

Præstationsprøvning 2007

Metaller, partikler, CO, O₂ og H₂O i strømmende gas og metaller på/i filtre og væsker

Arne Oxbøl
4. april 2008
Revideret 18. juli 2008

1	Baggrund	3
2	Kort beskrivelse af projektet.....	4
3	Gennemførelse.....	5
4	Dokumentation af de nominelle værdier	6
5	Evaluering af resultaterne.....	7
	<i>5.1 Statistiske test</i>	<i>7</i>
6	Deltagernes resultater	10
	<i>6.1 Skorstensmålinger</i>	<i>10</i>
	6.1.1 Metaller andre end kviksølv	10
	6.1.2 Partikler	14
	6.1.3 Kviksølv	15
	6.1.4 Kulmonoxid, ilt, vand partikler og kviksølv.....	16
	<i>6.2 Prøver med kendt indhold af metaller</i>	<i>20</i>
	6.2.1 Resultater for filtre.....	22
	6.2.2 Resultater for væsker.....	23
7	Konklusion.....	27
8	Bilagsoversigt.....	28

1 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 2007 for metaller, partikler, CO, O₂ og H₂O i strømmende gas og for metaller på/i filtre og væsker.

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 videre beregning.

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

I skorstenen på Amagerforbrændingen er der indrettet seks målestudse for måling af bl.a. partikler. Skorstenen har tidligere været vært for sammenlignende målinger af andre komponenter, hvor en ensartet flow-profil samt gode betingelser for præstationsprøvning blev dokumenteret. Skorstenen vurderes at være velegnet til præstationsprøvning for de valgte parametre.

Præstationsprøvningen har omfattet såvel måling/prøvetagning som de efterfølgende laboratorieanalyser. Testen blev suppleret med filtre og absorptionsvæsker med kendte værdier for nogle af de metaller, som normalt måles ved miljømålinger. Disse filtre og absorptionsvæsker blev brugt til laboratorieanalyse til vurdering af analysedelen af en måleopgave.

Foruden testen af laboratoriernes præstationer har det været et formål at undersøge, hvor stor betydning det har at opsamle og analysere metaller andre end kviksølv i absorptionsvæske. Det er en generel opfattelse, at der ved måling på affaldsforbrændingsanlæg sjældent eller aldrig detekteres metaller i absorptionsvæsken og, at det relativt store arbejde med denne del ikke bidrager med værdifuld og nødvendig information. Endelig søger prøvningen også at vurdere betydningen af at udføre skylning af prøvetagningsudstyret.

Nærværende rapport er en revideret rapport, idet laboratorierne efter udgivelsen af første version har redegjort over for DANAK for mindre fejl og afvigelser. Præstationsprøvninger skal primært vise, om laboratorierne kan måle - ikke om de kan lade være med at lave banale fejl. DANAK har derfor vurderet, at erkendte fejl i vid udstrækning bør rettes, og de rettede værdier inddrages i beregningerne. De rettede fejl er:

Laboratorium 3 har korrigeret fire usikkerhedsangivelser på Cu og Hg i skorstensmålingerne

Laboratorium 3 har først efter rapportens udgivelse indsendt værdier for skyl i forbindelse med skorstensmålingerne

Laboratorium 2 har korrigeret resultaterne for Hg i skorstensmålingerne. Der var sket en intern fejl i rapportering af analyseresultater.

Laboratorium 4 har byttet om på to resultater for Hg i skorstensmålingerne, idet en ombytning er eneste mulige forklaring på laboratoriets afvigelser

En modtager af rapporten har desuden påpeget mindre fejl i angivelse af enheder (forkerte hhv. manglende). Disse fejl er rettet. Endelig er det påpeget, at flere skemaer indeholder værdien 0 for metaller, der ikke fandtes på tilsendte filtre hhv. væsker. Værdien 0 indikerer, at der er målt. Disse skemaer er nu rettet, og en "-" viser, at laboratoriet ikke har angivet en værdi.

2 Kort beskrivelse af projektet

Foruden måling af metaller og CO blev også måling af partikler (frivilligt), ilt- og vandmåling omfattet af testen.

Der er forventeligt meget lave niveauer af metaller ved normal drift, hvor røggassen renses med vådkemiske skrubbere. Amagerforbrændingen indvilligede derfor i at lede en del af røggassen uden om den kemiske vådrensning i én af måleperioderne, således at der var lidt højere koncentrationer. Samtidig blev det besluttet, at hver måleperiode skulle vare to timer for også derved at øge mængden af opsamlet materiale på filtre og i absorptionsvæsker.

Ved skorstensmålinger er det ikke muligt at skelne prøvetagning og analyse ved eventuelle fejl, hvorfor testen blev suppleret med filtre og absorptionsvæsker med kendte værdier for nogle af de metaller, som normalt måles ved miljømålinger. Filtre og absorptionsvæskerne blev fremstillet af Spectrapure Standards A/S, Solfjellshøgda 16B, 0677 Oslo, Norge. Laboratorierne blev ikke oplyst om den "sande værdi", som blev sendt til DANAK. Først da alle resultaterne var indrapporteret, blev resultaterne videresendt til ReferenceLaboratoriet.

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

Laboratorierne har efterfølgende selv udført analyser eller anvendt et akkrediteret kontraktlaboratorium. Der blev udleveret elektroniske skemaer til indrapportering af måleresultaterne (vedlagt i bilag 1). For at sikre bedst muligt mod fejl i overførsel af rapporterede tal til beregningsark, er laboratorierne blevet bedt om at sende skemaerne til Referencelaboratoriet som elektroniske filer.

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 23. januar 2005. I forbindelse med fremstilling af filtre og absorptionsvæsker og forsendelse af disse opstod en del forsinkelse. Som nævnt tidligere har Referencelaboratoriet efter udgivelsen af første rapport modtaget yderligere og korrigerede resultater og korrigeret de berørte beregninger.

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

3 Gennemførelse

Præstationsprøvningen afholdtes onsdag den 29. august 2007 klokken 09:00-16:00. De deltagende laboratorier havde haft lejlighed til at opstille måleudstyr dagen før, og målingerne blev gennemført mellem kl. 9 og 16. Følgende måleinstitutter deltog:

- FORCE Technology
- Eurofins Danmark A/S
- Elsam
- Analytech

Deltagerne anvendte forskellige varianter af de af Miljøstyrelsen anbefalede metoder. Hver prøveoptagning forløb over to timer.

Hvor firmaerne har angivet, at resultaterne er under deres detektionsgrænse, er dette markeret i indrapporteringsskemaerne med et "<". De videre beregninger til test af kvaliteten af målingerne er udført på alle værdier, uanset om disse er markeret med et "<". Der kan være tilfælde, hvor laboratorierne ikke har kunnet detektere et stof og derfor angivet detektionsgrænsen med et "<" foran. Det er påpeget fra ét af laboratorierne, at dette i princippet kan give fejlagtige konklusioner. Hvis det evt. er tilfældet for enkelte parametre, vil laboratorierne kunne forklare dette over for DANAK, og sådanne resultater vil ikke give problemer i forhold til akkrediteringen. Det er vigtigt her at påpege, at ét af formålene med præstationsprøvninger er at undersøge laboratoriernes faktiske formåen med henblik på, at de evt. kan nedsætte detektionsgrænser og/eller ændre usikkerhedsangivelser.

Laboratorierne indrapporterede til DANAK, som først efter modtagelsen af samtlige resultater sendte dem videre til Referencelaboratoriet for beregning. Indrapporteringen overskred for flere laboratoriers vedkommende den aftalte tidsfrist.

Ved Referencelaboratoriets gennemgang af resultaterne opstod flere spørgsmål om enkeltværdier. Referencelaboratoriet stillede via DANAK disse spørgsmål til laboratorierne, og efter aftale med DANAK fik laboratorierne lov til at rette åbenlyse rapporteringsfejl.

Referencelaboratoriet gennemførte herefter de beregninger og illustrationer, som er omtalt i nærværende rapport.

4 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 i Grubb's test). Gennemsnittet af værdier (ekskl. outliers) er således det bedste estimat af den nominelle værdi.

Variationen på gennemsnitsværdierne estimeres ved spredningen på resultaterne for hver måleserie. Der er udført en test for spredningernes ensartethed (Cochran's test). Hvor denne viste, at spredningerne ikke afveg signifikant fra hinanden er der beregnet en poollet variation for samtlige måleserier som det bedste estimat for variationen på målingerne. Hvor spredningerne var signifikant forskellige, er spredningen for hver enkelt måling anvendt i beregningerne for denne måling.

Der korrigeres normalt ikke for blindværdier ved emissionsmåling (MEL-22)¹, 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.

For de fremstillede filtre og absorptionsvæsker med metaller kendes de nominelle værdier og et estimat for variationen på de nominelle værdier.

¹ Miljøstyrelsens anbefalede metoder: Kvalitet i emissionsmåling, MEL-22. Se www.ref-lab.dk.

5 Evaluering af resultaterne

For at sikre bedst muligt mod fejl i overførsel af rapporterede tal til beregningsark, har laboratorierne sendt skemaerne til Referencelaboratoriet som elektroniske filer. Fra resultatarkene er resultaterne hentet over i beregningsarkene ved hjælp af logiske kommandoer, som for hvert laboratorium og parameter har identificeret den rigtige celle i den rigtige rapporteringsfil.

For metaller i tilsendte filtre og væsker gælder, at nogle metaller bevidst var udeladt på det ene filter hhv. væske. Således var der f.eks. ikke kviksølv i absorptionsvæske for de øvrige metaller, mens der kun var kviksølv i absorptionsvæske for kviksølv. Disse oplysninger om væsker fremgår af brev fra det norske laboratorium, der fremstillede filtre og væsker.

Hvor laboratorierne har været opmærksomme på, at et givet metal ikke var til stede, har de angivet dette enten med en tom celle eller med en "-". Enkelte laboratorier har ikke været opmærksomme på det og har angivet deres detektionsgrænse.

Det betyder, at skemaerne i det følgende indeholder enten detektionsgrænse eller en "-".

5.1 Statistiske test

Indledningsvis blev måleværdierne i hver måleserie for skorstensparametrene testet med Grubb's test for outliers² og stragglers³. 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. I den aktuelle skorstenstest blev der fundet følgende:

- Én outlier for Hg i skorsten
- Én outlier for sum af to metaller
- To stragglers for sum af to metaller
- To stragglers for sum af ni metaller
- Én straggler for vand

I den første beregning blev alle outliere taget ud af beregningerne af gennemsnit (estimeret sand værdi) i henhold til ISO 43-1, men der er beregnet z - og E_n -scorer for både outliere og stragglers. Da laboratorierne havde haft mulighed for at forklare sig for DANAK, og korrigerede værdier blev fremsendt til Referencelaboratoriet, er outlier'en for Hg elimineret. De øvrige er ikke berørt af korrektionerne.

Spredningerne for måleserierne er testet med Cochran's test med formlen

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

³ 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.

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

hvor s^2_{\max} 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.

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 formel⁴:

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

- x_i er laboratoriets resultat
- X er gennemsnittet af alle laboratoriers værdier (ekskl. outliers)
- s er spredningen på måleværdierne (1xRSD) eller en på forhånd fastsat spredning⁴

Ved tidligere præstationsprøvninger^{5,6} er spredningen på måleværdierne anvendt.

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

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

De resulterende z-scorer for skorstensparametre er vist i bilag 2 for hver parameter og markeret med en farve som i ovenstående skema.

For analyserne af tilsendte filtre og absorptionsvæsker med kendt indhold har vi beregnet en E_n -score efter følgende formel⁴:

⁴ ISO 43-1 Proficiency testing by interlaboratory comparisons. Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes

⁵ Præstationsprøvning 2005: Partikler i lave koncentrationer. Se www.ref-lab.dk

⁶ Præstationsprøvning 2006: NOx, CO, O2, H2O, HCl, HF, SO2 og volumenstrøm i strømmende gas. Se www.ref-lab.dk

$$En = \frac{x - X}{\sqrt{U^2_{lab} + U^2_{ref}}}$$

hvor

x og X har de ovenfor angivne betydninger

U^2_{lab} er det enkelte laboratoriums angivne usikkerhed (1,96 x RSD)

U^2_{ref} er usikkerheden på den nominelle værdi (1,96 x RSD), som er oplyst af det laboratorium, der fremstillede filtrene og opløsningerne.

E_n -scorer mindre end eller lig med 1 er tilfredsstillende, mens E_n -scorer større end 1 ikke er tilfredsstillende. Vurderingen af E_n -scorer for metaller er illustreret i tabeller i resultatafsnittet med rød baggrundsfarve for utilfredsstillende E_n -scorer.

6 Deltagernes resultater

Bilag 1 viser de indrapporteringsskemaer (ikke udfyldt), som laboratorierne har anvendt. I bilag 2 ses resultaterne i beregningsark for test af outliers, stragglers, z- og E_n -scorer.

