

Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften

Titel	Præstationsprøvning 2014
Undertitel	Ammoniak og saltsyre i strømmende gas
Forfatter(e)	Arne Oxbøl, Lars K. Gram
Arbejdet udført, år	2014
Udgivelsesdato	8 april 2015
Revideret, dato	-

Indholdsfortegnelse

1	Baggrund.....	2
2	Kort beskrivelse af projektet.....	2
3	Gennemførelse.....	3
4	Dokumentation af de nominelle værdier	3
5	Evaluering af resultaterne	4
	5.1 Statistiske test	4
6	Deltagernes resultater	5
	6.1 Ammoniak	5
	6.1.1 Resultater - totalindhold af ammoniak.....	6
	6.1.2 Resultater - filterandel af ammoniak	7
	6.1.3 Resultater - væskeandel af ammoniak.....	9
	6.1.4 Kommentar til laboratoriernes evne til at måle lave niveauer	10
	6.1.5 Betydning af skyl af prøvetagningssystem	10
	6.2 Saltsyre	10
7	Konklusion	12
	Bilag A Indrapporteringsskema for alle målinger.....	13

1 Baggrund

Blandt Referencelaboratoriets opgaver er at bidrage til kvaliteten i akkrediterede emissionsmålinger, der udføres af danske målefirmaer. Referencelaboratoriets styregruppe har besluttet at udføre en sammenlignende prøvning blandt danske måleinstitutter i 2014 for ammoniak i strømmende gas. På opfordring for vores vært ved prøvningen, DONG Energy, Avedøreværket, blev saltsyre inddraget i testen.

DANAK har været involveret i både den forberedende fase og i indsamlingen af resultater. DANAK stillede krav om, at de akkrediterede målefirmaer enten deltog i den sammenlignende prøvning, eller alternativt fremlagde tilsvarende dokumentation fra andre interlaboratorieundersøgelser. Måleresultaterne blev sendt til DANAK fra de enkelte deltagende firmaer, og DANAK sendte dem videre i anonymiseret form til Referencelaboratoriet for videre beregning.

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

I skorstenen på DONG Energy, Avedøreværket, blok 2, er der indrettet fire målestudse til miljømålinger forskudt 90° fra hinanden. Avedøreværket indvilligede desuden i at bypasse deres rensningssystem ved målingerne for derved at sikre målbare niveauer af ammoniak. Skorstenen vurderes derfor at være velegnet til præstationsprøvning for de valgte parametre.

Præstationsprøvningen har omfattet såvel måling/prøvetagning som de efterfølgende laboratorieanalyser.

2 Kort beskrivelse af projektet

Der er forventeligt meget lav koncentration af ammoniak ved normal drift, hvor røggassen renses med vådkemiske skrubbere. DONG Energy, Avedøreværket, indvilligede i at lede røggassen uden om den kemiske vådrengning i tre af måleperioderne i et forsøg på at opnå lidt højere koncentrationer.

Invitationen blev sendt til fire laboratorier, der har akkreditering til måling af ammoniak, og alle fire har deltaget.

Laboratorierne har efterfølgende selv udført analyser eller anvendt et akkrediteret kontraktlaboratorium. Der blev udleveret skemaer til indrapportering af måleresultaterne (vedlagt i Bilag A).

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

DANAK modtog alle resultaterne, gav dem kodenumre og sendte dem på e-mail til Referencelaboratoriet den 8. december 2014.

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

3 Gennemførelse

Præstationsprøvningen afholdtes den 22. oktober 2014. Følgende måleinstitutioner deltog:

- Dansk Gasteknisk Center A/S
- Eurofins Danmark A/S
- DGtek A/S
- FORCE Technology

Hver prøveoptagning forløb over én time. I de to første måleperioder kørte anlægget med normal drift. I de tre sidste måleperioder var bypass-spjældet fuldt åbent.

Hvor firmaerne har angivet, at resultaterne er under deres detektionsgrænse, er dette markeret i indrapporteringsskemaerne med et "<". De videre beregninger til test af kvaliteten af målingerne er udført på alle værdier, uanset om disse er markeret med et "<". Det er vigtigt her at påpege, at ét af formålene med præstationsprøvninger er at undersøge laboratoriernes faktiske formåen med henblik på, at de evt. kan nedsætte detektionsgrænser og/eller ændre usikkerhedsangivelser.

