

Usikkerhed ved emissionsmålinger

med særligt fokus på feltusikkerhed

Arne Oxbøl
Marts 2011

Indhold

1. Indledning	3
2. Undersøgelsen.....	4
2.1. Formål	4
2.2. Metode	4
3. Usikkerhed ved emissionsmålinger i felten	4
3.1. Definition	4
3.2. Hvordan vurderes usikkerhed.....	5
3.3. Hvad påvirker kvaliteten af en måling	5
4. Erfaringer og praksis i andre lande	9
4.1. Belgien	9
4.2. England	10
4.3. Tyskland	10
5. Beregning af usikkerhed	11
5.1. Koncentration af metaller.....	11
5.2. Bestemmelse af saltsyre	13
6. Diskussion.....	15
7. Vurdering af resultater fra præstationsprøvninger 2005 - 2009	16
7.1. Beregninger.....	17
7.2. Hvad siger tallene?.....	19
7.3. Er de fundne reproducerbarheder tilfredsstillende?	20
8. Konklusion	21

1. Indledning

Den 9. april 2008 blev der afholdt en workshop hos DANAK med 14 deltagere fra DONG Energy, Analytech, DGtek, FORCE Technology, Eurofins, Pon Power, DGC og DANAK. Formålet med work-shoppen var at opnå en fælles holdning til de usikkerhedsbidrag, der skyldes håndteringen i felten. Ideelt set ét fælles tal (X % af målt værdi) som generelt feltbidrag.

Det blev pointeret, at det er vigtigt, at vurdering af feltusikkerhed ikke bliver en konkurrenceparameter. Det blev ligeledes pointeret, at det er utilfredsstillende at måtte acceptere en fælles høj værdi, hvis man mener selv at kunne gøre det bedre.

I et indledende indlæg blev der redegjort for de særlige vanskeligheder, der er ved emissionsmålinger i forhold til f.eks. laboratorieanalyser. Vind og vejr, dårlige målesteder, variationer i emissionerne (herunder temperaturer og fugt) over tid og over tværsnit kan alle give bidrag til usikkerheden – se Tabel 1 og Tabel 2¹.

Tabel 1 Oversigt over væsentlige udfordringer.

Strømmende gas
Indeholder partikler af varierende størrelse og fordeling over tværsnittet
Inhomogen
Koncentration varierer over tid
Prøven skal være repræsentativ (for den maksimale emission)
Interferenser
Vandindhold og temperatur
Hjælpeparametre (ilt, temperatur, tryk, vand, hastighed mv.) indgår i resultatet
Beskidte omgivelser (kontamination)
Vind og vejr

Påvirkningerne fra vind og vejr og omgivelserne er de mest ubestemmelige faktorer og dermed bedst udtrykt ved begrebet "feltusikkerhed". De er eksemplificeret i Tabel 2.

Tabel 2 Illustration af påvirkning fra vind og vejr og omgivelser.

Vind og vejr	Beskidte omgivelser
Præstationsevnen nedsættes ved vejrpåvirkning	Kontaminering ved indføring af sonde i kanal
Ustabile målere ved kulde og blæst	Kontaminering ved håndtering af prøver
Risiko for nedkøling af samplesystem og dannelse af kuldebroer	Forurenede luft kan påvirke målere
Sikkerhed (frost, blæst, sne)	

Deltagerne arbejdede i to grupper og diskuterede de mulige fejlkilder, der kan være i selve prøvetagningssituationen (feltusikkerheder). Det viste sig at være vanskeligt at sætte ord på, og mange af forslagene dækker over faktorer, som KAN optimeres og reduceres væsentligt ved stor omhyggelighed. Der var enighed om, at det vanskeligst forudsigelige bidrag kommer fra dårligt målested.

Herefter diskuterede man i plenum, om det var muligt at nå frem til ét tal for feltusikkerhed. Der var en god diskussion, og bl.a. kom der flere forslag til, hvordan man kunne reducere feltusikkerhed gennem f.eks. hyppigere kalibrering af direkte visende instrumenter. Diskussion blev efterhånden målrettet mod dette mere end mod at give bud på en passende værdi.

Konklusionen blev, at work-shoppens egentlige mål ikke kunne opfyldes, og det blev besluttet at ansøge Referencelaboratoriets styregruppe om midler i 2009 til at undersøge mere detaljeret, hvad der er lavet af undersøgelser på området, og hvad man gør i andre lande, herunder de sidste nye metodestandarder som alle indeholder eksempler på usikkerhedsbudgetter.

3.2. Hvordan vurderes usikkerhed

Baggrundsmaterialerne beskriver en række metoder til bestemmelse af usikkerhed for målemetoder, bl.a. vurdering i henhold til GUM⁴, anvendelse af metodestandarders evt. oplysninger om usikkerhed, anvendelse af erfaringer fra præstationsprøvninger eller andre undersøgelser. Usikkerhed vurderes altid på en statistisk basis⁹, hvilket principielt udelukker en generel værdi for feltusikkerhed, med mindre denne er baseret på forsøg til belysning af særlige forhold.

I henhold til DS/EN ISO 20988 kan måleusikkerhed bestemmes på to måder²:

- Bestemmelse af måleusikkerhed på basis af sammenlignende måleserier udført ved metoden (direkte tilgang)
- Bestemmelse af måleusikkerhed baseret på vurdering af alle trin og undertrin, som bidrager til usikkerheden i den samlede metode (indirekte tilgang).

I den direkte tilgang undersøges alle bidrag under ét. Den direkte metode gør brug af parallelle målinger med to identiske måleudstyr. GUM⁴ fokuserer på den indirekte tilgang, men ekskluderer ikke den direkte tilgang.

Den indirekte tilgang omfatter vurdering af hvert enkelt trin i målemetoden. Det samlede måleresultat beskrives ved en ligning, der omfatter alle indgående størrelser (temperatur, tryk, lufthastighed, masse, iltindhold etc.). Hver størrelse tillægges en værdi og en usikkerhed, som er bestemt enten ved en type A eller B vurdering for denne størrelse. De individuelle usikkerhedsbidrag kombineres ved hjælp af ligningen og loven om udbredelse af usikkerhed (law of propagation).

Vurderingen af de indgående usikkerhedsbidrag kan enten ske ved forskellige observationer af de enkelte målestørrelser (type A vurdering) eller ved f.eks. eksperter vurdering (type B vurdering). Observationer omfatter bl.a. gentagne målinger af referencemateriale og interlaboratorie sammenligninger med identiske målesystemer² (præstationsprøvninger).

Generelt for både den direkte og indirekte tilgang gælder, at størrelser, hvis bidrag til usikkerheden udgør mindre end 5% af den samlede usikkerhed, kan negligeres.

Ved den indirekte tilgang bestemmes kun usikkerhedsbidrag fra faktorer, som laboratorierne kan identificere og mener at kunne beskrive betydningen af. Ved den direkte metode opnås et estimat af den samlede usikkerhed, men ingen viden om enkeltfaktorer. Et estimat for usikkerhed opnået ved den direkte tilgang omfatter således også evt. uidentificerede "feltfaktorer", som havde betydning på måletidspunktet. Estimatet er ikke nødvendigvis gældende for andre forhold, som kan være meget anderledes.

3.3. Hvad påvirker kvaliteten af en måling

Kvaliteten af en emissionsmåling i felten afhænger af mange faktorer, som kan inddrages i tre grupper – se Tabel 3¹.

Tabel 3 Oversigt over faktorer, som påvirker en emissionsmåling.

Fejl	Kendte usikkerheder (usikkerhedsbudget)	Ukendte usikkerheder
Større utætheder	De i metoden accepterede fejl (f.eks. maksimal utæthed)	Transport
Kontaminering	Analyseusikkerhed	Håndtering
Regnefejl	Usikkerhed på faktorer, der indgår i beregningen (gasmåler, temperatur, vejetal, iltkoncentration, vandindhold etc.)	Vind og vejr
Analysefejl		Snavsede omgivelser
Ombytning af prøver		Etc.
Noteringsfejl		
Afvigelse fra metode		
Dårligt målested		
Dårlig dag		

Gruppen fejl omfatter de faktorer, som principielt bør undgås, eller som – hvis de opdages efter gennemførelsen af målinger og beregninger – bør føre til kassation af resultatet og ny måling, hvis de ikke kan rettes.

