

Præstationsprøvning 2010

Lugt i strømmende gas

Arne Oxbøl
Marts 2011

Indhold

1. Indledning	3
2. Konklusion	4
2.1. Udtagne prøver	4
2.2. Udleverede prøver	4
3. Undersøgelsen	4
3.1. Deltagere i undersøgelsen	4
3.2. Formål	5
3.3. Metode	5
4. Beregningsmetoder	7
4.1. Bestemmelse af repeterbarhed og reproducerbarhed	7
4.2. Beregning af z-scorer	8
4.3. Beregning af E_n -scorer	9
5. Resultater	9
5.1. Udtagne prøver	9
5.2. Udleverede prøver	10
6. Udførte test	11
6.1. Beregning af z-scorer	11
6.1.1. Udtagne prøver	11
6.1.2. Udleverede prøver	12
6.2. Beregning af E_n -scorer – udleverede prøver	13
7. Diskussion	14

1. Indledning

Referencelaboratoriet under den danske Miljøstyrelse har blandt sine opgaver at bidrage til kvaliteten i akkrediterede emissionsmålinger, der udføres af danske målefirmaer. Referencelaboratoriets styregruppe besluttede at udføre en sammenlignende prøvning i 2010 blandt danske laboratorier, der er akkrediteret til måling af lugt i strømmende gas.

I en præstationsprøvning i 2009 udførte tre danske, et norsk og et svensk laboratorium en prøvning for analyse af tilsendte prøver (eksklusiv prøvetagning). I nærværende præstationsprøvning mødtes laboratorierne på en virksomhed og udtog samtidige prøver af luften fra tre afkast for efterfølgende analyse med eget udstyr. Der var særligt fokus på prøvetagning i våde afkast, hvor fortynding er nødvendig. Prøvningen viser således laboratoriernes formåen inklusive prøvetagning og analyse. Som supplement fik hvert laboratorium udleveret fem prøver til analyse, således at kun analysedelen blev genstand for en vurdering for disse fem prøver.

Der har i slutningen af 2010 været en del diskussion om, hvorvidt danske laboratorier generelt giver højere resultater end tyske laboratorier for de samme prøver. Diskussionen er især opstået i forbindelse med landbrugets bestræbelser på at indføre lugtreducerende tiltag i svineproduktion. Miljøstyrelsen ønskede derfor, at et tysk laboratorium skulle inviteres til at deltage i en del af prøvningen. Et tysk laboratorium, som tidligere havde udført analyser for Videnscenteret for svin, blev derfor anmodet om at deltage med analyse af de fem udleverede prøver.

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

Som i 2009 er et norsk og et svensk laboratorium inviteret til at supplere de tre danske laboratorier for at skabe et bedre vurderingsgrundlag. Det svenske laboratorium havde imidlertid ikke mulighed for at deltage i år.

2. Konklusion

Ét laboratorium havde i første omgang rapporteret forkerte resultater, idet man havde glemt at korrigere for fortyndingsfaktor og havde rapporteret i LE/m³ i stedet for OU/m³. Inden fejlen blev opdaget, gav resultaterne anledning til meget stor spredning mellem resultaterne for gruppen af laboratorier som helhed. Et andet laboratorium korrigerede ét resultat pga. konstateret udstyrsfejl i analysen. Alle beregninger er efterfølgende gennemført for de rigtige resultater.

2.1. Udtagne prøver

Der er nogen spredning mellem resultaterne for de udtagne prøver. For ét af de tre afkast er spredningen imidlertid ikke større end forventet for lugtmålinger. For de to andre afkast måler det ene laboratorium højere værdier end de øvrige laboratorier, men det kan dog ikke siges med sikkerhed, at afvigelsen skyldes fejl hos dette laboratorium. Alle z-scoringer er acceptable i forhold til spredningen mellem resultaterne. Således skiller intet laboratorium sig statistisk sikkert ud fra de andre.

