

## Præstationsprøvning 2009

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

Kim Nøhr Christensen  
Arne Oxbøl  
8. december 2009

## Baggrund

Blandt Referencelaboratoriets opgaver er at bidrage til kvaliteten i akkrediterede emissionsmålinger, der udføres af danske målefirmaer. Referencelaboratoriets styregruppe har besluttet at udføre en sammenlignende prøvning i 2009 blandt danske laboratorier, der er akkrediteret til måling af NO<sub>x</sub>, CO og UHC i strømmende gasser.

DANAK har været behjælpelig med at modtage måleresultater fra de enkelte deltagende firmaer, samt at sende dem videre i anonymiseret form til Referencelaboratoriet for beregning.

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

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

Præstationsprøvningen har omfattet såvel måling/prøvetagning og efterfølgende beregninger.

## Kort beskrivelse af projektet

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

Selve den praktiske del af præstationsprøvningen blev gennemført den 16. september 2009. De deltagende laboratorier kom samme dag og stillede måleudstyr op. Kim Nøhr Christensen, FORCE Technology, overværede målingen, som repræsentant for Referencelaboratoriet.

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

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

DANAK modtog alle resultaterne, gav dem kodenumre og sendte dem på e-mail til Referencelaboratoriet den 26. oktober 2009. I forbindelse med testen var det tydeligt, at laboratorierne havde beregnet forskellige værdier for UHC korrigeret for ilt og elvirkningsgrad. Der blev derfor efterfølgende stillet spørgsmål til de deltagende laboratorier om at informere om, hvordan beregningerne var udført. DANAK modtog svarene og gav dem videre til Referencelaboratoriet i uge 49.

Denne rapport er sendt til de deltagende laboratorier, Miljøstyrelsen og DANAK og publiceres ultimo 2009 på Referencelaboratoriets hjemmeside.

## Gennemførelse

Præstationsprøvningen afholdtes onsdag den 16. september 2009. Følgende måleinstitutter deltog:

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

Målingerne blev udført som fem én-times målinger med mellemrum mellem hver måling, hvor sonderne blev taget ud af kanalen.

## Dokumentation af de "sande værdier"

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

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

## Evaluering af resultaterne

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

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

hvor  $x_p$  er den enkelte måleværdi

$\bar{x}$  er middelværdi for måleserien

$s$  er spredningen for måleserien

Stor spredning mellem resultaterne betyder, at selv tydeligt afvigende resultater kan blive "godkendt". Tilsvarende betyder meget lille spredning, at resultater, der ikke afviger meget i absolutte værdier, kan blive dømt som outliers eller stragglers.

For nitrogenoxider blev der konstateret én straggler for laboratorium 4 i måleserie 4, idet værdien var 534 mg/m<sup>3</sup> (n,t,5% O<sub>2</sub>) mod de øvrige værdier på 502-507 (n,t,5% O<sub>2</sub>).

For ilt blev der konstateret to outliers for laboratorium 1 i måleserierne 4 og 5, idet værdien var 11,1% mod 11,0% for alle de øvrige. Det er et eksempel på, at meget lille spredning giver anledning til en outlier, der synes uberettiget. Der er ikke taget hensyn til disse outliers i beregningerne.

Spredningerne for måleserierne er testet med Cochrans test med formlen

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

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

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

Ingen spredninger har været outliers, idet der bortses for resultaterne for volumenstrøm, hvor kun to laboratorier rapporterede resultater. De målte niveauer i alle fem serier varierede ikke meget, og derfor benyttes poolede s-værdier (gennemsnit af s-værdierne i de fem målinger) i beregningen af z-scorerne for alle parametre.

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

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

<sup>2</sup> En straggler er en værdi, som med 95% sandsynlighed ikke tilhører samme fordeling som de øvrige værdier. Den er dermed mindre usikker end en outlier. Hvis forekomsten af en straggler ikke kan forklares ved f.eks. direkte fejl i udførelsen, bibeholdes den i beregningerne.