- Det er oplagt, at større utætheder skal tætnes, før måling gennemføres. Betydning af kontaminering skal – hvis det ikke kan undgås – vurderes gennem f.eks. udførelse af test af feltblind.
- Regnefejl, analysefejl, ombytning af prøver, noteringsfejl kan alle rettes op, hvis de opdages. I den forbindelse er det værd at påpege betydningen af at udfylde måleskemaer meget omhyggeligt med alle relevante detaljer. Det øger muligheden for at rette fejl. Hvis resultater ser mærkelige ud, og de ikke let kan forklares ved en sikker påvisning af én af de nævnte fejl, bør målingen laves om.
- Afvigelse fra metode bør ikke ske, med mindre særlige forhold betinger det – f.eks. et dårligt målested, som ikke kan laves om, eller korte prøvetagningstider nødvendiggjort af produktionsforholdene. Betydningen for usikkerheden skal vurderes og påpeges i målerapporten.
- Begrebet en dårlig dag refererer til den menneskelige faktor i emissionsmålinger. Alle kender vel til fristelsen i at springe detaljer over, hvis det f.eks. er koldt eller sidst på dagen, eller man ikke er helt frisk. Den rigtige måde at håndtere det på er at acceptere forholdene og lave så meget som muligt på den rigtige måde. Konsekvensen bør være mindre kvantitet ved samme kvalitet i stedet for den forventede kvantitet med en ringere kvalitet. Det bør ikke være et alternativ at angive, at man ikke har udført sit arbejde ordentligt og bare lave en vurdering af øget usikkerhed. En dårlig dag bør således ikke udgøre et bidrag til usikkerheden, og laboratorierne bør gennem selvjustits og fokus på høj kvalitet undgå det.
- Interferens er en fejl, som let kan opstå, hvis laboratoriet ikke i tilstrækkelig grad kender den proces, der skal måles på.
- Kondensation af vand, som helt eller delvis kan opløse de stoffer, der måles for. Nogle metodeblade søger at tage højde for dette gennem anbefaling af procedurer for imødegåelse af dette. Et eksempel er måling af NO_x , hvor måling i våde gasser skal foregå varmt, hvis indholdet af NO_2 er højere end 10%⁵. Et andet er prøvetagning til lugtanalyse, hvor prøven skal fortyndes, hvis dugpunktet er højere end 20°C⁶.

Miljøstyrelsens metodeblad, MEL 22⁷, opstiller generelle retningslinier for, hvordan man sikrer, at der ikke begås fejl. DS/EN 15259¹⁹ giver retningslinier for test af målestedet og er således en hjælp til at undgå dårlige målesteder. Der er klare retningslinier for, hvornår et målested kan bruges, og for hvad man skal gøre for at sikre repræsentative og sammenlignelige målinger, hvis det ikke kan bruges. Den grundlæggende filosofi i denne standard er, at hvis målestedet ikke er i orden, giver det ikke mening

at gennemføre målingerne. Hvis det dårlige målested er det eneste, mulige målested, skal målingerne udføres med ekstrem omhyggelighed m.v. for at sikre så repræsentative målinger som muligt. Ekstra mange traverseringspunkter ved støv- eller flowmålinger eller masseproportional udsugning ved traversering af gasmålinger er eksempler herpå.

DS/EN 15259 giver anvisning på, hvordan et målested testes for egnethed med hensyn til flowforhold ved gridmålinger, og som noget nyt anvises, hvordan man sikrer sig, at koncentrationen af gasser er homogen over tværsnittet. Hvis målestedet er inhomogent (stratificering), skal målestedet forbedres eller der skal udføres traverseringsmålinger (med flowproportional udsugning) for gasser.

Gruppen kendte usikkerheder kan alle håndteres, og gennem beregning efter principperne i GUM⁴ kan metodeusikkerheder beregnes. Der findes et regneprogram, som giver stor hjælp til at foretage disse beregninger⁸. Senere i denne rapport gennemgås et par beregningseksempler.

Den største arbejde i en sådan beregning består i at definere størrelsen af den enkelte usikkerhed, og det er væsentligt at bemærke, at ikke bare usikkerheden ved f.eks. vejningen af partikler betyder noget for usikkerheden på koncentrationen af partikler. En lang række af parametre spiller ind, f.eks. ilt, vand, temperatur og opsamling på filter. Alle disse parametre skal identificeres og tillægges et usikkerhedsbidrag som omtalt i afsnit 3.2.

Gruppen af ukendte usikkerheder er i sagens natur sværere at identificere. Det kan diskuteres, om den overhovedet indeholder væsentlige elementer. Hvis der findes forhold, som kan påvirke målingen, og som ikke er nævnt blandt fejl og kendte usikkerheder, kan de måske alligevel vurderes og kvantificeres.

Interferens er nævnt ovenfor som fejl. Hvis man ikke kender processen og dermed mulige interferenser, er der her en ukendt fejlmulighed, men det berettiger ikke til fastsættelse af en generel værdi for usikkerhedsbidrag herfor.

I en teknisk rapport fra Eurolab⁹ anføres usikkerhed i målinger at være forårsaget af eksempelvis prøvetagning, instrumenters drift og kalibrering, fortyndingseffekter, **den menneskelige faktor og effekter fra omgivelserne**. Det specificeres ikke nærmere, hvor den menneskelige faktor og omgivelsernes effekt består i.

Samme rapport anfører, at "erfaringen viser, at usikkerhedsestimater ved matematisk analyse ofte er for lav." Det skyldes angiveligt, at det ikke er muligt at medtage alle elementer i en matematisk model, og at man derfor har en tendens til at udelade væsentlige bidrag.

I en stor tysk undersøgelse har 26 institutter i Tyskland og Schweiz uafhængigt af hinanden lavet estimater af usikkerheden ved fem forskellige emissionsmålemetoder¹⁰. Undersøgelsen refereres i eksempel 3 i ovennævnte rapport fra Eurolab. Der er for hver metode lavet estimater for både en "standard case" og en "problematic case". Sidstnævnte angives at skulle dække de fleste problematiske tilfælde, som bl.a. omfatter "evil conditions" og ikke-repræsentativ prøvetagning. Hvis "evil conditions" dækker over f.eks. dårligt vejr og dårligt målested, svarer denne definition sandsynligvis til de forhold, som nærværende rapport søger at belyse.

Undersøgelsen estimerer bidrag fra

- Planlægning
- Forberedelse af prøvetagning
- Prøvetagning
- Transport og prøvepræparering
- Behandling af prøvemateriale
- Bestemmelse af volumen

- Øvrige parametre for volumenbestemmelse
- Anden influens
- Analyse

For de fem undersøgte analysemetoder angives estimerede usikkerheder for standardforhold som vist i Tabel 4. Samtidig angives forholdet mellem usikkerheder ved problematiske forhold og standardforhold.

Tabel 4 Estimerede usikkerheder i tysk undersøgelse⁹

Metode	Estimeret usikkerhed standard		Forhold problematisk/standard
	Med planlægning	Uden planlægning	
Partikler med dybdefilter	19,3	15,8	3,04
Partikler med planfilter	17,6	15,5	2,93
Total nitrogenoxider	17,3	16,9	2,39
Saltsyre	12,9	12,5	2,64
Organisk kulstof	21,3	21,1	2,62

Det ser således ud til, at de tyske og schweiziske institutter regner med et betydeligt bidrag fra omgivelserne fra dårlige målesteder og den menneskelige faktor.

For én af metoderne findes der værdier fra praktiske forsøg, idet der er lavet en præstationsprøvning for måling af lave støvkoncentrationer i emissioner. Prøvningen er lavet med planfilter, og spredningen for samtlige måleresultater var 15,4%. Der argumenteres for, at dette kan sammenlignes med den estimerede usikkerhed uden planlægning. Denne ses i tabel 1 at være 15,5%, og der er således en god overensstemmelse mellem praktisk og estimeret. Det må derfor formodes, at der i den beskrevne præstationsprøvning ikke har været uidentificerede forhold, som har påvirket måleusikkerheden.

Til sammenligning opnåede fire danske laboratorier ved en tilsvarende prøvning af partikler i lav koncentration i 2005 en standarddeviation, som udgjorde ca. 77% af middelværdien. Koncentrationen på testdagen målt som gennemsnit af alle laboratoriernes resultater var 0,29 mg/m³ (n,t ved aktuel ilt). Da vi ikke kender koncentrationen i den tyske undersøgelse kan der ikke kommenteres på forskellen mellem danske og tyske laboratorier.

I en rapport for Referencelaboratoriet er der foretaget betragtninger over feltforhold ved bestemmelse af partikler i røggas¹¹. Udover alle målbare usikkerheder omtaler rapporten skønnede usikkerheder og variable usikkerheder.

De skønnede usikkerheder omfatter

- Prøvetagning, det vil sige tab/afsætning i dyse og sonderør under prøvetagning.
- Filterhåndtering, det vil sige tab/tilvækst ved håndtering af prøvetagningsfiltre i forbindelse med montering og demontering i filterholder.

De variable usikkerheder omfatter

- Afvigelse fra isokinetik
- Manglende repræsentativitet i prøvetagningen
- Manglende punkter i måleplanet

De nævnte usikkerhedsbidrag kan alle relateres til begrebet feltusikkerhed, men kan alle håndteres som foreslået i rapporten, så de hver især tillægges en værdi. De fremkomne værdier er muligvis ikke fuldstændig rigtige, men værdierne giver mulighed for at vurdere den relative betydning af det enkelte bidrag.

Afvigelse fra isokinetik er reelt ikke en usikkerhed, men en fejl. Det skyldes, at en for høj isokinetikfaktor forårsager opsamling af for meget partikelmasse, mens en for lav isokinetikfaktor forårsager op-

samling af for lidt partikelmasse. Det er principielt muligt at korrigerer for fejlen, når den aktuelle isokinetikfaktor er bestemt, og man i øvrigt ved, hvordan det aktuelle støv påvirkes af for høje hhv. for lave indsugningshastigheder.