Laboratorierne indrapporterede til DANAK, som først efter modtagelsen af samtlige resultater sendte dem videre til Referencelaboratoriet for beregning.

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

4 Dokumentation af de nominelle værdier

For skorstensmålingerne findes ingen nominelle værdier, og parametrene varierer med anlæggets produktion. De enkelte laboratoriers resultater testes over for gennemsnittet af samtlige resultater for hver måleserie med Grubb's test for outliers. Gennemsnittet af værdierne (ekskl. outliers) er det bedste estimat af den sande værdi.

Der korrigeres normalt ikke for feltblindværdier ved emissionsmåling (MEL-22)¹, men der stilles krav om, at feltblindværdien ikke må overskride 10% af gældende grænseværdi. Det antages, at laboratorierne ikke har korrigeret for evt. feltblindværdi, men det vides ikke.

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

5 Evaluering af resultaterne

5.1 Statistiske test

Indledningsvis blev måleværdierne i hver måleserie for skorstensparametrene testet med Grubb's test² for outliers³ og stragglers⁴. Teststørrelsen beregnes med formlen:

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

hvor x_p er den enkelte måleværdi
 \bar{x} er middelværdi for måleserien
 s er spredningen for måleserien

Stor spredning mellem resultaterne betyder, at selv tydeligt afvigende resultater kan blive "godkendt". Tilsvarende betyder meget lille spredning, at resultater, der ikke afviger meget i absolutte værdier, kan blive dømt som outliers eller stragglers. I den aktuelle skorstenstest blev der fundet én outlier og én straggler blandt filterresultaterne.

Én værdi for ammoniak på filter (laboratorium 2, måling 2) er beregnet som en outlier og er derfor i henhold til anvisningerne i standarden² taget ud af beregningerne efter, at laboratoriet blev spurgt, om værdien evt. var fejlrapporteret. Værdien indgår således ikke i beregningerne for filterresultater, og laboratoriets resultat for total ammoniak er fratrukket denne værdi. Én værdi for ammoniak på filter (laboratorium 2, måling 3) er beregnet som en straggler. Denne værdi indgår i beregningerne.

z-scorer beregnes for resultater, hvor den nominelle værdi ikke kendes, ud fra følgende formel⁵:

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

x_i er laboratoriets resultat
 X er gennemsnittet af alle laboratoriers værdier (ekskl. outliers)
 s er spredningen på måleværdierne (1xRSD) eller en på forhånd fastsat spredning⁵

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

³ En outlier er en værdi, som med 99% sandsynlighed ikke tilhører samme fordeling som de øvrige værdier.

⁴ 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.

⁵ ISO 43-1 Proficiency testing by interlaboratory comparisons. Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes

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 vist i afsnit 6.1 og 6.2 og markeret med en farve som i ovenstående skema.

6 Deltagernes resultater

Bilag 1 viser det indrapporteringskema (ikke udfyldt), som laboratorierne har anvendt.

Resultatskemaerne viser bl.a. laboratoriernes usikkerhedsangivelser. Disse usikkerhedsangivelser anvender laboratorierne også ved almindelige målinger for deres kunder for at beskrive, hvor godt de aktuelle bestemmelser kan udføres. Selvom hvert laboratorium angiver f.eks. 10% usikkerhed, kan en kunde opleve en større variation, hvis flere laboratorier udfører samme bestemmelse.

For at illustrere den samlede usikkerhed ved tre til fire laboratoriers samtidige bestemmelse er spredningen på hver måleserie omregnet til procentvis usikkerhed (95% konfidensinterval) på gennemsnitsværdien af laboratoriernes resultater. Til sammenligning er gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelse beregnet i procent.

6.1 Ammoniak

Laboratorierne var blevet bedt om at måle ammoniak isokinetisk i ét punkt, med filteret opvarmet til 180°C. Filtre og væsker skulle analyseres hver for sig. Ved normal emissionsmåling vil filter og væske analyseres samlet.