2.2. Udleverede prøver

To laboratorier præsterer i overensstemmelse med kravene i DS/EN 13.725 for alle tre prøver med kendt koncentration, mens to af de øvrige lever op til kravene for én hhv. to prøver. Det tredje laboratorium lever ikke op til kravene for nogen af disse prøver. Der er dog gennem analyse rejst tvivl hos det tredje laboratorium om, hvorvidt indholdene af referencestoffer var som angivet. Reference-laboratoriet kan på den baggrund ikke udelukke, at der har været fejl i disse prøver.

Beregning af E_n-scoringer for de tre udleverede prøver med kendt koncentration af referencestoffer viser, at usikkerheden på bestemmelsen er større end forventet ud fra laboratoriernes usikkerhedsangivelser. Der er desuden stor spredning på resultater fra forskellige laboratorier. Denne vurdering skal imidlertid ses i lyset af den rejste tvivl om indholdet af referencestoffer i poserne.

Der kan ikke konstateres metoderelaterede forskelle på laboratoriernes resultater.

3. Undersøgelsen

3.1. Deltagere i undersøgelsen

En dansk virksomhed, der forarbejder landbrugsprodukter, har stillet sig til rådighed for undersøgelsen. På virksomheden er der bl.a. våde afkast, som kræver fortynding ved prøvetagning for lugtanalyser.

De fem deltagende laboratorier er:

DMRI - Danish Meat Research Institute
 En division i Teknologisk Institut
 Lugtlaboratoriet
 Maglegaardsvej 2
 4000 Roskilde
 Danmark

Molab as
 Kjelsåsveien 174
 0884 Oslo
 Norge

Eurofins A/S
Smedeskovvej 38
8464 Galten
Danmark

FORCE Technology
Park Allé 345
2605 Brøndby
Danmark

LUFA Nord-West
Jägerstrasse 23-27
26121 Oldenburg
Niedersachsen
Tyskland

LUFA deltog kun i prøvningen af udleverede prøver.

3.2. Formål

Der er to formål med undersøgelsen:

- At undersøge laboratoriernes formåen inden for prøvetagning og analyse af lugtprøver.
- At vurdere laboratoriernes formåen inden for analyse af udleverede lugtprøver.

Det primære formål med prøvningen er at vurdere lugtlaboratoriernes formåen og – om muligt - at give laboratorierne et grundlag for evt. forbedringer af analyserne. Da den "sande værdi" ikke er kendt, kan præstationsprøvningen kun vanskeligt benyttes til at fastlægge, at en eventuel fejl ligger hos et bestemt laboratorium. Det samlede resultat og en vurdering af enkeltresultater i forhold til gennemsnittet kan benyttes af hvert enkelt laboratorium til en bedømmelse af egen præstation.

Hvis resultaterne giver inspiration til forbedringer eller relevante korrigerende handlinger på eventuelle afvigelser, er det op til det enkelte laboratorium at iværksætte disse.

Resultaterne for udleverede prøver giver mulighed for at vurdere, om enkelte laboratorier skiller sig ud fra de andre.

Er der begået fejl, som først opdages efter, at resultaterne er sendt ind til DANAK, eller er der andre særlige forhold, har laboratorierne fået lov til at informere herom/rette, således at der kan udarbejdes en rapport kun med "fejlfri" resultater. Sådanne justeringer fremgår af rapporten. På den måde vil eksempelvis en regnefejl eller en enhedsfejl ikke skygge over det samlede resultat, som udelukkende bør afspejle laboratoriernes prøvetagning og analyse.

3.3. Metode

Præstationsprøvning

Præstationsprøvningen er gennemført som følger:

De tre danske og det norske laboratorium mødtes på virksomheden den 9. og 10. november 2010. Den første dag gennemgik alle sammen med Referencelaboratoriets repræsentant mulige kilder for prøvetagning. Dagen efter udtog laboratorierne hver tre prøver på hver af følgende kilder:

Afkast fra tørreri: Der var overtryk i kanalen, hvorfor prøvetagningen kunne udføres på den enkleste måde uden prøvetagningsudstyr. Stutsen på prøveposerne blev stukket ind i kanalen, og poserne

fyldtes ved hjælp af overtrykket. Luftens dugpunkt var mindre end 20°C, hvorfor prøven ikke skulle fortyndes.

