpunkter, betragtes usikkerheden som ligefrem proportional med den målte koncentration.

Instrumentets nedre detektionsgrænse kan beregnes af følgende formeludtryk, baseret på aflæsningerne ved nulpunktet:

$$DL = |D| + 3 \cdot s(\Delta_i) \quad (5)$$

Nedenstående tabel giver et forslag til, hvordan data kan organiseres sammen med en illustration af, hvordan beregningerne foretages.

Målekampagne nr.	Værdi før måling	Værdi efter måling	Beregning	Formel nr.
1	$X_{\text{før},1}$	$X_{\text{efter},1}$	Δ_1	(1)
2	$X_{\text{før},2}$	$X_{\text{efter},2}$	Δ_2	(1)
.....				
i	$X_{\text{før},i}$	$X_{\text{efter},i}$	Δ_i	(1)
.....				
n	$X_{\text{før},n}$	$X_{\text{efter},n}$	Δ_n	(1)
Middelværdi			D	(2)
Spredning			$s(\Delta_i)$	(3)
Det. gr.			DL	(5)

Tabel 1. Forslag til opstilling af datadokumentation af usikkerheder ved instrumentets nulpunkt.

Beregningerne er de samme for spanpunktet, men der giver det ingen mening at beregne detektionsgrænsen.

5.2 Kontroller i laboratoriet

Følgende usikkerhedsbidrag kan (bør) kontrolleres i laboratoriet, inden instrumentet tages i brug, og i øvrigt med jævne mellemrum.

- krydsfølsomhed (interferenser)
- instrumentets linearitet

Langt de fleste akkrediterede laboratorier har rutiner, der regelmæssigt kontrollerer disse usikkerhedsbidrag, og det vil derfor være oplagt at bruge denne information ved opstillingen af usikkerhedsbudgetter.

Usikkerhedsbidraget fra interfererende stoffer kan principielt håndteres på 2 forskellige måder. Enten bestemmes det maksimalt forventelige bidrag til usikkerheden under enhver situation, eller også opstilles et beregningsudtryk baseret på koncentrationen af den interfererende komponent.

I den første situation anvendes det maksimale bidrag ved alle situationer, og bidraget vil således være konstant, og det beregnes efter procedurerne beskrevet i ISO 14956 (formel 15). Princippet er, at først bestemmes alle usikkerhedsbidrag fra interfererende komponenter, så summeres de positive og herefter de negative interfererende komponenter. Den numerisk største af disse indgår i de videre beregninger.

Såfremt der foretages en beregning af usikkerheden fra interferensen som en generelt gyldig værdi følges de samme procedurer, men der tages hensyn til, hvordan usikkerheden er bestemt som en maksimalværdi, det vil sige, at der skal divideres med kvadratroden af 3. Beregnes det aktuelle bidrag fra interferens fra måling til måling, divideres ikke kvadratroden af 3.

5.3 Vurderinger på målestedet.

De resterende usikkerhedsbidrag på listen skal alle vurderes fra gang til gang.

- fejlplaceret sonde, det vil sige, at dysen er placeret i et ikke repræsentativt punkt i røggassen på grund af lagdeling.
OBS. Der findes flere metoder til at undersøge/dokumentere en lagdeling i målegassen, som vil kunne medføre en fejl ved målingen. En metode er beskrevet i flere af Miljøstyrelsens metodeblade for anbefalede metoder.
- nedbrydning på prøvetagningsfilter.
OBS. Er svær at kvantificere, og vil i visse tilfælde korrigeres for ved brug af kalibreringsgasser.
- kemiske reaktioner med for eksempel CO, CH₄, NH₃, støv med mere.
OBS. Indgår delvist som en del af interferenserne.

Disse tre usikkerhedsbidrag er alle så specielle og varierende, at det ikke er muligt indenfor dette projekts rammer at beskrive en eller flere generelt gyldige metoder til at kvantificere dem. Det overlades derfor til det enkelte laboratorium at indarbejde disse bidrag i usikkerhedsbudgettet.

Der kan eventuelt findes lidt inspiration i Referencelaboratoriets rapport om opstilling af usikkerhedsbudgetter. Rapporten findes på Referencelaboratoriets hjemmeside: www.ref-lab.dk.