For metaller og CO er resultaterne angivet i mg/m^3 (n,t) ved 11% ilt – i nogle illustrationer angivet som mg/m^3 (ref.). Ilt og vand er angivet i procent.

6.1 Skorstensmålinger

Metalmålingerne i skorstenen gav meget små værdier, og der er ikke beregnet z-scorer for hvert metal (se afsnit om skorstensmålinger).

De enkelte deltageres resultater for skorstensmålinger (ved referenceilt 11%) og usikkerhedsangivelser vises i skemaer for hver parameter sammen med beregning af teststørrelserne (bilag 2). 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 i bilagene. Søjlediagrammerne er forsynet med visning af de enkelte laboratoriers 95% konfidensintervaller. Hvor der findes anlægsmålinger for måleperioderne, er disse vist i diagrammerne.

Resultaterne for analysen af filtre og absorptionsvæsker og relaterede usikkerhedsangivelser er vist i skemaer og i søjlediagrammer i rapportteksten. I søjlediagrammerne er de nominelle værdier for filtre og absorptionsvæsker vist.

Måling 1 er udført ved delvis by-pass af de kemiske vådskrubbere.

Alle laboratorier har angivet usikkerhederne som absolutte værdier med samme enhed som måleværdien.

Kommentarer til målinger findes umiddelbart efter hvert skema eller figurer.

6.1.1 Metaller andre end kviksølv

Den primære parameter i denne test er metaller, men som supplement blev kulmonoxid, ilt, vand og partikler bestemt.

Både ved bestemmelse af partikler og af metaller kræver målemetoden, at der foretages skylning af udstyret. Ved bestemmelse af partikler inddampes denne skyllevæske til bestemmelse af skylleresten, som tillægges vægten på filteret. Ved bestemmelse af metaller i skyllevæsken inddampes skyllevæsken ikke før analyse. Dette giver en konflikt, når man ønsker at bestemme både partikler og metaller i samme måling. Da præstationsprøvningens primære formål er bestemmelse af metaller, er skyllevæsken behandlet i henhold til proceduren for metaller. Bestemmelsen af partikler er således ikke helt korrekt, men vi har vurderet, at skylleresten har mindre betydning ved sammenligning mellem laboratoriernes målinger af partikler.

Ét laboratorium ønskede ikke at deltage i testen af partikler, fordi man vurderede, at tørring af filteret kunne have væsentlig betydning for mængden af kviksølv på filteret.

Ét af formålene i denne præstationsprøvning er at understrege og eftervise brugen af reglerne for beregning af metaller, hvor resultaterne ofte er under detektionsgrænsen. I MEL-22, kapitel 7, står

"Værdier mindre end detektionsgrænsen bør ikke medregnes i summen, men summen af detektionsgrænser for de pågældende metaller bør være mindre end 10% af grænseværdien for summen".

og

"Hvis "gasfase" og "partikelfase" analyseres hver for sig, må hver fase betegnes som et enkelt stof, og ovenstående regel gælder stadig".

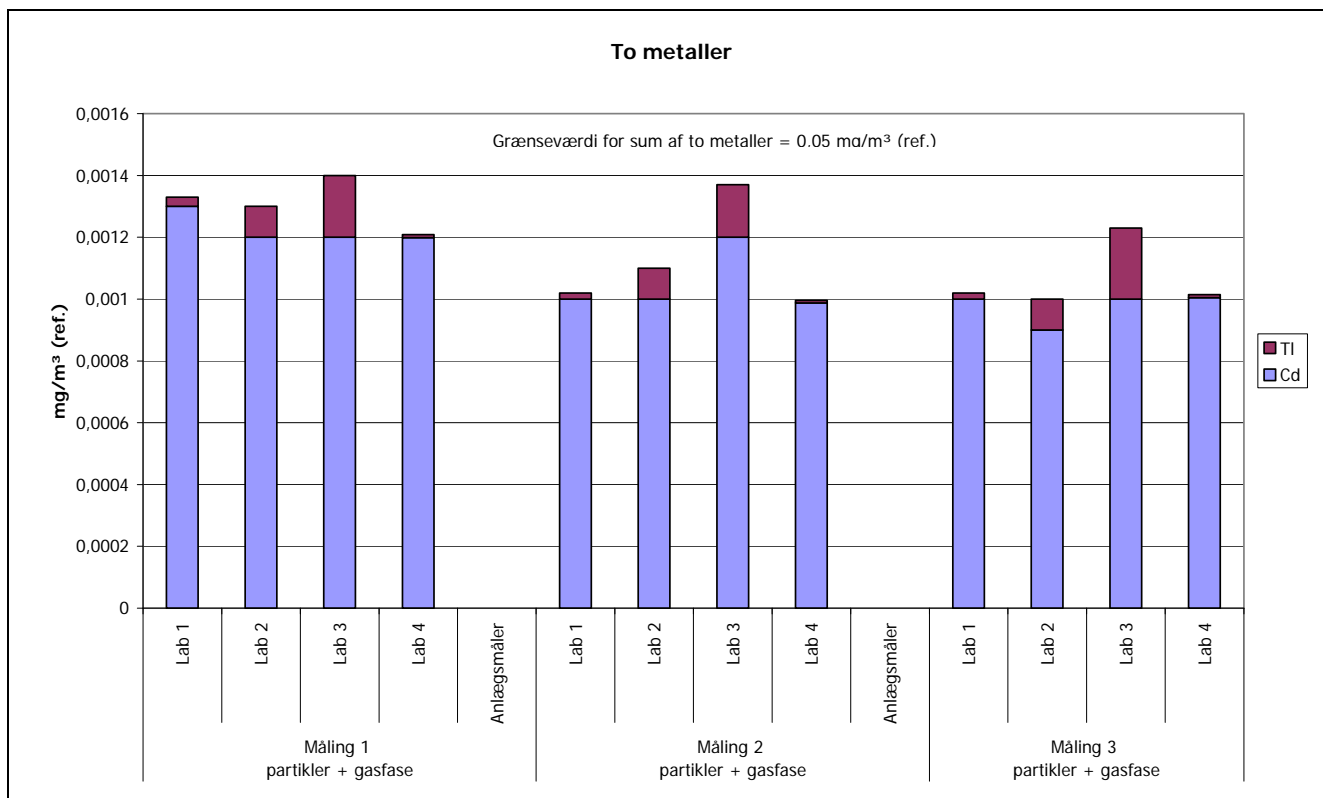
Der er ingen tydelig regel om, hvordan man forholder sig, hvis både "gasfase" og "partikelfase" er under detektionsgrænsen. Det vurderes dog at være fornuftigt i det tilfælde at angive resultatet som mindre end den højeste af de to detektionsgrænser (selvbestaltet regel).

I forhold til reglerne fremhæves følgende:

- Laboratorium 1 har ikke rapporteret værdier for "gasfase", da absorptionsvæsken for metaller andre end kviksølv viste sig at være kontamineret. Laboratoriet har ikke beregnet summen af hhv. to og ni metaller.
- Laboratorium 2 har kun værdier for totaler og har beregnet summen af hhv. to og ni metaller korrekt.
- Laboratorium 3 har summeret "gas- og partikelfase" uanset om det ene eller begge er under detektionsgrænsen. Laboratoriet har ikke beregnet summen af hhv. to og ni metaller. Laboratoriet har angivet en lav koncentration for Pb i måling 2, som tydeligt skyldes en regnefejl (faktor 10).
- Laboratorium 4 har summeret "gas- og partikelfase" korrekt i forhold til MEL-22 og den selvbestaltede regel. Laboratoriet har beregnet summen af hhv. to og ni metaller korrekt.

For den videre bearbejdning af tallene har referencelaboratoriet korrigeret/udført de forkerte/manglende beregninger. Det er vurderet at være mere relevant at undersøge de faktiske præstationer rensset for åbenlyse regne- eller skrivefejl end at udstille enkelte laboratoriers fejl.

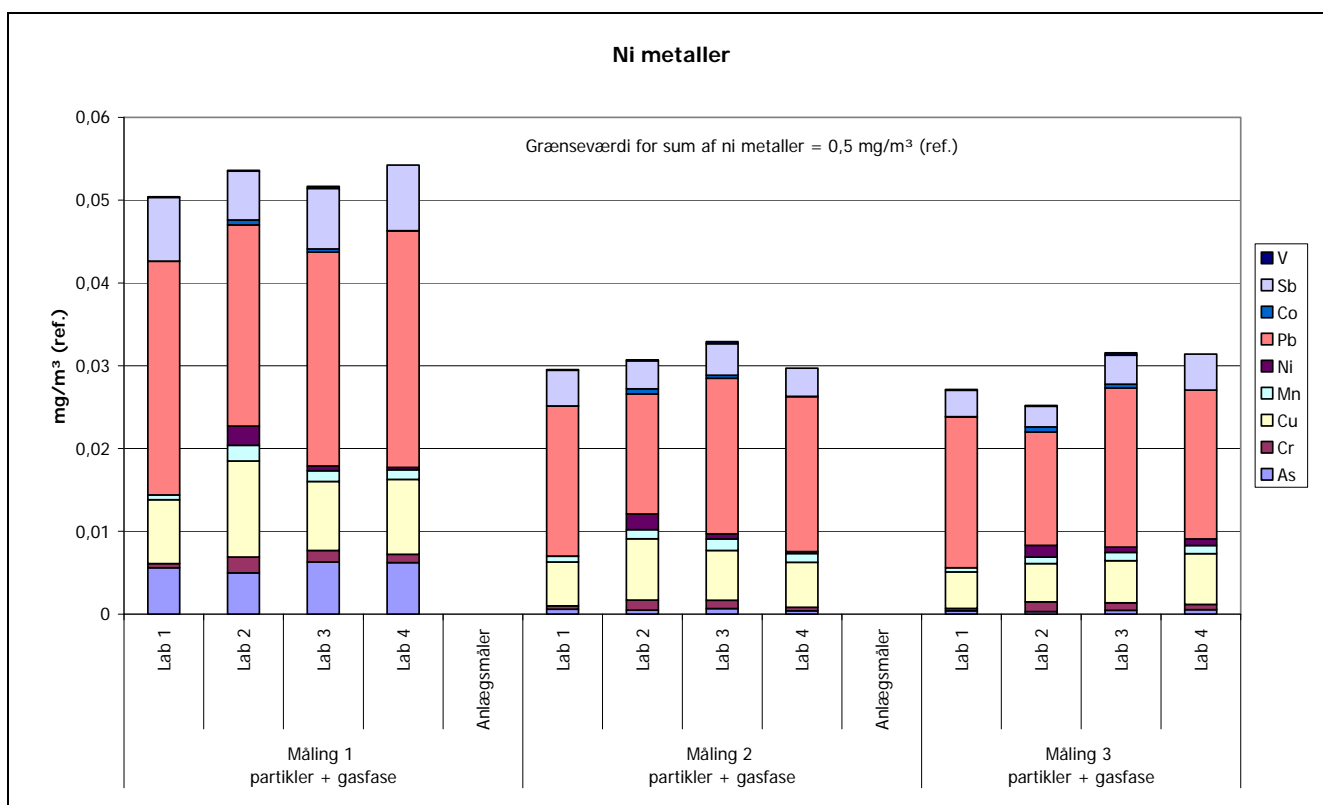
Resultaterne fra laboratorierne viser, at indholdet af metaller er meget lavt for andre metaller end kviksølv. Figur 1 viser samtlige resultater for sum af metallerne Cd og Tl. Figur 2 viser samtlige resultater for sum af metallerne As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb og V. Beregningerne af sum af hhv. to og ni metaller til disse to illustrationer omfatter værdier mindre end detektionsgrænsen. Summerne kan således være let overestimeret i forhold til den korrekte beregningsmetode, hvor værdier under detektionsgrænsen ikke indgår.



Figur 1 Resultater for to metaller i skorsten (total)

Den maksimale værdi udgør ca. 2,8% af grænseværdien

Gennemsnitsværdien af samtlige målinger udgør ca. 2,3% af grænseværdien



Figur 2 Resultater for ni metaller i skorsten (total)

Den maksimale værdi udgør ca. 11% af grænseværdien

Gennemsnitsværdien af samtlige målinger udgør ca. 7,5% af grænseværdien

Summen af ni metaller i måling 1 er ca. 40% højere end i målingerne 2 og 3, hvilket må tilskrives, at rensningen af røggassen blev reduceret i måling 1. Der ses ikke tilsvarende forhøjede koncentrationer af Cd og Tl i figur 1. Alle målinger af de enkelte metaller forekommer at være på samme niveau uafhængigt af laboratorium.

Resultaterne for to metaller viser, at summen af koncentrationerne i skorstenen på måledagen er ca. 30 gange under grænseværdien for summen. For ni metaller er koncentrationen i måleserie 1 ca. 10% af grænseværdien, mens den i målingerne 2 og 3 er tydeligt mindre.