Aspiration: Prøverne blev udtaget ved hjælp af vacuumbeholdere. Luftens dugpunkt var mindre end 20°C, hvorfor der ikke skulle fortyndes.

Centralafkast: Dette afkast har høj luftfugtighed (ca. 100% relativ fugtighed ved 50°C), og luften skal derfor fortyndes ved prøvetagningen. Laboratorierne benyttede sig af forskellige teknikker til fortyndingen:

- Ét laboratorium benyttede dynamisk fortynding. Ved hjælp af kritiske dyser og en trykflaske med nitrogen skabes en ejektorvirkning i sonden, som føres ind i kanalen. Med udstyret kan vælges varierende fortyndingsgrad
- Ét laboratorium brugte poser, hvori der på forhånd var fyldt nitrogen. Før prøvetagningen blev noget nitrogen presset ud svarende til den ønskede prøveluftmængde
- To laboratorier fyldte først prøveluft i poserne og fyldte derefter den nødvendige mængde nitrogen gennem posernes stutse.

For alle afkast gælder, at der var to stutse/prøvehuller til rådighed. Laboratorierne udtog derfor prøverne to ad gangen, og der var desuden lidt forskel i den nødvendige prøvetagningstid. Der er således ikke tale om fuldstændigt samtidige prøver. Der var ingen ventetid mellem sæt 1 og sæt 2 hhv. sæt 3 på hvert afkast, som det ellers normalt er krævet ved prøvetagning. Det betyder, at alle prøver er udtaget i et kort tidsforløb, og det er derfor rimeligt at antage, at produktionen har været konstant i denne tid. Virksomheden har i øvrigt oplyst, at produktionen generelt er meget konstant.

De fem udleverede prøver var:

- Ca. 100 ppm n-butanol fra trykflaske, som blev fyldt i prøveposer samme dag, som prøverne i afkastene blev udtaget
- Ca. 600 ppm n-butanol fra trykflaske, som blev fyldt i prøveposer samme dag, som prøverne i afkastene blev udtaget
- Ca. 10 ppm svovlbrinte fra trykflaske, som blev fyldt i prøveposer samme dag, som prøverne i afkastene blev udtaget
- Prøve fra centralafkastet udtaget af TI. Prøven blev fortyndet under prøvetagningen og fordelt i fem prøveposer
- Prøve fra centralafkastet udtaget af TI. Prøven blev fortyndet under prøvetagningen og fordelt i fem prøveposer

Hvert laboratorium fik udleveret en prøve af hver af de fem typer. Det tyske laboratorium fik tilsendt prøver, så de var klar til analyse den følgende formiddag.

Alle laboratorierne analyserede samtlige prøver på ét lugtpanel med start om formiddagen den 11. november 2010.

For at minimere evt. systematiske variationer mellem f.eks. første og sidste prøve og mellem forskellige rækkefølge på laboratorierne blev laboratorierne bedt om at analysere prøverne i nedenstående rækkefølge:

Afkast fra aspiration 1
 Afkast fra aspiration 2
 Afkast fra aspiration 3
 Ukendt 1
 Ukendt 2
 Fællesafkast 1

Fællesafkast 2
 Fællesafkast 3
 Ukendt 3
 Ukendt 4
 Afkast fra rapstørreri 1
 Afkast fra rapstørreri 2
 Afkast fra rapstørreri 1
 Ukendt 5

Laboratorierne sendte derefter resultaterne til DANAK, som sendte dem videre til Referencelaboratoriet i anonymiseret form. Her blev resultaterne bearbejdet med statistiske metoder i henhold til ISO 43-1¹. Alle beregninger sker på basis af logaritmerede resultater, idet lugtopfattelsen er logaritmisk.

4. Beregningsmetoder

Statistikken bag metoderne beskrives ikke i detaljer, da det ligger uden for denne rapport's formål. Læserne må – efter behov – orientere sig i de bagvedliggende formelapparater i de anvendte dokumenter.

4.1. Bestemmelse af repeterbarhed og reproducerbarhed

Indledningsvis blev måleværdierne i hver måleserie 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.