5.4 Andre

I en generel rapport som denne vil det ikke være muligt at inddrage alle (specielt) forekommende usikkerhedsbidrag. Derfor er dette afsnit vigtigt, fordi det skal minde om, at der kan være flere usikkerhedsbidrag end dem, der er nævnt i denne rapport.

Der er dog to specielle bidrag, som endnu ikke har været omtalt. Det er

- usikkerhed på kalibreringsgassen
- trykvariationer i røggas

Usikkerheden på kalibreringsgassen er speciel, fordi den egentlig er en ukendt, systematisk fejl, så længe den samme gas anvendes. Men i det øjeblik at flasken skiftes ud med en anden, vil der fremkomme en systematisk fejl, med en anden værdi end ved den forrige flaske. Hvis man så sammenligner med andre laboratorier – og over længere tid – vil den systematiske fejl få så mange forskellige værdier, at den kan betragtes som en tilfældig fejl.

Kalibreringsgassens bidrag skal således indgå i usikkerhedsbudgettet som tilfældig fejl, med en maksimal værdi svarende til producentens angivelser, det vil sige de "2%", der normalt anvendes, skal divideres med kvadratroden af 3, med mindre andet er opgivet. Dette begrundes i, at langt de fleste leverandørerne alle opgiver 2% (eller i sjældne tilfælde 1%), og værdien derfor ikke er en egentlig analyseusikkerhed, men er en generelt kvalitetsparameter, som anvendes som maksimalværdi.

Variationer i trykket i røggassen er normalt ikke et usikkerhedsbidrag, der kontrolleres i de enkelte laboratorier. Variationerne vil normalt heller ikke have indflydelse på målingens kvalitet, fordi prøvegassen ledes gennem både en køler og en gastæt pumpe, inden den ledes til selve instrumentet, således at trykket ved indgangen til instrumentet ikke afhænger af trykket i røggassen. Derfor vil dette usikkerhedsbidrag normalt være neglisibelt, og med mindre det er fremhævet, at trykvariationer har et betydende bidrag, sættes værdien til nul.

6. Eksempler og diskussion

For at evaluere metoden er der gennemført beregning af usikkerhedsbudgetter for en NO_x-måler i forskellige situationer.

Ud fra leverandørens detaljerede oplysninger om denne NO_x-måler, der er meget anvendt blandt målefirmaer, er der gennemført usikkerhedsberegninger. Måleren har været anvendt ved en række forskellige måleopgaver, hvor der har været anvendt 2 forskellige kalibreringsgasser. Det har således været muligt at foretage beregninger efter metoden beskrevet i afsnit 6 ved forskellige situationer.

Ved arbejdet med eksemplerne blev det klart, at den metode, der er beskrevet i afsnit 6, beregner en usikkerhed ved både nulpunkt og spanpunkt. Fordi det er umuligt at arbejde med to usikkerheder med et måleresultat, skulle der enten tages en beslutning om at anvende den ene eller anden værdi, hvor ingen af disse ville blive rigtig/troværdig.

Ud fra en antagelse om at usikkerheden hidrørende fra kalibreringen er proportional med den målte værdi, er der foretaget lineær inter- og ekstrapolation mellem usikkerheden ved nulpunktet og usikkerheden ved spanpunktet. Følgende formel er anvendt:

$$u_{\text{målepkt.}} = u_{\text{nul}} + \left[\frac{u_{\text{span}} - u_{\text{nul}}}{c_{\text{kal.gas}}} \cdot c_{\text{målt}} \right]$$

hvor	$u_{\text{målepkt.}}$	er usikkerheden ved den aktuelt målte koncentration.
	u_{nul}	er usikkerheden ved nulpunktet.
	u_{span}	er usikkerheden ved spanpunktet (kalibreringsgassens værdi).
	$c_{\text{kal.gas}}$	er kalibreringsgassens koncentration.
	$c_{\text{målt}}$	er den målte koncentration.

