

Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften

Titel	Præstationsprøvning 2018
Undertitel	Prøvning for NH₃, HCl, CO, NO_x og O₂
Forfatter(e)	Arne Oxbøl og Lars Gram
Arbejdet udført, år	2018
Udgivelsesdato	August 2018
Revideret, dato	December 2018

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	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	5
6.1	Værdi for spredning til beregning af z-scorer	6
6.2	Angivelser og beregning af usikkerhed.....	7
6.3	Ammoniak	7
6.4	Saltsyre	10
6.5	Flussyre.....	11
6.6	Kulilte.....	12
6.7	Kvælstofilter	14
6.8	Ilt.....	15
7	Anvendte metoder og materialer	17
8	Diskussion og konklusion	17
Bilag A	Eksempel på indrapporteringsskema for en parameter	19

1 Indledning

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 2017 for bestemmelse af primært ammoniak. Prøvning er desuden udført for saltsyre, kulmonoxid, nitrogenoxider og ilt.

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 skorstenen på Ørstedes Avedøreværket, blok 2, er der indrettet fire målestudse til miljømålinger forskudt 90° fra hinanden. 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. Ørsted, Avedøreværket, indvilligede i at lede røggassen uden om den kemiske vådrening i tre af måleperioderne i et forsøg på at opnå lidt højere koncentrationer.

Invitationen blev sendt til fire laboratorier, hvoraf tre har akkreditering til måling af ammoniak, og det sidste har interesse i at deltage i en sammenligning, selvom det ingen akkreditering har på denne parameter. Alle fire har deltaget.

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

De beregnede værdier er efter aftale med DANAK rapporteret, 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.

Prøvningen skulle have været udført i 2017, men pga. nedbrud på kedlen på måledagen, måtte prøvningen udsættes til 20. marts 2018.

DANAK modtog alle resultaterne, gav dem kodenumre og sendte dem på e-mail til Referencelaboratoriet den 15. juni 2018.

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 20. marts 2018. Følgende måleinstitutter deltog:

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

Hver prøvetagning for forløb over én time under normal drift, men med bypass af vådskrubberen.

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 – se afsnit 5.1.

5 Evaluering af resultaterne

5.1 Statistiske test

Indledningsvis blev måleværdierne i hver måleserie for skorstensparametrene testet med Grubb's test¹ 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

Outliere fjernes før beregningen af z-scorer, mens stragglere forbliver i datamaterialet.

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 a standard measurement method

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

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.

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.

z-scorer beregnes for resultater, hvor den nominelle værdi ikke kendes, ud fra følgende formel⁴:

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

x_i er laboratoriets resultat

X er den tillagte værdi. f.eks. gennemsnittet af alle laboratoriers værdier (ekskl. outliers)

σ er et estimat for standardafvigelsen eller spredningen på værdierne (1xRSD)⁴

I ISO/IEC 17043:2010 omtales følgende om den tillagte værdi:

- Kendt værdi – med resultater bestemt ved specifik tildannelse af præstationsprøvningsemnet
- Certificerede referenceværdier – bestemt ved definitive prøvnings- eller målemetoder
- Referenceværdier – bestemt ved sammenligning med sporbar referencenormal
- Konsensusværdier fra ekspertdeltagere (f.eks. referencelaboratorier)
- Konsensusværdier fra alle deltagere

ISO/IEC 17043:2010 omhandler principielt præstationsprøvning for analyselaboratorier, hvorfor muligheden for tildannelse af kendte emner er mulig. Det er ikke muligt ved præstationsprøvning i luft fra produktionsanlæg, hvor koncentrationen ikke er kendt. Ved denne type prøvning er kun konsensusværdier mulige. I det aktuelle tilfælde deltager referencelaboratoriet som på lige fod med øvrige deltagere med det formål at blive bedømt. Der er intet belæg for, at referencelaboratoriets resultater er mere valide end andre resultater. Derfor begrænses fastlæggelsen af den tillagte værdi sig til en konsensusværdi fra samtlige deltagere, dvs. **gennemsnittet af resultaterne for hver måleserie**.

I ISO/IEC 17043:2010 omtales følgende estimater for standardafvigelsen:

- Et præstationsmål for formålsegnethed bestemt ved ekspertvurdering eller myndighedsmandat (foreskrevet værdi)
- Et estimat for tidligere præstationsprøvningsrunder eller forventninger baseret på erfaring
- Et estimat fra en statistisk model (generel model)
- Resultaterne fra et præcisionsforsøg
- Deltageres resultater, dvs. en traditionel eller robust standardafvigelse baseret på resultater fra deltagere

I tidligere rapport om præstationsprøvninger udført af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium er standardafvigelsen på deltagernes resultater anvendt som estimat for σ . Dette estimat har imidlertid den indbyggede svaghed, at stor spredning mellem resultaterne gør det lettere for selv meget afvigende resultater at bestå testen. Det vil i det tilfælde være en svag test. Omvendt kan det tænkes, at laboratorierne ligger meget tæt på hinanden med et enkelt, som ligger lidt fra gennemsnittet af de andre. I det tilfælde vil spredningen være lille, og det let afvigende laboratoriums resultater vil "dumpe", selvom resultaterne er i virkeligheden er gode og anvendelige for formålet. Det er derfor ønskeligt at kunne fastsætte et estimat, som bedre understøtter formålet og er mere objektivt.