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

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

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. Hvis forekomsten af en straggler ikke kan forklares ved f.eks. direkte fejl i udførelsen, bibeholdes den i beregningerne.

Spredningerne for måleserierne er testet med Cochrans test med formlen

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

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

4.2. Beregning af z-scorer

z-scorer beregnes for resultater, hvor den nominelle værdi ikke kendes (f.eks. målinger i skorstene og ventilationskanaler).

z-scoren beregnes for hvert enkelt måleresultat ud fra følgende formel¹:

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

- x_i er laboratoriets resultat (gennemsnit af alle værdier og gennemsnit for hvert panel)
- X er gennemsnittet af alle laboratoriers værdier (ekskl. outliers)
- s er spredningen på måleværdierne (1xRSD) eller en på forhånd fastsat spredning¹

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

Denne testmetode er almindeligt anvendt ved de præstationsprøvninger, som udføres på foranledning af Miljøstyrelsen og DANAK. Typisk deltager 4-6 laboratorier og gennemfører 4-5 måleserier. Inden for hver måleserie vurderes ved beregning af z-scoren, om et eller flere laboratorier afviger fra gennemsnittet. Der er således ikke en kendt "sand værdi", men gennemsnittet betragtes som den sande værdi.

Det er i den forbindelse værd at bemærke, at den sande værdi dermed også påvirkes af værdier, som åbenlyst skiller sig ud fra de øvrige, og spredningen på resultaterne kan derfor blive stor. Da spredningen indgår i z-score-formlens nævner kan selv åbenlyst dårlige resultater få en tilfredsstillende z-score. Testen er derfor ikke særlig stærk i alle tilfælde, hvor spredningen på resultaterne anvendes. ISO 43-1 åbner for i stedet at anvende en på forhånd accepteret spredning. I dette tilfælde foretages beregningerne derfor også med den spredning, som anføres af DS/EN 13.725 for et godkendt lugtlaboratorium.

Beregningerne er gennemført for laboratoriernes gennemsnitsresultater for hver kilde/prøve.

4.3. Beregning af E_n-scorer

For analyserne af prøverne af n-butanol og svovlbrinte med kendt indhold er der beregnet en E_n-score efter følgende formel **Error! Bookmark not defined.**:

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

hvor

- x_i er laboratoriets resultat
- X er den kendte værdi. Denne beregnes som koncentrationen af stoffet divideret med stoffets accepterede lugttærskelværdi (40 ppb for n-butanol og 0,6 ppb for H₂S)
- U²_{lab} er det enkelte laboratoriums angivne usikkerhed (1,96 x RSD)
- U²_{ref} er usikkerheden på den nominelle værdi (1,96 x RSD) for koncentrationerne i prøverne

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

5. Resultater

For at kunne belyse evt. forskelle blev laboratorierne bedt om at oplyse visse detaljer om forholdene på analysedagen (metodedetaljer). Oplysningerne ses i nedenstående Tabel 1.

Tabel 1 Oversigt over laboratoriernes metodedetaljer

Laboratorienummer	1	2	3	4	5
Analysemetode	Yes-no	Forced choice	Yes-no	Forced choice	Yes-no
Antal panelister i hvert panel	4	6	4	6	4
Usikkerhed (% interval/faktor)	1,9	1,67	2,17	1,9	-62 - +161
Enhed for usikkerhed	dB /OU _E	Faktor	Faktor	Faktor	%
Sikkerhedsfaktor for usikkerhed	2	1*	2	2	2

* Det skal bemærkes, at der trods laboratoriets angivelse af sikkerhedsfaktor på 1 må være tale om 95% konfidensniveau (sikkerhedsfaktor 2). I modsat fald er laboratoriets spredning 0,223, og det ville betyde, at laboratoriet ikke lever op til kravene i DS/EN 13.725. Videre beregninger foretages med denne antagelse.

5.1. Udtagne prøver

Laboratoriet, som benyttede dynamisk fortynding på centralafkastet, havde fejl på udstyret og fik derfor ikke prøve i posen. Fejlen blev først opdaget ved analysen, hvorfor der ikke foreligger resultater for centralafkastet for dette laboratorium.