I praksis kan der kun i meget få tilfælde korrigeres. Derfor skal målingen kasseres, hvis isokinetikfaktoren er uden for det accepterede område, Hvis isokinetikfaktoren er inden for det accepterede område, kan der stadig ikke korrigeres. For at estimere betydningen af afvigelse fra isokinetik, kan det betragtes som noget, der kan gå til begge sider. I ISO/CD 23210¹², argumenteres for, at fejl fra isokinetik sættes som maksimal fejl på 10% af måleværdi for isokinetikfaktorer mellem 0,9 og 1,2. Dermed kan afvigelsen indgå i en GUM-beregning på linie med andre faktorer (se senere).

4. Erfaringer og praksis i andre lande

Vi har stillet nedenstående spørgsmål til en række personer, som på forskellig vis er involveret i miljømålinger. Fælles for dem er, at de er deltagere i en CEN arbejdsgruppe, WG27, som beskæftiger sig med lugt. Flere af de adspurgte har sendt spørgsmålet videre til andre, som bedre kunne svare på det. Der er efterfølgende fulgt op på spørgsmålet ved et møde i WG27.

In Denmark we discuss contribution to uncertainty caused by "unknown" factors in the field. We know the contribution from the method (analysis, isokinetic sampling, accepted instrument drifts etc.), but in our opinion the measurement situation contribute to the uncertainty as well, no matter how precise and careful the technicians are. Among the factors in the "real" measurement situation are

- Handling in dirty environment
- Extraordinary temperature conditions
- Other weather conditions
- Minor changes in process
- Transportation

A meeting between laboratories in Denmark has shown us, that it is very difficult to achieve consensus about a common value for this unknown uncertainty. The Danish EPA has asked my company to try to find out what our colleagues abroad do – or if they do – concerning "the field uncertainty".

I hope you can help me with some inspiration, information or reference to adequate documents about praxis in you country.

Det viste sig, at det nævnte spørgsmål ikke har haft givet anledning til meget opmærksomhed andre steder.

4.1. Belgien

I **Belgien** holder man kontrol med metodernes bidrag ved at sikre sig, at de relevante EN-standarder følges og gennem streng kvalitetskontrol¹³. Usikkerheds bidrag beregnes i henhold til GUM.

Usikkerhedsbidrag som følge af ukendte faktorer vurderes ikke statistisk. Ved målingerne søger man at minimere denne form for usikkerhed ved at udføre ekstra test, kalibreringer på målestedet og ved at kræve streng kvalitetskontrol for alle elementer af prøvetagning og måling. Dette eksemplificeres ved læktest på stedet og kalibreringer på stedet med testgasser.

4.2. England

I **England** er der udførlige standarder for udførelse af målinger, som er samlet i MCERTS-programmet og kan findes på www.mcerts.net. Disse standarder handler om metoder, laboratorier, personer og endda datahåndtering, men tager ikke højde for alt¹⁴, og det eksemplificeres ved, at der er standarder for test af jord, men ikke for indsamling af jordprøver. Der er således en ukendt usikkerhedsfaktor her.

4.3. Tyskland

I **Tyskland** har man VDI-retningslinie 4219, som omhandler spørgsmål om usikkerhed¹⁵. Denne standard peger på, at det ikke er muligt at bestemme usikkerheden ved emissionsmålinger ved gentagne prøver, da der både er lokale og tidsmæssige variationer. Bestemmelse af usikkerhed under sådanne forhold er ikke mulig, da det i givet fald ville kræve meget stor indsats af arbejde og penge. Måleusikkerhed bliver derfor bestemt gennem verifikation af metoderne under forhold, som dækker et bredt udsnit af mulige målesteder. Den således bestemte usikkerhed kan bruges under forhold, som ligner testforholdene¹⁶.

VDI 4219 opdeler bidrag til usikkerhed i tre grupper:

- Usikkerhed forårsaget af tidsmæssig og rumlig fordeling af den målte størrelse i måleplanet
- Usikkerhed af den målte værdi af størrelser, som er nødvendige for beregning af måleresultatet
- Usikkerhed som skyldes omregning til referencetilstand

Det antages konventionelt, at hvis retningslinierne i EN 15.259¹⁹ følges, kan usikkerhed som følge af tidsmæssig og rumlig fordeling negligeres. Hvis retningslinierne ikke kan følges (f.eks. for kort kanalstrækning), kan målingens kvalitet forbedres ved forøget målearbejde (f.eks. flere målepunkter).

De øvrige måleusikkerheder skal håndteres direkte i målemetoden. Målemetoder omfatter generelt flere trin, som for nogles vedkommende kan være opdelt yderligere i undertrin. Det eksemplificeres med støvmåling, hvor både gasstrøm og partikelmasse skal bestemmes. Bestemmelse af partikelmasse er filterkonditionering og vejning undertrin til bestemmelse af partikelmasse.

VDI 4219 omtaler de to ækvivalente GUM-metoder til estimering af usikkerhed og fremhæver, at uanset hvilken tilgang, der anvendes, er målemetodens karakteristik (inklusive usikkerheden) gældende for den betragtede applikation (målesituation) eller applikationer, som ligner. Forhold, som beskriver applikationen er f.eks. koncentrationsområdet, gassens tilstand (våd/tør) eller virksomhedstypen og randbetingelserne. Randbetingelser er ikke defineret nærmere, men formodes at kunne dække over f.eks. vejforhold i området og interferens i området. Den praktiske betydning af dette kan beskrives ved, at en målemetode til rent-rums-forhold ikke umiddelbart kan bruges på et kulfyret kraftværk.

Der er således en vis hensyntagen til forholdene i felten uden, at der sættes tal på enkelte "feltbidrag". Det sikres, at en metode kan anvendes i en given opgave ved at den dokumenterede validitet af metoden dokumenteres bl.a. ved beskrivelse af mulige begrænsninger i anvendelsesområde¹⁶.

VDI 4219 støtter dermed den praksis, som danske laboratorier benytter, og som beskrives i Miljøstyrelsens metodeblade.

Fra den tyske kilde¹⁷ har vi desuden modtaget følgende forslag:

Man kan beregne nogle bidrag til usikkerheden fra felten ved at se på, hvilke parametre, der har betydning for dele af eller hele metoden. Derefter beregnes målestørrelsen med et interval for parameteren, f.eks. temperaturer fra 0 °C til 50 °C, eller hvad der kan forventes på målestedet. På denne

måde kan man opnå et ekstra maksimalt usikkerhedsbudget for hver parameter. Sammen kan disse usikkerhedsbudgetter beskrive feltfaktoren.

5. Beregning af usikkerhed

Det er ikke denne rapports formål at gennemgå arbejdet med vurdering af usikkerhed fra kendte faktorer eller de matematiske modeller, som ligger til grund for beregningerne. Vi har dog valgt at vise et par eksempler på beregninger for at illustrere, at de enkelte faktorer bidrager meget forskelligt. Beregningerne kan inspirere til vurderingen af, hvilke forhold der kan spille en væsentlig rolle. Betydningen af væsentlige forhold kan evt. beregnes efter det tyske forslag

Beregningerne er eksempler taget fra FORCE Technology's usikkerhedsbudgetter, som er udført med det elektroniske værktøj GUM Workbench⁸.

5.1. Koncentration af metaller

Første skridt i beregningen er at opstille en eller flere formler, som kobler alle indgående størrelser sammen således, at det ønskede resultat kan beregnes. Figur 1 viser formlen og betydningen af de indgående størrelser, som de vises i GUM Workbench.

Eksemplet tager udgangspunkt i den metode, som FORCE Technology anvender, dvs. med splitflow og dermed udsugning af en delstrøm gennem vaskeflaskerne. Det komplicerer formlen for metalkoncentrationen, og eksemplet illustrerer således, at der kan indgå mange delformler i den samlede formel.

Formlen viser beregning af udsuget mængde gas ved brug af gasmålervisning og korrektion for aktuelt tryk og temperatur, beregning af væskemængder (opsamling af gasformige metaller i væske og oplukning af filter i væske) og beregning af koncentration.