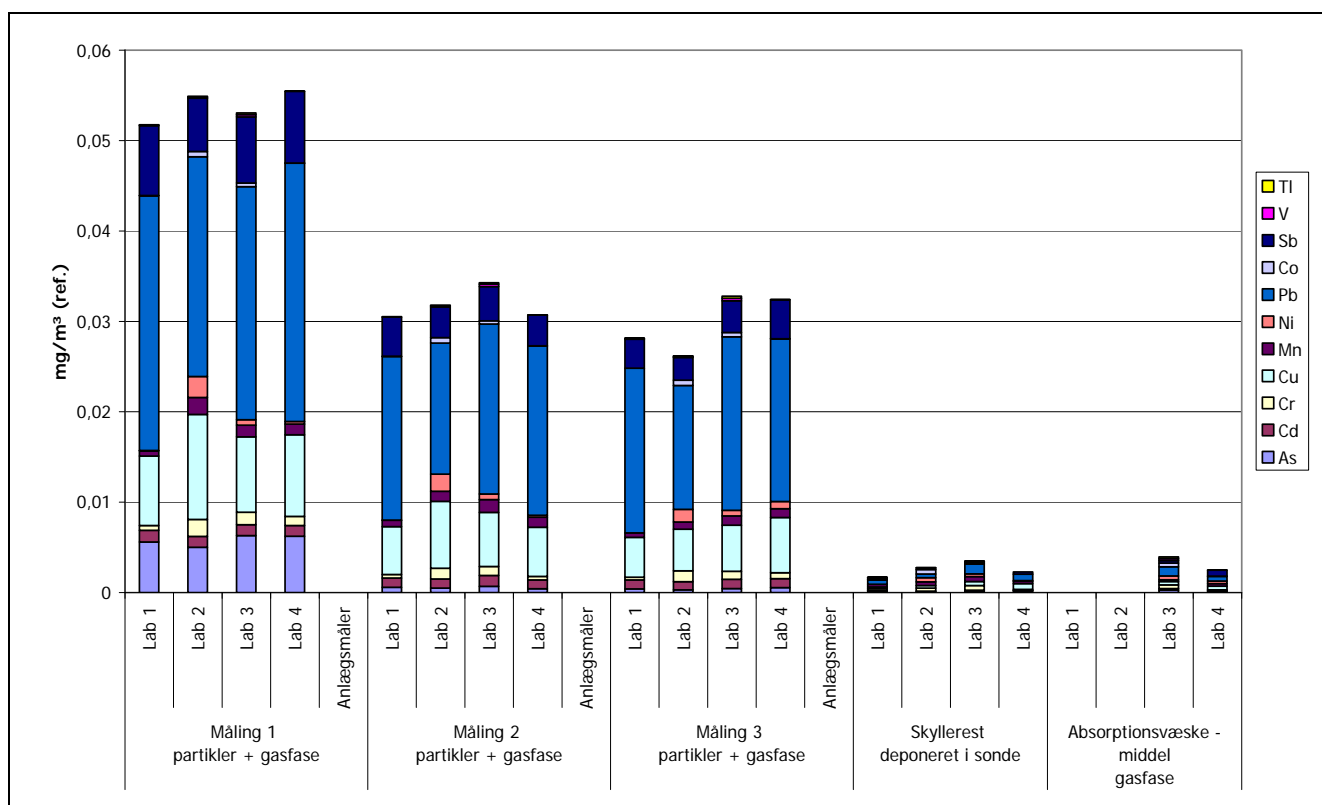
Bilag 2 viser måle- og testresultater for bl.a. sum af to og sum af ni metaller.

Der er beregnet z-scoring for sum af hhv. to og ni metaller. I disse beregninger indgår værdier under detektionsgrænsen ikke, og de er således beregnet korrekt. Alle z-scoring var acceptable – se bilag 2.

Et krav til alle målinger er, at detektionsgrænsen skal være mindre end eller lig med 10% af grænseværdien. De rapporterede resultater for metaller viser, at samtlige laboratorier kan måle meget lave koncentrationer. Selvom nogle laboratorier måske har rapporteret lavere værdier end deres normale detektionsgrænser, vurderes det, at laboratoriernes formåen fuldt ud er i stand til at dokumentere overholdelse af grænseværdierne. Det vurderes samtidig, at det ikke er meningsfyldt at beregne z- og E_n -scoring for de meget lave koncentrationer af hvert metal.

Figur 3 viser resultaterne for samtlige metaller andre end kviksølv hhv. totale mængder (partikelfase + gasfase + skyllevæske) og mængder i absorptionsvæsker (gasfase) og i skyllevæsker (deponerede partikler i sonde under måling). Mængden i skyllevæske er angivet af laboratorierne som fordelt på hver måling (totalmængde divideret med antal målinger).

Laboratorierne 1 og 2 har analyseret filtre og absorptionsvæske sammen (poolede værdier) og har derfor ikke angivet i indhold i absorptionsvæske separat.



Figur 3 Resultater for metaller i skorsten andre end kviksølv

I samtlige søjler indgår også værdier, der af laboratorierne er angivet som < værdi. Sådanne værdier ville i en normal rapportering af en miljømåling ikke indgå. Det betyder, at samtlige søjler er lidt for høje i forhold til normal rapportering, hvilket har størst relativ betydning for skyllerest og absorptionsvæske.

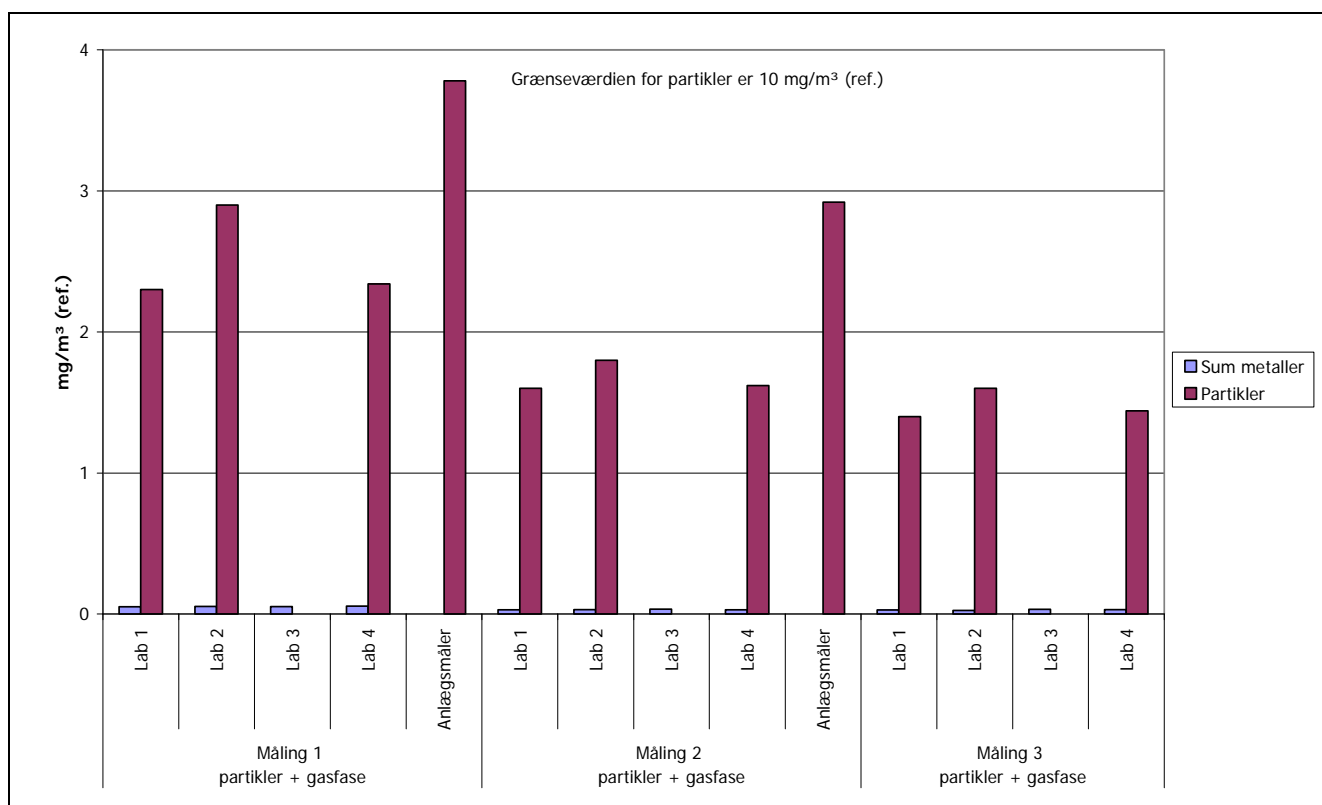
Figur 3 illustrerer imidlertid tydeligt, at mængden af metaller andre end kviksølv i såvel absorptionsvæske som skyllerest er væsentligt mindre end totalerne. Disse meget lave bidrag skal ses i sammenhæng med, at summerne af to hhv. ni metaller er langt under grænseværdierne (figurerne 1 og 2).

6.1.2 Partikler

Bilag 2 viser måle- og testresultater for bl.a. partikler.

Figur 4 illustrerer sammenhængen mellem koncentrationerne af partikler og den samlede koncentration af alle metaller andre end kviksølv. Metallerne er beregnet som sum af metaller i partikler og i gasfase.

Laboratorium 3 deltog ikke i målingen af partikler.



Figur 4 Sammenhæng mellem koncentrationer af partikler og metaller andre end kviksølv

Den maksimale laboratorie-værdi for partikler udgør ca. 29% af grænseværdien

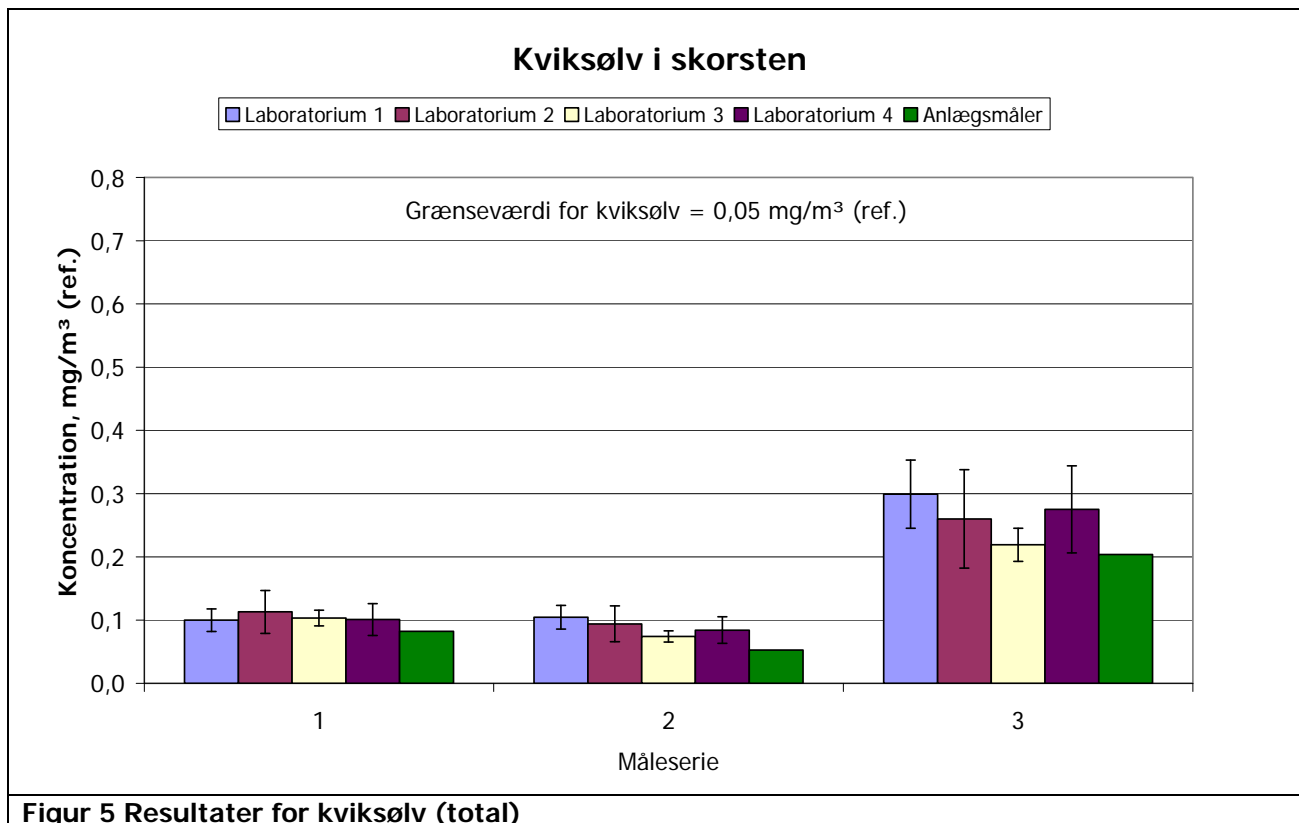
Gennemsnitsværdien af samtlige målinger udgør ca. 19% af grænseværdien

Figur 4 illustrerer, at partikelkoncentrationen var let forhøjet i den periode, hvor røggassen delvist kørte uden om rensningen. Koncentrationen var dog langt under grænseværdien på 10 mg/m³ (ref.). Grænseværdierne for to og ni metaller var overholdt med væsentligt større margen end grænseværdien for partikler. De udførte målinger viser derfor, at overholdelse af grænseværdier for metaller på affaldsforbrændingsanlæg sandsynligvis kan sikres gennem overholdelse af grænseværdien for partikler.