Ved udarbejdelsen af eksemplerne blev det også klart, at usikkerhedsbidraget fra manglende linearitet ved lave koncentrationer kan have et meget betydende bidrag. Normalt betragtes dette usikkerhedsbidrag som konstant over hele måleområdet, men dette er diskutabelt, fordi sandsynligheden for at påvirkningen fra ulineariteten er større jo længere væk fra kalibreringspunktet, der måles. Denne argumentation har størst vægt ved måling af lave koncentrationer.

Metoden er også på linie med principperne i ISO 14956, som siger, at usikkerhedsbidraget fra en bestemt kilde beregnes som usikkerheden (i dette tilfælde 1% af højst målelige værdi) ganget med afvigelsen fra/forskellen til forholdene ved kalibreringen (det vil sige afstanden til kalibreringspunktet).

Hvis det beslutes at beregne bidraget fra afvigelsen fra linearitet efter overstående argumentation, skal usikkerhedsbidraget beregnes efter

$$u_{\text{lin}} = \frac{B_{\text{lin}}}{FS} \cdot (c_{\text{cal}} - c_{\text{mål}}) / \sqrt{3}$$

hvor U_{lin} er det resulterende usikkerhedsbidrag fra manglende linearitet.
 B_{lin} er usikkerhedsbidraget fra manglende linearitet (for eksempel 1% af FS).
 FS er fuld skala (for eksempel 1000 ppm).
 C_{cal} er kalibreringsgassens koncentration.
 $C_{mål}$ er den målte koncentration.

De 3 gennemregnede eksempler er refereret i nedenstående tabel.

Enhed: ppm	Eksempel 1		Eksempel 2		Eksempel 3	
<i>Forudsætninger</i>						
Kal. gaskoncentration	880		200		880	
Målt koncentration	220		220		850	
<i>Usikkerhedsbidrag</i> ¹⁾	Trad.	Ny	Trad.	Ny	Trad.	Ny
Feltusikkerhed ²⁾	6,6	3,2	6,6	4,1	13,7	10,0
Kontroller i laboratoriet	4,7	4,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Vurderinger på målested	0	0	0	0	0	0
Andre	10,2	10,2	2,3	2,3	10,2	10,2
Samlet usikkerhed	13,0	11,6	7,5	5,5	17,3	14,5
Udvidet usikkerhed (relativ)	12 %	11 %	7 %	5 %	4 %	3 %

¹⁾ Usikkerhedsbidragene er samlet i grupper, som angivet i afsnit 6. I kolonnerne "Trad." er usikkerheden beregnet på traditionel vis, det vil sige som beskrevet i afsnit 5. Mens usikkerhederne angivet i kolonnerne "Ny" er beregnet efter den foreslåede metode i denne rapport.

²⁾ Feltusikkerheden bestemt som beskrevet i afsnit 6 er angivet under "Ny", mens de usikkerhedsbidrag, den erstatter, er summeret under "Trad."

Tabel: Eksempler på usikkerhedsberegninger efter de to metoder.

Som det ses af tabellen, er der ikke de store forskelle mellem de to metoder, hvilket betyder, at de i denne situation er ligeværdige. Det har ikke været muligt indenfor dette projekt at gennemføre flere eksempler, men det er Referencelaboratoriets overbevisning, at den nye metode er fuldt ud lige så god som den traditionelle. Den nye metode har den fordel, at den ikke overfører en masse usikkerheder bestemt i laboratoriet til felten, men rent faktisk anvender feltdata til at bestemme en betydelig del af usikkerhedsbidragene. Dette burde være en styrkelse af beregningerne.

Bilag 1

Eksempel 1

Stamoplysninger

Måler Identifikation	EcoPhysics
Måleenhed	ppm
Højst målelige koncentration	1000 ppm
Forventet koncentration	220 ppm
Kalibreringsgas konc.	880 ppm
Målested	Affaldsforbrænding