⁴ ISO/IEC 17043:2010: Conformity assessment - General requirements for proficiency testing, som er en revision af ISO 43-1 Proficiency testing by interlaboratory comparisons. Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes

Målingerne på anlæg af samme type som værten har ofte det formål at kunne bruges ved test af anlægsmålerne (gennem QAL2- hhv. AST-tests). I disse tests anvendes et kvalitetskriterium for de enkelte parametre. Der findes ikke gode estimater fra andre målinger eller præcisionsforsøg, hvorfor den bedste værdi vurderes at kunne estimeres ud fra **kvalitetskriterierne for QAL2-tests**. En uddybende forklaring og talværdi for estimerterne ses i afsnit 6.1 og Tabel 1.

Det er i beregningerne forudsat, at $(x_i - X)$ er normalfordelt omkring 0. På baggrund heraf angiver IO/IEC 17043:2010 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 og markeret med en farve som i ovenstående skema.

6 Deltagernes resultater

Bilag A viser et eksempel på det indrapporteringsskema (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 flere 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.

Laboratorierne var blevet bedt om at opsamle partikler isokinetisk i ét punkt ved røggasttemperaturen. Røggaskkomponenterne og vand er målt i samme punkt. Alle laboratorier foretog målingerne én meter inde i kanalen, dvs. i samme ring i skorsten. Det antages derfor, at strømningsforholdene og koncentrationerne er ens i alle de udvalgte målepunkter.

6.1 Værdi for spredning til beregning af z-scorer

Ved test af et anlægs Automatisk Målede System for en given parameter over for Standard Reference Metoden anvendes begrebet kvalitetskriterium. Kvalitetskriteriet beskriver variationen på forskellen mellem SRM- og AMS-målinger.

Forskellen mellem to resultater med usikkerhederne hhv. U_{SRM} og U_{AMS} har usikkerheden $\sqrt{U_{SRM}^2 + U_{AMS}^2}$. Under den antagelse, at variationen på SRM og AMS er lige store ($U_{SRM} = U_{AMS}$), kan U_{SRM} estimeres af ligningen:

$$Kvalitetskriterium = \sqrt{U_{SRM}^2 + U_{AMS}^2}$$

Ved testen af AMS skal usikkerheden ($k=2$) på forskellen mellem SRM- og AMS-resultater være mindre end kvalitetskriteriet.

U_{SRM} ($k=2$), som beregnes ud fra ovenstående ligning, divideres med 1,96, hvilket giver U_{SRM} ($k=1$). Denne værdi vurderes at være et godt mål for den spredning (s-værdi), der kan accepteres mellem måleresultater – også fra forskellige laboratorier. Idéelt set bør en serie resultater opnået af flere laboratorier med samme metode kunne beskrives ved samme variation som resultater fra kun ét laboratorium.

Testfaktoren, z , hvor der divideres med U_{SRM} ($k=1$), skal være mindre end 2⁵. Hvis z -faktoren er større end 2, tilhører den aktuelle måleværdi med stor sandsynlighed ikke den forventede fordeling omkring gennemsnitsværdien.

Kvalitetskriterier for de aktuelle parametre er beregnet ud fra virksomhedens grænseværdier, hhv. måleområdet for ilt. Måleområdet for ilt vurderes at være 0-25% for alle laboratorier.

Virksomhedens grænseværdier er ved referenceilt, mens prøvningsresultaterne er rapporteret ved normal, tør. Kvalitetskriterierne ved referenceilt er derfor omregnet til normal, tør.

⁵ Når kravværdien for z er 2 svarer det til $k=2$; en kravværdi på 1 ville svare til $k=1$.

Tabel 1 Kvalitetskriterier og estimerede s-værdier til brug ved beregning af z-scorer

Parameter	Grænseværdi /måleområde	Enhed	Referenceilt	Kvalitetskriterium			uSRM
			%	% af GV/ måleområde	Værdi ved ref	Værdi ved n,t	
CO	150	mg/m ³ (ref)	6	10	15	14,9	5,4
NO _x	100	mg/m ³ (ref)	6	20	20	19,9	7,2
HCl	5	mg/m ³ (ref)	10	40	2	2,7	1,0
HF	5	mg/m ³ (ref)	10	40	2	2,7	1,0
NH ₃	5	mg/m ³ (ref)	10	40	2	2,7	1,0
O ₂	25	% tør	-	6	-	1,5	0,54

6.2 Angivelser og beregning af usikkerhed

Laboratorierne har oplyst om usikkerhed for hvert måleresultat. Ét laboratorium har for værdier under detektionsgrænsen ikke angivet en usikkerhed. For hver måleserie er der beregnet en gennemsnitlig usikkerhed for de fire laboratorier, $U_{lab, middel}$ (%). Til sammenligning hermed er den faktiske variation beregnet for hver måleserie ved udtrykket

$$U_{prøvning} = 1,96 * \frac{S_{måleserie}}{middelværdi_{måleserie}} * 100\%$$

6.3 Ammoniak

Ammoniak opsamles i vaskeflaske efter filter. Efter alle prøveopsamlinger er udført er prøveudstyret skyllet, og skyllevæsken opsamlet. I den aktuelle prøvning er både filter og væske analyseret, ligesom skyllevæsken fra det afsluttende skyl er analyseret – se Tabel 3. Indholdet i skyllevæske er fordelt på de fem prøver efter laboratoriernes normale procedure. Resultaterne ses i Tabel 2.