Laboratorium 4 mistede en prøve fra afkastet fra tørreri, da posen gik i stykker ved pakning. Det var ikke relevant at udtage en ny prøve uden for den tidsmæssige sammenhæng med de øvrige laboratorier.

Laboratorium 4 har oplyst, at der ved første prøvetagning fra centralafkastet var vand i prøveslangen, som ikke blev skyllet med ned i posen.

Laboratorium 5 har oplyst, at der ved første og anden prøvetagning fra centralafkastet var vand i prøveslangen, som ikke blev skyllet med ned i posen. Det blev desuden oplyst, at fortyndingsgraden i prøve 2 var mindre end forventet (og mindre end nødvendigt).

Samtlige laboratoriers resultater for de udtagne prøver angivet som OU_E/m³ ses i Tabel 2. I denne og alle følgende tabeller er resultaterne angivet uden afrunding. Antallet af betydende cifre må ikke tages

som udtryk for nøjagtigheden i analyse og beregninger, men for at undgå fejl i forbindelse med afrundinger er der regnet med alle cifre.

De først rapporterede resultater viste betydelige forskelle laboratorierne imellem og gav anledning til flere tvivlsomme hhv. utilfredsstillende z-scoringer. I et sådant tilfælde skal laboratorierne granske deres resultater og søge forklaringer, som de skal meddele til DANAK. Granskningerne betød, at to laboratorier meddelte korrigerede resultater.

Laboratorium B meddelte, at de først rapporterede tal var i enheden LE/m^3 (dvs. at man havde korrigeret med den følsomhedsfaktor, som anvendes i Danmark). Man havde desuden glemt at multiplicere lugtresultaterne for centralafkastet med den fundne fortyndingsfaktor. Tabel 2 viser de rigtige resultater, hvor de korrigerede er markeret med gult.

Tabel 2 Resultater for udtagne prøver fra alle laboratorier (OU_E/m^3)

Laboratorium		A		B		C		D	
		yes-no		f choice		f choice		yes-no	
Kilde	Prøve	Tidspunkt	OU/m^3	Tidspunkt	OU/m^3	Tidspunkt	OU/m^3	Tidspunkt	OU/m^3
Aspiration	1	13:16-13:17	295	13:32-13:35	440	13:31-13:38	1.434	13:15-13:18	215
	2	13:21-13:22	371	13:40-13:45	641	13:40-13:45	1.479	13:20-13:23	228
	3	13:25-13:27	453	13:48-13:53	393	13:48-13:53	1.563	13:25-13:28	228
Centralafkast	1	-	-	11:19-11:22	28.358	11:19-11:22	104.726	11:00-11:03	41.578
	2	-	-	11:43-11:45	53.465	11:43-11:45	169.506	11:25-11:31	101.252
	3	-	-	12:03-12:05	112.060	12:03-12:05	149.855	11:45-11:51	105.615
Tørreri	1	09:11-09:12	240	09:03-09:06	260	-	-	09:10-09:13	215
	2	09:12-09:13	269	09:22-09:25	189	09:23-09:26	1.037	09:15-09:18	171
	3	09:15-09:16	269	09:28-09:30	259	09:29-09:31	858	09:20-09:23	159

Cochrans test viser, at der ikke er outliers blandt spredningerne på gennemsnitsværdierne for hver kilde.

Grubbs test viser, at der heller ikke er outliers eller stragglers blandt resultaterne.

5.2. Udleverede prøver

Samtlige laboratoriers resultater for de udleverede prøver angivet som OU_E/m^3 ses i Tabel 3.

For de udleverede prøver havde laboratorium 2 i første omgang leveret resultater i LE/m^3 . Laboratorium 4 har meddelt, at man for ukendt prøve 5 (10 ppm H_2S) må have lavet en fejl. Da man fik at vide, at der var tale om 10 ppm H_2S , kunne man konstatere, at den målte værdi var meget højere end ved daglig bestemmelse af følsomhedsfaktor på grundlag af 10 ppm H_2S . Den eneste mulige forklaring er at man har benyttet forkert fortyndingsenhed på netop denne prøve. En tilsvarende fejl på andet end en prøve med referencestof ville ikke være blevet opdaget.