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

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

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

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

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

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

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

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

hvor

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

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

## **Deltagernes resultater**

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

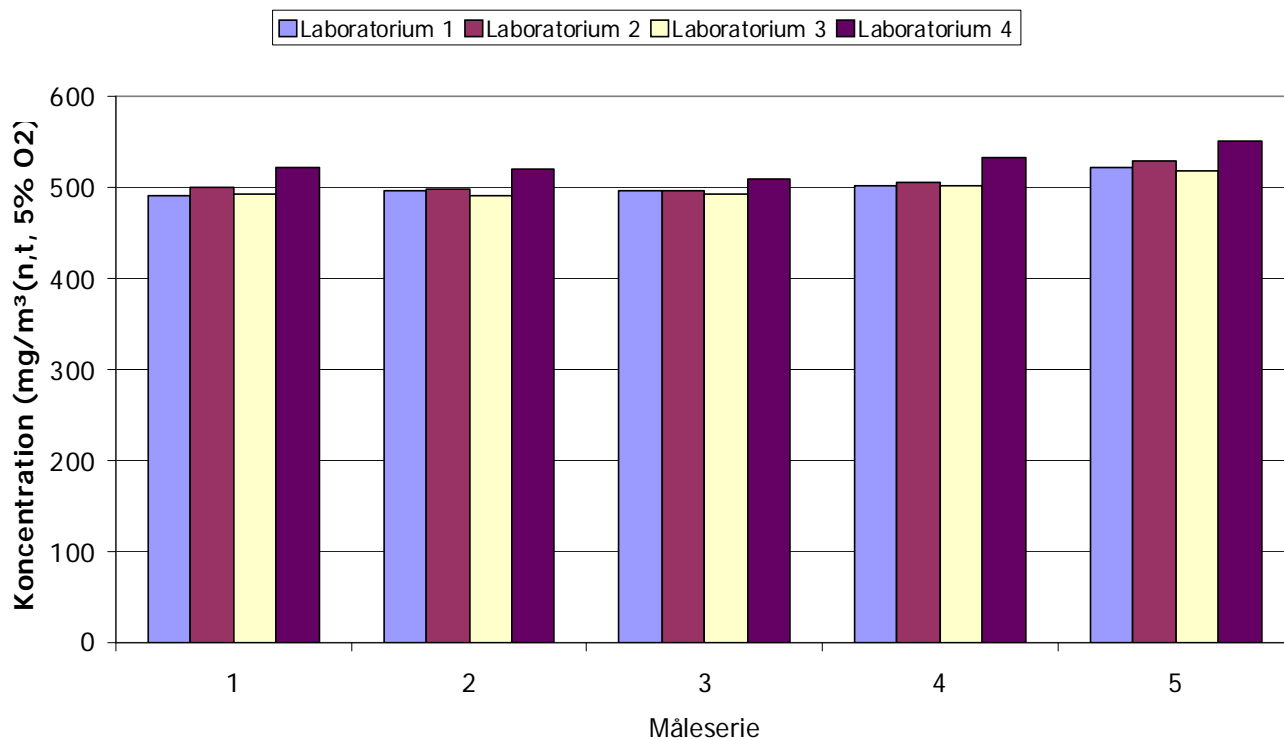
Kommentarer til målinger findes i diskussionsafsnit.

## Nitrogenoxider

Tabel 1. Resultater af testmålinger og teststørrelser.

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m <sup>3</sup> (n,t, 5% O <sub>2</sub> )				
Måle- resultater	1	492	496	497	502	522
	2	500	498	496	507	529
	3	493	492	494	502	519
	4	522	521	510	534	552
z-scorer	1	0,7	0,4	0,2	0,7	0,6
	2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,1
	3	0,7	0,7	0,4	0,7	0,9
	4	1,5	1,5	0,8	1,7	1,6
E <sub>n</sub> -scorer	1	0,3	0,2	0,1	0,3	0,2
	2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
	3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3
	4	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4
	U <sub>ref</sub>	26	26	26	26	26
U <sub>lab</sub>	1	23	23	23	23	23
	2	22	22	22	22	22
	3	35	35	35	35	36
	4	53	53	53	53	53