Flere laboratorier har rapporteret værdier mindre end detektionsgrænsen for indhold på filter, ligesom indholdet i skyllevæsken i flere tilfælde er negligibelt. Der beregnes derfor kun z-score for de rapporterede totale indhold af ammoniak (absorptionsvæske + filter + skyllevæske).

Laboratorium 2 havde foranlediget analyse af deres absorptionsvæske hos to analyselaboratorier. Resultaterne af disse analyser ses i Tabel 4. Filtrene var kun analyseret på analyselaboratorium 1. De i Tabel 2 viste resultater for dette emissionslaboratorium for total ammoniak er derfor beregnet for resultater fra analyselaboratorium 1. Det alternative resultat er ikke vist i Tabel 2, fordi det er sammensat af analyser fra to analyselaboratorier.

Tabel 2 Resultater og beregninger for total ammoniak

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1	1,54	1,74	2,18	1,12	1,34
	2		3,8	2,6	2,0	2,2
	3	1,5	2,0	2,8	1,9	2,1
	4	1,58	1,39	2,03	1,08	1,44
z-scorer	1	0,0	0,5	0,2	0,4	0,4
	2		1,6	0,2	0,5	0,4
	3	0,0	0,2	0,4	0,4	0,3
	4	0,0	0,9	0,4	0,5	0,3
U _{lab}	1	0,13	0,14	0,17	0,09	0,11
	2		1,79	1,27	1,00	1,10
	3	0,21	0,28	0,39	0,27	0,29
	4	0,40	0,35	0,51	0,27	0,36
U _{lab, middel} (%)	-	16	24	24	24	24
U _{prøvning} (%)	-	5	94	29	63	49

Der blev fundet og fjernet én outlier i serie 1 (emissionslaboratorium 2, se værdien 4,5 mg/m³ (n,t) i Figur 4). Analyselaboratorium 1 har senere oplyst til emissionslaboratorium 2, at netop dette analyseresultat var fejlbehæftet. Resultatet er derfor trukket tilbage. Tilbagetrækningen er sket efter udgivelsen af første version af nærværende rapport og efter, at den reviderede rapport's resultater har været drøftet på Reference-laboratoriets workshop for emissionslaboratorier i oktober 2018. Resultatet skal ikke indgå i vurderingen af emissionslaboratorium 2's præstation, men fordi resultatet næppe var blevet opdaget og derfor heller ikke trukket tilbage i en almindelig måleopgave, er det bibeholdt i Figur 4 som illustration af, at analysen kan være en væsentlig kilde til varierende resultater fra forskellige emissionslaboratorier.

Alle øvrige resultater har tilfredsstillende z-scorer med det valgte succeskriterium. Den faktisk opnåede variation på resultaterne (U_{prøvning}) er i fire serier højere end gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelser.

Den gennemsnitlige spredning på samtlige måleserier (det poolede estimat for spredningen efter fjernelse af outlieren) er 0,60 mg/m³(n,t) og dermed en faktor 1,6 lavere end det anvendte kvalitetskriterium.

Tabel 3 viser tydeligt, at ammoniak på opsamlet på filter betyder meget lidt for den samlede koncentration i luften fra dette anlæg.

Tabel 3 Oversigt over rapporterede resultater for filtre og skyllevæske

	Laboratorium 1	Laboratorium 2	Laboratorium 3	Laboratorium 4
Prøve 1	0,01	0,02	<0,01	<0,01
Prøve 2	<0,005	0,00	<0,02	<0,01
Prøve 3	<0,005	0,00	<0,01	<0,01
Prøve 4	<0,005	0,00	<0,02	<0,01
Prøve 5	<0,005	0,01	<0,02	<0,01
Skyllevæske	0,08	0,18	<0,002	<0,01

