



Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften	
Titel	Præstationsprøvning 2013
Undertitel	NO_x, CO og O₂ i strømmende gas
Forfatter(e)	Arne Oxbøl, Lars K. Gram
Arbejdet udført, år	2013
Udgivelsesdato	14. november 2013
Revideret, dato	-

Indholdsfortegnelse

1	Baggrund.....	2
2	Konklusion	2
3	Kort beskrivelse af projektet.....	2
4	Gennemførelse	3
5	Dokumentation af de "sande værdier"	3
6	Evaluering af resultaterne	3
7	Deltagernes resultater	5
7.1	Nitrogenoxider	6
7.2	Kulmonoxid.....	7
7.3	Ilt.....	8
7.4	Motorjustering og indstilling af tændingsvinkel	9
7.4.1	Sammenhæng mellem tændingsvinkel og koncentrationer	9
8	Diskussion	9
	Bilag A Indrapporteringskema	11

1 Baggrund

Blandt Referencelaboratoriets opgaver er at bidrage til kvaliteten i akkrediterede emissionsmålinger, der udføres af danske målefirmaer. Referencelaboratoriets styregruppe har besluttet at udføre en sammenlignende prøvning i 2013 blandt danske laboratorier, der er akkrediteret til måling af NO_x og CO 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 projektomkostningerne. 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 som efterfølgende beregninger.

2 Konklusion

Målingerne blev gennemført uden problemer, og alle har klaret sig godt. Alle teststørrelserne er inden for de accepterede grænser, hvilket betyder, at samtlige resultater er valide. De opnåede resultater er inden for en accepteret statistisk variation.

De fleste laboratorier har angivet lavere usikkerheder for nitrogenoxider end den faktisk opnåede usikkerhed på resultaterne. Det kunne give anledning til, at laboratorierne vurderer, om usikkerhedsangivelsen skal ændres.

Sammenfattende viser testen, at målinger af de undersøgte parametre i de aktuelle niveauer generelt kan udføres ensartet med en accepteret statistisk variation.

3 Kort beskrivelse af projektet

Foruden måling af NO_x og CO blev også måling af ilt omfattet af testen.

Selve den praktiske del af præstationsprøvningen blev gennemført den 25. september 2013. Claus Degn, FORCE Technology, overværede prøvningen 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 23. oktober 2013.

Denne rapport er sendt til de deltagende laboratorier, Miljøstyrelsen og DANAK og publiceres ultimo 2013 på Referencelaboratoriets hjemmeside.

4 Gennemførelse

Præstationsprøvningen afholdtes onsdag den 25. september 2013. Følgende måleinstitutter deltog:

- Dansk Gasteknisk Center A/S
- Pon Power A/S
- Bergens Engines Denmark A/S
- Wärtsilä Analytech

Målingerne blev udført som seks målinger á 45 minutter med mellemrum mellem hver måling, hvor sonderne blev taget ud af kanalen. Der blev foretaget to målinger ved hver af tre forskellige indstillinger af tændingsvinklen på motoren. Formålet med at måle ved forskellige indstillinger af tændingsvinklen er at skabe forskellige koncentrationsniveauer at måle på, således at testen viser laboratoriernes formåen ved forskellige niveauer.

Kim Larsen, Bergens Engines Denmark A/S, stod for indstilling af tændingsvinklen efter hver måleserie á to.

5 Dokumentation af de "sande værdier"

Der findes ingen nominelle ("sande") 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 poolt spredning for to måleserier for hver indstilling af tændingsvinklen er det bedste estimat.

6 Evaluering af resultaterne

Indledningsvis blev måleværdierne i hver måleserie testet med Grubb's¹ test for outliers² og stragglers³. Teststørrelsen beregnes med formlen

¹ ISO 5725-2: Accuracy (trueness and precision of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of standard measurement method

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.

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

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 og kulmonoxid fandtes hverken outliers eller stragglere.