De korrigerede resultater er markeret med gult.

Tabel 3 Resultater for udleverede prøver (OU_E/m^3)

Prøve	Laboratorium	1	2	3	4	5
	Metode	yes-no	f choice	yes-no	f choice	yes-no
100,4 ppm n-butanol	OU/m^3	4.000	1.698	1.059	4.317	1.024
Central chimney	OU/m^3	11.314	5.957	4.238	18.483	2.435
Central chimney	OU/m^3	11.986	5.148	2.997	6.650	4.598
587 ppm n-butanol	OU/m^3	22.627	10.572	3.564	15.183	4.871
10 ppm H_2S	OU/m^3	35.636	16.312	5.187	6.539	10.935

Cochrans test viser, at der ikke er outliers blandt spredningerne på gennemsnitsværdierne for hver kilde.

Grubbs test viser, at der heller ikke er outliers eller stragglers blandt resultaterne.

For de tre prøver med kendte stoffer i kendte koncentrationer viser Tabel 4 de beregnede lugttærskler i ppb for hvert stof og hvert laboratorium. Lugttærsklerne beregnes ved at dividere koncentrationen i ppb med den målte lugtkoncentration. De internationalt accepterede lugttærskler er 40 ppb for n-butanol og 0,6 ppb for svovlbrinte.

Tabel 4 Beregnede lugttærskler for for n-butanol and H_2S

Laboratorium	1	2	3	4	5	Officiel
Prøve	Lugttærskel ppb					
100,4 ppm n-butanol	25	59	95	23	98	40
587 ppm n-butanol	26	56	165	39	121	40
10 ppm H_2S	0,28	0,61	1,93	1,53	0,91	0,60

6. Udførte test

6.1. Beregning af z-scorer

Beregning af z-scoren inden for hver måleserie giver mulighed for at vurdere, om ét eller flere laboratorier afviger fra gennemsnittet af samtlige resultater.

6.1.1. Udtagne prøver

I denne test betragtes gennemsnitsresultatet for hver kilde fra hvert laboratorium ($n = 3$ for de fleste laboratorier), dvs. der er ét resultat for hvert laboratorium.

Tabel 5 viser resultatet af beregningen med spredningen mellem resultaterne.

Tabel 5 z-scorer for udtagne prøver – spredning mellem resultaterne

	Måling	Aspiration	Centralafkast	Tørreri
	Laboratorium	OU/m ³		
Total	A	2,565		2,413
	B	2,682	4,743	2,368
	C	3,173	5,142	2,975
	D	2,349	4,883	2,256
z-scorer	A	0,4		0,3
	B	0,0	0,6	0,4
	C	1,6	0,7	1,5
	D	1,1	0,1	0,8

Der er ingen utilfredsstillende z-scorer (alle er mindre end 2). Den beregnede, poolede spredning for alle måleserierne er $s = 0,304$. Denne spredning svarer til, at man kan forvente, at 95% af alle resultater (gennemsnit af tre prøver) for en given kilde ligger inden for en faktor 3,9 til hver side for gennemsnittet.

Spredningen på resultaterne er ikke uvæsentlig, og det er derfor lettere for laboratorierne at "bestå" testen. I Tabel 6 ses resultatet af beregningen med anvendelse af den spredning, som DS/EN 13725 beskriver som acceptabel for et laboratorium gentagne analyser af n-butanol.

Tabel 6 z-scorer for udtagne prøver – spredning fra DS/EN 13.725

	Måling	Aspiration	Centralafkast	Tørreri
	Laboratorium	OU/m ³		
Total	A	2,565		2,413
	B	2,682	4,743	2,368
	C	3,173	5,142	2,975
	D	2,349	4,883	2,256
z-scorer	A	0,7		0,5
	B	0,1	1,0	0,8
	C	2,8	1,3	2,7
	D	2,0	0,2	1,4

Denne beregning viser, at laboratorium C har tvivlsomme z-scorer for to kilder, idet laboratoriet måler højere end de andre laboratorier for alle kilder.