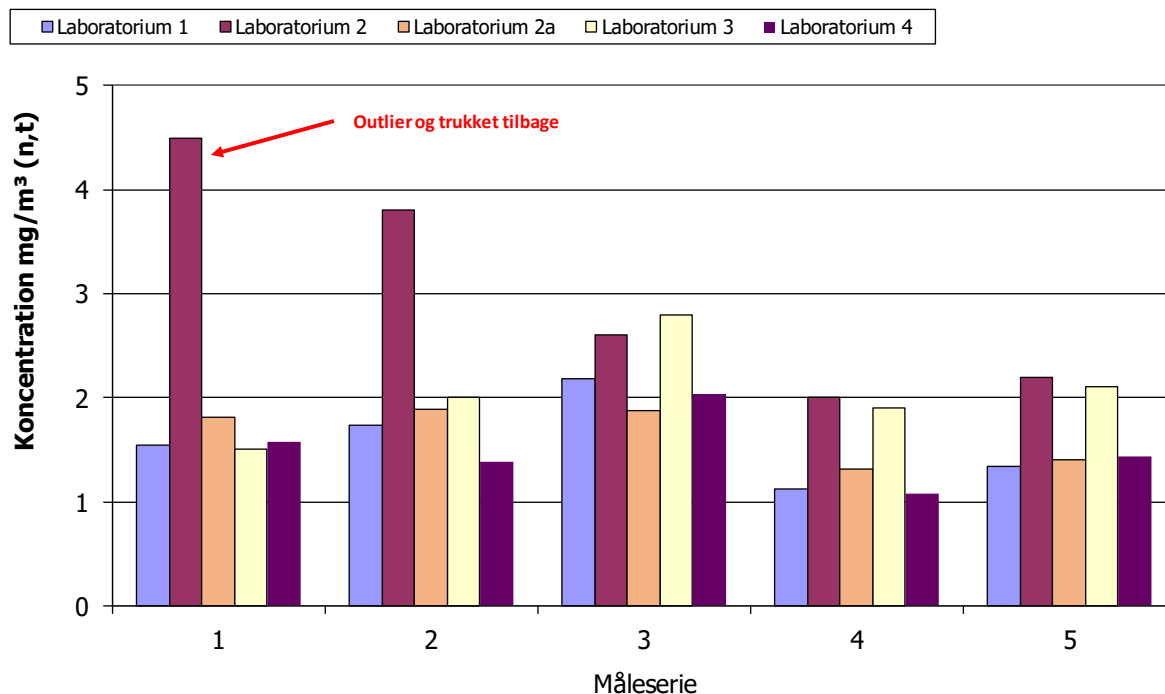
Tabel 4 To analyselaboratoriers resultater for samme absorptionsvæsker fra målelaboratorium 2

	Analyselaboratorium 1 (Emissionslaboratorium 2)	Analyselaboratorium 2 (Emissionslaboratorium 2a)	Lab 1/Lab 2
Prøve 1	4,40	1,79	2,46
Prøve 2	3,75	1,89	1,89
Prøve 3	2,59	1,87	1,39
Prøve 4	1,96	1,31	1,50
Prøve 5	2,19	1,40	1,56
Skyllevæske	0,18	0,13	1,38

Resultaterne for total ammoniak (inkl. alternative resultater for målelaboratorium 2 og outlieren fra laboratorium 2 i serie 1) er vist grafisk i Figur 1. Det er tydeligt, at laboratorium 2 med brug af analyselaboratorium 1's resultater får væsentligt højere værdier end alle de andre i de to første målinger og i de sidste tre målinger ligger i den høje ende. Med brug af analyselaboratorium 2' væskerresultater er værdierne meget mere på niveau med de øvrige målelaboratoriets (Laboratorium 2a).

Valget af analyselaboratorium kan således have haft en afgørende betydning. Uden at kende omstændighederne omkring prøvedeling og prøvetagning kan Referencelaboratoriet imidlertid ikke éntydigt afgøre, om forskellen kun skyldes analysefejl.

Total ammoniak



Figur 1 Grafisk illustration af koncentrationerne af total ammoniak

6.4 Saltsyre

Saltsyre opsamles i absorptionsvæske. Resultaterne ses i Tabel 5. Også for saltsyre har emissionslaboratorium 2 delt prøverne i to og sendt til to analyselaboratorier. Begge sæt resultater er vist i Tabel 5. Emissionslaboratorium 1 har meddelt, at der med stor sandsynlighed har været en utæthed ved prøvetagning i serie 2 og 3. Resultaterne herfra er derfor trukket tilbage.

Tabel 5 Resultater og beregninger for saltsyre

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1	2,47			0,91	2,75
	2	6,7	6	7,4	7,1	8
	2a	2,1	2	3,3	3,8	4,2
	3	1,9	3,9	2,2	3,6	3,8
	4	3,2	2,55	3,1	4,01	5,39
z-scorer	1	0,8			3,0	2,1
	2	3,5	2,4	3,5	3,3	3,2
	2a	1,2	1,6	0,7	0,1	0,6
	3	1,4	0,3	1,84	0,29	1,0
	4	0,1	1,1	0,9	0,1	0,6
U _{lab}	1	0,20			0,08	0,22
	2	1,21	1,08	1,33	1,28	1,44
	2a	0,29	0,28	0,46	0,53	0,59
	3	0,21	0,43	0,24	0,40	0,42
	4	0,80	0,64	0,77	1,00	1,40
U _{lab, middel} (%)	-	13	14	14	13	13
U _{prøvning} (%)	-	118	97	114	111	82

Det valgte succeskriterium afslører, at der er store forskelle på måleresultaterne. Laboratorierne 1 og 2 afviger mest fra det bedste estimat af den sande værdi og får tvivlsomme eller ikke tilfredsstillende z-scorer. Emissionslaboratorium 2's resultater er beregnet på basis af analyseresultater fra analyselaboratorium 1 og 2a er beregnet på basis af analyseresultaterne fra analyselaboratorium 2.