Laboratorium 1 har meddelt, at et glasrør i opsamlingsystemet er knækket i løbet af måling 4. Målingerne 4 og 5 er gennemført med det knækkede rør, og resultaterne er rapporteret, men under normale omstændigheder ville laboratoriet have kasseret resultaterne og gennemført nye målinger. Referencelaboratoriet har valgt at se bort fra disse resultater.

I Tabel 1, Tabel 2 og Tabel 3 ses resultaterne for målingerne i beregningsark for beregning af z-scorer.

Alle laboratorier har rapporteret ammoniakresultater for både filtre, væsker og total. Der var ikke krav om at rapportere alle værdier. Resultaterne er angivet i mg/m^3 (n,t).

Målingerne 1 og 2 er udført normale driftsbetingelser og målingerne 3 til 5 ved delvis bypass af de kemiske vådskrubbere.

Enkelte værdier for filterresultater er rapporteret som "mindre end" en værdi. De er vist ved markering med turkis i feltet. Laboratorierne er anmodet om at angive usikkerheden på basis af et 95% konfidensinterval (dvs. $1,96 \cdot \text{RSD}$). Disse værdier er også vist i figurerne 1, 3 og 5. Alle laboratorier, der har angivet usikkerhed, har angivet den som absolutte værdier med samme enhed som måleværdien.

6.1.1 Resultater - totalindhold af ammoniak

Tabel 1 Resultater og beregninger for totalindhold af ammoniak.

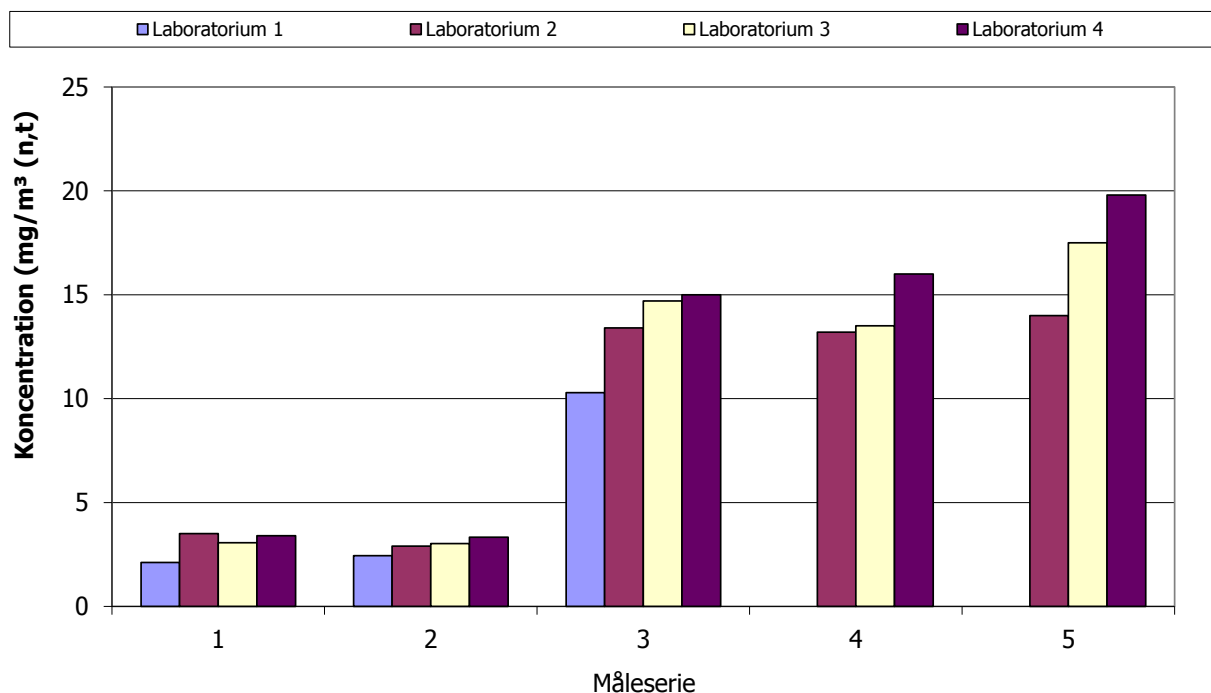
Måling	1	2	3	4	5
Laboratorium	$\text{mg/m}^3(\text{n,t})$				
Total	1	2,11	2,44	10,29	
	2	3,5	2,9	13,4	13,2
	3	3,07	3,02	14,7	13,5
	4	3,4	3,33	15	16