Influensparametre	Bidrag	Enhed	Variationsbredde	Enhed
Adsorption i målesytem	1,5	% af MV	1	-
Udskillelse i tørresystem				
Ustabilitet i tørresystem	0,2	% af MV	1	-
Lækage(r)	1	% af MV	1	-
Nul- og spandpunktsdrift	1	% af SV	1	-
Trykvariationer (omgivelsesluft)	1	%af MV/kPa	1	-
Signaloverførselsfejl				
Signalforstyrrelser				
Variationer i netspænding	0	%/ 10V	1	-
Temperaturvariationer	0,1	%/K	10	
Restfugt i målegassen	1	% af MV	1	
Krydsfølsomhed	-1	ppm/%CO2	4	%CO2
Krydsfølsomhed	-5	ppm/%H2O	0,5	% H2O
Krydsfølsomhed				
Krydsfølsomhed				
Linearitet	1	% af FS	1	-
Usikkerhed på kalibreringsgas	2	% af SV	1	-
Trykvariationer i røggas	0	ppm/hPa	50	hPa
Fejlplaceret sonde	0			
Reaktioner på filter	0			
Kemiske reaktioner	0			

FS = Fuld skala

MV = Målt værdi

SV = Span værdi

Eksempel 1 - fortsat

Oversigt over felldata.

Aflæsninger ved nulpunkt

Målekampagne nr.	Værdi før måling	Værdi efter måling	Differens
1	1,00	1,00	0,00
2	1,00	4,00	-3,00
3	1,00	2,00	-1,00
4	1,00	1,00	0,00
5	1,00	1,00	0,00
6	1,00	1,00	0,00
7	0,00	1,00	-1,00
8	0,00	0,00	0,00
9	0,00	0,00	0,00
10	0,00	0,00	0,00
11	0,00	0,00	0,00
12	0,00	0,00	0,00
13	0,00	0,00	0,00
14	0,00	1,00	-1,00
15	0,00	0,00	0,00
16			
17			
18			
19			

Antal værdier	15
Middel differens	-0,40
Spredning differens	0,83

Oversigt over felldata.

Aflæsninger ved spanpunkt

Målekampagne nr.	Værdi før måling	Værdi efter måling	Differens
1	886	888	-2,00
2	886	885	1,00
3	888	894	-6,00
4	886	900	-14,00
5	910	912	-2,00
6	919	912	7,00
7	888	872	16,00
8	870	872	-2,00
9	887	865	22,00
10	872	872	0,00
11	873	890	-17,00
12	872	870	2,00
13	874	872	2,00
14	874	865	9,00
15	872	881	-9,00
16			
17			
18			
19			

Antal værdier	15
Middel differens	0,47
Spredning differens	10,32

Eksempel 1 – fortsat

Usikkerhedsberegning baseret på feltaflæsninger

Detektionsgrænse. (formel 5)

Differens (numerisk)	0,40	ppm
Spredning på differenser	0,83	ppm
Detektionsgrænse (3s)	2,88	ppm

Felt usikkerhed. (spredning) (formel 3)

Ved nulpunktet:	0,83	ppm
Ved spanpunktet:	10,32	ppm
Ved målt værdi	3,20	ppm

BEMÆRK
Usikkerheden er interpoleret mellem span og nulpunkt.

Kontroller i laboratoriet

Krydsfølsomhed	-2,3	ppm
Krydsfølsomhed	-1,4	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Linearitet	3,8	ppm
Delsum	4,7	ppm

HUSK
Kun summen af alle negative eller positive interefrenger skal indgå i beregningen. De laveste sættes lig med nul.

Vurderinger på målestedet

Fejlplaceret sonde	0	ppm
Reaktioner på filter	0	ppm
Kemiske reaktioner	0	ppm
Delsum	0,0	ppm

Andre

Usikkerhed på kalibreringsgas	10,2	ppm
Trykvariationer i røggas	0	ppm
Delsum	10,2	ppm

Beregninger

Samlet usikkerhed	11,6	ppm
Udvidet usikkerhed	23,3	ppm
Udvidet usikkerhed (relativt)	11	% af MV

Eksempel 1 – fortsat

Usikkerhedsberegning baseret på måleroplysninger

Influensparametre		
Adsorption i målesystem	1,9	ppm
Udskillelse i tørresystem		ppm
Ustabilitet i tørresystem	0,4	ppm
Lækage(r)	1,3	ppm
Nul- og spandpunktsdrift	5,8	ppm
Trykvariationer (omgivelsesluft)	1,3	ppm
Signaloverførselsfejl		ppm
Signalforstyrrelser		ppm
Variationer i netspænding		ppm
Temperaturvariationer	1,3	ppm
Restfugt i målegassen	1,3	ppm
Delsum	6,6	ppm