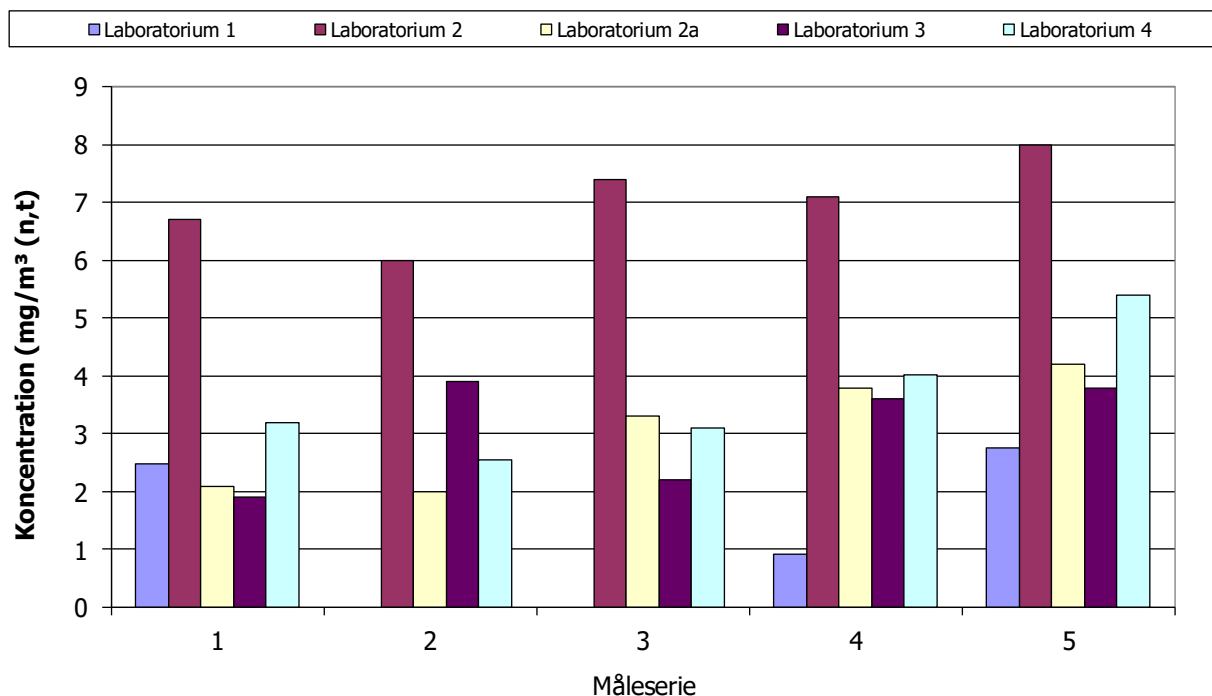
Valget af analyselaboratorium kan således have haft en afgørende betydning. Uden at kende omstændighederne omkring prøvedeling og prøvetagning kan Referencelaboratoriet imidlertid ikke éntydigt afgøre, om forskellen analyselaboratorium 1 og 2 kun skyldes analysefejl.

Den faktisk opnåede variation på resultaterne (U_{prøvning}) er i alle måleserier væsentligt højere end gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelser.

Den gennemsnitlige spredning på samtlige måleserier (det poolede estimat for spredningen) er 2,1 mg/m³ (n,t) og dermed 2,1 gange højere end det anvendte kvalitetskriterium.

Resultaterne er vist grafisk i Figur 2.

Saltsyre



Figur 2 Grafisk illustration af koncentrationerne af saltsyre

6.5 Flussyre

Efter ønske fra vores vært, bad vi laboratorierne om – hvis muligt – at få analyseret HCl-prøverne for HF. I hvert fald det ene laboratorium har imidlertid opsamlet HCl i vand, og dermed er prøvetagningen ikke optimal for HF (MEL-19 foreskriver opsamling i 0,1 M NaOH). Resultaterne, der alle var under laboratoriernes detektionsgrænser, ses i Tabel 6.

Tabel 6 Resultater for flussyre

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1					
	2	<0,25	<0,25	<0,21	<0,25	<0,19
	3					
	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

6.6 Kulilte

Resultaterne for kulilte ses i Tabel 7.

