

Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften	
Titel	Præstationsprøvning 2016
Undertitel	TVOC og specifikke VOC'er i strømmende gas (FID og adsorption)
Forfatter(e)	Arne Oxbøl, Lars K. Gram
Arbejdet udført, år	2017
Udgivelsesdato	1 december 2017
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	3
5.1	Statistiske test	3
6	Deltagernes resultater.....	4
6.1	FID (ppm propanækvivalenter)	5
6.2	Navngivne kulbrinter	6
7	Diskussion	7
	Bilag A Rapporteringsskema.....	8

1 Baggrund

Blandt Referencelaboratoriets opgaver er at bidrage til kvaliteten i akkrediterede emissionsmålinger, der udføres af danske målefirmaer. Referencelaboratoriets følgegruppe har besluttet at udføre en sammenlignende prøvning blandt danske måleinstitutter i 2016 for TVOC i strømmende gas.

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 projektkostningerne. Miljøstyrelsen har dog af Referencelaboratoriets midler ydet et tilskud til igangsættelse af projektet.

I et afkast efter et kulfilter hos LEO Pharma, er der indrettet tre målestudse til miljømålinger. LEO Pharma har desuden stillet resultater fra deres kontinuerte monitor på afkastet til rådighed.

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

2 Kort beskrivelse af projektet

Målinger af TVOC udføres blandt andet ved flammeionisationsmetoden (FID) og specifikke VOC'er ved adsorption på kulrør. Det har været vanskeligt at finde en vært med målbare mængder af organiske opløsningsmidler, og fremstilling af en passende blanding i et testsystem er forbundet med store omkostninger, da et sådant anlæg ikke pt. findes i Danmark.

LEO Pharma bruger imidlertid en række organiske opløsningsmidler i én af deres processer og renses luften med et kulfilter. Der er således en mulighed for at finde ét eller flere opløsningsmidler.

Invitationen blev sendt til fire laboratorier, hvoraf to har akkreditering på både FID- og adsorptionsmetoden. Kun de to laboratorier med akkreditering deltog. Det ene laboratorium deltog med to FID'er.

Laboratorierne har efterfølgende fået udført analyserne af adsorptionsrør på det samme laboratorium, hvorved en evt. variation i analysedelen blev minimeret. Der blev udleveret skemaer til indrapportering af måleresultaterne (vedlagt i Bilag A).

Prøvningen skulle have været udført i 2016, men af flere årsager var det ikke muligt at finde en dato i 2016, hvorfor prøvningen blev udskudt til januar 2017. DANAK modtog alle resultaterne, gav dem kodenumre og sendte dem på e-mail til Referencelaboratoriet den 14. juni 2017.

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 18. januar 2017. Følgende måleinstitutter deltog:

- Eurofins Danmark A/S
- FORCE Technology

Det ene laboratorium deltog med to monitorer af samme type. Hver prøvetagning forløb over én time. Der var normal drift i alle måleperioder.

Hvor firmaerne har angivet, at resultaterne er under deres detektionsgrænse, er dette markeret i indrapporteringsskemaerne med et "<".

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 målinger i procesafkast 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.

5 Evaluering af resultaterne

5.1 Statistiske test

Indledningsvis blev måleværdierne i hver FID-måleserie 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

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

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.

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.

Der var ingen outliers og ingen stragglers hverken blandt FID-resultaterne eller de ud fra FID-resultaterne beregnede dichlormethan-resultater.

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

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 markeret med en farve som i ovenstående skema.

6 Deltagernes resultater

Bilag A viser det indrapporteringskema (ikke udfyldt), som laboratorierne har anvendt. Skemaet er forberedt for rapportering af ni forskellige, organiske opløsningsmidler, som indgår i virksomhedens produktion.

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

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.