Bestemmelse af metalkoncentrationer																																																														
<p>Bestemmelse af metalkoncentrationer</p> <p>Metalkoncentrationer bestemmes efter EM-13-03 ved opsamling på filter og i absorptionsvæske. Efter oplukning af filteret udtages en delmængde af oplukningsvæsken og blandes i absorptionsvæsken. Delmængdens størrelse udregnes efter forholdet mellem udsugede gasmængder til filter og vaskeflasker. Regneeksempel Lynetten - 23.442</p> <p>Model Equation:</p> $q_{\text{gasmetal}} = V_{\text{gasmetal}} \cdot 273 \cdot P_{\text{atm}} / ((273 + t_{\text{gasmetal}}) \cdot 1013);$ $q_{\text{loergas}} = q_{\text{maaler}} \cdot 273 \cdot P_{\text{atm}} / ((273 + t_{\text{maaler}}) \cdot 1013);$ $q_{\text{gasandet}} = V_{\text{gasandet}} \cdot 273 \cdot P_{\text{atm}} / ((273 + t_{\text{gasandet}}) \cdot 1013);$ $V_{\text{filterdelvaeske}} = q_{\text{gasmetal}} / (q_{\text{loergas}} + q_{\text{gasmetal}} + q_{\text{gasandet}}) \cdot V_{\text{filtervaeske}} \cdot F_{\text{pipette}} \cdot F_{\text{isokinetik}};$ $V_{\text{vaeskeanalyse}} = V_{\text{filterdelvaeske}} + V_{\text{absorption}};$ $m_{\text{analyse}} = C_{\text{analyse}} \cdot V_{\text{vaeskeanalyse}};$ $C_{\text{metal}} = m_{\text{analyse}} / q_{\text{gasmetal}} / 1000$																																																														
<p>List of Quantities:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Quantity</th> <th>Unit</th> <th>Definition</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>q_{gasmetal}</td> <td>$\text{m}^3(\text{n,t})$</td> <td>den udsugede gasmængde gennem vaskeflasker til metalmåling</td> </tr> <tr> <td>V_{gasmetal}</td> <td>m^3 (aktuel)</td> <td>Målt med gasmåler efter tørretårn efter metalvaskeflasker</td> </tr> <tr> <td>P_{atm}</td> <td>mbar</td> <td>Findes på www.dmi.dk for område nær målestedet</td> </tr> <tr> <td>t_{gasmetal}</td> <td>$^{\circ}\text{C}$</td> <td>Temperatur i måler for gas til metalanalyse</td> </tr> <tr> <td>q_{loergas}</td> <td>$\text{m}^3(\text{n,t})$</td> <td>den udsugede gasmængde med 4 m^3-udstyr</td> </tr> <tr> <td>q_{maaler}</td> <td>m^3 (aktuel)</td> <td>Volumen af udsuget gas ved aktuel tilstand i måler</td> </tr> <tr> <td>t_{maaler}</td> <td>$^{\circ}\text{C}$</td> <td>Temperatur i gasmåler</td> </tr> <tr> <td>q_{gasandet}</td> <td>$\text{m}^3(\text{n,t})$</td> <td>den udsugede gasmængde gennem et eventuelt andet sæt vaskeflasker</td> </tr> <tr> <td>V_{gasandet}</td> <td>m^3 (aktuel)</td> <td>Målt med gasmåler efter tørretårn efter evt. andre vaskeflasker</td> </tr> <tr> <td>t_{gasandet}</td> <td>$^{\circ}\text{C}$</td> <td>Temperatur i måler for gas til anden analyse</td> </tr> <tr> <td>$V_{\text{filterdelvaeske}}$</td> <td>ml</td> <td>den delprøve, der skal udtages fra oplukningen af filteret</td> </tr> <tr> <td>$V_{\text{filtervaeske}}$</td> <td>ml</td> <td>den samlede væskemængde, filteret er lukket op i (normalt 100 ml)</td> </tr> <tr> <td>F_{pipette}</td> <td>-</td> <td>Afpipetteringsfejl</td> </tr> <tr> <td>$F_{\text{isokinetik}}$</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>$V_{\text{vaeskeanalyse}}$</td> <td>ml</td> <td>Den samlede mængde væske til analyse</td> </tr> <tr> <td>$V_{\text{absorption}}$</td> <td>ml</td> <td>Mængde absorptionsvæske</td> </tr> <tr> <td>m_{analyse}</td> <td>μg</td> <td>Den analyserede mængde stof</td> </tr> <tr> <td>C_{analyse}</td> <td>$\mu\text{g/ml}$</td> <td>Koncentrationen af stof i analysevæsken</td> </tr> <tr> <td>C_{metal}</td> <td>mg/m^3 (n,t)</td> <td>Koncentrationen af stof i gassen (normaltilstand)</td> </tr> </tbody> </table>			Quantity	Unit	Definition	q_{gasmetal}	$\text{m}^3(\text{n,t})$	den udsugede gasmængde gennem vaskeflasker til metalmåling	V_{gasmetal}	m^3 (aktuel)	Målt med gasmåler efter tørretårn efter metalvaskeflasker	P_{atm}	mbar	Findes på www.dmi.dk for område nær målestedet	t_{gasmetal}	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur i måler for gas til metalanalyse	q_{loergas}	$\text{m}^3(\text{n,t})$	den udsugede gasmængde med 4 m^3 -udstyr	q_{maaler}	m^3 (aktuel)	Volumen af udsuget gas ved aktuel tilstand i måler	t_{maaler}	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur i gasmåler	q_{gasandet}	$\text{m}^3(\text{n,t})$	den udsugede gasmængde gennem et eventuelt andet sæt vaskeflasker	V_{gasandet}	m^3 (aktuel)	Målt med gasmåler efter tørretårn efter evt. andre vaskeflasker	t_{gasandet}	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur i måler for gas til anden analyse	$V_{\text{filterdelvaeske}}$	ml	den delprøve, der skal udtages fra oplukningen af filteret	$V_{\text{filtervaeske}}$	ml	den samlede væskemængde, filteret er lukket op i (normalt 100 ml)	F_{pipette}	-	Afpipetteringsfejl	$F_{\text{isokinetik}}$			$V_{\text{vaeskeanalyse}}$	ml	Den samlede mængde væske til analyse	$V_{\text{absorption}}$	ml	Mængde absorptionsvæske	m_{analyse}	μg	Den analyserede mængde stof	C_{analyse}	$\mu\text{g/ml}$	Koncentrationen af stof i analysevæsken	C_{metal}	mg/m^3 (n,t)	Koncentrationen af stof i gassen (normaltilstand)
Quantity	Unit	Definition																																																												
q_{gasmetal}	$\text{m}^3(\text{n,t})$	den udsugede gasmængde gennem vaskeflasker til metalmåling																																																												
V_{gasmetal}	m^3 (aktuel)	Målt med gasmåler efter tørretårn efter metalvaskeflasker																																																												
P_{atm}	mbar	Findes på www.dmi.dk for område nær målestedet																																																												
t_{gasmetal}	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur i måler for gas til metalanalyse																																																												
q_{loergas}	$\text{m}^3(\text{n,t})$	den udsugede gasmængde med 4 m^3 -udstyr																																																												
q_{maaler}	m^3 (aktuel)	Volumen af udsuget gas ved aktuel tilstand i måler																																																												
t_{maaler}	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur i gasmåler																																																												
q_{gasandet}	$\text{m}^3(\text{n,t})$	den udsugede gasmængde gennem et eventuelt andet sæt vaskeflasker																																																												
V_{gasandet}	m^3 (aktuel)	Målt med gasmåler efter tørretårn efter evt. andre vaskeflasker																																																												
t_{gasandet}	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur i måler for gas til anden analyse																																																												
$V_{\text{filterdelvaeske}}$	ml	den delprøve, der skal udtages fra oplukningen af filteret																																																												
$V_{\text{filtervaeske}}$	ml	den samlede væskemængde, filteret er lukket op i (normalt 100 ml)																																																												
F_{pipette}	-	Afpipetteringsfejl																																																												
$F_{\text{isokinetik}}$																																																														
$V_{\text{vaeskeanalyse}}$	ml	Den samlede mængde væske til analyse																																																												
$V_{\text{absorption}}$	ml	Mængde absorptionsvæske																																																												
m_{analyse}	μg	Den analyserede mængde stof																																																												
C_{analyse}	$\mu\text{g/ml}$	Koncentrationen af stof i analysevæsken																																																												
C_{metal}	mg/m^3 (n,t)	Koncentrationen af stof i gassen (normaltilstand)																																																												
Date: 01/12/2010	File: EM-13-01 - Koncentration af metaller	Page 1 of 4																																																												

Generated with GUM Workbench Version 1.3.6.150

Figur 1 Formel til beregning af usikkerhed for koncentration af metal.

Figur 2 viser det beregnede usikkerhedsbudget, hvor bidraget fra hver indgående størrelse er vist.