Tabel 7 Resultater og beregninger for kulilte

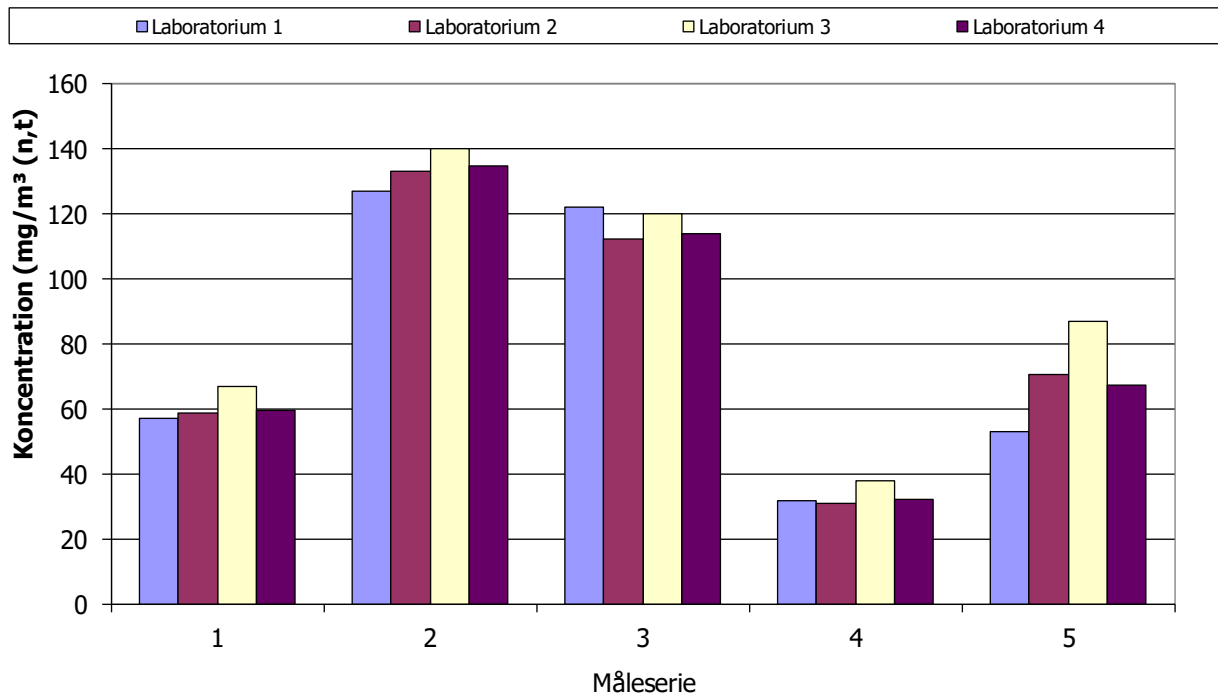
	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1	57	127	122	32	53
	2	58,7	133,2	112,3	31,1	70,7
	3	67	140	120	38	87
	4	59,6	135	114	32,1	67,2
z-scorer	1	0,7	1,3	0,9	0,2	3,1
	2	0,3	0,1	0,9	0,4	0,2
	3	1,2	1,2	0,5	0,9	3,3
	4	0,2	0,2	0,6	0,2	0,4
U _{lab}	1	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
	2	2,94	6,66	5,62	4,98	3,54
	3	8,0	17,0	14,0	5,0	10,0
	4	12,00	27,00	23,00	6,00	13,00
U _{lab, middel} (%)	-	12	10	10	17	12
U _{prøvning} (%)	-	14	8	8	19	39

Der blev fundet én straggler fra laboratorium 3 i serie 4 (værdien 38 mg/m³ (n,t)). Værdien er ikke fjernet. Det valgte succeskriterium giver to utilfredsstillende z-scorer i måleserie 5 for laboratorierne 1 og 3. Den faktisk opnåede variation på resultaterne (U_{prøvning}) er i fire måleserier på samme niveau som gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelser, men ca. tre gange højere i den sidste måling.

Den gennemsnitlige spredning på samtlige måleserier (det poolede estimat for spredningen) er 7,4 mg/m³ (n,t) og dermed ca. 50% højere end det anvendte kvalitetskriterium.

I Figur 3 illustreres, at de fire laboratorier måler meget ens i de første fire måleserier, men med lidt mere variation i den femte måleserie.

Kulilte



Figur 3 Grafisk illustration af koncentrationerne af kulilte

6.7 Kvælstofilter

Resultaterne for kvælstofilter (beregnet som NO₂) ses i Tabel 8.