U_{lab}	1	0,32	0,36	1,53	
	2	0,4	0,4	1,5	1,5
	3	0,7	0,7	3,3	3,0
	4	0,75	0,73	3,30	3,52
$U_{\text{lab, middel}} (\%)$	-	18	18	18	19
$U_{\text{prøvning}} (\%)$	-	41	25	32	21

Den observerede variation på målingerne ($U_{\text{prøvning}}$) er for fire af måleserierne noget højere end gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelser. Alle laboratorier har acceptable z-scorer, og set i lyset af at grænseværdier for ammoniak er en del højere end de målte værdier, er de opnåede resultater tilfredsstillende⁶. Det er forventeligt at se store variationer på målinger af lave koncentrationer.

⁶ BAT-niveauet efter SNCR og SCR på store fyringsanlæg angives til $<5 \text{ mg/m}^3(\text{n,t})$ og emissionsgrænseværdien i Luftvejledningen er $500 \text{ mg/m}^3(\text{n,t})$. AMS grænseværdier for NH_3 ses ofte på $10 \text{ mg/m}^3(\text{ref})$.

Ammoniak total



Figur 1 Grafisk illustration af totalindhold af ammoniak.

6.1.2 Resultater - filterandel af ammoniak

Tablet 2 Resultater og beregninger for filterandel af ammoniak.

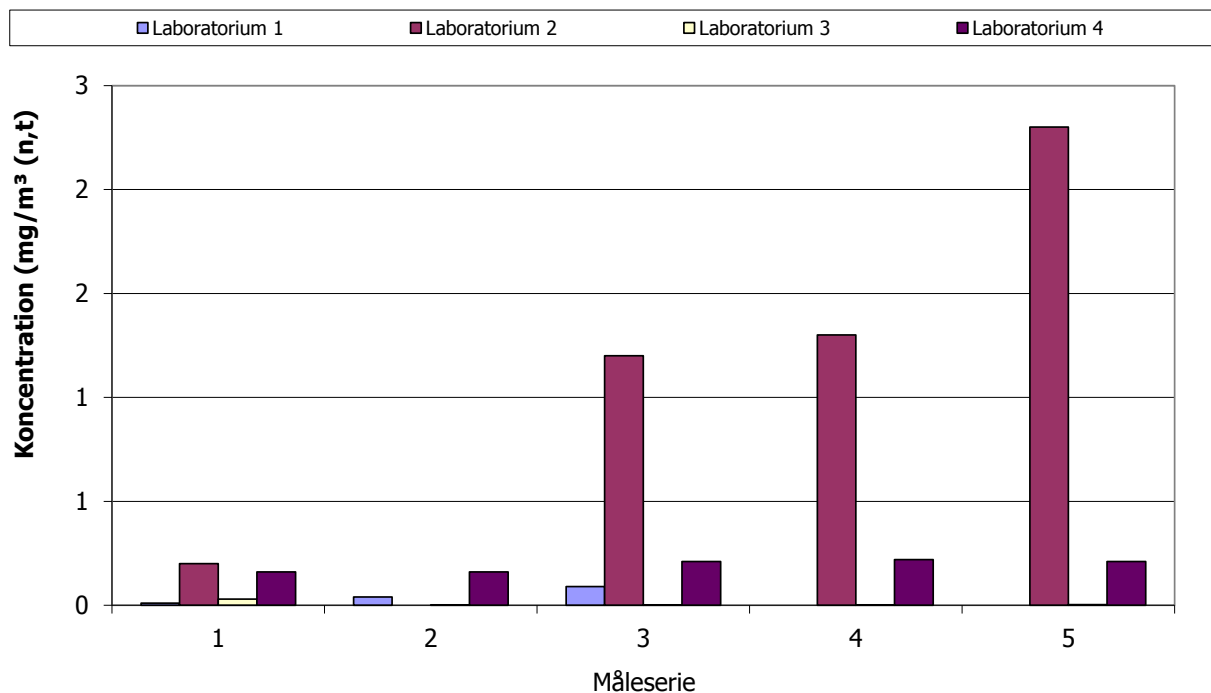
	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1	0,01	0,04	0,09		
	2	0,2		1,2	1,3	2,3
	3	0,03	0,002	0,002	0,002	0,003
	4	0,16	0,16	0,21	0,22	0,21
z-scorer	1	1,0	0,3	0,3	-	-
	2	1,1	-	1,0	0,9	1,7
	3	0,8	0,7	0,4	0,6	1,0
	4	0,7	1,0	0,2	0,3	0,7
U _{lab}	1	0,004	0,01	0,01		
	2	0,0		0,1	0,2	0,3
	3	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	4	0,035	0,035	0,046	0,048	0,046
U _{lab, middel} (%)	-	16	32	23	29	23
U _{prøvnig} (%)	-	185	240	290	269	297