## Nitrogenoxider



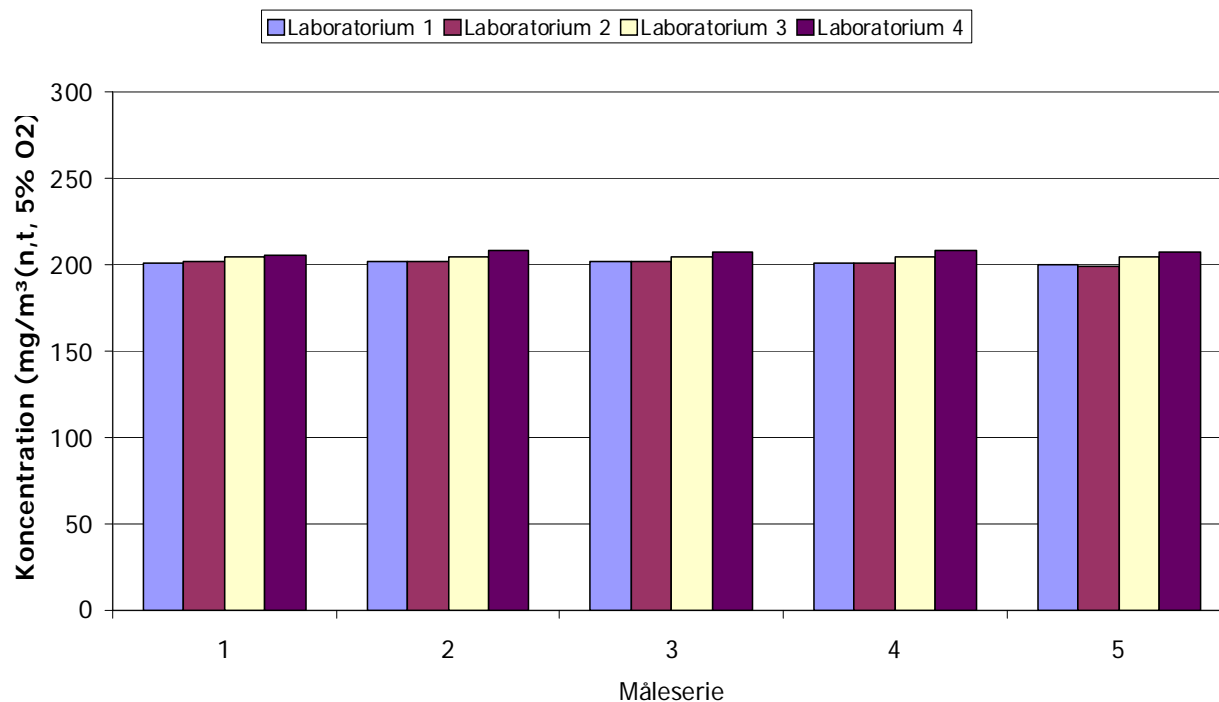
Figur 1. Test- og anlægsmålinger.

## Kulmonoxid

**Tabel 2.** Resultater af testmålinger og teststørrelser.

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m <sup>3</sup> (n,t, 5% O <sub>2</sub> )				
Måle- resultater	1	201	202	202	201	200
	2	202	202	202	201	199
	3	205	205	205	205	205
	4	206	208	207	208	207
z-scorer	1	0,8	0,7	0,7	0,9	0,9
	2	0,5	0,7	0,7	0,9	1,2
	3	0,5	0,2	0,3	0,4	0,7
	4	0,8	1,2	1,0	1,4	1,4
E <sub>r</sub> -scorer	1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
	2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3
	3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
	4	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2
	U <sub>ref</sub>	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
U <sub>lab</sub>	1	9	9	9	9	9
	2	13	13	13	13	13
	3	13	13	13	13	13
	4	22	22	22	22	22