6.1 FID (ppm propanækvivalenter)

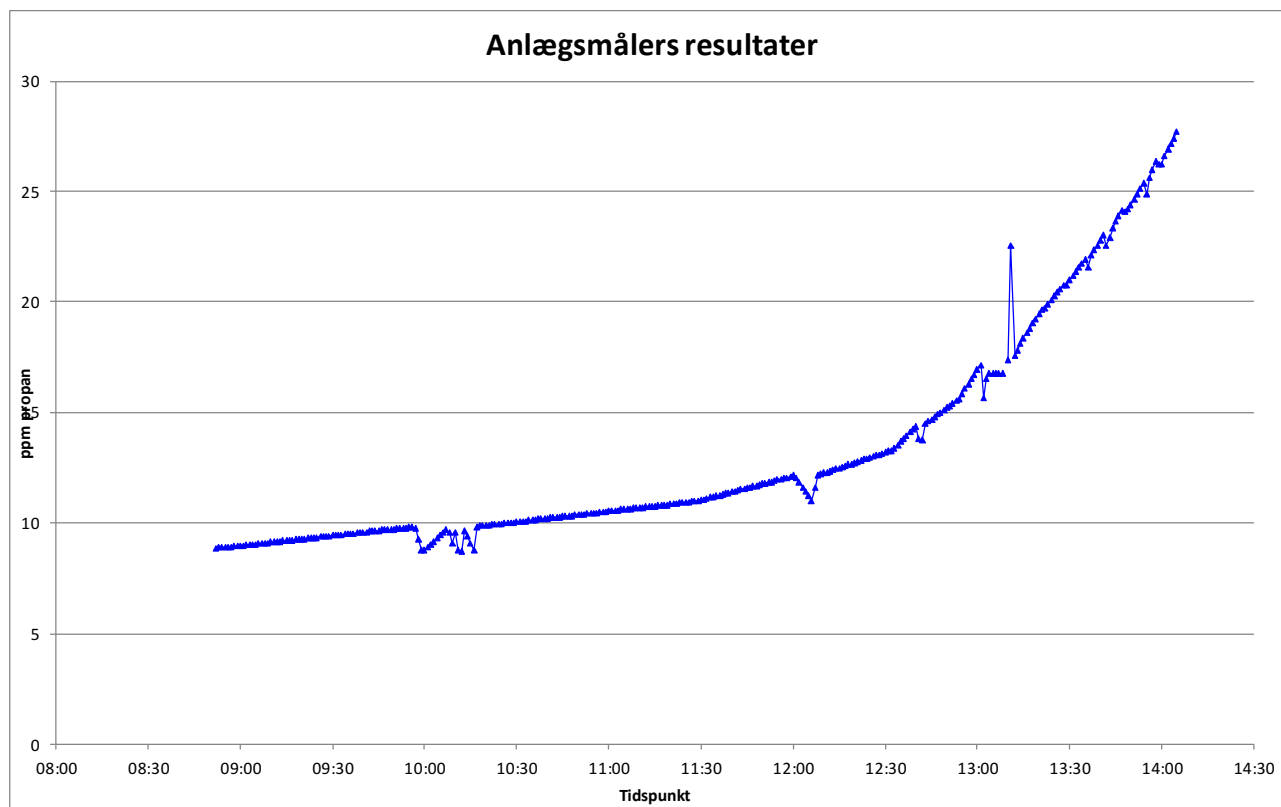
Laboratorierne målte hver i ét punkt i kanalen – kontinuert i fem timer og beregnede efterfølgende timemiddelværdier for de angivne måleperioder. Resultaterne og det beregnede z-scorer ses i Tabel 1, hvor også anlægsmålerens resultater er vist. På Imåledagen viste anlægsmåleren meget højere værdier, og medarbejderne på anlægget var klar over, at der var indkodet en forkert korrektionsfaktor for måleren. Den er siden oplyst at være lig med 10, hvoraf de viste resultater er beregnet. Det er dog ikke konfirmeret, at en korrektionsfaktor på 10 er korrekt.

Anlægsmålerens resultater i ppm propan er vist i Figur 1 og illustrerer, at koncentrationen er stigende gennem de fem måleperioder. Kulfilteret er på vej mod mætning og behov for regenerering.