6.1.3 Kviksølv

Bilag 2 viser måle- og testresultater for bl.a. kviksølv.

Figur 5 viser resultaterne for kviksølv i et søjlediagram med angivelse af hvert laboratoriums 95% konfidensinterval for målingerne. Disse beregninger af ændret i denne reviderede rapport i forhold til første udgave.



Målingerne af kviksølv viser, at alle laboratorier dokumenterer overskridelse af emissionsgrænseværdien i samtlige målinger, mens anlægsmåleren kun i to tilfælde viser sikker overskridelse. Der er god overensstemmelse mellem laboratorier.

Et laboratoriums usikkerhedsangivelse som 95% konfidensinterval udtrykker:

Ved gentagne målinger af den samme størrelse vil 95% af resultaterne ligge i et interval omkring den sande værdi, hvor intervalbredden er 1,96 gange laboratoriets spredning på målingerne.

Usikkerhedsangivelsen på en enkelt måling kan også tolkes således:

Den sande værdi for målestørrelsen befinder sig med 95% sandsynlighed i et interval omkring måleværdien, hvor intervalbredden er 1,96 gange laboratoriets spredning.

Den sidste tolkning er den, der normalt anvendes i rapportering af miljømålinger. Hvis angivelsen er $\pm 30\%$ er den sande værdi således i intervallet $\pm 30\%$ fra måleværdien (med 95% sandsynlighed).

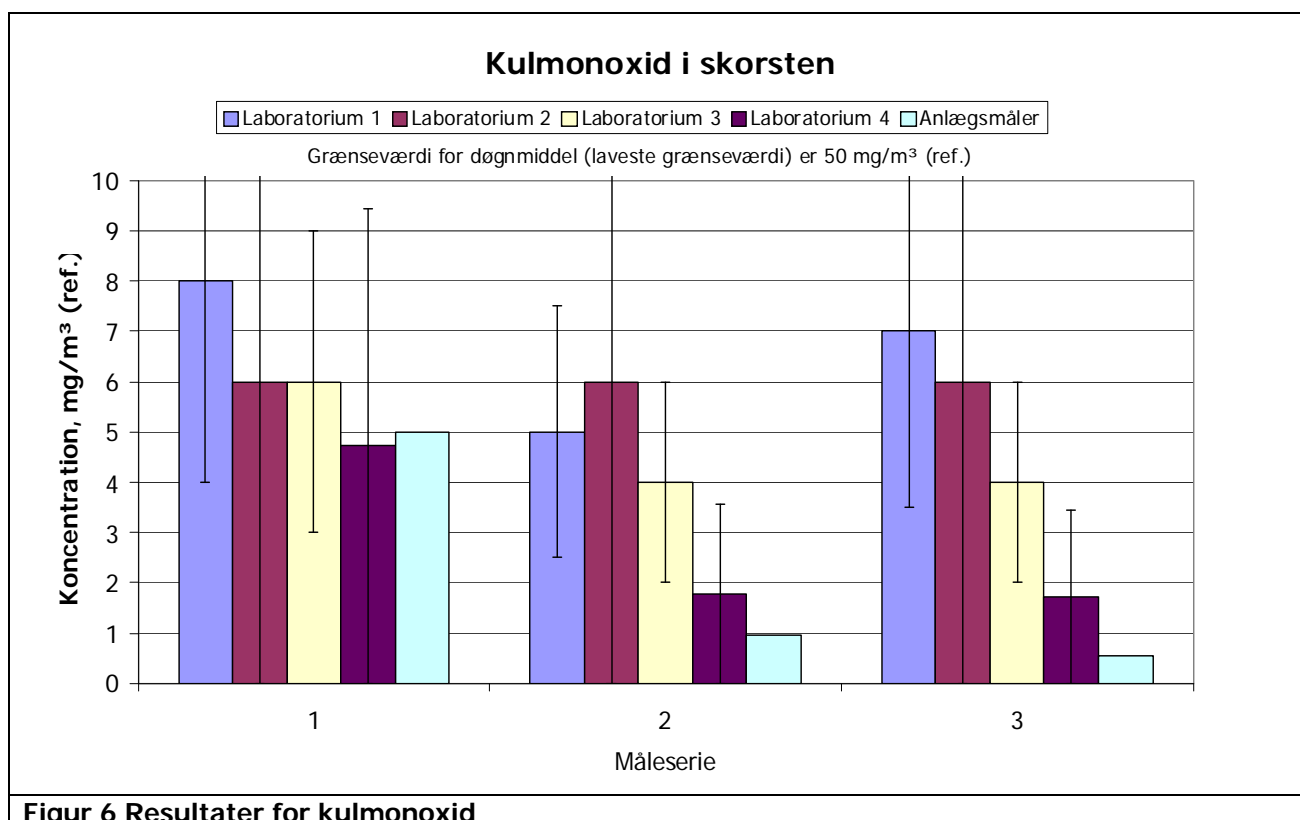
Da alle laboratorier således angiver et interval, hvor den sande værdi befinder sig, bør der ved sammenlignende målinger mellem fire laboratorier være en fællesmængde for de fire intervaller. Dette var ikke tilfældet for kviksølvmålingerne, før laboratorierne undersøgte, fandt og rettede fejlene. Uden de foretagne rettelser var ikke alle laboratorierne præstation er tilfredsstillende. Efter rettelserne er der god overensstemmelse og sammenhæng med et tilfredsstillende usikkerhedsniveau.

Tabel 1 i næste afsnit viser, at den største, angivne laboratorieusikkerhed som 95% konfidensinterval er 30%. Usikkerheden på hver af måleserierne ligger under 30%

6.1.4 Kulmonoxid, ilt, vand partikler og kviksølv

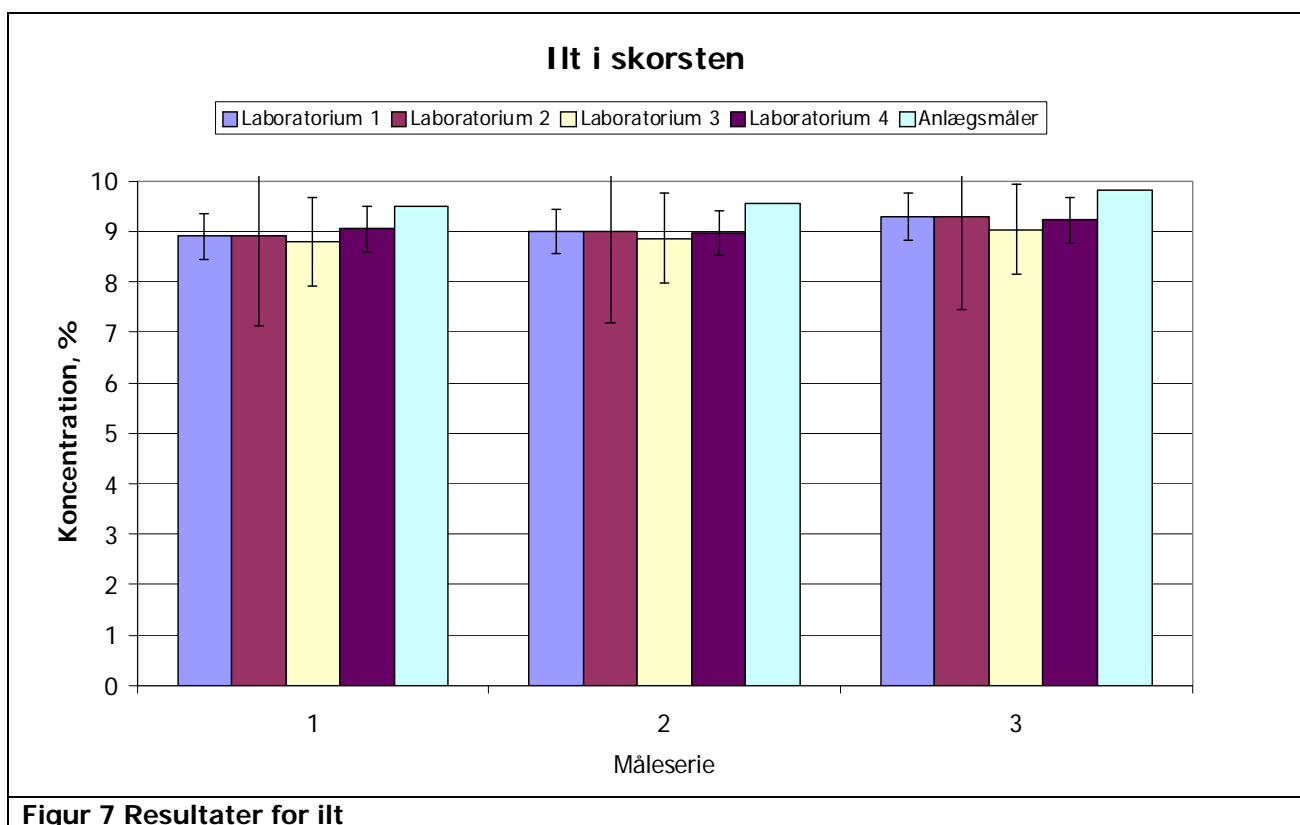
Bilag 2 viser måle- og testresultater for bl.a. kulmonoxid, ilt og vand.

Figurerne 6, 7 og 8 viser resultaterne for hhv. kulmonoxid, ilt og vand i søjlediagrammer med angivelse af hvert laboratoriums 95% konfidens-interval for målingerne.



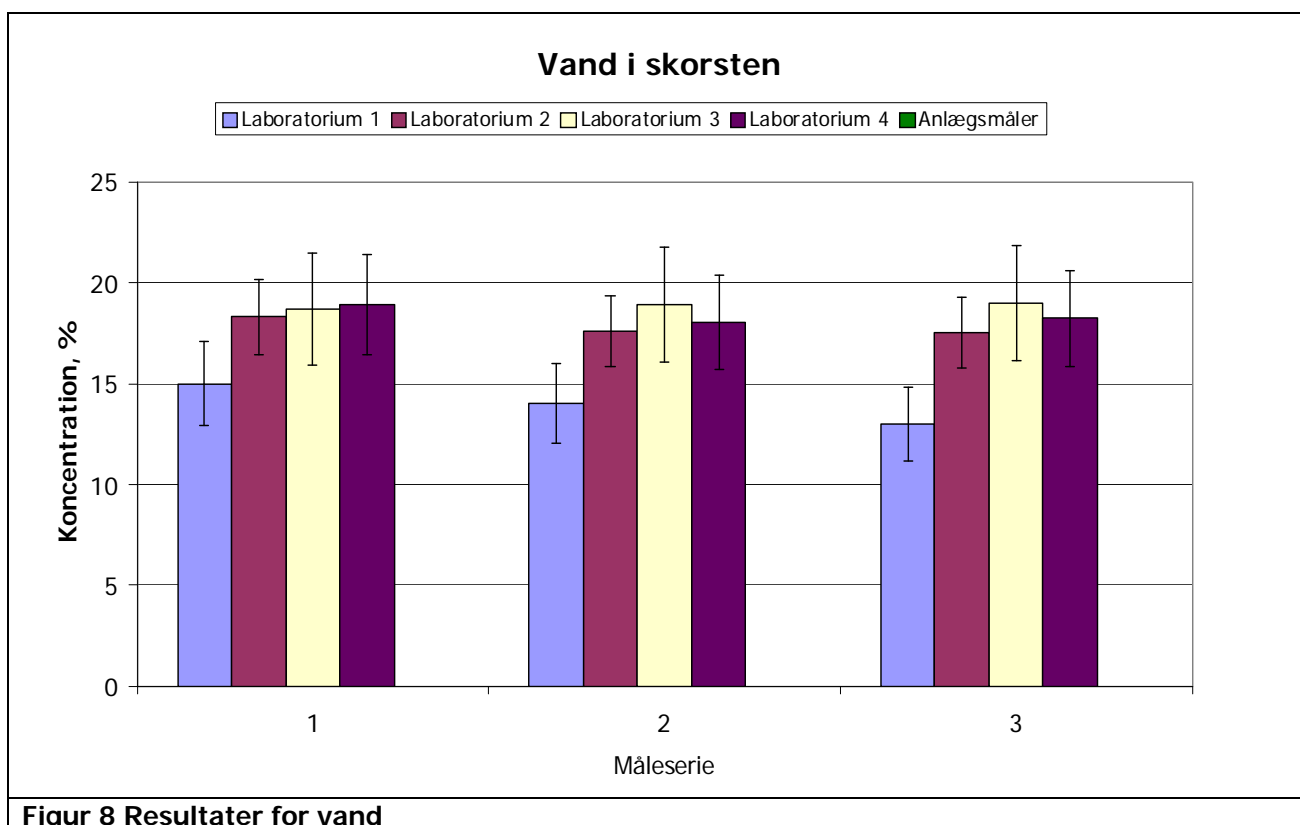
Indholdet af kulmonoxid er væsentligt under laveste grænseværdi på 50 mg/m³ (ref.). Trods den meget store spredning mellem laboratorier dokumenterer alle klar overholdelse af grænseværdien. Laboratorierne valgte forskellige måleområder, hvilket kan være en del af forklaringen på spredningen. For målingerne 1 og 2 er der en fællesmængde for laboratoriernes 95% konfidensintervaller, men for måling 3 er de ikke tilfældet.