## Kulmonoxid



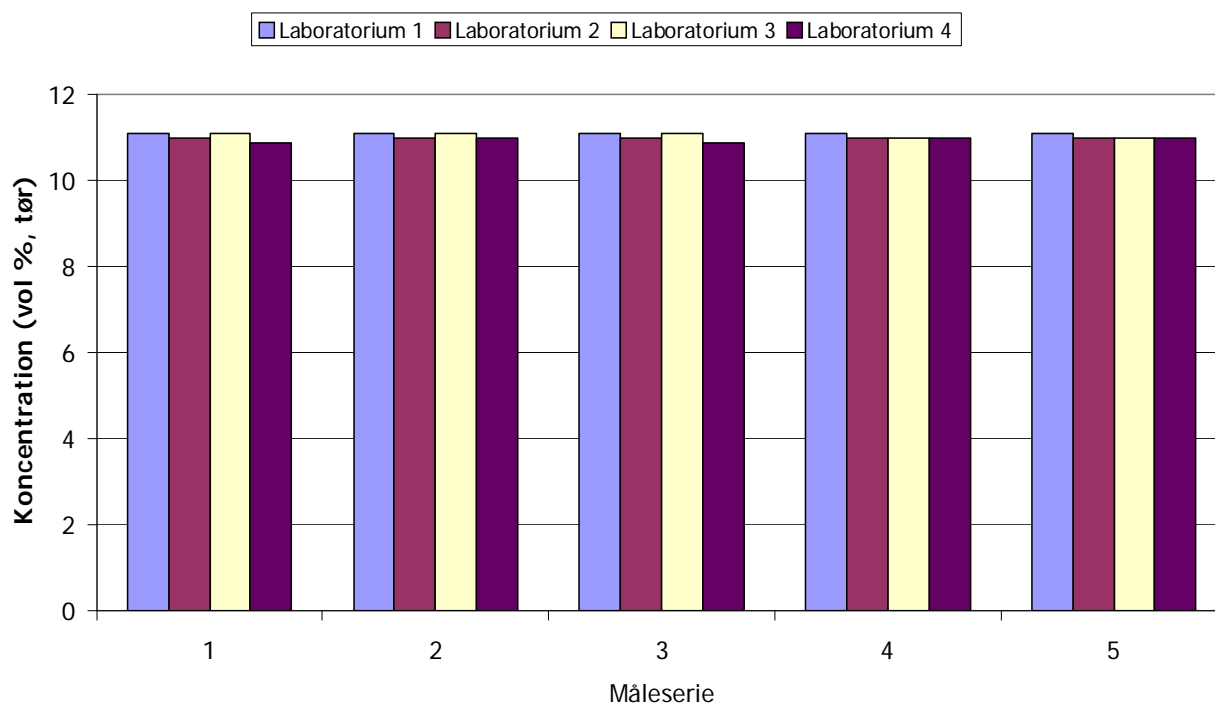
**Figur 2.** Test- og anlægsmålinger.

### Ilt

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

Måling	1	2	3	4	5	
	Laboratorium					
Måle- resultater	vol% (tør)					
	1	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1
	2	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
	3	11,1	11,1	11,1	11,0	11,0
4	10,9	11,0	10,9	11,0	11,0	
z-scorer	1	1,0	0,7	1,0	1,0	1,0
	2	0,3	0,7	0,3	0,3	0,3
	3	1,0	0,7	1,0	0,3	0,3
	4	1,7	0,7	1,7	0,3	0,3
E <sub>n</sub> -scorer	1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
	2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
	4	0,3	0,1	0,3	0,1	0,1
	U <sub>ref</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
U <sub>lab</sub>	1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