Resultaterne for ilt var i alle måleserier meget ens for de fire målefirmaer, hvilket resulterede i meget lav spredning. Da spredningen indgår i nævneren i regneudtrykket for Grubb's teststørrelse, bliver denne meget stor, når spredningen er meget lille. Der var således outliers for måleserierne 1-4. Grubbs teststørrelse kunne ikke beregnes for måleserierne 5 og 6, da alle måleresultater var helt ens. Dette er eksempler på, at meget lille spredning giver anledning til outliers, der synes uberettigede. Der er ikke taget hensyn til disse outliers i beregningerne.

Spredningerne for måleserierne er testet med Cochrans test¹ 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

Der var ingen outliers eller stragglere for spredningerne for nitrogenoxider og kulilte. Derimod gav de meget ens resultater for ilt anledning til, at spredningen i måleserie 1 var en straggler. Dette har ingen praktisk betydning og bør ikke give anledning til at forsøge at forbedre målingerne.

De målte niveauer i to serier med samme indstilling af tændingsvinklen varierede ikke meget, og derfor benyttes en poollet spredning for de to måleserier (gennemsnit af s-værdierne i de to serier) i beregningen af z-scorerne for alle parametre for denne indstilling af tændingsvinklen.

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

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

De resulterende z-scorer er anført i resultatafsnittet 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.

7 Deltagernes resultater

De enkelte deltageres resultater (for NO_x og CO 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.

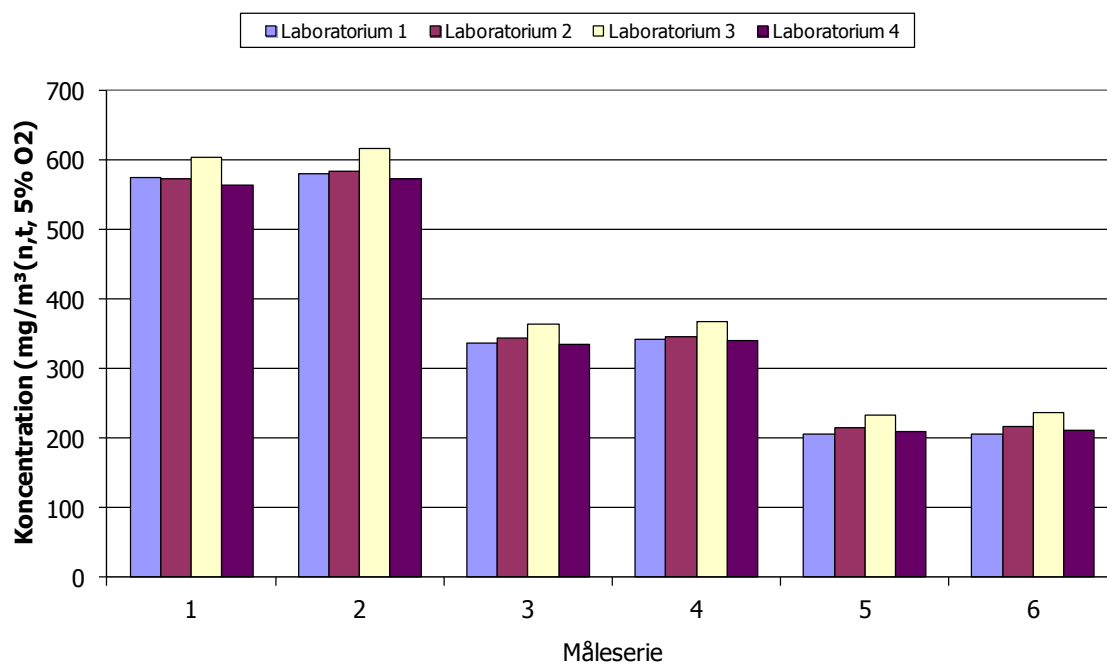
Kommentarer til målinger findes i diskussionsafsnittet.