Krydsfølsomhed	-2,3	ppm
Krydsfølsomhed	-1,4	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Linearitet	3,8	ppm
Delsum	4,7	ppm

Usikkerhed på kalibreringsgas	10,2	ppm
Trykvariationer i røggas	0	ppm
Delsum	10,2	ppm

Fejlplaceret sonde	0	ppm
Reaktioner på filter	0	ppm
Kemiske reaktioner	0	ppm
Delsum	0,0	ppm

Beregninger

Samlet usikkerhed	13,0	ppm
Udvidet usikkerhed	26,0	ppm
Udvidet usikkerhed (relativt)	12	% af MV

Bilag 2

Eksempel 2

Stamoplysninger

Måler Identifikation	EcoPhysics
Måleenhed	ppm
Højst målelige koncentration	1000 ppm
Forventet koncentration	220 ppm
Kalibreringsgas konc.	200 ppm
Målested	Affaldsforbrænding

Influensparametre	Bidrag	Enhed	Variationsbredde	Enhed
Adsorption i målesytem	1,5	% af MV	1	-
Udskillelse i tørresystem				
Ustabilitet i tørresystem	0,2	% af MV	1	-
Lækage(r)	1	% af MV	1	-
Nul- og spandpunktsdrift	1	% af SV	1	-
Trykvariationer (omgivelsesluft)	1	%af MV/kPa	1	-
Signaloverførselsfejl				
Signalforstyrrelser				
Variationer i netspænding	0	%/ 10V	1	-
Temperaturvariationer	0,1	%/K	10	
Restfugt i målegassen	1	% af MV	1	
Krydsfølsomhed	-1	ppm/%CO2	4	%CO2
Krydsfølsomhed	-5	ppm/%H2O	0,5	% H2O
Krydsfølsomhed				
Krydsfølsomhed				
Linearitet	1	% af FS	1	-
Usikkerhed på kalibreringsgas	2	% af SV	1	-
Trykvariationer i røggas	0	ppm/hPa	50	hPa
Fejlplaceret sonde	0			
Reaktioner på filter	0			
Kemiske reaktioner	0			

FS = Fuld skala

MV = Målt værdi

SV = Span værdi

Eksempel 2 - fortsat

Oversigt over felldata.

Aflæsninger ved nulpunkt

Målekampagne nr.	Værdi før måling	Værdi efter måling	Differens
1	1,00	1,00	0,00
2	0,00	1,00	-1,00
3	0,00	0,00	0,00
4	0,00	0,00	0,00
5	1,00	0,00	1,00
6	1,00	0,00	1,00
7	0,00	2,00	-2,00
8	0,00	0,00	0,00
9	0,00	0,00	0,00
10	0,00	0,00	0,00
11	0,00	0,00	0,00
12	0,00	0,00	0,00
13	0,00	0,00	0,00
14	0,00	0,00	0,00
15	0,00	0,00	0,00
16	0,00	0,00	0,00
17	0,00	0,00	0,00
18	0,00	0,00	0,00
19	0,00	0,00	0,00

Antal værdier	19
Middel differens	-0,05
Spredning differens	0,62

Oversigt over felldata.

Aflæsninger ved spanpunkt

Målekampagne nr.	Værdi før måling	Værdi efter måling	Differens
1	207	205	2,00
2	215	216	-1,00
3	214	221	-7,00
4	215	216	-1,00
5	210	210	0,00
6	216	212	4,00
7	201	203	-2,00
8	210	209	1,00
9	214	211	3,00
10	196	201	-5,00
11	198	187	11,00
12	211	211	0,00
13	211	212	-1,00
14	208	207	1,00
15	209	211	-2,00
16	210	212	-2,00
17	195	199	-4,00
18	210	208	2,00
19	208	207	1,00

Antal værdier	19
Middel differens	0,00
Spredning differens	3,82

Eksempel 2 - fortsat

Usikkerhedsberegning baseret på feltaflæsninger

Detektionsgrænse. (formel 5)

Differens (numerisk)	0,05	ppm
Spredning på differenser	0,62	ppm
Detektionsgrænse (3s)	1,92	ppm

Felt usikkerhed. (spredning) (formel 3)

Ved nulpunktet:	0,62	ppm
Ved spanpunktet:	3,82	ppm
Ved målt værdi	4,13	ppm

BEMÆRK
Usikkerheden er interpoleret mellem span og nulpunkt.