Tabel 8 Resultater og beregninger for kvælstofilter

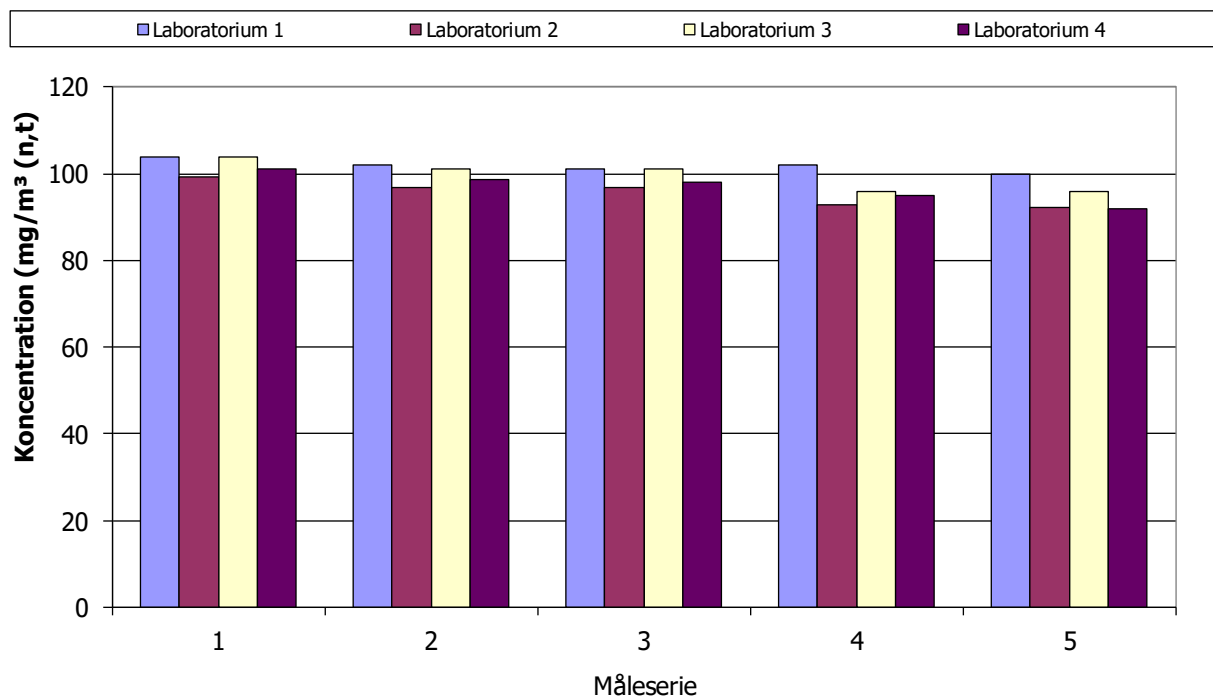
	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1	104	102	101	102	100
	2	99,3	96,7	96,9	92,7	92,1
	3	104	101	101	96	96
	4	101	98,8	98,2	95,1	91,8
z-scorer	1	0,3	0,3	0,2	0,8	0,7
	2	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4
	3	0,3	0,2	0,2	0,06	0,1
	4	0,1	0,11	0,1	0,2	0,4
U _{lab}	1	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	2	4,97	4,84	4,85	4,64	4,61
	3	20,0	19,0	19,0	18,0	18,0
	4	20,00	20,00	20,00	19,00	18,00
	5					
	6					
U _{lab, middel} (%)	-	12	12	12	12	12
U _{prøvning} (%)	-	4	5	4	8	8

Alle laboratorier opnår tilfredsstillende z-scorer med det valgte succeskriterium. Den faktisk opnåede variation på resultaterne (U_{prøvning}) er lavere end gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelser i alle fem måleserier.

Den gennemsnitlige spredning på samtlige måleserier (det poolede estimat for spredningen) er 3,0 mg/m³ (n,t) og dermed en faktor 2,4 gange lavere end det anvendte kvalitetskriterium.

I Figur 4 illustreres, at de fire laboratorier måler meget ens i alle måleserier.

Kvælstofilter



Figur 4 Grafisk illustration af koncentrationerne af kvælstofilter

6.8 Ilt

Resultaterne for ilt ses i Tabel 9.

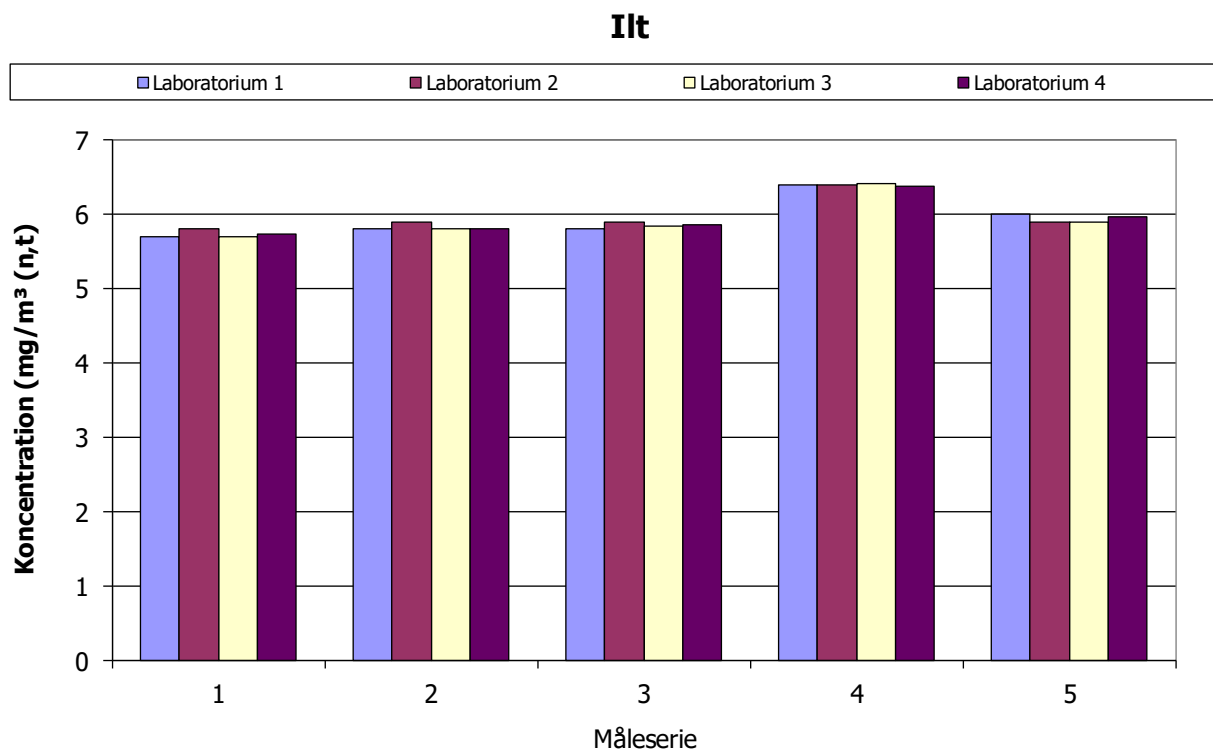
Tabel 9 Resultater og beregninger for ilt