### Ilt



**Figur 3.** Test- og anlægsmålinger.

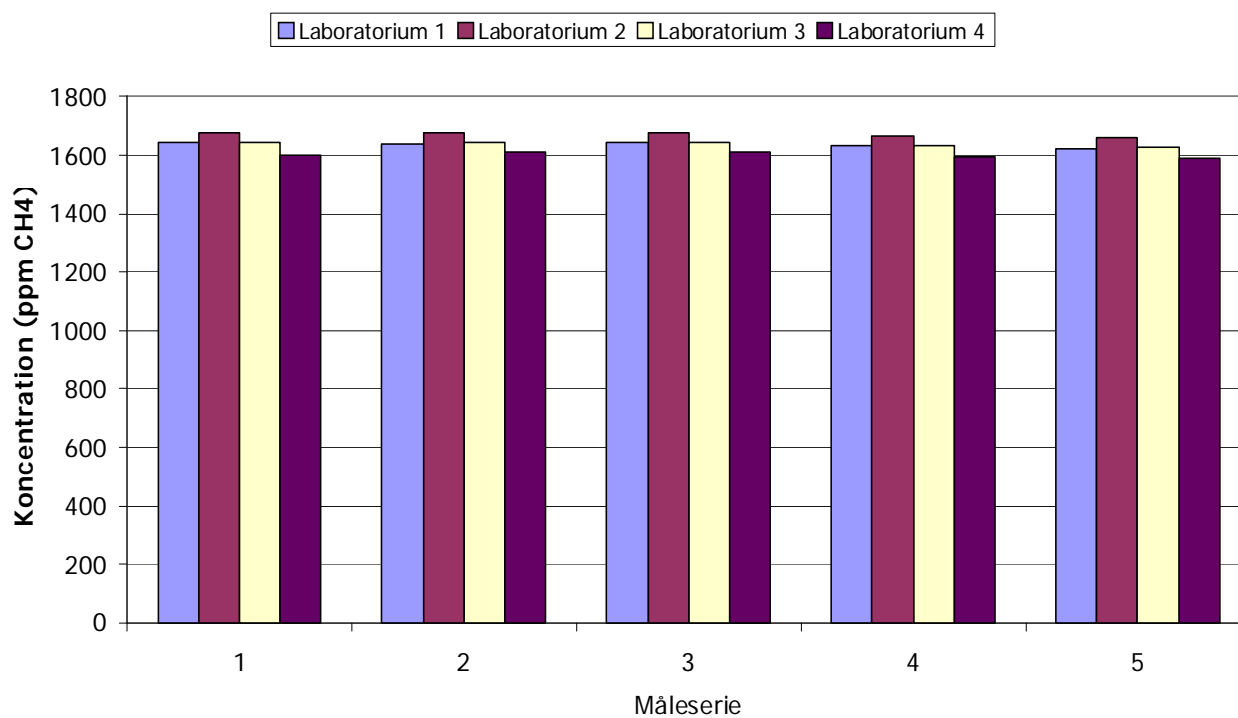


## UHC uden korrektioner (ppm methan)

Tabel 4. Resultater af testmålinger og teststørrelser.

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	ppm methan				
Måle- resultater	1	1645	1641	1646	1631	1620
	2	1676	1678	1675	1665	1659
	3	1642	1642	1643	1634	1627
	4	1600	1613	1611	1594	1587
z-scorer	1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
	2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,3
	3	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
	4	1,4	1,1	1,1	1,3	1,3
E <sub>n</sub> -scorer	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4
	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
	U <sub>ref</sub>	57	57	57	57	57
U <sub>lab</sub>	1	63	63	63	63	63
	2	82	82	82	82	82
	3	101	101	101	101	101
	4	60	60	60	60	60