7.1 Nitrogenoxider

	Måling	1	2	3	4	5	6
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t, 5% O ₂)					
Måle- resultater	1	576	580	338	342	207	207
	2	574	584	344	347	216	217
	3	605	617	364	368	234	237
	4	565	573	336	340	210	211
z-score	1	0,2	0,5	0,6	0,6	0,8	0,9
	2	0,4	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1
	3	1,7	1,9	1,4	1,5	1,4	1,5
	4	1,0	1,0	0,7	0,7	0,5	0,6
E _n -score	1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4
	2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
	3	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7
	4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
	U _{ref}	37	37	26	26	25	25
U _{lab}	1	25	25	17	17	14	14
	2	34	34	17	17	11	11
	3	21	21	14	14	14	14
	4	39	39	27	28	22	23

Tabel 1. Resultater af testmålinger og teststørrelser for nitrogenoxider

Nitrogenoxider

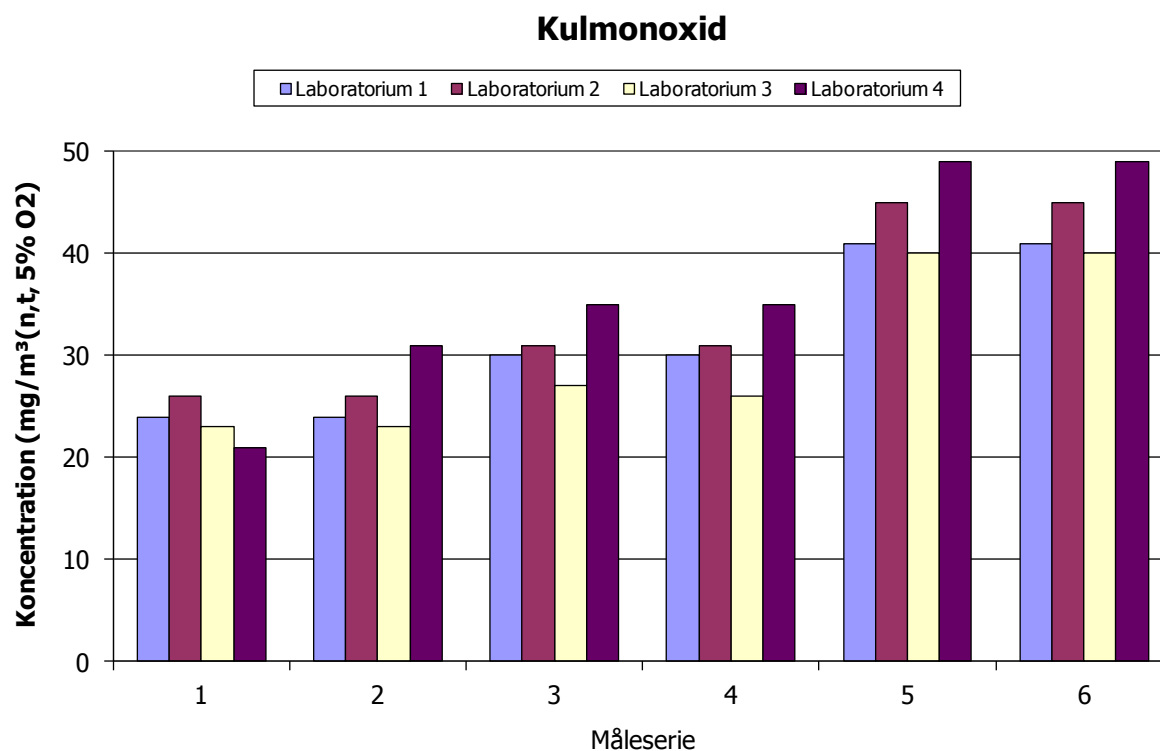


Figur 1. Grafisk visning af testresultaterne for nitrogenoxider

7.2 Kulmonoxid

	Måling	1	2	3	4	5	6
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t, 5% O ₂)					
Måle- resultater	1	24	24	30	30	41	41
	2	26	26	31	31	45	45
	3	23	23	27	26	40	40
	4	21	31	35	35	49	49
z-scorer	1	0,2	0,7	0,2	0,1	0,7	0,7
	2	0,7	0,0	0,1	0,1	0,3	0,3
	3	0,1	0,8	1,1	1,3	0,9	0,9
	4	0,7	1,4	1,2	1,3	1,3	1,3
E _n -scorer	1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3
	2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
	3	0,1	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3
	4	0,3	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5
	U _{ref}	5,8	5,8	7,0	7,0	8,2	8,2
U _{lab}	1	6	6	6	6	6	6
	2	9	9	9	9	9	9
	3	8	8	8	8	8	8
	4	7	8	8	8	8	8

Tabel 2. Resultater af testmålinger og teststørrelser.