Bestemmelse af metalkoncentrationer						
Uncertainty Budget:						
Quantity	Value	Standard Uncertainty	Degrees of Freedom	Sensitivity Coefficient	Uncertainty Contribution	Index
Q_{gasmetal}	0.09989 m ³ (n,t)	$3.02 \cdot 10^{-3}$ m ³ (n,t)	infinity			
V_{gasmetal}	0.10850 m ³ (aktuel)	$3.12 \cdot 10^{-3}$ m ³ (aktuel)	infinity	-0.018	$-56 \cdot 10^{-6}$ mg/m ³ (n,t)	5.2 %
P_{atm}	1007.80 mbar	5.00 mbar	50	$-2.0 \cdot 10^{-6}$	$-9.9 \cdot 10^{-9}$ mg/m ³ (n,t)	0.2 %
t_{gasmetal}	22.00 °C	2.31 °C	infinity	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-6}$ mg/m ³ (n,t)	0.4 %
Q_{toergas}	1.3644 m ³ (n,t)	0.0414 m ³ (n,t)	infinity			
Q_{maaler}	1.4835 m ³ (aktuel)	0.0428 m ³ (aktuel)	infinity	$-35 \cdot 10^{-6}$	$-1.5 \cdot 10^{-6}$ mg/m ³ (n,t)	0.0 %
t_{maaler}	22.31 °C	2.31 °C	infinity	$180 \cdot 10^{-9}$	$410 \cdot 10^{-9}$ mg/m ³ (n,t)	0.0 %
Q_{gasandet}	0.12696 m ³ (n,t)	$3.85 \cdot 10^{-3}$ m ³ (n,t)	infinity			
V_{gasandet}	0.13790 m ³ (aktuel)	$3.98 \cdot 10^{-3}$ m ³ (aktuel)	infinity	$-35 \cdot 10^{-6}$	$-140 \cdot 10^{-9}$ mg/m ³ (n,t)	0.0 %
t_{gasandet}	22.00 °C	2.31 °C	infinity	$16 \cdot 10^{-9}$	$38 \cdot 10^{-9}$ mg/m ³ (n,t)	0.0 %
$V_{\text{filterdelvaeske}}$	6.278 ml	0.312 ml	infinity			
$V_{\text{filtervaeske}}$	100.00 ml	1.00 ml	50	$610 \cdot 10^{-9}$	$610 \cdot 10^{-9}$ mg/m ³ (n,t)	0.0 %
F_{pipette}	1.0000 -	0.0100 -	50	$61 \cdot 10^{-6}$	$610 \cdot 10^{-9}$ mg/m ³ (n,t)	0.0 %
$F_{\text{isokinetik}}$	1.0000	0.0289	infinity	$61 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$ mg/m ³ (n,t)	0.0 %
$V_{\text{vaeskeanalyse}}$	206.28 ml	2.02 ml	52			
$V_{\text{absorption}}$	200.00 ml	2.00 ml	50	$9.7 \cdot 10^{-6}$	$19 \cdot 10^{-6}$ mg/m ³ (n,t)	0.6 %
m_{analyse}	0.2001 µg	0.0239 µg	infinity			
C_{analyse}	$970 \cdot 10^{-6}$ µg/ml	$115 \cdot 10^{-6}$ µg/ml	infinity	2.1	$240 \cdot 10^{-6}$ mg/m ³ (n,t)	93.7 %
C_{metal}	$2.003 \cdot 10^{-3}$ mg/m ³ (n,t)	$246 \cdot 10^{-6}$ mg/m ³ (n,t)	infinity			
Result: Quantity: C_{metal} Value: $2.00 \cdot 10^{-3}$ mg/m ³ (n,t) Expanded Uncertainty: $\pm 490 \cdot 10^{-6}$ mg/m ³ (n,t) Coverage Factor: 2.00 Coverage: manual						
Date: 01/12/2010	File: EM-13-01 - Koncentration af metaller				Page 4 of 4	

Generated with GUM Workbench Version 1.3.6.150

Figur 2 Usikkerhedsbudget for beregning af koncentration af metal.

Det ses, at det dominerende bidrag til usikkerheden kommer fra analysen af metal i væske (relativt 93,7%). Bestemmelsen af det udsugede volumen giver næststørste bidrag med relativt 5,2%. Usikkerheden på bestemmelsen af metal er i det aktuelle tilfælde beregnet til $\pm 25\%$ som 95% konfidensinterval. Bemærk, at afvigelse fra isokinetik indgår ($F_{\text{isokinetik}}$). Faktoren tildeles værdien 1 (dvs. den påvirker ikke beregningsresultatet som sådan) og tildeles en maksimal usikkerhed på 5%. Usikkerhedsbudgettet i Figur 2 viser, at afvigelse fra isokinetik ikke betyder noget i sammenligning med usikkerheden fra metalanalysen.

5.2. Bestemmelse af saltsyre

Koncentrationen bestemmes ved at udsuge en delstrøm fra røggassen vha. absorption i vaskeflasker med 0,1 N NaOH i henhold til EM-09-01.

Figur 3 viser formelen for beregningen af koncentrationen. Det er en meget enklere formel end formelen for beregning af metalkoncentration.

Bestemmelse af HCl-koncentration i røggas		
Bestemmelse af HCl-koncentration i røggas		
Koncentrationen bestemmes ved at udsuge en delstrøm fra røggassen vha. absorption i vaskeflasker med 0,1 N NaOH i henhold til EM-09-01.		
Model Equation:		
$q_{\text{røggas}} = V_{\text{maaler}} \cdot 273 \cdot P_{\text{atm}} / ((273 + t_{\text{maaler}}) \cdot 1013)$;		
$C_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}} / q_{\text{røggas}}$		
List of Quantities:		
Quantity	Unit	Definition
$q_{\text{røggas}}$	m ³ (n,t)	Volumen af udsuget tør gas ved normaltilstanden
V_{maaler}	m ³ /h (aktuel, t)	Målt med gasmåler efter tørretårn
P_{atm}	mbar	Findes på www.dmi.dk for område nær målestedet
t_{maaler}	°C	Temperatur i gasmåler
C_{HCl}	mg/m ³ (n,t)	Koncentrationen af chlorbrinte ved normal, tør
m_{HCl}	mg	Mængden af chlorbrinte i vaskeflaskerne

Figur 3 Formel til beregning af usikkerhed for koncentration af saltsyre.

Usikkerheden på bestemmelse af HCl i vaskeflasker angives til 4% eller minimum 0,04 mg. I det valgte eksempel er mængden af HCl 1 mg, således, at usikkerheden netop er 4%. Figur 4 viser det beregnede usikkerhedsbudget

Bestemmelse af HCl-koncentration i røggas						
Mængden af HCl i vaskeflaskerne. Usikkerheden på analyseresultatet angives som 4% (som 95% konfidensinterval), dog minimum 0,2 mg/l. Der er normalt 200 ml absorptionsvæske, hvorfor usikkerheden på resultatet i mg som minimum er 0,04 mg (som 95% konfidensinterval).						
Uncertainty Budget:						
Quantity	Value	Standard Uncertainty	Degrees of Freedom	Sensitivity Coefficient	Uncertainty Contribution	Index
V_{maaler}	0.06690 m ³ /h (aktuel, t)	$1.91 \cdot 10^{-3}$ m ³ /h (aktuel, t)	infinity	-240	-0.46 mg/m ³ (n,t)	59.0 %
P_{atm}	997.6 mbar	10.0 mbar	50	-0.016	-0.16 mg/m ³ (n,t)	7.3 %
t_{maaler}	16.00 °C	2.31 °C	infinity	0.056	0.13 mg/m ³ (n,t)	4.6 %
m_{HCl}	1.0000 mg	0.0200 mg	50	16	0.32 mg/m ³ (n,t)	29.1 %
C_{HCl}	16.068 mg/m ³ (n,t)	0.596 mg/m ³ (n,t)	560			
Result: Quantity: C_{HCl} Value: 16.1 mg/m ³ (n,t) Expanded Uncertainty: ±1.2 mg/m ³ (n,t) Coverage Factor: 2.00 Coverage: manual						

Figur 4 Usikkerhedsbudget for beregning af koncentration af saltsyre.

Usikkerheden på bestemmelsen af koncentrationen af saltsyre er beregnet til $\pm 7,5\%$ som 95% konfidensinterval. Heraf bidrager bestemmelsen af udsuget gasmængde med ca. 59%, mens analysen af saltsyre bidrager med ca. 29%. Tryk og temperatur har begrænset indflydelse.

I en præstationsprøvning i 2007¹⁸ med deltagelse af fem danske laboratorier bestemte man bl.a. koncentrationen af saltsyre i lave niveauer. De faktisk opnåede usikkerheder viste sig at være forholdsvis store. Tabel 5 viser resultaterne og GUM-estimer af usikkerheden ved de fundne, lave niveauer. Niveauerne var alle så lave, at usikkerheden på bestemmelsen af HCl i vaskeflasker i alle tilfælde var 0,04 mg.

Tabel 5 Resultater og GUM-estimer af usikkerhed fra præstationsprøvning i 2007.

Måling	Middelværdi (alle laboratorier)	Spredning (alle laboratorier)	Relativ spredning (%)	Estimeret ifølge GUM
1	0,54	0,36	67	60
2	3,0	1,8	60	11
3	3,1	1,9	61	11
4	0,87	0,75	86	37
5	0,68	0,54	79	47

De faktisk opnåede, totale usikkerheder (dvs. inden for og mellem laboratorier) var noget højere end, hvad ét laboratorium vil angive som estimeret usikkerhed. Ved de lave niveauer er der en acceptabel sammenhæng, men ved de høje koncentrationer kunne man have forventet en bedre præcision.

Ved de lave niveauer bidrager usikkerheden ved bestemmelsen af HCl alene til den samlede usikkerhed. Ved de høje niveauer bidrager usikkerheden på bestemmelsen af udsuget gasmængde med 7%. Betydningen af usikkerheden på bestemmelsen af HCl i vaskeflaske stiger således med faldende koncentration.

6. Diskussion

Teoretisk vurdering af usikkerhed kræver ifølge alle de undersøgte kilder et betydeligt kendskab til processer og målemetoder og betydeligt datamateriale for enkeltbidrag. Det er således umiddelbart meningsløst at tale om en udefineret feltfaktor og forsøge at give denne en fast værdi.