## UHC



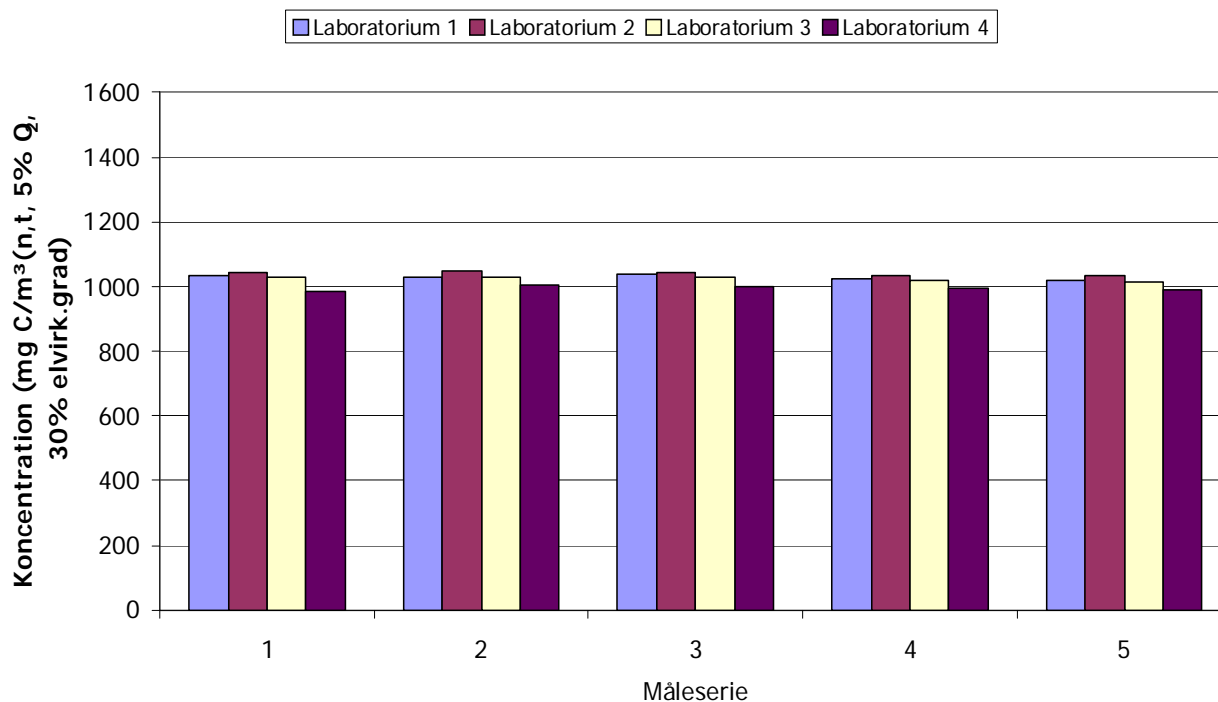
Figur 4. Test- og anlægsmålinger.

## UHC med korrektioner til 5% ilt og 30% elvirkningsgrad

Tabel 5. Resultater af testmålinger og teststørrelser.

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg C/m <sup>3</sup> (n,t) ref: 5% O <sub>2</sub> og 30% elvirkningsgrad				
Måle- resultater	1	1033	1031	1036	1026	1017
	2	1045	1046	1045	1035	1033
	3	1028	1027	1029	1019	1013
	4	987	1006	999	996	988
z-scorer	1	0,5	0,2	0,4	0,4	0,2
	2	1,1	0,9	0,9	0,8	1,0
	3	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0
	4	1,8	1,1	1,4	1,2	1,3
E <sub>r</sub> -scorer	1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
	2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
	U <sub>ref</sub>	39	39	39	39	39
U <sub>lab</sub>	1	64	64	64	64	64
	2	82	82	82	82	82
	3	88	88	88	87	87
	4	76	76	76	76	76

## UHC



Figur 5. Test- og anlægsmålinger.