Alle laboratorier opnår tilfredsstillende z-scoring, men den faktisk opnåede variation på resultaterne ($U_{\text{prøvning}}$) er meget stor. Andelen af ammoniak på filter er meget lav, og usikkerheden bliver derfor også meget høj. Den væsentligste årsag til den store variation er laboratorium 2's overraskende høje fund på filter (se Figur 2). For måling 2 fandt laboratorium 2 så meget ammoniak på filter, at det som nævnt i 5.1 blev beregnet som en outlier.

Laboratorium 2 har angivet en usikkerhed på $0,0 \text{ mg/m}^3 \text{ (n,t)}$, hvilket er overraskende. Laboratoriet har fastholdt denne værdi efter forespørgsel fra DANAK.

De faktisk beregnede usikkerheder for filterandelen, $U_{\text{måling}}$, (95% konfidensintervaller) er ikke i særlig god overensstemmelse med laboratoriernes angivelser. Det er uden væsentlig betydning for den samlede usikkerhed på total ammoniak, men det indikerer, at laboratorierne håndterer prøvetagningen forskelligt.

Ammoniak på filter



Figur 2 Grafisk illustration af filterandel af ammoniak.

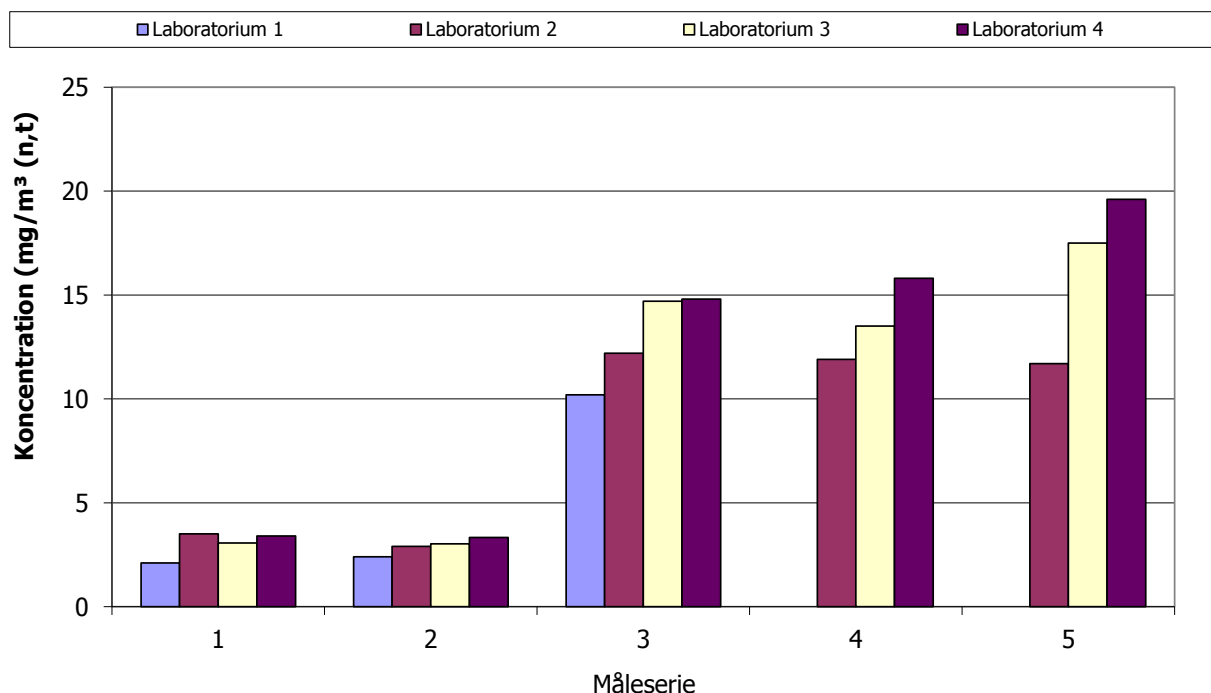
6.1.3 Resultater - væskeandel af ammoniak