Tabel 1 z-scorer for propanækvivalenter

	Måling	08:52-09:52	09:58-10:58	11:00-12:00	12:03-13:03	13:05-14:05
	Laboratorium	ppm				
Total	1	13,6	14,4	15,4	18,1	26
	2	14,8	15,9	17,3	20,7	30,2
	3	14	15	16,2	19,1	27,7
z-scorer	1	0,4	0,6	0,7	0,9	1,6
	2	0,5	0,6	0,8	1,1	1,8
	3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Anlægsmåler, ppm propan		9,3	9,9	11,2	13,8	22,2

Resultaterne viser, at ingen laboratorier/monitorer får utilfredsstillende z-scorer. For laboratorium/monitor nr. 1 og 3 angives en usikkerhed på 4 ppm for det laveste niveau og 6 ppm for det højeste niveau. For laboratorium 2 angives en usikkerhed på 0,75 ppm for det laveste niveau og 1,5 ppm for det højeste niveau.



Figur 1 Visning af anlægsmålers resultater

6.2 Navngivne kulbrinter

Begge laboratoriers eksponerede kulrør er analyseret på samme laboratorium. På begge laboratoriers kulrør blev detekteret dichlormethan som eneste væsentlige kulbrinte, se Tabel 2.

Tabel 2 Analyseresultater for kulrør

Måling	Acetone mg/m ³ (,t)		Dichlormethan mg/m ³ (n,t)	
	Lab 1	Lab 2	Lab 1	Lab 2
1	<0,03	<0,17	79,7	90,4
2	<0,03	<0,17	90,3	53,8
3	0,12	<0,17	122	53,5
4	0,18	<0,17	115	78,1
5	0,34	<0,17	206	<0,86

Laboratorium 1 har kunnet kvantificere acetone og har en lavere detektionsgrænse, hvilket må skyldes eksponering med mere luft per kulrør.

For dichlormethan er der dårlig overensstemmelse mellem de to laboratoriers resultater, og laboratorium 2 må have begået en fejl i måling 5, hvor der ikke blev detekteret noget. For laboratorium 1 angives en usik-

kerhed for dichlormethan på 25 mg/m³ for det laveste niveau og 56 mg/m³ for det højeste niveau. For laboratorium 2 angives en usikkerhed for dichlormethan på 26 mg/m³ for det højeste niveau. Der er angivet en usikkerhed på 0,17 mg/m³ for den måling, der åbenlyst er fejlbehæftet.

Laboratoriernes usikkerhedsangivelser kan forklare forskellene, men der er ikke meget overlap mellem de to sæt resultaters 95% konfidensintervaller.

7 Diskussion

Alle tre laboratorier/monitører har registreret stigende koncentrationer gennem de fem måleperioder, hvilket er i overensstemmelse med anlægsmålerens visning.

Propanækvivalenter med FID: Laboratorium/monitor 1 og 3 har konsekvent lidt lavere resultater (ca. 10%) end laboratorium 2. Det kan evt. skyldes forskelle i responsfaktorer for de indgående stoffer.

Dichlormethanbestemmelsen med adsorptionsmetoden giver umiddelbart for store forskelle, selvom laboratoriernes usikkerhedsniveauer strengt taget kan forklare forskellene. Det bør være muligt at komme tættere på hinanden, når eneste forskel er opsamlingen på kulrør. Analysen er udført på samme laboratorium, og usikkerhedsbidraget fra analysen bør derfor være reduceret.

Bilag A Rapporteringsskema

Indrapporteringsskema for præstationsprøvning for måling af ppm propan og mg/m ³ opløsningsmidler								
Kodenummer _____ (udfyldes af DANAK)								
Parameter	Enhed	Usikkerhed*		Måling nr.				
		Lavt** niveau	Højt** niveau	1	2	3	4	5
FID	ppm propan							
Toluen	mg/m ³ (n,t)							
Acetone	mg/m ³ (n,t)							
n-hexan	mg/m ³ (n,t)							
Ethylacetat	mg/m ³ (n,t)							
Isopropanol	mg/m ³ (n,t)							
MTBE (methyl-tert-butylether)	mg/m ³ (n,t)							
Ethanol	mg/m ³ (n,t)							
Dichlormethan	mg/m ³ (n,t)							
Tetrahydrofuran	mg/m ³ (n,t)							

* 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 ved Kirsten Jebbjerg Andersen i hænde senest 15. februar 2017 (e-mail til kja@danak.dk).