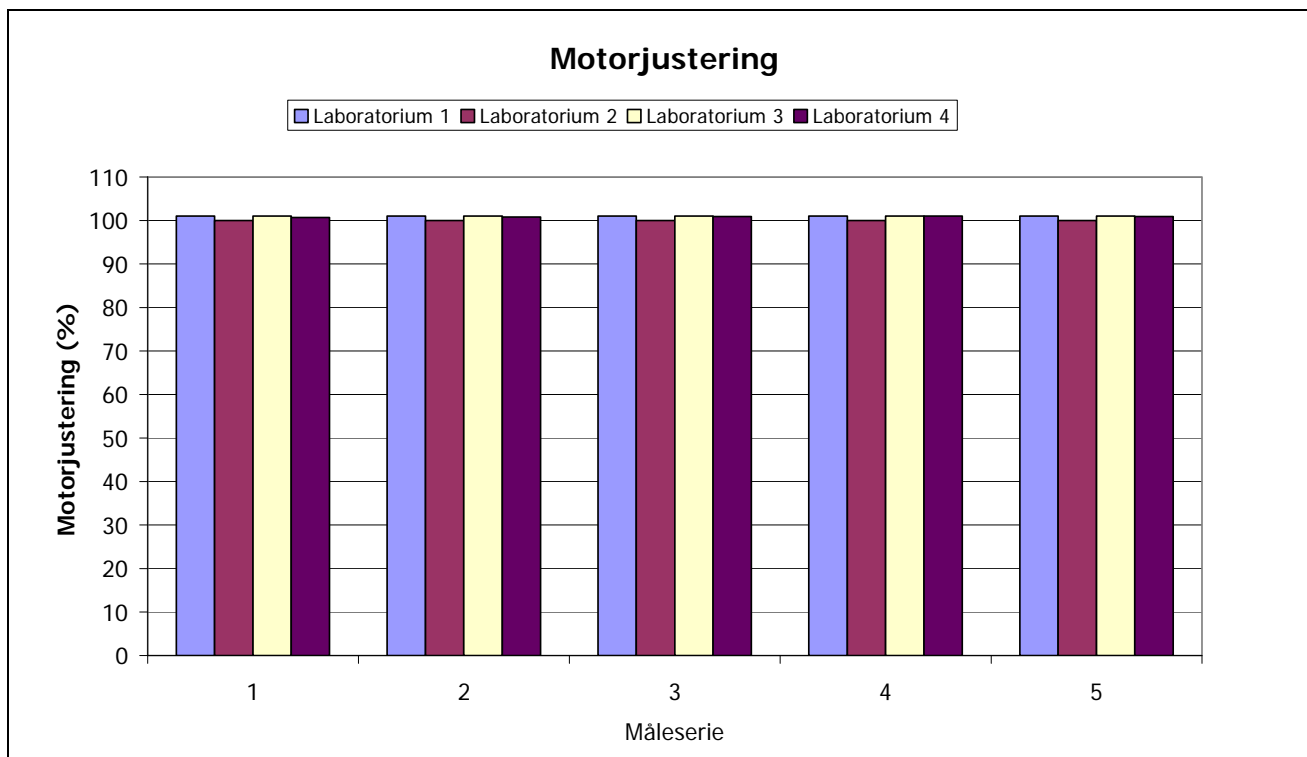
## Volumenstrøm

**Tabel 6.** Resultater af testmålinger og teststørrelser.

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	m <sup>3</sup> (n,t)/h				
Måle- resultater	1	14.400	14.400	14.400	14.300	14.400
	2					
	3	14.392	14.392	14.412	14.227	14.227
	4					

## Motorjustering

Alle laboratorier blev bedt om at notere motorjusteringen i forbindelse med hver én-times måling. De rapporterede værdier er afbildet i figur 6.



**Figur 6.** Rapporterede værdier for motorjustering.

## Diskussion

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

De angivne usikkerheder for de enkelte målinger er samlet i tabel 7, som også viser den reelle usikkerhed ved målingerne angivet som to gange den poolede spredning for de fem måleserier. Den poolede spredning er et estimat på metodens generelle usikkerhed, når den udføres af forskellige laboratorier med forskellige instrumenter for dette koncentrationsniveau. Denne usikkerhed er relevant for de virksomheder, som gør brug af akkrediterede laboratorier til dokumentation af emissionskoncentrationer. Den reelle usikkerhed på en målt værdi afspejler, at værdien kunne have været anderledes, hvis et andet laboratorium var valgt til at udføre målingerne. Det enkelte laboratoriums usikkerhed angiver kun, at laboratoriet ved et antal gentagelser af målingen ville ligge inden for usikkerhedsintervallet i 95% af tilfældene. To laboratorier kan have

snævre usikkerhedsintervaller, men med stor forskel på middelværdien. I det tilfælde er usikkerheden på værdien reelt større, end laboratorierne angiver.

**Tabel 7.** Oversigt over angivne og faktiske usikkerheder.

Parameter	NO <sub>x</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	CO (mg/m <sup>3</sup> )	O <sub>2</sub> (%)	UHC uden korrektion (ppm methan)
Laboratorium 1	23	9	0,2	63
Laboratorium 2	22	13	0,3	82
Laboratorium 3	35-36	13	0,4	101
Laboratorium 4	53	22	0,4	60
Poolet	26	6	0,14	57

For nitrogenoxider to gange den poolede spredning på måleserierne i god overensstemmelse med angivelserne fra laboratorium 1 og 2, i mindre god overensstemmelse med angivelsen fra laboratorium 3 (35-36 mg/m<sup>3</sup>), men i dårlig overensstemmelse med laboratorium 4.