Netop fordi resultaterne er væsentligt under laveste grænseværdi, kan det diskuteres, om den store spredning er et stort problem for dokumentationen af overholdelse af grænseværdi.



Figur 7 Resultater for ilt

Der er god overensstemmelse mellem laboratorierne for ilt i samtlige målinger.



Figur 8 Resultater for vand

Der er ikke tilfredsstillende overensstemmelse mellem laboratorium 1 og de øvrige for vand. I måling 3 er der ingen fælles mængde for laboratorium 3's 95% konfidensinterval og de øvriges.

Tabel 1 viser et overblik over samtlige resultater for skorstensmålingerne af kulmonoxid, ilt, vand, partikler og kviksølv. For metaller og CO er resultaterne angivet i mg/m^3 (n,t) ved 11% ilt. Ilt og vand er angivet i procent. Disse angivelser gælder også for alle øvrige tabeller, hvor mængder angives. Tabellen viser også de relative usikkerheder, som laboratorierne har angivet for de enkelte parametre i hver måling. Disse usikkerheder er et udtryk for hvor godt, de enkelte laboratorier mener at kunne udføre målingerne.

Tabel 2 viser z-scorerne for de samme parametre. Tabellen viser også det beregnede 95% konfidensinterval for de aktuelle målinger. Dette 95% konfidensinterval er et udtryk for den faktiske, relative usikkerhed i målinger af de aktuelle parametre, idet alle de udførende laboratorier bruger standardiserede metoder. Målingerne viser, at laboratoriernes usikkerhedsangivelser for de fleste parametre er i overensstemmelse med de faktiske resultater.

Tabel 1 Måleresultater og laboratorieusikkerheder

Målerunde	Parameter	CO (mg/m ³ , n,t)		Ilt (%)		Vand (%)		Partikler mg/m ³ , n,t)		Kviksølv (mg/m ³ , n,t)	
		Værdi	U _{lab} %	Værdi	U _{lab} %	Værdi	U _{lab} %	Værdi	U _{lab} %	Værdi	U _{lab} %
Måling 1	Lab 1	8,0	50	8,9	5	15,0	14	2,3	20	0,10	18
	Lab 2	6,0	100	8,9	20	18,3	10	2,9	34	0,11	30
	Lab 3	6,0	50	8,8	10	18,7	15			0,10	19
	Lab 4	4,7	89	9,1	5	18,9	13	2,3	15	0,10	25
Måling 2	Lab 1	5,0	50	9,0	5	14,0	14	1,6	20	0,10	18
	Lab 2	6,0	100	9,0	20	17,6	10	1,8	56	0,09	32
	Lab 3	4,0		8,9	10	18,9	15			0,07	20
	Lab 4	1,8	100	9,0	5	18,1	13	1,6	15	0,08	25
Måling 3	Lab 1	7,0	50	9,3	5	13,0	14	1,4	20	0,30	18
	Lab 2	6,0	100	9,3	19	17,5	10	1,6	63	0,26	31
	Lab 3	4,0		9,0	10	19,0	15			0,22	20
	Lab 4	1,7	100	9,2	5	18,2	13	1,4	15	0,28	25

Tabel 2 z-scoring og faktiske usikkerheder i målingerne

Målerunde	Parameter	CO		Ilt		Vand		Partikler		Kviksølv	
		z-score	U _{måling} %	z-score	U _{måling} %	z-score	U _{måling} %	z-score	U _{måling} %	z-score	U _{måling} %
Måling 1	Lab 1	0,97	43	0,10	2,3	1,21	20	1,00	26	0,73	11
	Lab 2	0,13		0,09		0,31		1,15		1,46	
	Lab 3	0,13		1,12		0,53				0,16	
	Lab 4	1,08		1,31		0,65		0,52		0,57	
Måling 2	Lab 1	0,45	84	0,64	1,5	1,45	25	0,65	13	1,17	29
	Lab 2	1,00		0,64		0,21		1,15		0,37	
	Lab 3	0,11		1,47		0,82				1,15	
	Lab 4	1,34		0,19		0,42		0,50		0,39	
Måling 3	Lab 1	0,99	98	0,69	2,6	1,46	31	0,75	14	1,06	25
	Lab 2	0,57		0,69		0,21		1,14		0,10	
	Lab 3	0,29		1,43		0,77				1,32	
	Lab 4	1,27		0,04		0,48		0,39		0,35	

Det ses i tabel 2, at ingen z-scoring er utilfredsstillende eller uacceptable.

De faktisk beregnede usikkerheder, $U_{\text{måling}}$, (95% konfidensintervaller) er nogenlunde i overensstemmelse med laboratoriernes angivelser for kulmonoxid, vand og partikler, mens den for ilt er tydeligt mindre.

6.2 Prøver med kendt indhold af metaller

Alle laboratorier fik tilsendt fire filtre med metaller i koncentrationer, der var kendte af DANAK. Der var to sæt á to filtre, hvor koncentrationerne i de to sæt varierede. Filter 1 og 2 indeholdt ikke Hg og Sb, og filter 3 og 4 indeholdt ikke As, Hg og Sb.

Alle laboratorier fik desuden tilsendt to identiske opløsninger i absorptionsvæske for metaller andre end kviksølv. Opløsningerne indeholdt ikke Hg og Sb.

Samtidig fik laboratorierne tilsendt to opløsninger af kviksølv i salpetersyreopløsning. Opløsningens koncentration var 1.000 gange højere end de niveauer, der normalt måles. Hvert laboratorium skulle forinden analysere fortyndede den tilsendte opløsning 1.000 gange med deres egen absorptionsvæske for kviksølv. Denne procedure skulle sikre, at alle laboratorier udfører analyse i den matrix, de normalt bruger (kaliumpermananganat eller kaliumdichromat). Det blev fra arrangørens side ønsket, at resultaterne blev rapporteret i $\mu\text{g/liter}$ for den fortyndede væske. Det blev kun overholdt af ét laboratorium, idet alle andre laboratorier regnede tilbage til koncentrationen i den tilsendte væske. I resultatskemaerne er tallene endnu engang regnet tilbage, således at skemaerne indeholder koncentrationerne i den fortyndede væske.

For både filtre og væsker har laboratorierne angivet detektionsgrænser for de stoffer, som ikke fandtes på filtre hhv. i væsker, med mindre de havde viden om, at stofferne ikke fandtes.

Tabellerne 3 og 4 viser laboratoriernes analyseresultater og de nominelle værdier for filtre ($\mu\text{g/filter}$) og væsker ($\mu\text{g/liter}$).

Laboratorierne 1 og 4 har detekteret Sb i væskerne 1 og 2, selvom væskerne ikke indeholdt Sb. DANAK spurgte laboratorierne, om der var fejl i indrapporteringen. Laboratorium 4 havde rapporteret resultaterne for Pb to gange, mens laboratorium 1 fastholdt sit resultat.

Referencelaboratoriet har efter aftale med DANAK ændret begge laboratoriers værdier til de detektionsgrænser, som laboratorierne har angivet. Argumentet for denne korrektion er, at beregninger på de forkerte resultater ikke ville give brugbar information om analysen, men blot vise at der er begået en fejl. Da fejlsens art er kendt (i hvert fald for det ene laboratorium) giver det bedre mening at korrigere for den.

Tabel 3 Analyseresultater og nominelle værdier for tilsendte filtre (µg/filter)

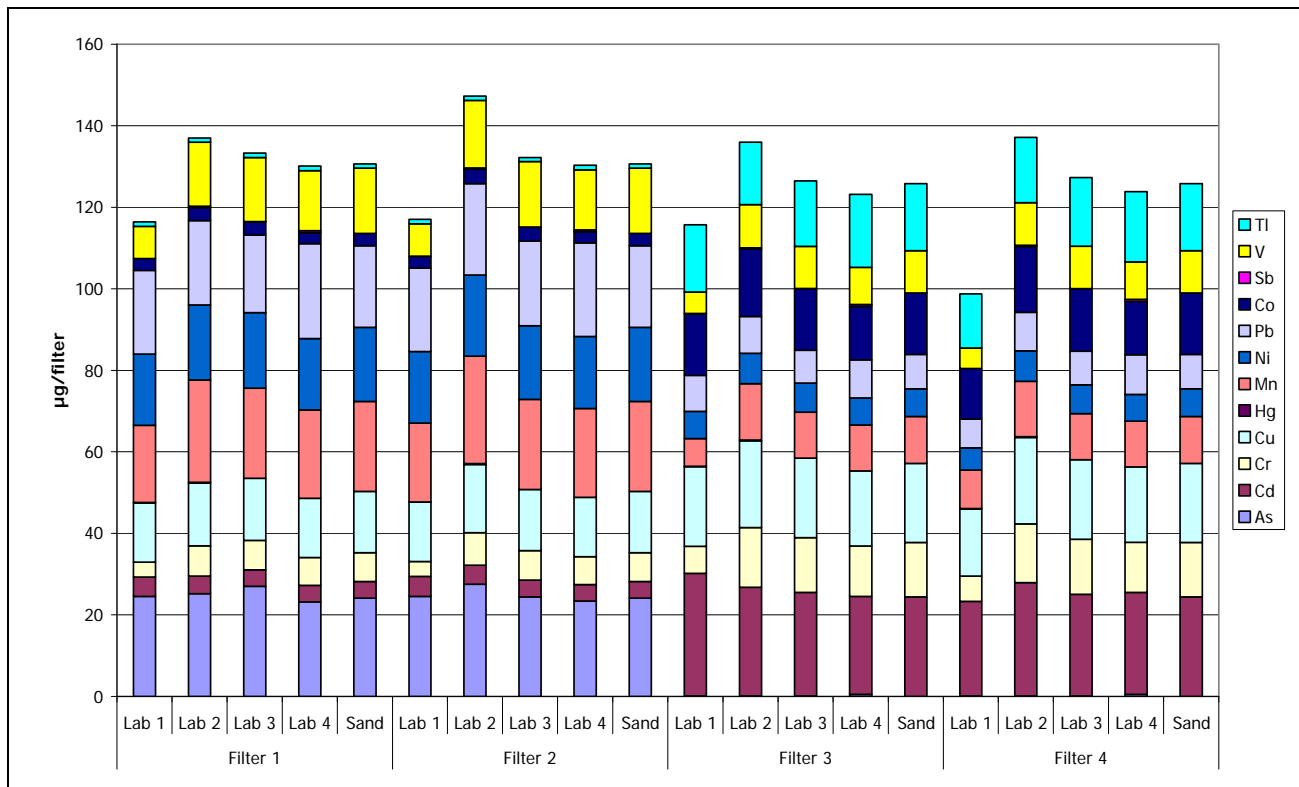
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Co	Sb	V	Tl
Filter 1	Lab 1	24,51	4,8	3,62	14,57	0,05	18,91	17,51	20,51	2,92	0,03	7,9	1,08
	Lab 2	25,2	4,31	7,4	15,4	0,2	25,1	18,4	20,7	3,24	0,3	15,7	1,02
	Lab 3	27	4,045	7,2	15,24	0,005	22,1	18,56	19	3,26	0,1	15,71	1,05
	Lab 4	23,2	4,06	6,8	14,5	-	21,7	17,5	23,3	2,69	0,5	14,7	1,14
	Sand	24,13	4,03	7,07	15,05	-	22,07	18,19	19,99	3,06	-	16,01	1
Filter 2	Lab 1	24,52	4,91	3,64	14,57	0,05	19,37	17,54	20,44	2,89	0,03	7,99	1,08
	Lab 2	27,5	4,66	8,01	16,7	0,2	26,4	19,9	22,4	3,55	0,3	16,6	1,05
	Lab 3	24,44	4,095	7,2	15	0,005	22,1	18,07	20,75	3,4	0,1	16,04	1,02
	Lab 4	23,4	4,06	6,8	14,6	-	21,8	17,6	23	2,7	0,5	14,7	1,14
	Sand	24,13	4,03	7,07	15,05	-	22,07	18,19	19,99	3,06	-	16,01	1
Filter 3	Lab 1	0,08	30,06	6,69	19,56	0,05	6,8	6,66	8,82	15,17	0,03	5,27	16,47
	Lab 2	0,1	26,7	14,6	21,3	0,2	13,8	7,5	9,03	16,5	0,3	10,6	15,3
	Lab 3	0,1	25,37	13,46	19,5	0,005	11,26	7,15	8,055	15,07	0,1	10,31	16,05
	Lab 4	0,5	24	12,4	18,4	-	11,3	6,62	9,33	13,1	0,5	9,11	17,9
	Sand	-	24,4	13,34	19,39	-	11,49	6,85	8,4	15,1	-	10,35	16,44
Filter 4	Lab 1	0,09	23,19	6,24	16,48	0,05	9,48	5,4	7,1	12,4	0,03	5,01	13,28
	Lab 2	0,1	27,8	14,4	21,2	0,2	13,6	7,43	9,5	16,1	0,3	10,5	16
	Lab 3	0,1	24,93	13,48	19,56	0,005	11,28	7,07	8,27	15,23	0,1	10,4	16,85
	Lab 4	0,5	25	12,3	18,5	-	11,2	6,56	9,75	13,1	0,5	9,2	17,2
	Sand	-	24,4	13,34	19,39	-	11,49	6,85	8,4	15,1	-	10,35	16,44