Kontroller i laboratoriet

Krydsfølsomhed	-2,3	ppm
Krydsfølsomhed	-1,4	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Linearitet	-0,1	ppm
Delsum	2,7	ppm

HUSK
Kun summen af alle negative eller positive interefrener skal indgå i beregningen. De laveste sættes lig med nul.

Vurderinger på målestedet

Fejlplaceret sonde	0	ppm
Reaktioner på filter	0	ppm
Kemiske reaktioner	0	ppm
Delsum	0,0	ppm

Andre

Usikkerhed på kalibreringsgas	2,3	ppm
Trykvariationer i røggas	0	ppm
Delsum	2,3	ppm

Beregninger

Samlet usikkerhed	5,5	ppm
Udvidet usikkerhed	10,9	ppm
Udvidet usikkerhed (relativt)	5	% af MV

Eksempel 2 - fortsat

Usikkerhedsberegning baseret på måleroplysninger

Influensparametre		
Adsorption i målesystem	1,9	ppm
Udskillelse i tørresystem		ppm
Ustabilitet i tørresystem	0,4	ppm
Lækage(r)	1,3	ppm
Nul- og spandpunktsdrift	5,8	ppm
Trykvariationer (omgivelsesluft)	1,3	ppm
Signaloverførselsfejl		ppm
Signalforstyrrelser		ppm
Variationer i netspænding		ppm
Temperaturvariationer	1,3	ppm
Restfugt i målegassen	1,3	ppm
Delsum	6,6	ppm

Krydsfølsomhed	-2,3	ppm
Krydsfølsomhed	-1,4	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Linearitet	-0,1	ppm
Delsum	2,7	ppm

Usikkerhed på kalibreringsgas	2,3	ppm
Trykvariationer i røggas	0	ppm
Delsum	2,3	ppm

Fejlplaceret sonde	0	ppm
Reaktioner på filter	0	ppm
Kemiske reaktioner	0	ppm
Delsum	0,0	ppm

Beregninger

Samlet usikkerhed	7,5	ppm
Udvidet usikkerhed	15,0	ppm
Udvidet usikkerhed (relativt)	6,8	% af MV

Bilag 3

Eksempel 3

Stamoplysninger

Måler Identifikation	EcoPhysics	
Måleenhed	ppm	
Højst målelige koncentration	1000	ppm
Forventet koncentration	850	ppm
Kalibreringsgas konc.	880	ppm
Målested	Affaldsforbrænding	

Influensparametre	Bidrag	Enhed	Variationsbredde	Enhed
Adsorption i målesystem	1,5	% af MV	1	-
Udskillelse i tørresystem				
Ustabilitet i tørresystem	0,2	% af MV	1	-
Lækage(r)	1	% af MV	1	-
Nul- og spændingsdrift	1	% af SV	1	-
Trykvariationer (omgivelsesluft)	1	%af MV/kPa	1	-
Signaloverførselsfejl				
Signalforstyrrelser				
Variationer i netspænding	0	%/ 10V	1	-
Temperaturvariationer	0,1	%/K	10	
Restfugt i målegassen	1	% af MV	1	
Krydsfølsomhed	-1	ppm/%CO2	4	%CO2
Krydsfølsomhed	-5	ppm/%H2O	0,5	% H2O
Krydsfølsomhed				
Krydsfølsomhed				
Linearitet	1	% af FS	1	-
Usikkerhed på kalibreringsgas	2	% af SV	1	-
Trykvariationer i røggas	0	ppm/hPa	50	hPa
Fejlplaceret sonde	0			
Reaktioner på filter	0			
Kemiske reaktioner	0			

FS = Fuld skala

MV = Målt værdi

SV = Span værdi

Eksempel 3 - fortsat

Oversigt over felldata.