De tyske og schweiziske estimer af usikkerheder på målinger under dårlige forhold viser, at dårlige forhold giver væsentligt ringere resultater, idet usikkerhederne angives at være op til 2,7 gange højere. Det forekommer bare ikke realistisk at anvende denne faktor generelt, da måleforhold kan være mere eller mindre dårlige – fra næsten i orden til meget vanskelige. Samtidig viste undersøgelsen, at estimerne kan passe særdeles godt med praksis, hvilket viser, at under gode måleforhold kan laboratorierne identificere de fleste usikkerhedsfaktorer.

Der er imidlertid ingen konkretisering af, hvordan dårlige måleforhold kan påvirke målingerne.

Miljøstyrelsens rapport fra 1999 giver anvisninger på at forsøge at estimere alle tænkelige, relevante bidrag og sammenholdt med de tyske og schweiziske erfaringer viser den, at det er muligt at vurdere mange forskellige forhold, som kan spille ind.

Det forekommer ikke realistisk at fastsætte en fast værdi for uidentificeret feltusikkerhed, idet der ikke er nogen indikationer i litteraturen af, hvor stor den skal være. Det giver derfor ingen mening at fastsætte et bidrag, som alle laboratorier skal anvende. Laboratorier, som er dygtige til at tage højde for måleforholdene, påvirkes ikke så meget af feltusikkerhed. Laboratorier, der ikke på samme måde tager hensyn til forholdene, vil sandsynligvis påvirkes mere.

Dårlige måleforhold omfatter også den menneskelige faktor, og en måletekniker bør undlade at gennemføre en måling, hvis han/hun ikke er i stand til at følge forskriften (pga. sygdom, kulde, manglende koncentration). Det lyder indlysende, men efterleves næppe altid. Det er imidlertid altid den underskriftsberettigedes ansvar at sikre, at alle akkrediterede målinger gennemføres med højest mulig kvalitet, herunder uden fejl. Hvis ydre omstændigheder (fx dårlig afskærmning og dårligt vejr) giver særlige problemer, skal kunden både før målingernes udførelse og i rapporten gøres opmærksom på problemerne og deres konsekvens for måleresultatet og målingernes øvrige formål.

DS/EN 15259¹⁹ fastslår at der ikke kan udføres repræsentative og sammenlignelige målinger i målesteder, der ikke lever op til standardens krav. Dermed fremgår det implicit at målingen skal kasseres, hvis målestedet ikke er i orden, selv om der i standarden åbnes op for diverse muligheder for eksempelvis at øge antallet af traverseringspunkter, eller at traversere og udsuge gasmålinger flow/massestrømsproportionalt for at kompensere for den manglende repræsentativitet. I den reviderede MEL-22, Kvalitet i emissionsmålinger, beskrives disse forhold, ligesom MEL-22 indeholder danske tolkninger af, hvorledes disse krav skal håndteres. Målestedets indretnings betydning for feltusikkerheden er dermed i princippet udelukket, idet målinger kun bør foretages i gode målesteder. Usikkerhedsangivelser bør dermed altid afspejle usikkerheden ved optimale forhold evt. tilknyttet en bemærkning om, hvad dårlige forhold betyder i den konkrete situation. Er resultatet eksempelvis 10 % af emissionsgrænseværdien kan et dårligt målested bedre accepteres, end hvis resultatet ligger på f.eks. 80-120 % af emissionsgrænseværdien. Er formålet en kalibreringsmåling, giver det sig selv, at dårlige målesteder dårligt kan accepteres, især ikke hvis målingerne skal bruges til eksempelvis afregning af NO_x afgift, hvor der kan være mange penge på spil..

Når målestedet er fundet egnet i henhold til DS/EN 15259, opgives den beregnede usikkerhed under optimale forhold uden yderligere kommentarer. Er målestedet ikke fundet egnet, eller er der andre forhold, som vurderes at have indflydelse på måleresultatet, skal det fremgå af rapporten, at målestedet ikke er fundet egnet sammen med en vurdering af betydningen for resultatet i forhold til formålet.

Med henblik på at belyse begrebet feltusikkerhed yderligere blev det foreslået, at der gennemføres forsøg med målinger under både gode og dårlige forhold. Disse forsøg kan gennemføres som en præstationsprøvning med særligt fokus på usikkerhed. Som en del af prøvningen bør laboratorierne gennemføre og dokumentere usikkerhedsestimater, som kan sammenlignes med den faktisk opnåede standarddeviation på målingerne. Det vil være ideelt, hvis målingerne kan gennemføres et sted, hvor den samme luft passerer både et godt og et dårligt målested. Derved elimineres procesvariation i sammenligningen.

7. Vurdering af resultater fra præstationsprøvninger 2005 - 2009

Som nævnt i kapitel 3 beskriver GUM, at usikkerheden kan estimeres ved at udføre parallelmålinger med forskelligt udstyr/forskellige teknikere. Variationen mellem resultaterne af sådanne målinger omfatter alle usikkerhedsbidrag inklusive de bidrag, som man ikke umiddelbart tænker på (feltusikkerheden). Det blev som nævnt foreslået, at fremtidige præstationsprøvninger skal lægge op til at foretage usikkerhedsberegning på grundlag af egentlige parallelmålinger.

Efter workshoppen besluttede arrangørerne at udnytte, at der ligger en lang række resultater fra tidligere præstationsprøvninger. Der er målt for en række parametre – i nogle tilfælde på to niveauer. Under den antagelse, at emissionen i prøvningsperioden har været konstant, kan resultaterne bruges i en statistisk beregning som anvist i ISO 5725. Her beregnes variation inden for laboratorium (reperterbarhed), mellem laboratorier og totalt (reproducerbarhed). Resultater fra disse præstationsprøvninger kan således tjene til at give et estimat af de faktiske usikkerheder og være grundlag for udformningen af kommende præstationsprøvninger.

Resultater fra præstationsprøvninger i årene 2005 til 2009 er medtaget.

7.1. Beregninger

I de følgende beregninger er kun medtaget resultater som havde en tilfredsstillende z-score. Resultater, som har en utilfredsstillende z-score, må formodes at kunne gøres bedre efter en justering af metoden eller fejlfinding. Det er derfor ikke relevant at lade sådanne resultater indgå i beregning af spredning mellem resultater, som kan godkendes. I ét tilfælde (2007, Hg i udleveret væske) havde det ene resultat for ét laboratorium en tvivlsom z-score (2,05), men for at kunne gennemføre beregningen kræves mindst to resultater for hvert laboratorium. Derfor er denne værdi bibeholdt.

Der er oftest gennemført målinger af en times varighed. Hvor der er gennemført flere målinger af én time ved samme produktion kan disse med god tilnærmelse betragtes som gentagelser. Den variation, der er mellem gentagelser, omfatter dog både laboratoriets repeterbarhed og evt. procesvariation. Det betyder, at værdien for repeterbarheden er konservativ, dvs. den kan være bedre end beregnet. Ofte foretages præstationsprøvnings på store energianlæg, hvor der kan regnes med konstant drift, med mindre der sker noget uforudset eller der bevidst foretages ændringer for at opnå højere koncentrationer.

Laboratorierne angav alle det usikkerhedsniveau, som de hver især mener at kunne præstere. Niveaulet er angivet som 95% konfidensinterval. Dette niveau oplyses til kunden (brugeren af emissionsmålinger), og kunden kan derfor med rimelighed forvente, at resultaterne ligger inden for det angivne interval.

Den faktiske usikkerhed kan imidlertid ikke nødvendigvis beskrives ved det udførende laboratoriums rapporterede usikkerhed. Denne usikkerhed beskriver kun, hvad laboratoriet selv mener at kunne præstere. Hvis man f.eks. ikke har vurderet bidraget fra én eller flere delelementer eller feltusikkerheden korrekt, kan den faktiske usikkerhed være større. Kunden har desuden mulighed for at vælge blandt flere laboratorier, og variationen mellem laboratoriernes resultater kan være større, end hver enkelt angiver. Den totale variation (inden for laboratorier og mellem laboratorier) beskrives ved reproducerbarheden og er det bedste estimat for den faktiske usikkerhed.

Tabel 6 viser den gennemsnitlige, beregnede repeterbarhed for laboratorierne sammen med et gennemsnit af laboratoriernes angivelser af usikkerhed. Repeterbarheden udtrykker, hvor godt laboratoriet er i stand til at gentage en måling (her under forudsætning af konstant drift på anlægget). Tabel 6 viser desuden den beregnede reproducerbarhed, som udtrykker den usikkerhed, som kunden reelt har på det leverede resultat.

Kvaliteten af den opnåede reproducerbarhed er angivet ved markering med grøn, gul eller rød som beskrevet nedenfor.