Tabel 4 Analyseresultater og nominelle værdier for tilsendte væsker (µg/liter)

		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Co	Sb	V	Tl
Metal 1	Lab 1	26,4	3,79	14,6	18,2	-	24,9	17	37,4	19,5	0,03	5,6	4,7
	Lab 2	24,9	3,87	15,6	24	0,2	31,3	21,5	36,7	24,9	1	6,7	3,9
	Lab 3	21,49	3,3	12,2	20,64	-	24,4	19,1	31	21	1	5,84	4,09
	Lab 4	19,9	3,27	12,6	19,5	-	24,9	17,8	33,5	19	0,5	5,29	4,43
	Sand	21,6	3,43	13,4	20,1	-	24,9	18,5	31,6	20,9	-	5,84	4,15
Metal 2	Lab 1	28,6	3,65	12,4	17,5	-	23,5	15,9	36	19,1	0,03	5,7	4,5
	Lab 2	24,9	3,9	15,6	23,8	0,2	32,5	22,2	36,4	24,9	1	6,52	4,06
	Lab 3	21,6	3,3	12	19,1	-	24,4	19,3	31	21,6	1	5,87	3,9
	Lab 4	20,1	3,3	12,7	19,4	-	24,8	17,8	33,7	18,9	0,5	5,26	4,455
	Sand	21,6	3,43	13,4	20,1	-	24,9	18,5	31,6	20,9	-	5,84	4,15
Hg 1	Lab 1	-	-	-	-	1,033	-	-	-	-	-	-	-
	Lab 2	-	-	-	-	1,000	-	-	-	-	-	-	-
	Lab 3	-	-	-	-	0,9100	-	-	-	-	-	-	-
	Lab 4	-	-	-	-	1,300	-	-	-	-	-	-	-
	Sand					1,098							
Hg 2	Lab 1	-	-	-	-	1,103	-	-	-	-	-	-	-
	Lab 2	-	-	-	-	1,000	-	-	-	-	-	-	-
	Lab 3	-	-	-	-	0,9000	-	-	-	-	-	-	-
	Lab 4	-	-	-	-	1,100	-	-	-	-	-	-	-
	Sand					1,098							

6.2.1 Resultater for filtre

Figur 9 illustrerer laboratoriernes analyser hhv. detektionsgrænser sammen med de kendte værdier.



Figur 9 Laboratorieanalyser af tilsendte filtre

Det er tydeligt, at der generelt er god overensstemmelse mellem laboratoriernes samlede sum og summen af de nominelle værdier ("sand"). Det ser dog ud til, at laboratorium 1 ligger lidt under både de andre laboratorier og den nominelle værdi. Der er beregnet z-scorer (figur 10) for summen med udgangspunkt i den kendte værdi for summen. Det er ikke muligt at beregne E_n -scorer for summen, da vi ikke har bedt laboratorierne angive usikkerhed for summen.

	Filter	1	2	3	4
	Laboratorium	µg/filter	µg/filter	µg/filter	µg/filter
Resultater	1	116,4	117,0	115,7	98,8
	2	137,0	147,3	135,9	137,1
	3	133,3	132,2	126,4	127,3
	4	130,1	130,3	123,2	123,8
	5				
	6				
z-scorer	1	1,2	1,1	1,2	1,7
	2	0,7	1,3	1,2	0,7
	3	0,3	0,1	0,1	0,1
	4	0,1	0,0	0,3	0,1
	5				
	6				

Figur 10 z-scorer for sum af metaller på filtre

Der er ingen tvivlsomme eller uacceptable z-scorer for sum af alle metaller.

I tabel 5 ses procentvise afvigelser fra nominel værdi for de enkelte laboratorier og de enkelte metaller. Der er beregnet E_n -scorer for samtlige metaller, og i tabel 5 markerer et rødt felt, at laboratoriets resultat giver anledning til en for høj E_n -score.

Laboratorierne har angivet usikkerheder for hvert enkelt metal, U_{lab} . Leverandøren af filtre har angivet usikkerheden på hvert metal U_{ref} til 0,5% af værdien på hvert filter. Vi har benyttet gennemsnittet af værdierne på filtrene. Det giver en ekstra variation, således at den samlede variation, U_{ref} , er 1%.

Tabel 5 Oversigt over laboratorieresultaternes procentvise afvigelser fra sand værdi på filtre													
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Co	Sb	V	Tl
Filter 1	Lab 1	2	19	-49	-3		-14	-4	3	-5		-51	8
	Lab 2	4	7	5	2		14	1	4	6		-2	2
	Lab 3	12	0	2	1		0	2	-5	7		-2	5
	Lab 4	-4	1	-4	-4		-2	-4	17	-12		-8	14
Filter 2	Lab 1	2	22	-49	-3		-12	-4	2	-6		-50	8
	Lab 2	14	16	13	11		20	9	12	16		4	5
	Lab 3	1	2	2	0		0	-1	4	11		0	2
	Lab 4	-3	1	-4	-3		-1	-3	15	-12		-8	14
Filter 3	Lab 1		23	-50	1		-41	-3	5	0		-49	0
	Lab 2		9	9	10		20	9	7	9		2	-7
	Lab 3		4	1	1		-2	4	-4	0		0	-2
	Lab 4		-2	-7	-5		-2	-3	11	-13		-12	9
Filter 4	Lab 1		-5	-53	-15		-17	-21	-15	-18		-52	-19
	Lab 2		14	8	9		18	8	13	7		1	-3
	Lab 3		2	1	1		-2	3	-2	1		0	2
	Lab 4		2	-8	-5		-3	-4	16	-13		-11	5

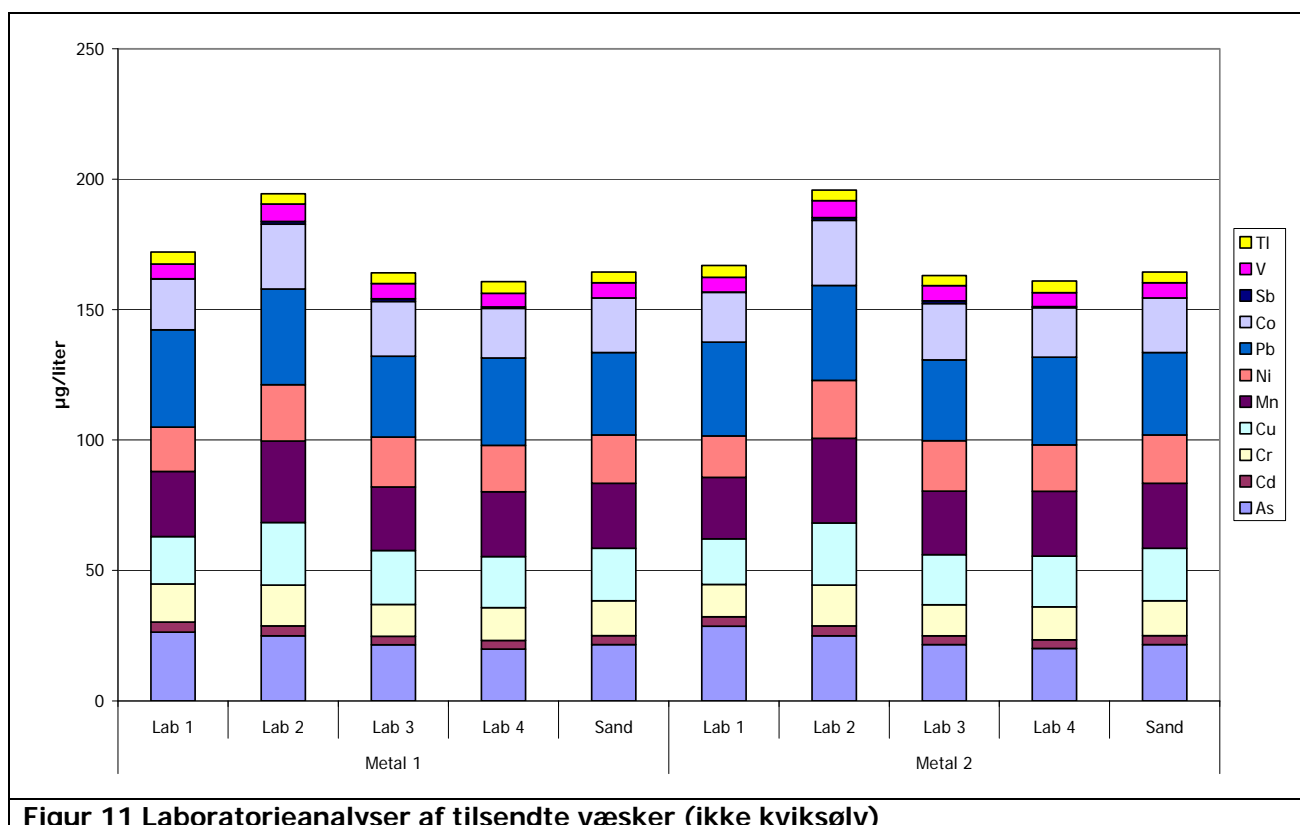
Laboratorium 1 har mange for høje E_n -scorer. Det skyldes generelt, at laboratoriet angiver meget lave usikkerhedsniveauer. For både chrom og vanadium er E_n -scorerne meget høje (10-18). Det skyldes – foruden de lave usikkerhedsangivelser - en betydelig afvigelse fra den sande værdi.

I tabel 5 ses, at laboratorium 4 afviger mere fra den nominelle værdi for bly end laboratorium 1 gør i analysen af filter 4. Laboratorium 4 har imidlertid angivet en højere usikkerhed (20%) end laboratorium 1 (17%) og får derfor ikke en for høj E_n -score.

Generelt er der god overensstemmelse med de nominelle værdier for alle laboratorierne for de fleste metaller. Analysen af E_n -scorer illustrerer tydeligt effekten af en for lav usikkerhedsangivelse.

6.2.2 Resultater for væsker

Figur 11 viser laboratorierne analyser hhv. detektionsgrænser sammen med de kendte værdier.



Figur 11 Laboratorieanalyser af tilsendte væsker (ikke kviksølv)

Der er generelt en god overensstemmelse mellem laboratoriernes samlede sum og summen af de nominelle værdier, men laboratorium 2 ligger lidt over både de andre laboratorier og den nominelle værdi. Der er beregnet z-scorer (figur 12) for summen med udgangspunkt i den nominelle værdi for summen. Det er ikke muligt at beregne E_n-scorer for summen, da vi ikke har bedt laboratorierne angive usikkerhed for summer.

	Væske	1	2	Hg 1	Hg 2
	Laboratorium	µg/liter	µg/liter	µg/liter	µg/liter
Resultater	1	172,1	166,9	1,0	1,1
	2	194,6	196,0	1,0	1,0
	3	164,1	163,1	0,9	0,9
	4	160,7	160,9	1,3	1,1
	5				
	6				
z-scorer	1	0,7	0,2	0,4	0,1
	2	2,0	1,9	0,6	1,0
	3	0,0	0,1	1,1	2,1
	4	0,2	0,2	1,2	0,0
	5				
	6				

Figur 12 z-scorer for sum af metaller i væsker og for kviksølv i væske

Laboratorium 2 er tæt på tvivlsomme z-scorer for begge væsker med metaller andre end kviksølv, mens laboratorium 3 har en tvivlsom z-score for den ene kviksølvmåling.