Aflæsninger ved nulpunkt

Målekampagne nr.	Værdi før måling	Værdi efter måling	Differens
1	1,00	1,00	0,00
2	1,00	4,00	-3,00
3	1,00	2,00	-1,00
4	1,00	1,00	0,00
5	1,00	1,00	0,00
6	1,00	1,00	0,00
7	0,00	1,00	-1,00
8	0,00	0,00	0,00
9	0,00	0,00	0,00
10	0,00	0,00	0,00
11	0,00	0,00	0,00
12	0,00	0,00	0,00
13	0,00	0,00	0,00
14	0,00	1,00	-1,00
15	0,00	0,00	0,00
16			
17			
18			
19			

Antal værdier	15
Middel differens	-0,40
Spredning differens	0,83

Oversigt over felldata.

Aflæsninger ved spanpunkt

Målekampagne nr.	Værdi før måling	Værdi efter måling	Differens
1	886	888	-2,00
2	886	885	1,00
3	888	894	-6,00
4	886	900	-14,00
5	910	912	-2,00
6	919	912	7,00
7	888	872	16,00
8	870	872	-2,00
9	887	865	22,00
10	872	872	0,00
11	873	890	-17,00
12	872	870	2,00
13	874	872	2,00
14	874	865	9,00
15	872	881	-9,00
16			
17			
18			
19			

Antal værdier	15
Middel differens	0,47
Spredning differens	10,32

Eksempel 3 - fortsat

Usikkerhedsberegning baseret på feltaflæsninger

Detektionsgrænse. (formel 5)

Differens (numerisk)	0,40	ppm
Spredning på differenser	0,83	ppm
Detektionsgrænse (3s)	2,88	ppm

Felt usikkerhed. (spredning) (formel 3)

Ved nulpunktet:	0,83	ppm
Ved spanpunktet:	10,32	ppm
Ved målt værdi	9,99	ppm

BEMÆRK
Usikkerheden er interpoleret mellem span og nulpunkt.

Kontroller i laboratoriet

Krydsfølsomhed	-2,3	ppm
Krydsfølsomhed	-1,4	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Linearitet	0,2	ppm
Delsum	2,7	ppm

HUSK
Kun summen af alle negative eller positive interefrencer skal indgå i beregningen. De laveste sættes lig med nul.

Vurderinger på målestedet

Fejlplaceret sonde	0	ppm
Reaktioner på filter	0	ppm
Kemiske reaktioner	0	ppm
Delsum	0,0	ppm

Andre

Usikkerhed på kalibreringsgas	10,2	ppm
Trykvariationer i røggas	0	ppm
Delsum	10,2	ppm

Beregninger

Samlet usikkerhed	14,5	ppm
Udvidet usikkerhed	29,0	ppm
Udvidet usikkerhed (relativt)	3	% af MV

Eksempel 3 - fortsat

Usikkerhedsberegning baseret på måleroplysninger

Influensparametre		
Adsorption i målesystem	7,4	ppm
Udskillelse i tørresystem		ppm
Ustabilitet i tørresystem	1,7	ppm
Lækage(r)	4,9	ppm
Nul- og spandpunktsdrift	5,8	ppm
Trykvariationer (omgivelsesluft)	4,9	ppm
Signaloverførselsfejl		ppm
Signalforstyrrelser		ppm
Variationer i netspænding		ppm
Temperaturvariationer	4,9	ppm
Restfugt i målegassen	4,9	ppm
Delsum	13,7	ppm

Krydsfølsomhed	-2,3	ppm
Krydsfølsomhed	-1,4	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Krydsfølsomhed	0,0	ppm
Linearitet	0,2	ppm
Delsum	2,7	ppm

Usikkerhed på kalibreringsgas	10,2	ppm
Trykvariationer i røggas	0	ppm
Delsum	10,2	ppm

Fejlplaceret sonde	0	ppm
Reaktioner på filter	0	ppm
Kemiske reaktioner	0	ppm
Delsum	0,0	ppm

Beregninger

Samlet usikkerhed	17,2	ppm
Udvidet usikkerhed	34,5	ppm
Udvidet usikkerhed (relativt)	4,1	% af MV