Det skal bemærkes, at man ikke umiddelbart kan konkludere, at laboratorium C måler forkert på de aktuelle prøver. Laboratorium C er imidlertid i mindretal for prøverne aspiration og tørreri, og derfor er det nærliggende først at søge efter mulige afvigelser her.

6.1.2. Udleverede prøver

I denne test er der kun ét resultat for hver prøve fra hvert laboratorium.

Tabel 7 viser resultatet af beregningen med spredningen mellem resultaterne.

Tabel 7 z-scorer for udleverede prøver – spredning mellem resultaterne

	Prøve	100,4 ppm n-butanol	Central-afkast	Central-afkast	587 ppm n-butanol	10 ppm H ₂ S
	Laboratorium	OU/m ³				
Total	1	3,602	4,054	4,079	4,355	4,552
	2	3,230	3,775	3,712	4,024	4,213
	3	3,025	3,627	3,477	3,552	3,715
	4	3,635	4,267	3,823	4,181	3,816
	5	3,010	3,386	3,663	3,688	4,039
z-scorer	1	1,0	0,7	1,1	1,3	1,6
	2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,5
	3	0,9	0,6	0,9	1,3	1,1
	4	1,1	1,4	0,2	0,7	0,8
	5	0,9	1,4	0,3	0,9	0,1

Når spredningen mellem prøverne anvendes, er alle z-score acceptable. Tabel 8 viser beregningen med spredningen fra DS/EN 13.725.

Tabel 8 z-scorer for udleverede prøver – spredning fra DS/EN 13.725

	Prøve	100,4 ppm n-butanol	Central-afkast	Central-afkast	587 ppm n-butanol	10 ppm H ₂ S
	Laboratorium	OU/m ³				
Total	1	3,602	4,054	4,079	4,355	4,552
	2	3,230	3,775	3,712	4,024	4,213
	3	3,025	3,627	3,477	3,552	3,715
	4	3,635	4,267	3,823	4,181	3,816
	5	3,010	3,386	3,663	3,688	4,039
z-scorer	1	1,8	1,3	1,9	2,3	2,8
	2	0,4	0,3	0,2	0,4	0,8
	3	1,6	1,1	1,6	2,4	2,0
	4	1,9	2,6	0,4	1,3	1,5
	5	1,7	2,5	0,5	1,6	0,2

Kun laboratorium 2 har tilfredsstillende z-scorer for alle prøver. Seks tvivlsomme z-scorer indikerer, at resultaterne generelt kan være bedre.

6.2. Beregning af E_n-scorer – udleverede prøver

Beregning af E_n-scorer giver mulighed for at vurdere, om resultaterne for de enkelte laboratorier er i overensstemmelse med laboratoriernes angivelse af egen usikkerhed i forhold til den sande værdi for prøven og usikkerheden på den sande værdi. Laboratorierne har angivet usikkerheden som faktorer for 95% konfidensintervaller, og på grundlag af disse oplysninger er den logaritmiske usikkerhed beregnet. Formlen for faktoren er

$$F = 10^{1,96x s} \text{ hvilket medfører, at } U_{lab} = 1,96 * s = \log(F)$$

I denne test betragtes resultaterne for prøverne med n-butanol og svovlbrinte, for hvilke stoffer der er en internationalt accepteret lugttærskel (40 ppb for n-butanol og 0,6 ppb for svovlbrinte). Tabel 9 viser resultatet af beregningen.