- **Grøn** angiver, at reproducerbarheden ligger mellem 75% og 125% af laboratoriernes gennemsnitlige angivelse. Der er god overensstemmelse mellem, hvad laboratorierne fortæller kunden, og hvad kunden får.
- **Gul** angiver, at reproducerbarheden er mindre end 75% af laboratoriernes gennemsnitlige angivelse. Der er ikke helt god overensstemmelse mellem det lovede og det leverede, men afvigelsen er til den gode side. Det kan evt. give anledning til, at laboratorierne revurderer, om de kan love en mindre usikkerhed.
- **Rød** angiver, at reproducerbarheden er større end 125% af laboratoriernes gennemsnitlige angivelse. Der er ikke helt god overensstemmelse mellem det lovede og det leverede, og afvigelsen er til den dårlige side. Det bør give anledning til, at laboratorierne søger at forbedre deres præstation.

Tabel 6 viser desuden koncentrationen af de pågældende stoffer som gennemsnit af alle laboratoriers resultater.

Table 6 Beregnede variationer og middelværdier for præstationsprøvninger 2005-2009

År	Matrix	Parameter	Enhed for måleværdi	Antal laboratorier	Variation (% som 95% konfidensniveau)			Middelværdi	
					Repeterbarhed	Reproducerbarhed	U _{lab} middel		
2005	Forbrænding af affald	Støv aktuel ilt	mg/m ³	5	101	156	-	0,29	
		Støv reference ilt	mg/m ³ (n, tør, 11% O ₂)	5	94	155	-	0,27	
		O ₂	vol% (tør)	5	11	11	-	8,7	
		CO ₂	vol% (tør)	4	8	11	-	11	
		Vand	vol% (våd)	5	11	23	-	17	
2006	Kulfyret kraftværk	CO	mg/m ³ (n, tør, 6% O ₂)	6	16	122	48	9,1	
		NO _x	mg/m ³ (n, tør, 6% O ₂)	6	3	8	10	400	
		SO ₂ lav koncentration	mg/m ³ (n, tør, 6% O ₂)	6	49	49	48	30	
		SO ₂ høj koncentration	mg/m ³ (n, tør, 6% O ₂)	6	5	15	27	150	
		HF lav koncentration	mg/m ³ (n, tør, 6% O ₂)	6	43	92	32	1,1	
		HF høj koncentration	mg/m ³ (n, tør, 6% O ₂)	6	52	78	21	1,8	
		HCl lav koncentration	mg/m ³ (n, tør, 6% O ₂)	6	80	162	48	0,70	
		HCl høj koncentration	mg/m ³ (n, tør, 6% O ₂)	6	13	122	27	3,0	
		O ₂	vol% (tør)	6	3	6	6	5,4	
		Vand	vol% (våd)	5	6	14	13	11	
	Volumenstrøm	m ³ /h (drift)	4	2	28	10	1.500.000		
	Udleveret	SO ₂ lav koncentration	µg/l	5	14	57	33	730	
		SO ₂ høj koncentration	µg/l	5	5	15	9	3.400	
		HF lav koncentration	µg/l	5	10	35	33	420	
		HF høj koncentration	µg/l	5	4	26	11	2.000	
		HCl lav koncentration	µg/l	5	7	18	29	1.300	
		HCl høj koncentration	µg/l	5	4	11	7	7.100	
	Gasmotor	CO	mg/m ³ (n, tør, 5% O ₂)	4	1	6	7	220	
		NO _x	mg/m ³ (n, tør, 5% O ₂)	4	3	7	8	520	
		Kulbrinter	mg/m ³ (n, tør, 5% O ₂)	4	1	9	6	1.500	
O ₂		vol% (tør)	4	0	1	3	11		
2007	Forbrænding af affald	CO	mg/m ³ (n, tør, 11% O ₂)	4	50	79	74	5,0	
		Partikler	mg/m ³ (n, tør, 11% O ₂)	3	58	58	29	1,9	
		Hg	mg/m ³ (n, tør, 11% O ₂)	4	126	126	23	0,15	
		Ni metaller	mg/m ³ (n, tør, 11% O ₂)	4	93	142	-	0,027	
		O ₂	vol% (tør)	4	4	4	10	9,0	
		Vand	vol% (våd)	4	7	26	13	17	
	Udleveret	Filter - blanding 1	µg	4	6	16	3	130	
		Filter - blanding 2	µg	4	10	20	3	120	
		Væske - blanding	µg/l	4	2	18	1	170	
		Væske - Hg	µg/ml	4	14	25	131	1,0	
2008	KK*	Ammoniak	mg/m ³ (n, tør,)	5	13	155	45	0,11	
2009	Gasmotor	CO	mg/m ³ (n, tør, 5% O ₂)	4	1	3	7	200	
		NO _x	mg/m ³ (n, tør, 5% O ₂)	4	5	7	7	510	
		UHC uden korrektion	ppm methan	4	1	4	5	1600	
		UHC med korrektion	mg/m ³ (n, tør, 5% O ₂ , 30% elvirkningsgrad)	4	1	4	8	1000	
		O ₂	vol% (tør)	4	1	1	3	11	
	Udleverede lugtprøver				Antal laboratorier	Variation (faktor i 95% konfidensinterval)			Middelværdi
						Repeterbarhed	Reproducerbarhed	U _{lab} middel	
		Lugt - prøve 1	OU/m ³	5	1,6	3,0	1,9	72.000	
		Lugt - prøve 2	OU/m ³	5	1,6	2,6		12.000	
		Lugt - prøve 3	OU/m ³	5	1,7	2,0		6.300	
Lugt - prøve 4	OU/m ³	5	1,9	2,3	27.000				
Lugt - prøve 5	OU/m ³	5	1,7	2,6	2.900				

Der er således 12 faktiske usikkerheder, der er i god overensstemmelse med laboratoriernes angivelser. Otte er bedre end angivelserne, mens 21 (>50%) er dårligere.

7.2. Hvad siger tallene?

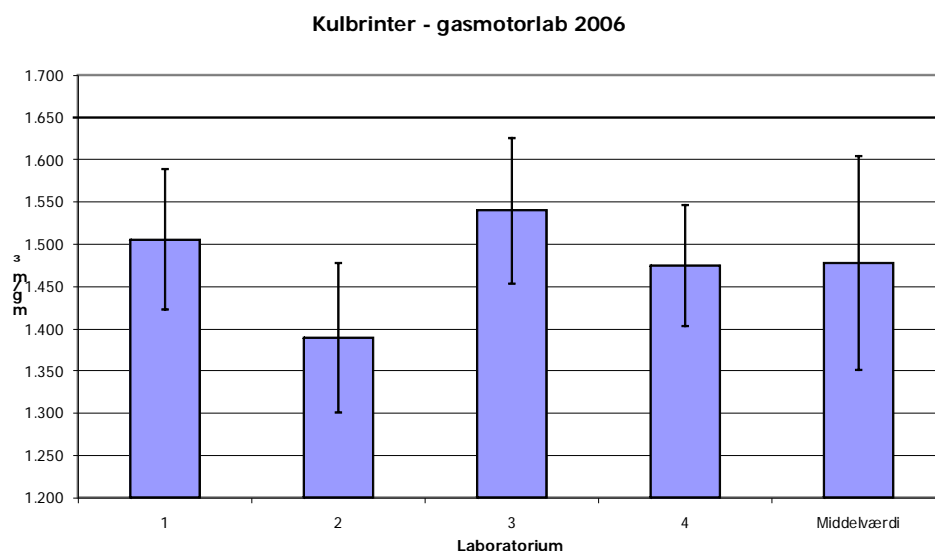
Hvis ét laboratorium angiver et resultat på 10 mg/m^3 med en usikkerhed på 20% baseret på et 95% konfidensinterval, betyder det, at "hvis laboratoriet foretog 100 analyser på den samme matrix, ville 95 resultater ligge i intervallet mellem 8 mg/m^3 og 12 mg/m^3 ". Det er laboratoriets repeterbarhed. Usikkerhedsangivelsen bør også fortælle, at den sande værdi for den målte størrelse med 95% sikkerhed ligger i intervallet 8 mg/m^3 til 12 mg/m^3 .

Hvis et andet laboratorium for den samme matrix angiver et resultat på 15 mg/m^3 med en usikkerhed på 20% baseret på et 95% konfidensinterval, betyder det, at "hvis laboratoriet foretog 100 analyser på den samme matrix, ville 95 resultater ligge i intervallet mellem 12 mg/m^3 og 18 mg/m^3 ".

Begge usikkerhedsangivelser kan være rigtige nok ud fra de enkelte laboratoriers viden om egen præstation på delelementer som analyse, temperatur, flow etc. Men hvis kunden får foretaget 100 analyser på den samme matrix fordelt med 50 til hvert laboratorium, vil 95 resultater ligge i intervallet mellem godt 8 mg/m^3 og knap 18 mg/m^3 med et gennemsnit på ca. $12,5 \text{ mg/m}^3$. Der er således tale om en usikkerhed i størrelsesorden 40% på kundens resultat.

I eksemplet er kunden næsten sikker på, at den sande værdi ligger uden for mindst ét af de to laboratoriers intervaller. Det betyder, at valg af "det forkerte laboratorium" ikke giver kunden et bare nogenlunde sikkert estimat af målestørrelsens værdi. Problemet er, at man ikke ved, hvilket laboratorium er forkert.