Tablet 3 Resultater og beregninger for væskeandel af ammoniak.

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1	2,1	2,4	10,2		
	2	3,5	2,9	12,2	11,9	11,7
	3	3,07	3,02	14,7	13,5	17,5
	4	3,4	3,33	14,8	15,8	19,6
z-scorer	1	1,7	1,0	1,0	-	-
	2	0,9	0,0	0,3	0,6	1,6
	3	0,1	0,2	0,6	0,1	0,4
	4	0,7	0,8	0,6	0,7	1,2
U _{lab}	1	0,32	0,36	1,53		
	2	0,4	0,3	1,5	1,5	1,4
	3	0,7	0,7	3,3	3,0	3,9
	4	0,75	0,73	3,26	3,48	4,31
U _{lab, middel} (%)	-	18	18	18	19	19
U _{prøvning} (%)	-	41	26	33	28	49

Den observerede variation på målingerne (U_{prøvning}) er for alle måleserierne noget højere end gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelser. Da væskeandelen er den væsentligste del af total ammoniak gælder de samme kommentarer som for total ammoniak.

Ammoniak i væske



Figur 3 Grafisk illustration af væskeandel af ammoniak.

Rapport nr. 74

Præstationsprøvning 2014 - ammoniak og saltsyre i strømmende gas

6.1.4 Kommentar til laboratoriernes evne til at måle lave niveauer

Et krav til alle målinger er, at detektionsgrænsen skal være mindre end eller lig med 10% af grænseværdien. De rapporterede resultater viser, at samtlige laboratorier kan måle meget lave koncentrationer. Selvom nogle laboratorier måske har rapporteret lavere værdier end deres normale detektionsgrænser, vurderes det, at laboratoriernes formåen fuldt ud er i stand til at dokumentere overholdelse af BAT-niveauer og grænseværdier ved måling af en times varighed.

De faktisk beregnede usikkerheder for filterandelen, $U_{\text{måling}}$, (95% konfidensintervaller) er ikke i særlig god overensstemmelse med laboratoriernes angivelser.

6.1.5 Betydning af skyl af prøvetagningssystem

Ét laboratorium udførte skylning af prøvetagningssystemet fra sonde til filter og fik analyseret skyllet separat. Resultaterne for dette laboratorium ses i **Tabel 4**.

Tabel 4 Resultater for skyl, filter og væske for ét laboratorium

Måling	Skyl		Filter		Væske	Total	Andel skyl		Andel skyl + filter	
	mg/m ³ (n,t)						%			
1	<	0,027	<	0,16	3,4	3,4	<	0,8	<	5,5
2	<	0,028	<	0,16	3,3	3,3	<	0,8	<	5,6
3		0,21	<	0,17	14,8	15,0		1,4	<	2,5
4		0,22	<	0,17	15,8	16,0		1,4	<	2,4
5		0,21	<	0,17	19,6	19,8		1,1	<	1,9

Skyllet repræsenterer formodentlig partikler, der er afsat i sonde og sonderør inden filteret. Andelen skal derfor regnes med i filterandelen. I det aktuelle tilfælde udgør både filter- og skylandelen en meget lille del af det samlede resultat – tilsammen mindre end 5,6% ved den lave koncentration og mindre end 2,5% ved den højeste koncentration.