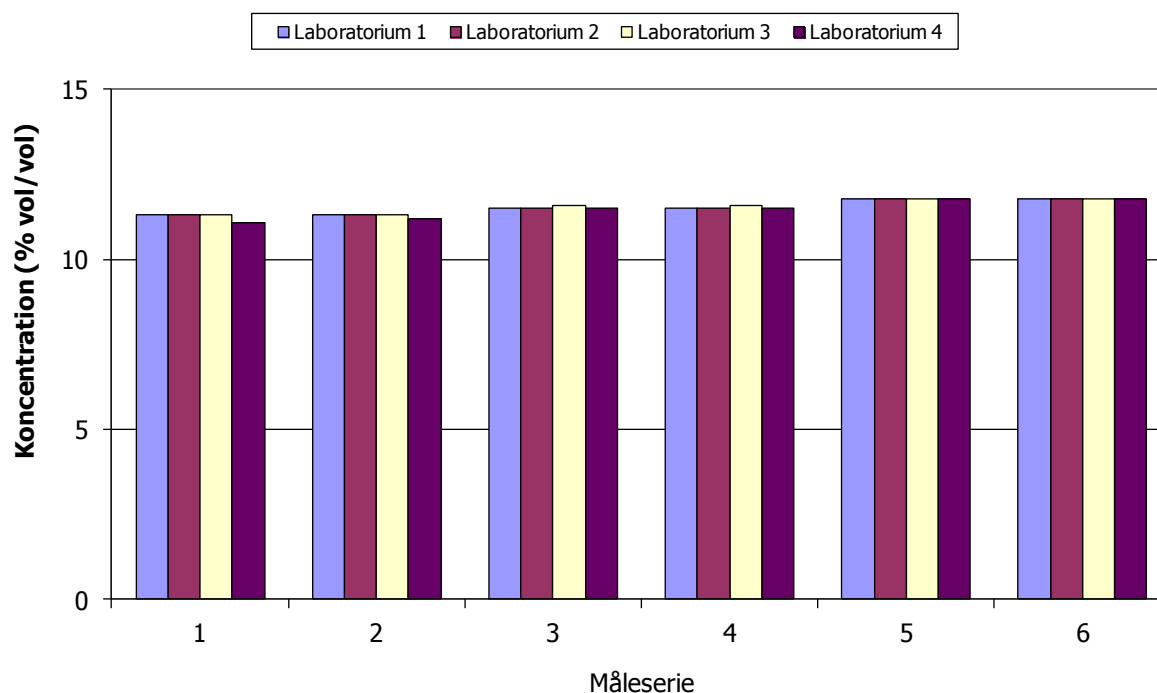
Figur 2. Grafisk visning af testresultaterne for kulmonoxid

7.3 Ilt

	Måling	1	2	3	4	5	6
	Laboratorium	% vol/vol					
Måle- resultater	1	11,3	11,3	11,5	11,5	11,8	11,8
	2	11,3	11,3	11,5	11,5	11,8	11,8
	3	11,3	11,3	11,6	11,6	11,8	11,8
	4	11,1	11,2	11,5	11,5	11,8	11,8
z-scorer	1	0,6	0,3	0,5	0,5	-	-
	2	0,9	0,5	0,5	0,5	-	-
	3	0,9	0,5	1,5	1,5	-	-
	4	2,8	1,4	0,5	0,5	-	-
En-scorer	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
	2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
	3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0
	4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0
	U _{ref}	0,16	0,16	0,10	0,10	0,00	0,00
U _{lab}	1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Tabel 3. Resultater af testmålinger og teststørrelser.