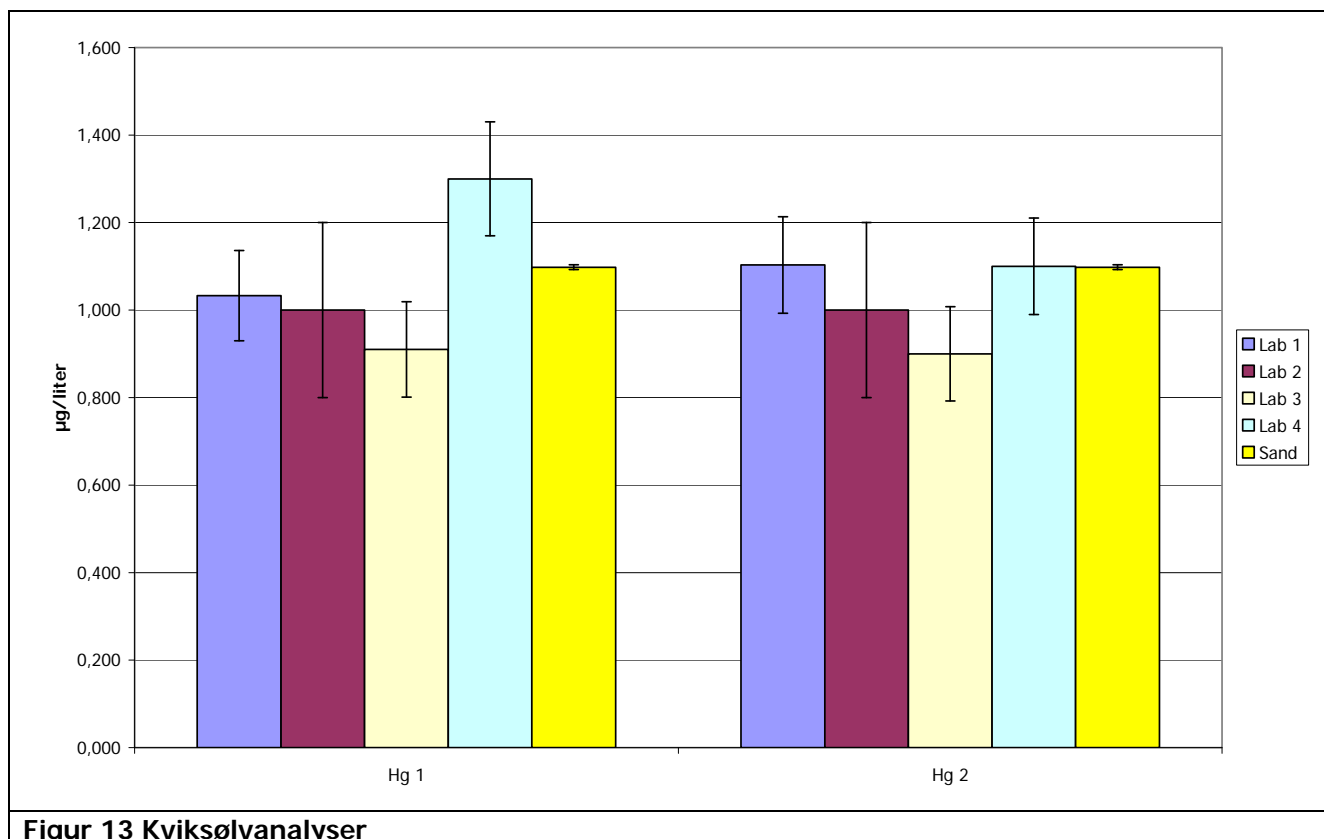
I tabel 6 ses procentvise afvigelser fra sand værdi for de enkelte laboratorier og de enkelte metaller. Tabellen markerer de afvigelser, der giver anledning til utilfredsstillende E_n-scorer, med rød baggrund.

Laboratorierne har angivet usikkerheder for hvert enkelt metal, U_{lab} . Leverandøren af væsker har angivet usikkerheden, U_{ref} , på hvert metal til 0,5% af værdien.

Tabel 6 Oversigt over laboratorieresultaternes procentvise afvigelser fra sand værdi i væsker													
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Co	Sb	V	Tl
Metal 1	Lab 1	22	10	9	-9		0	-8	18	-7		-4	13
	Lab 2	15	13	16	19		26	16	16	19		15	-6
	Lab 3	-1	-4	-9	3		-2	3	-2	0		0	-1
	Lab 4	-8	-5	-6	-3		0	-4	6	-9		-9	7
Metal 2	Lab 1	32	6	-7	-13		-6	-14	14	-9		-2	8
	Lab 2	15	14	16	18		31	20	15	19		12	-2
	Lab 3	0	-4	-10	-5		-2	4	-2	3		1	-6
	Lab 4	-7	-4	-5	-3		0	-4	7	-10		-10	7
Hg 1	Lab 1					-6							
	Lab 2					-9							
	Lab 3					-17							
	Lab 4					18							
Hg 2	Lab 1					0							
	Lab 2					-9							
	Lab 3					-18							
	Lab 4					0							

Laboratorium 2 måler for højt på alle metallerne undtagen thallium. Det ses, at de største afvigelser blandt alle laboratorierne findes for arsen og mangan.

Kviksølvmålinger i skorstenen viste store variationer. Variationerne kan skyldes prøvetagningen, analysen eller kombinationer heraf. Figur 13 viser i et søjlediagram laboratorierne evne til at bestemme den nominelle værdi. Søjlerne er forsynes med angivelse af laboratorierne angivne usikkerhed som 95% konfidensinterval. Den nominelle værdi ("sand") er forsynet med leverandørens angivne usikkerhed på fremstillingen.



Figur 13 Kviksølvanalyser

Figur 13 viser, at laboratorierne 1 og 2 har et 95% konfidensinterval, hvori den nominelle værdi ligger nogenlunde i midten. Laboratorium 3's interval rummer ikke den nominelle værdi i nogen af målingerne, mens laboratorium 4 har den kendte værdi i intervallet i måling 2. Dette billede er i overensstemmelse med markeringen af E_n -scorerne i tabel 6.

Ud fra figur 5 (Resultater af kviksølvsmåling i skorsten) og figur 13 kan det konkluderes, at

- Laboratorium 1 har god analyse, og det samlede resultat er tæt på anlægsmålerens resultat. Prøvetagningen er sandsynligvis tilfredsstillende.
- Laboratorium 2 har god analyse, og efter gennemgang af prøvetagningen for fejl er det samlede resultat i god overensstemmelse med de andre laboratoriers og anlægsmålerens resultater.
- Laboratorium 3 analyserer lidt for lavt, men ligger tæt på både laboratorium 1's resultat og anlægsmåleren. Prøvetagningen er sandsynligvis tilfredsstillende.
- Laboratorium 4 analyserer lidt for højt i den ene måling og præcist i den anden. Efter ombytning af skorstensresultaterne for måleserie 2 og 3 er der tilfredsstillende sammenhæng med de andre laboratorier og anlægsmåleren.

7 Konklusion

Målingerne blev gennemført uden generelle problemer. Nogle af firmaerne havde mindre problemer (én let forkortet måleperiode og kontaminerede absorptionsvæsker).

Rapporteringerne er udført næsten tilfredsstillende, men der er fundet enkelte skrivefejl, hvilket viser betydningen af omhyggelig kvalitetssikring. Beregningen af summer er ikke i alle tilfælde udført korrekt.

Alle har statistisk set klaret sig godt på skorstensmålingerne, da alle z-scoringer har været tilfredsstillende efter udførelse af korrektioner for enkelte målinger - efter aftale med DANAK.

Usikkerhedsangivelser er generelt i god overensstemmelse med de faktiske variationer i måleserierne, men der er stadig behov for overvejelser herom. Således er usikkerhedsangivelserne hos laboratorium 1 generelt meget lave, hvilket har afspejlet sig i mange utilfredsstillende E_n -scoringer.

Den store variation på kviksølvmålinger i skorstenen før korrektioner af analyse- og rapporteringsfejl har praktisk betydning for virksomheden, da koncentrationen er tæt på grænseværdien. Det var derfor vigtigt, at laboratorierne kunne forklare de store afvigelser og efter de udførte korrektioner give ens resultater. Dette illustrerer vigtigheden af præstationsprøvninger som et værktøj til hele tiden at sikre laboratoriernes kvalitet i målingerne.

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 variati-

on. Målingerne har givet værdifuld information om prøvetagningen. Indholdet af metaller andre end kviksølv i absorptionsvæske er meget lav i forhold til den samlede mængde. I det aktuelle måleområde er det uden betydning at bruge absorptionsvæske. Tilsvarende er betydningen af at skylle udstyret og medtage indholdet i skyl meget lille.

Målingerne viser, at overholdelse af krav til partikler sikrer overholdelse af krav til metaller andre end kviksølv.

8 Bilagsoversigt

Bilag 1 Indrapporteringsskema
(2 sider)

Bilag 2 Måle- og testresultater
(7 sider)

Bilag 1, side 1

Indrapporteringsskema for skorstensmålinger

Kodenummer _____ (udfyldes af DANAK)

For metaller og CO angives såvel resultat som usikkerhed i enheden mg/m³(n,t) (ved 11% ilt). For ilt og vand angives såvel resultat som usikkerhed i enheden %.
 Bemærk, at vi ikke beder om usikkerhedsberegning for summerne af metaller.

Parameter	Værdi	Målinger																		
		1					2					3								
		<	Filter	<	Væske	<	Total	<	Filter	<	Væske	<	Total	<	Filter	<	Væske	<	Total	
As	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Cd	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Cr	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Cu	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Hg	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Mn	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Ni	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Pb	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Co	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Sb	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
V	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Tl	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Sum af Cd + Tl	Beregnet værdi																			
Sum af As+ Co + Cr + Cu + Mn + Ni + Pb + Sb + V	Beregnet værdi																			
CO	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
O ₂	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
H ₂ O	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			
Partikler	Måleværdi																			
	Usikkerhed																			

* Usikkerhed for en enkeltbestemmelse på basis af et 95 % konfidensinterval (dvs. 1,96 * RSD)

Kommentarer:

Bilag 1, side 2

Indrapporterings skema for analyser af tilsendte filtre og væsker

Kodenummer _____ (udfyldes af DANAK)

For filtrene angives resultaterne i µg/filter og for væskerne i µg/liter

Parameter	Værdi	Tilsendte prøver																
		Filtre								Væsker								
		<	Filter 1	<	Filter 2	<	Filter 3	<	Filter 4	<	Metal 1	<	Metal 2	<	Hg 1	<	Hg 2	
As	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	
Cd	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	
Cr	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	
Cu	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	
Hg	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	
Mn	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	
Ni	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	
Pb	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	
Co	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	
Sb	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	
V	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	
Tl	Måleværdi																	
	Usikkerhed																	

* Usikkerhed for en enkeltbestemmelse på basis af et 95 % konfidensinterval (dvs. $1,96 \cdot \text{RSD}$)

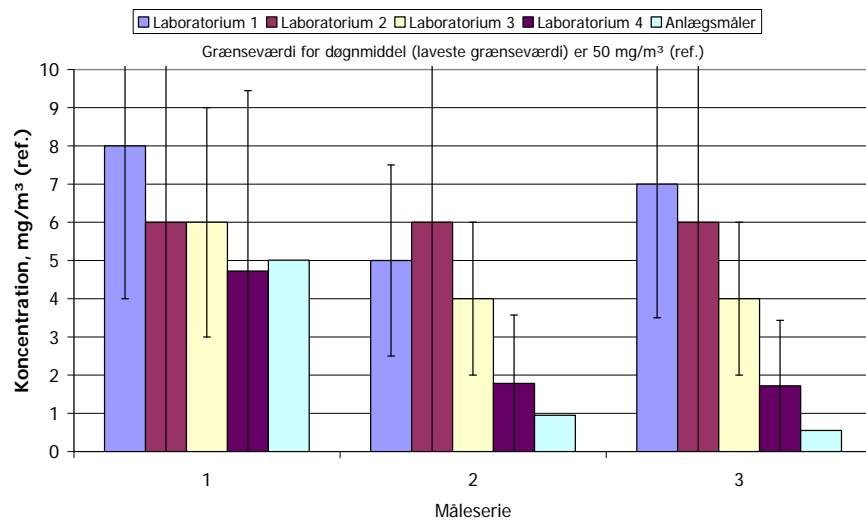
Kommentarer:

Bilag 2 Måle- og testresultater

Kulmonoxid i skorsten

	Måling	1	2	3
	Laboratorium	mg/m ³ (ref.)	mg/m ³ (ref.)	mg/m ³ (ref.)
Resultater	1	8,0	5,0	7,0
	2	6,0	6,0	6,0
	3	6,0	4,0	4,0
	4	4,7	1,8	1,7
	5			
	6			
z-scorer	1	1,0	0,4	1,0
	2	0,1	1,0	0,6
	3	0,1	0,1	0,3
	4	1,1	1,3	1,3
	5			
	6			
U _{lab}	1	4,0	2,5	3,5
	2	6,0	6,0	6,0
	3	3,0		
	4	4,2	1,8	1,7
	5			
	6			
Estimeret værdi	Værdi	6,2	4,2	4,7
	U _{ref}	2,65	3,53	4,58