For kulmonoxid er to gange den poolede spredning på måleserierne mindre end samtlige laboratoriers angivelser. Også for ilt er den faktiske usikkerhed lavere end laboratoriernes angivelser.

For kulbrinter er to laboratoriers angivelser i god overensstemmelse med den faktiske usikkerhed, mens de to andre angiver noget højere værdier.

Tabel 7 kan bruges af laboratorierne til at vurdere, om de evt. kan angive lavere usikkerheder for nogle af parametrene. Når flere laboratorier præsterer resultater i et relativt snævert interval, kan det tages som udtryk for, at målingerne udføres mere præcist, end laboratorierne selv mener.

For beregningen af kulbrinter udtrykt som mg C/m<sup>3</sup> (n,t, 5% O<sub>2</sub> og 30% elvirkningsgrad) gør to laboratorier opmærksom på, at bekendtgørelse 621 foreskriver korrektion af grænseværdi og ikke af måleresultater. De rapporterede resultater indikerer, at ikke alle laboratorier har foretaget de ønskede beregninger. Derfor bad Referencelaboratoriet om at få yderligere oplysninger målinger og beregninger. Det viste sig, at kun laboratorium 2 havde udført den ønskede beregning. Da præstationsprøvningens primære formål er at teste laboratoriernes formåen ved måling, er beregningerne i tabel 5 og figur 6 udført på de rigtige værdier. Alle de rapporterede resultater er udtryk for korrekte beregninger i forhold til, hvad laboratorierne har oplyst, at de gjorde.

De korrekt korrigerede værdier viser meget lille variation mellem laboratorierne.

Det er i øvrigt korrekt, at bekendtgørelse 621 foreskriver korrektion af grænseværdi. For en test af, at korrektionen til 30% virkningsgrad beregnes korrekt, var det enklest at bede om korrektion af måleværdien. I modsat fald skulle også den korrigerede grænseværdi være rapporteret.

Kun to laboratorier har rapporteret beregning af volumenstrøm, det ene af de andre angav, at volumenstrøm ikke var omfattet af laboratoriets akkreditering. De to rapporterede resultater er i god overensstemmelse med hinanden.

Alle laboratorierne har rapporteret motorjustering og er kommet til næsten samme resultat.

Der er generelt god overensstemmelse mellem laboratorierne i denne test.

## Konklusion

Målingerne blev gennemført uden problemer.

Alle har klaret sig godt, og alle z-scorer og modificerede E<sub>n</sub>-scorer holdt sig inden for de accepterede grænser.

Usikkerhedsangivelserne varierer op til en faktor 2,4 mellem højeste og laveste angivelse, og alle laboratoriers angivelser er højere end faktiske spredninger, der er opnået i måleserierne. Laboratorierne kan overveje, om det er realistisk fremover at angive lavere usikkerhed på målingerne.

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

## **Bilagsoversigt**

Bilag 1    Indrappingsskema  
(1 side)

## Bilag 1.

Indrapporteringsskema for præstationsprøvning for måling af UHC, NO<sub>x</sub>, CO og O<sub>2</sub> samt beregning af volumenstrøm og angivelse af motorjustering på Brønderslev Kraftvarmeværk 16. september 2009.

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

	Enhed	Usikkerhed*		Måling nr.				
		Lavt** niveau	Højt** niveau	1	2	3	4	5
NO <sub>x</sub>	ppm (våd/tør)							
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup> (n,t) (ved 5 % ilt)							
CO	ppm (våd/tør)							
CO	mg/m <sup>3</sup> (n,t) (ved 5 % ilt)							
UHC	ppm propan (våd/tør)							
UHC	mgC/m <sup>3</sup> (n,t) (ved 5 % ilt)							
O <sub>2</sub>	Vol% (tør)							
Volumen- strøm	m <sup>3</sup> (n,f)/time							
Volumen- strøm	m <sup>3</sup> (n,t)/time							
Motorjuste- ring	%							

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

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

Kommentarer:

---



---



---



---



---



---

Det udfyldte skema skal være DANAK i hænde senest 16. oktober 2009 (brev, fax eller e-mail):

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