Figur 5 viser et eksempel på fire laboratoriers resultater og usikkerhedsangivelser sammen med middelværdien og reproducerbarheden i prøvningen.



Figur 5 Gasmotorlaboratoriernes målinger af kulbrinter 2006

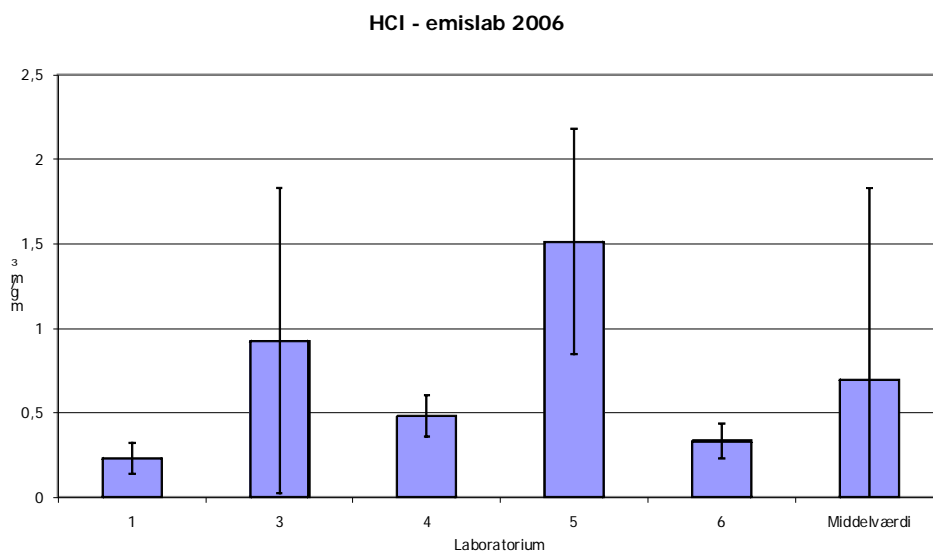
Figuren viser, at de fire laboratoriers intervaller har et sammenfaldende område fra ca. 1.450 mg/m^3 til ca. 1.475 mg/m^3 .

Ligeledes i 2006 gennemførte seks andre danske emissionsmålelaboratorier en prøvning på Esbjergværket for en række parametre. Prøvningen blev gennemført på to niveauer, idet Esbjergværket havde indvilliget i at by-passe vådskrubberne i to timer. Der er derfor tre målinger af én time på lavt ni-

veau og to timer på højt niveau for parametrene HCl, HF og SO₂. For de øvrige parametre antages det, at vådskrubberne ikke har nogen betydning for niveauet.

Tabel 6 viser, at der er en dårlig overensstemmelse mellem reproducerbarhed og laboratoriernes angivelser for HCl og HF, idet reproducerbarheden er meget dårligere end laboratoriernes forventninger. For SO₂ er der derimod god overensstemmelse på lavt niveau og bedre præstation end forventet på højt niveau.

Error! Reference source not found. viser de enkelte laboratoriers resultater og usikkerhedsangivelser for HCl sammen med middelværdien og reproducerbarheden for niveau 1.



Figur 6 Emissionslaboratoriernes målinger af HCl 2006

Det ene af de seks laboratorier havde ikke resultater for HCl. De fem laboratoriers usikkerhedsintervaller overlapper ikke alle sammen.

7.3. Er de fundne reproducerbarheder tilfredsstillende?

Mere end 50% af de fundne reproducerbarheder er dårligere end det opstillede kriterium for tilfredsstillende reproducerbarhed, og det kan ikke betragtes som tilfredsstillende – hverken for virksomheder eller myndigheder.

I nogle tilfælde er måleværdierne så meget lavere end grænseværdierne, at den dårlige reproducerbarhed ikke betyder noget. For andre er det af større betydning, at værdien er bestemt med en god sikkerhed, f.eks. hvis måleværdien ligger tæt på en grænseværdi.

Dårlig reproducerbarhed i skorstensmålinger kan i et vist omfang forklares med feltforholdene, som laboratorierne måske håndterer forskelligt, eller som påvirker forskelligt udstyr på forskellig måde. Derimod kan dårlig reproducerbarhed i laboratorieanalyser af udleverede prøver ikke forklares med feltforhold. Her er der tale om, at laboratorierne ikke er gode nok – eller er gode nok, men bare angiver et urealistisk lavt usikkerhedsniveau.

Den dårlige reproducerbarhed kan kun i få tilfælde kædes sammen med, at de enkelte laboratorier har dårlig repeterbarhed (eller procesvariation). Gennemsnittet af repeterbarhed er i de fleste tilfælde i overensstemmelse med eller bedre end gennemsnittet af laboratoriernes angivelser. Det understøtter antagelsen om, at procesvariationen har været lav i disse tilfælde.

8. Konklusion

Emissionsmålinger bør altid gennemføres i målesteder, der er godkendt i henhold til DS/EN 15259 og under forhold, der sikrer maksimal kvalitet. Når dette ikke kan lade sig gøre, er det laboratoriets ansvar at sikre, at målingerne udføres med højest mulig kvalitet under de givne forhold, samt at gøre opmærksom på de dårlige forholds betydning for det aktuelle resultat i målerapporten.

Begrebet feltusikkerhed defineres og anvendes ikke i Danmark.

Måleusikkerhed estimeres efter den direkte eller indirekte metode i henhold til DS/EN 20988² som beskrevet i den reviderede MEL-22⁷.

Resultatet af gennemgangen af resultaterne fra tidligere præstationsprøvninger viser, at laboratorierne i flere tilfælde skal lave en mere realistisk vurdering af egen formåen og/eller undersøge, om procedurerne følges i tilstrækkelig grad. Usikkerhedsniveauer på op til 160% for lave koncentrationer er ikke acceptabelt, ligesom en usikkerhed på 28% for en volumenstrømsbestemmelse bør kunne reduceres.

Det vurderes, at der er et større behov for at opnå større homogenitet laboratorierne imellem end for at fastsætte en feltusikkerhed.

-
- ¹ Præsenteret på work-shop den 9. april 2008 ved Lars Gram, Referencelaboratoriet
- ² DS/EN ISO 20988: Air quality – Luftkvalitet – Vejledning i vurdering af måleusikkerhed, 1. udgave, 17. juli 2007
- ³ DANAK-akkrediteringsbestemmelse AB13: Estimering og rapportering af måleusikkerhed ved kvantitativ kemisk og mikrobiologisk prøvning samt medicinsk undersøgelse, 30. september 2009.
- ⁴ ISO/IEC Guide 98-3: 2008, part 3: Guide to the estimation of Uncertainty in Measurements
- ⁵ Miljøstyrelsens metodeblad MEL-03: Bestemmelse af koncentrationer af kvælstofoxider i strømmende gas, 2007
- ⁶ Miljøstyrelsens metodeblad MEL-13: Bestemmelse af lugt i strømmende gas, 2003
- ⁷ Miljøstyrelsens metodeblad, MEL-22: Kvalitet i emissionsmålinger, 2005 (revideres 2009/10)
- ⁸ GUM Workbench Version 1.3.6, udviklet af Metrodata GmbH (www.metrodata.de) og forhandlet i Danmark af Teknologisk Institut, Postbox 141, 2630 Tåstrup, tlf. 72 20 30 32.
- ⁹ Technical Report No. 1/2002, Measurement Uncertainty in Testing, June 2002.
- ¹⁰ J. S. Morkowski: Verlauf und Ergebnisse einer geordneten Ringschätzung der Unsicherheiten von Emissionsmessungen, Umweltbundesamt, Texte 54/99, Berlin, 1999
- ¹¹ Peter Blinksbjerg: Forslag til opstilling af usikkerhedsbudgetter for emissionsmålinger (koncentrationsbestemmelse), dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ, 22. november 1999
- ¹² DS/EN/ISO 23210: Emissioner fra stationære kilder - Bestemmelse af PM10/PM2,5-massekoncentration i røggas - Måling ved lave koncentrationer ved brug af impaktorer
- ¹³ Ilse Bilsen, Vito
- ¹⁴ Nick Sauer, Head Office Technical Advisor, Environment Agency, Kingfisher House, Peterborough, PE2 5ZR, UK. office: 01733 464322, mobile: 07796 336224, nick.sauer@environment-agency.gov.uk
- ¹⁵ VDI-Guideline 4219: Determination of the uncertainty of emission measurements by use of discontinuous measurement methods, August 2009
- ¹⁶ VDI 4219, kapitel 4.
- ¹⁷ Dr. Detlef Wagner, Fachbereichsleiter / FB 61, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen, Dienstort: 45133 Essen, Wallneyer Straße 6, Germany/Allemagne. Phone: +49 (0) 201 7995 1486, Fax: +49 (0) 201 7995 1375
SMTP: detlef.wagner@lanuv.nrw.de
- ¹⁸ Præstationsprøvning 2007. Metaller, partikler, CO, O₂ og H₂O i strømmende gas og metaller på/i filtre og væsker. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften.
- ¹⁹ DS/EN 15259 Air quality - Measurement of stationary source emissions - Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report. 2007.