Ilt



Figur 3. Grafisk visning af testresultaterne for ilt

7.4 Motorjustering og indstilling af tændingsvinkel

Alle laboratorier blev bedt om at notere motorjusteringen i forbindelse med hver 45-minutters måling. Alle laboratorier har noteret, at motorjusteringen var 100% i alle tilfælde.

Tilsvarende har alle rapporteret følgende indstillinger af tændingsvinklen:

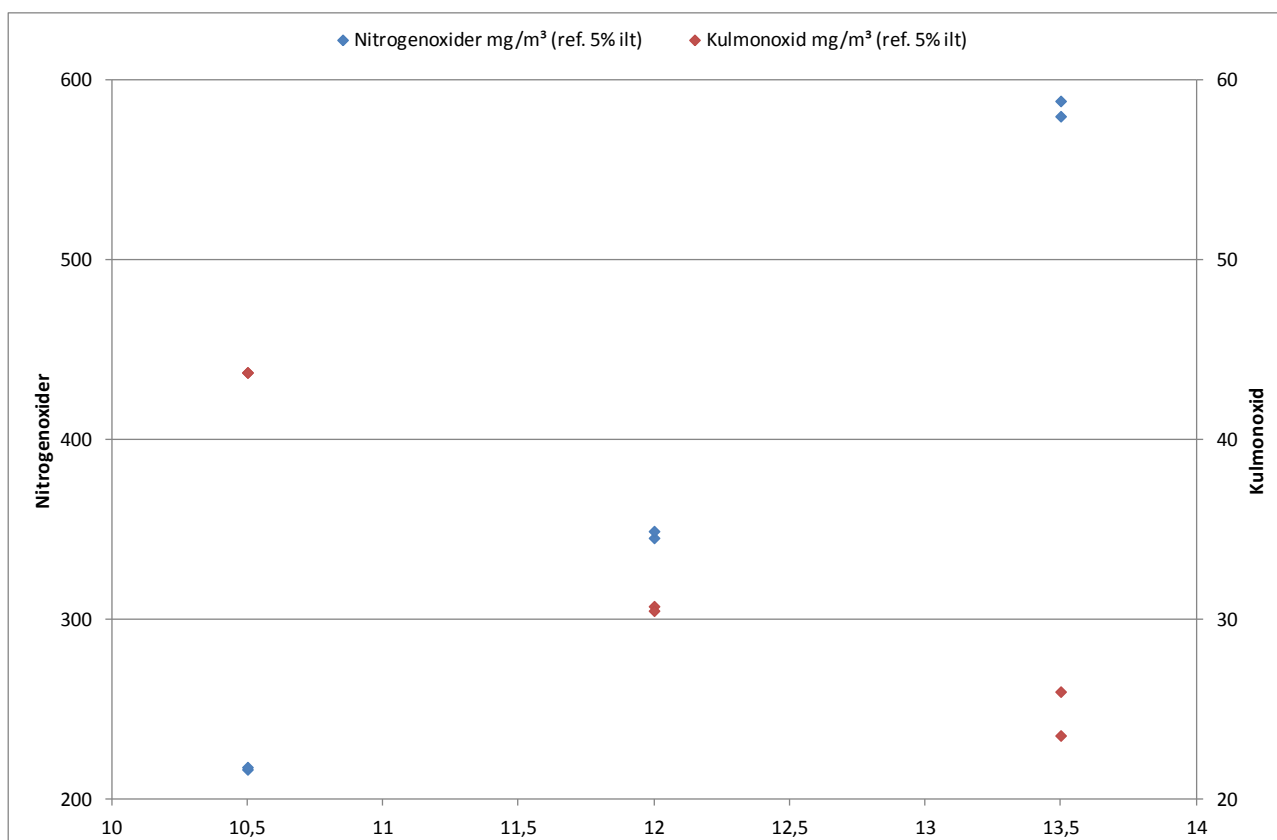
Måleserie 1 og 2: 13,5

Måleserie 3 og 4: 12,0

Måleserie 5 og 6: 10,5

7.4.1 Sammenhæng mellem tændingsvinkel og koncentrationer

Figur 4 viser sammenhængen mellem indstilling af tændingsvinkel og koncentrationerne af nitrogenoxider og kulmonoxid.