6.2 Saltsyre

Laboratorierne var blevet informeret om at MEL-19 kræver at filteret skal opvarmes til mindst 20°C over røggassens dugpunkt. Opvarmning til 180°C (som ved NH₃ måling) opfylder dette krav. HCl prøvetages således ved en filtreringstemperatur på 180°C, idet HCl dermed kan prøvetages samtidig med NH₃.

Laboratorium 2 deltog ikke i denne del af testen, og laboratorium 1's problemer med det knækkede glasrør betød, at heller ikke resultater for saltsyre kunne rapporteres.

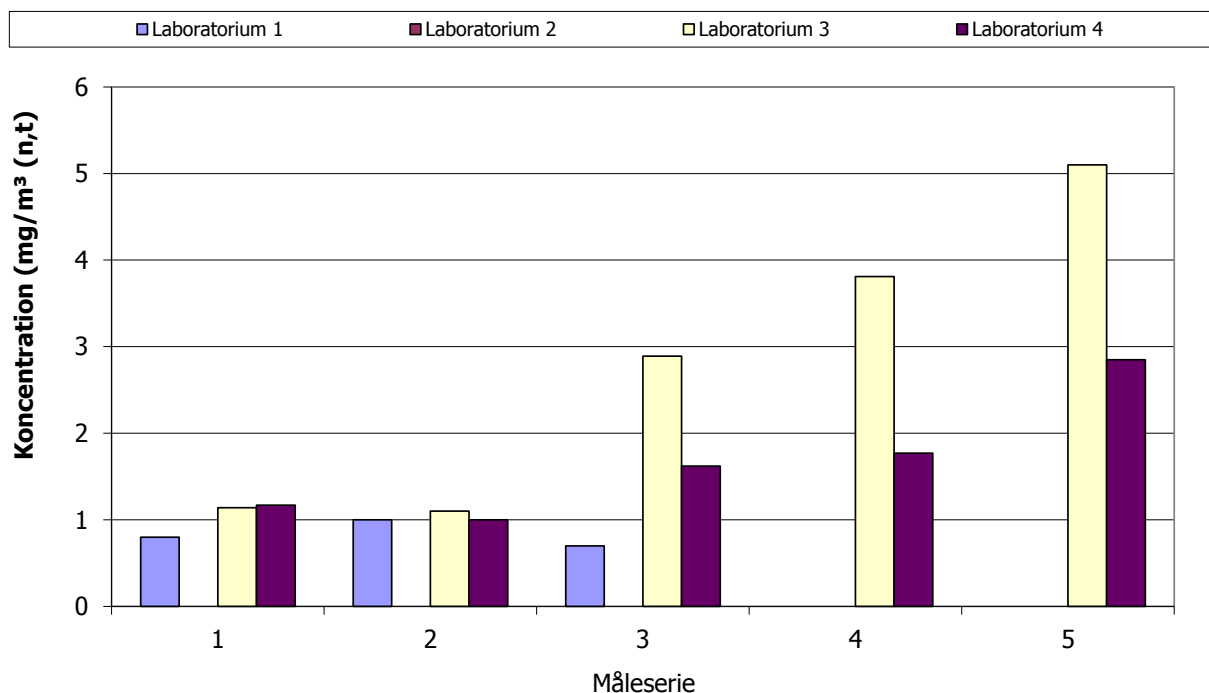
Tabel 5 Resultater og beregninger for saltsyre

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1	0,8	1	0,7		
	2					
	3	1,14	1,1	2,89	3,81	5,1
	4	1,17	1	1,62	1,77	2,85
z-scorer	1	1,6	0,2	0,8	-	-
	2	-	-	-	-	-
	3	0,7	0,4	0,9	0,8	0,8
	4	0,9	0,2	0,1	0,8	0,8
U _{lab}	1	0,31	0,41	0,34		
	2					
	3	0,3	0,2	0,6	0,9	1,1
	4	0,16	0,14	0,23	0,25	0,14
U _{lab, middel} (%)	-	26	24	28	19	13
U _{prøvning} (%)	-	39	11	124	101	78