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1	5,7	5,8	5,8	6,4	6
	2	5,8	5,9	5,9	6,4	5,9
	3	5,71	5,8	5,85	6,41	5,9
	4	5,73	5,81	5,86	6,38	5,97
z-scorer	1	0,06	0,05	0,10	0,005	0,11
	2	0,12	0,13	0,09	0,00	0,08
	3	0,05	0,05	0,005	0,02	0,08
	4	0,009	0,03	0,01	0,03	0,05
U _{lab}	1	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
	2	0,29	0,30	0,30	0,32	0,30
	3	0,57	0,58	0,59	0,64	0,59
	4	0,57	0,58	0,59	0,64	0,60
U _{lab, middel} (%)	-	7,1	7,1	7,2	7,0	7,1
U _{prøvning} (%)	-	1,5	1,6	1,4	0,4	1,7

Alle laboratorier opnår tilfredsstillende z-scorer med det valgte succeskriterium. Den faktisk opnåede variation på resultaterne ($U_{\text{prøvning}}$) er lavere end gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelser i alle fem måleserier.

Den gennemsnitlige spredning på samtlige måleserier (det poolede estimat for spredningen) er 0,04 mg/m³ (n,t) og dermed en faktor 13 gange lavere end det anvendte kvalitetskriterium.

I Figur 5 illustreres, at de fire laboratorier måler meget ens i alle måleserier.



Figur 5 Grafisk illustration af koncentrationerne af ilt

7 Anvendte metoder og materialer

Laboratorierne blev bedt om at informere om både materialevalg for udstyret, analysemetoder for ammoniak og saltsyre og prøvetagningstemperaturer. Disse informationer fremgår af Tabel 10.

Tabel 10 Oversigt over materialer, analysemetoder og prøvetagningstemperaturer

Laboratorium	1	2	3	4
Dyse	Titanium	Kvarts	Titanium	Glas
Sonde	Titanium	Kvarts	Titanium	Glas
Filter	Kvarts	Kvarts	Kvarts	Glas
Filterholder	Kvarts	Kvarts	Titanium	Glas
Vaskeflasker	Kvarts	Kvarts	Glas	Glas
Fittings	PTFE	PTFE	Teflon	Glas
Temperatur, pr. 1	170	168	170	170
Temperatur, pr. 2	170	172	170	170
Temperatur, pr. 3	170	173	170	170
Temperatur, pr. 4	170	173	170	170
Temperatur, pr. 5	180	181	170	180
Analyse, NH ₃	DS224	Spektrofotometri	Ionkromatografi	Spektrofotometri
Analyse, HCl	Ionkromatografi	Ionkromatografi	Ionkromatografi	Ionkromatografi

8 Diskussion og konklusion

Bortset fra en outlier var der god overensstemmelse mellem de enkelte laboratoriers målinger af ammoniak, og flere z-scorer er meget lave. Det er dog værd at hæfte sig ved, at analysedelen af målingen for det ene laboratoriums vedkommende giver anledning til betydelig, relativ variation. Det kan have betydning, hvis resultaterne skal bruges i kalibrering af en anlægsmåler. Kalibreres anlægsmåleren med for høje resultater, kan det medføre overskridelse af vores værts grænseværdi på 5 mg/m³ for både ammoniak og saltsyre selvom den reelle emissionsværdi er under grænseværdien.

For den undersøgte røggas har det marginal betydning, om der opsamles ammoniumforbindelser på filter eller, om prøvetagningssystemet skylles. De fundne værdier på filter og i skyl er meget lave.

Målingerne af saltsyre giver tvivlsomme eller ikke tilfredsstillende z-scorer i alle måleserier for det ene laboratorium med et sæt analyseresultater fra ét analyselaboratorium, men tilfredsstillende z-scorer med et sæt analyseresultater fra et andet analyselaboratorium. Et andet laboratorium har to tvivlsomme eller ikke tilfredsstillende z-scorer.

Variationen mellem resultater fra de enkelte laboratorier er for absorptionsmetoderne generelt højere end et gennemsnit af laboratoriernes angivelser. For de kontinuerte metoder til måling af kuliite, kvælstofilter og ilt er variationen til gengæld på samme niveau eller lavere.

Rapport nr. 83**Præstationsprøvning 2017 – Prøvning for NH₃, HCl, CO, NO_x og O₂**

Overordnet set har de fire laboratorier præsteret en god dokumentation af deres måleevne for ammoniak og CO, O₂ og NO_x. Virksomhederne kan trygt vælge et vilkårligt laboratorium til en given opgave med disse parametre. Det er dog relevant at undersøge, om analyse af ammoniak er et kritisk punkt for bestemmelsen. For saltsyre er det ligeledes relevant at undersøge analysen.

Bilag A Eksempel på indrapporteringskema for en parameter

Eksemplet viser skemaet for ammoniak. For de øvrige parametre er der kun én kolonne.

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