Figur 4. Sammenhæng mellem indstilling af tændingsvinkel og koncentrationer

8 Diskussion

Alle z-scorer på nær en enkelt for ilt i måleserie 1 er tilfredsstillende ($z \leq 2$). Den ene tvivlsomme z-score skyldes – som omtalt i afsnittet "Evaluering af resultaterne" – at iltmålingerne gav meget ens resultater, og det bør ikke give anledning til ændringer i proceduren for det pågældende laboratorium.

Alle vejledende E_n -scorer er tilfredsstillende ($E_n \leq 1$) for samtlige komponenter. Det betyder, at laboratoriernes usikkerhedsangivelser har en acceptabel sammenhæng med de opnåede resultater. Laboratorium 3 har de største E_n -scorer (0,6 – 0,7).

De angivne usikkerheder for de enkelte målinger er samlet i tabel 4, som også viser den reelle usikkerhed ved målingerne angivet som to gange den poolede spredning for måleserierne. Den poolede spredning for hvert koncentrationsniveau er et godt 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.

Laboratorium	Parameter	NO _x (mg/m ³)			CO (mg/m ³)		
	Niveau	Højt	Mellem	Lavt	Højt	Mellem	Lavt
Koncentration	mg/m ³ (ref. 5% ilt)	584	347	217	43,8	30,6	24,8
1		25	17	14	6	6	6
2		34	17	11	9	9	9
3		21	14	14	8	8	8
4		39	27-28	22-23	7-8	8	8
Reel usikkerhed	mg/m ³ (ref. 5% ilt)	37	26	25	6	7	8
	% af koncentration	6,3	7,4	11,7	19	23	24

Tabel 4. Oversigt over angivne og faktiske usikkerheder.

For nitrogenoxider er to gange den poolede spredning på måleserierne generelt højere end angivelserne fra laboratorierne. På det højeste niveau er den faktiske usikkerhed næste dobbelt så høj som laboratorium 3's angivelse, og på laveste niveau er den faktiske usikkerhed mere end dobbelt så høj som laboratorium 2's angivelse. Selvom alle E_n-scorer er acceptable, kunne det overvejes at vurdere usikkerhedsangivelserne igen for at skabe bedre sammenhæng med den oplevede spredningen mellem samtlige resultater.

For kulmonoxid er to gange den poolede spredning på måleserierne i god overensstemmelse med alle laboratoriers angivelser – endda generelt lidt lavere.

Alle laboratorierne har rapporteret samme værdier for motorjustering og indstilling af tændingsvinkel.

Bilag A Indrappoteringskema

Indrappoteringskema for præstationsprøvning for måling af NO_x, CO og O₂, samt angivelse af motorjustering og tændvinkel på Brønderslev Kraftvarmeværk 25. september 2013.

Kodenummer _____ (udfyldes af DANAK)

Parameter	Enhed			Måling nr.					
		Usikkerhed*		1	2	3	4	5	6
		Lavt** niveau	Højt** niveau						
NO _x	ppm (våd/tør)								
NO _x	mg/m ³ (n,t) (ved 5 % ilt)								
CO	ppm (våd/tør)								
CO	mg/m ³ (n,t) (ved 5 % ilt)								
O ₂	Vol% (tør)								
Motorjustering	%								
Tændvinkel	-								

* 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 25. oktober 2013 (brev, fax eller e-mail):

DANAK, Att.: Kirsten Jebjerg Andersen, Den Danske Akkrediterings- og Metrologifond

Dyregårdsvej 5B, 2740 Skovlunde, tlf.: 7733 9554 Fax: 77 33 95 01, kja@danak.dk

_____ ✂ _____ ✂ _____ ✂ _____

Denne del opbevares af DANAK

Laboratorium _____ **Kodenummer** _____ **(udfyldes af DANAK)**