Kulmonoxid i skorsten

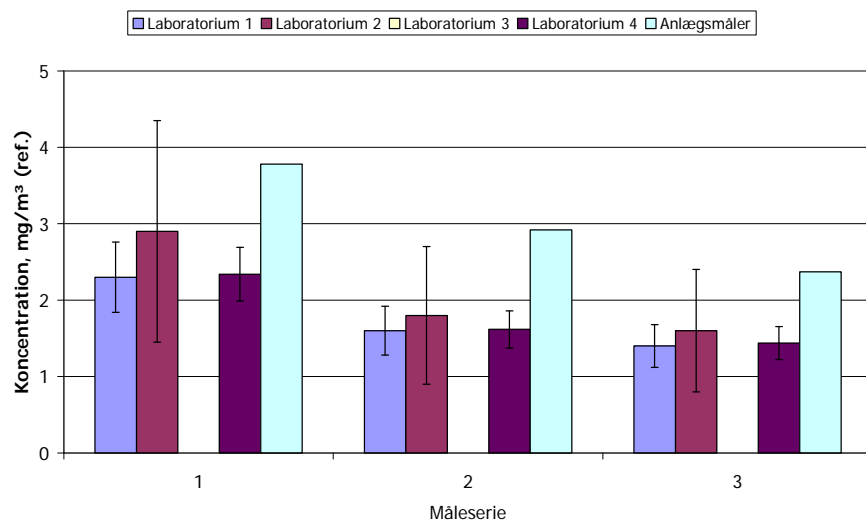


Måleresultater

Partikler i skorsten

	Måling	1	2	3
	Laboratorium	mg/m ³ (ref.)	mg/m ³ (ref.)	mg/m ³ (ref.)
Resultater	1	2,3	1,6	1,4
	2	2,9	1,8	1,6
	3			
	4	2,3	1,6	1,4
	5			
	6			
z-scorer	1	1,0	0,7	0,7
	2	1,2	1,2	1,1
	3			
	4	0,5	0,5	0,4
	5			
	6			
U _{lab}	1	0,5	0,3	0,3
	2	1,0	1,0	1,0
	3			
	4	0,4	0,2	0,2
	5			
	6			
Estimeret værdi	Værdi	2,5	1,7	1,5
	U _{ref}	0,66	0,22	0,21

Partikler i skorsten

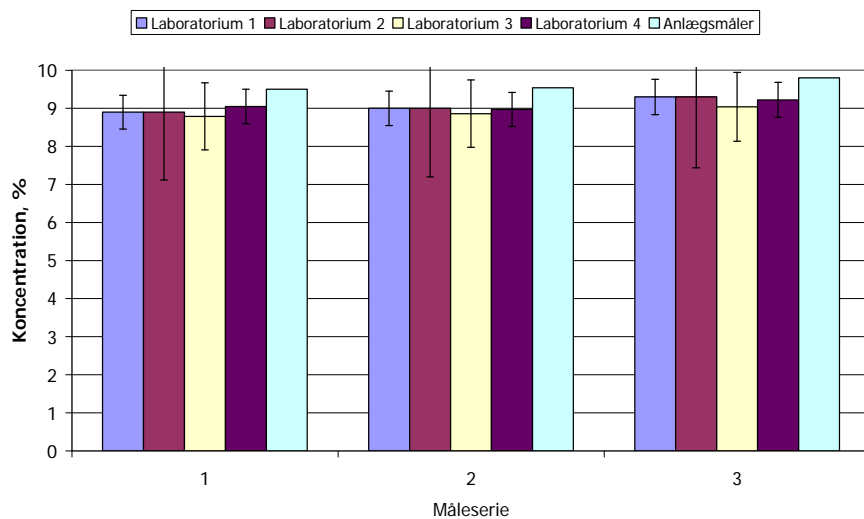


Måleresultater

Ilt i skorsten

	Måling	1	2	3
	Laboratorium	%	%	%
Resultater	1	8,9	9,0	9,3
	2	8,9	9,0	9,3
	3	8,8	8,9	9,0
	4	9,1	9,0	9,2
	5			
	6			
z-scorer	1	0,1	0,6	0,7
	2	0,1	0,6	0,7
	3	1,1	1,5	1,4
	4	1,3	0,2	0,0
	5			
	6			
U _{lab}	1	0,4	0,5	0,5
	2	1,8	1,8	1,8
	3	0,9	0,9	0,9
	4	0,5	0,4	0,5
	5			
	6			
Estimeret værdi	Værdi	8,9	9,0	9,2
	U _{ref}	0,21	0,13	0,24

Ilt i skorsten

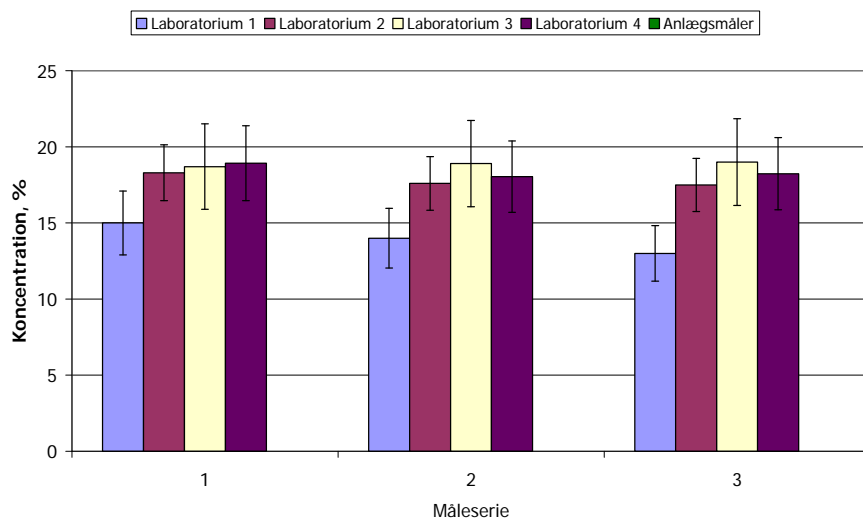


Måleresultater

Vand i skorsten

	Måling	1	2	3
	Laboratorium	%	%	%
Resultater	1	15,0	14,0	13,0
	2	18,3	17,6	17,5
	3	18,7	18,9	19,0
	4	18,9	18,1	18,2
	5			
	6			
z-scorer	1	1,21	1,45	1,46
	2	0,309	0,214	0,210
	3	0,526	0,816	0,767
	4	0,650	0,423	0,484
	5			
	6			
U _{lab}	1	2,10	1,96	1,82
	2	1,80	1,80	1,80
	3	2,80	2,80	2,90
	4	2,46	2,35	2,37
	5			
	6			
Estimeret værdi	Værdi	17,7	17,1	16,9
	U _{ref}	3,61	4,23	5,28

Vand i skorsten

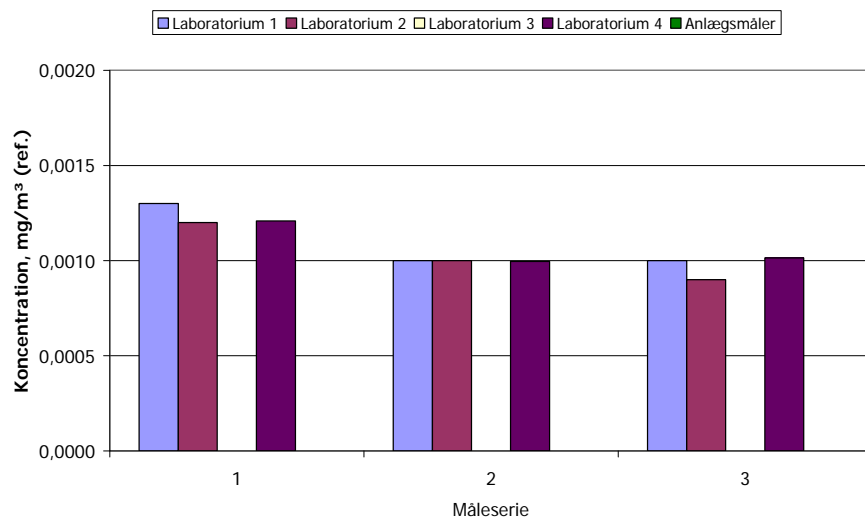


Måleresultater

To metaller i skorsten

	Måling	1	2	3
	Laboratorium	mg/m ³ (ref.)	mg/m ³ (ref.)	mg/m ³ (ref.)
Resultater	1	0,00130	0,00100	0,00100
	2	0,00120	0,00100	0,00090
	3	0,00000	0,00000	0,00000
	4	0,00121	0,00100	0,00101
	5			
	6			
z-scoring	1	0,7	0,0	0,6
	2	0,4	0,0	0,4
	3	1,5	2,0	1,5
	4	0,5	0,0	0,6
	5			
	6			

To metaller i skorsten

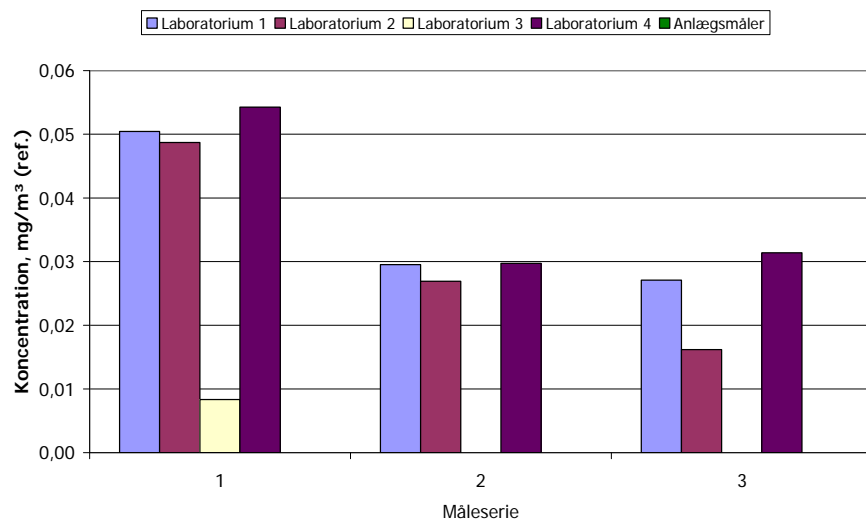


Måleresultater

Ni metaller i skorsten

	Måling	1	2	3
	Laboratorium	mg/m ³ (ref.)	mg/m ³ (ref.)	mg/m ³ (ref.)
Resultater	1	0,05	0,03	0,03
	2	0,05	0,03	0,02
	3	0,01	0,00	0,00
	4	0,05	0,03	0,03
	5			
	6			
z-scoring	1	0,6	0,6	0,6
	2	0,4	0,4	0,2
	3	1,5	1,5	1,3
	4	0,6	0,6	0,9
	5			
	6			

Ni metaller i skorsten



Måleresultater

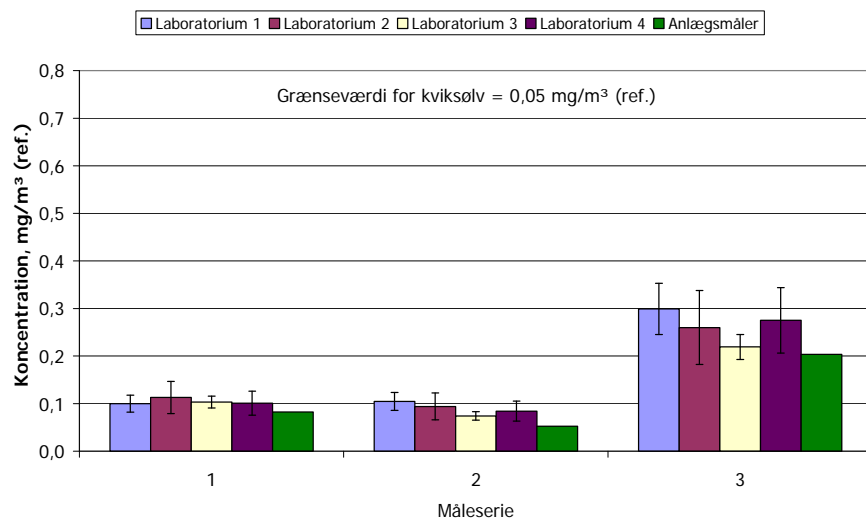
Kviksølv i skorsten

Måling	1	2	3
Laboratorium	mg/m ³ (ref.)	mg/m ³ (ref.)	mg/m ³ (ref.)
1	0,100	0,105	0,299
2	0,113	0,094	0,260
3	0,103	0,074	0,219
4	0,101	0,084	0,275
5			
6			

1	0,7	1,2	1,1
2	1,5	0,4	0,1
3	0,2	1,2	1,3
4	0,6	0,4	0,4
5			
6			

Anlægsmåler	0,082	0,053	0,204
-------------	-------	-------	-------

Kviksølv i skorsten



Måleresultater