De beregnede z-scorer er alle tilfredsstillende, men den beregnede U_{prøvning} er for flere måleserier meget stor. Z-scoren bliver som nævnt i 5.1 mindre jo større spredning, der er på resultaterne. De målte niveauer er lave, men helt normale for et affaldsforbrændingsanlæg. Da grænseværdien⁷ for saltsyre er højere end de målte værdier, er de opnåede resultater tilfredsstillende set i relation til præstationskontrolmålinger, men de kan ikke anses for tilfredsstillende i relation til fx en QAL2 eller en AST prøvning, hvor resultaterne skal benyttes til kalibrering af en anlægsmåler (AMS). Selvom kun to laboratorier har bidraget til de 3 sidste målinger ses der en markant forskel i resultaterne. På baggrund af det sparsomme materiale kan der ikke konkluderes yderligere.

⁷ Grænseværdien for saltsyre er i Luftvejledningen 100 mg/m³ (n,t), og i Affaldsforbrændingsbekendtgørelsen 10 mg/m³(ref).

Saltsyre



Figur 4 Grafisk illustration af koncentrationen af saltsyre.

7 Konklusion

Koncentrationerne af både ammoniak og saltsyre var lave, men dog på niveau med BREF niveauer og AMS grænseværdier. Der var relativt store variationer på resultaterne fra de enkelte laboratorier. I relation til en præstationskontrol af Luftvejledningens grænseværdier er de observerede forskelle tilfredsstillende. I relation til fx en QAL2, hvor enten BREF-niveauer eller AMS grænseværdier kommer i spil er forskellene mindre tilfredsstillende.

Da de rapporterede værdier ikke gav anledning til utilfredsstillende z-scorer, kan det konkluderes, at laboratorierne kan præstere tilfredsstillende for lave niveauer af ammoniak og saltsyre. Det skal dog bemærkes at der blev observeret relativt store forskelle i saltsyresultaterne i måling 3, 4 og 5, hvor der også kun var få resultater til rådighed.

Der var en enkelt outlier blandt resultaterne for ammoniak, og ét laboratorium havde problemer med prøvetagningsudstyret. Ét laboratorium deltog ikke i prøvningen for saltsyre. Samlet set var antallet af resultater derfor ikke så højt, som man kunne ønske for en god statistisk bearbejdning.

Under de givne forhold dokumenterer prøvningen, at de deltagende laboratorier præsterer tilfredsstillende i forhold til de til grund liggende standarder og laboratoriernes akkrediteringer.

Resultaterne fra ét laboratorium viser, at der formodentlig afsættes partikler i sonde og sonderør inden filter. Andelen af partikler på filter og i sonde og sonderør udgør mindre end 5,6% ved den lave koncentration og mindre end 2,5% ved den høje koncentration.

Bilag A Indrappoteringskema for alle målinger

Kodenummer _____ (udfyldes af DANAK)								
<p>For alle målingerne skal såvel resultat som usikkerhed angives i enheden mg/m³(n,t). I det omfang laboratoriet har resultater for både filter og vaskeflasker, bedes disse oplyst. Der stilles dog kun krav om en værdi for total (filter + vaskeflaske).</p>								
Parameter	Måling nr.		<	Filter	<	Væske	<	Total
NH ₃	1	Måleværdi						
		Usikkerhed						
	2	Måleværdi						
		Usikkerhed						
	3	Måleværdi						
		Usikkerhed						
	4	Måleværdi						
		Usikkerhed						
	5	Måleværdi						
		Usikkerhed						
* Usikkerhed for en enkeltbestemmelse på basis af et 95 % konfidensinterval (dvs. 1,96 * RSD)								
Kommentarer:								

Kodenummer _____ (udfyldes af DANAK)							
<p>For alle målingerne skal såvel resultat som usikkerhed angives i enheden mg/m³(n,t).</p>							
Parameter	Måling nr.		<	Total			
HCl	1	Måleværdi					
		Usikkerhed					
	2	Måleværdi					
		Usikkerhed					
	3	Måleværdi					
		Usikkerhed					
	4	Måleværdi					
		Usikkerhed					
	5	Måleværdi					
		Usikkerhed					
* Usikkerhed for en enkeltbestemmelse på basis af et 95 % konfidensinterval (dvs. 1,96 * RSD)							
Kommentarer:							