Tabel 9 En-scoring for udleverede prøver – laboratorierne egen usikkerhed

	Prøve	100,4 ppm n-butanol	587 ppm n-butanol	10 ppm H ₂ S
	Laboratorium	OU/m ³		
Resultater	1	3,602	4,355	4,552
	2	3,230	4,024	4,213
	3	3,025	3,552	3,715
	4	3,635	4,181	3,816
	5	3,010	3,688	4,039
Sande værdier		3,400	4,167	4,222
E _n -scoring	1	0,7	0,7	1,2
	2	0,8	0,6	0,0
	3	1,1	1,8	1,5
	4	0,8	0,1	1,5
	5	1,9	2,3	0,9
	U _{ref}	0,011	0,011	0,011
U _{lab}	1	0,279	0,279	0,279
	2	0,223	0,223	0,223
	3	0,336	0,336	0,336
	4	0,279	0,279	0,279
	5	0,207	0,207	0,207

Otte E_n-scoring er tilfredsstillende i forhold til laboratorierne forventning til egen usikkerhed. Der er endnu én lugttærskel, som ville tilfredsstille kravene i DS/EN 13.725 (en faktor 2,17 til hver side for den accepterede værdi). Det er laboratorium 1's lugttærskel for svovlbrinte. Laboratoriet har imidlertid angivet en mindre usikkerhed for målingerne end krævet i DS/EN 13.725. En beregning med spredningen fra DS/EN 13.725 viser, at E_n-scoring bliver 1,0 med denne spredning og er dermed godkendt.

7. Diskussion

Vurderingen af resultaterne for de udleverede prøver med kendt koncentration er, at resultaterne for laboratorierne 1 og 2 er i overensstemmelse med kravene i DS/EN 13.725. Det ene resultat for laboratorium 1 er dog tæt på forkastelse med en E_n-score på 1,0. Laboratorium 1 har højere lugtkoncentrationer i forhold til den sande værdi, mens laboratorium 2 har for lave lugtkoncentrationer – men begge er som nævnt inden for grænserne.

Laboratorium 3 har lavere lugtkoncentrationer i forhold til den sande værdi for alle tre prøver og får dermed for høje lugttærskler og er ikke inden for grænserne.

Laboratorium 4 har højere lugtkoncentration på to prøver, hvoraf den ene dog er inden for grænserne, mens den sidste lugtkoncentration svarer fuldstændigt til den sande værdi, som er beregnet ud fra de internationalt accepterede lugttærskler (se tabellerne 4 og 9).

Laboratorium 5 har lavere lugtkoncentrationer for alle prøver, men én af dem er dog inden for grænserne.

I forhold til analysemetode gælder, at der ikke er umiddelbar forskel på metoderne.

Ser man på det overordnede billede, er der stor spredning mellem resultaterne for de udleverede prøver. Efter prøvningen er der imidlertid rejst berettiget tvivl om indholdet af n-butanol i de poser, som det ene laboratorium har modtaget. Posernes indhold er blevet analyseret for n-butanol og fundet for lavt (ca. 50% af det forventede). Et andet laboratorium har på analysedagen testet sine pane-

lister med en n-butanol fra trykflaske og fundet en acceptabel lugttærskel, hvor de to tilsendte prøver gav for høj lugttærskel (for lav lugtkoncentration, som kan skyldes for lav koncentration af n-butanol).

De udtagne prøver viser et tilfredsstillende resultat, idet alle z-scoringer er tilfredsstillende i forhold til spredningen mellem resultaterne. I forhold til spredningen fra DS/EN 13.725 er der to tvivlsomme z-scoringer af 11 mulige. Det er imidlertid nok for ambitiøst at forvente, at resultater fra flere laboratorier har samme spredning eller mindre end spredningen mellem ét laboratoriums analyser af referencestoffet. Det må således konkluderes, at intet laboratoriums resultater skiller sig statistisk sikkert ud fra de øvrige.

Generelt måler laboratorium C højere koncentrationer end de øvrige, som alle måler i nogenlunde samme niveau for afkast fra tørreri og aspiration. For hvert laboratorium ligger resultaterne forholdsvis tæt på hinanden. Disse prøver var ukomplicerede at prøvetage og skulle ikke fortyndes.

Resultaterne for centralafkast spreder meget, idet det laveste resultat (laboratorium B) er 28.358 OU/m³ og det højeste (laboratorium C) er 169.506 OU/m³. Gennemsnittene for de tre laboratorier, der gennemførte denne måling, går fra 55.335 OU/m³ til 138.560 OU/m³. Luften i dette afkast er meget våd og skal fortyndes, og prøvetagningen er derfor noget vanskeligere end for de øvrige afkast.