

Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften

Titel	Præstationsprøvning 2018
Undertitel	Prøvning for NH₃, SO₂ og formaldehyd
Forfatter(e)	Arne Oxbøl og Lars Gram
Arbejdet udført, år	2019
Udgivelsesdato	August 2019
Revideret, dato	-

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	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	6
6.1	Ammoniak	7
6.2	Svovldioxid	9
6.3	Formaldehyd.....	11
7	Test af laboratorieanalyser for ammoniak	12
8	Diskussion og konklusion	13
Bilag A	Indrapporteringsskema for alle målinger.....	14

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 2018 for ammoniak, svovldioxid og formaldehyd.

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.

Prøvningen er udført hos Rockwool i Øster Doense, og Rockwool har selv deltaget i prøvningen for to parametre. Rockwool fremstiller isoleringsmateriale og udfører selv en del af deres præstationskontrolmålinger. Virksomheden er dog ikke akkrediteret til disse.

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

2 Kort beskrivelse af projektet

Invitationen blev sendt til fire laboratorier, der har akkreditering til måling af ammoniak, svovldioxid og formaldehyd, samt til værten, der selv udfører miljømålinger. De fire akkrediterede laboratorier har deltaget i varierende omfang svarende til deres akkrediteringer.

Præstationsprøvningen er gennemført som fem én-times målinger. Den er bygget op om Miljøstyrelsens anbefalede metoder for de aktuelle parametre. Er man akkrediteret efter andre standarder, bør man deltage alligevel, og det vil blive forlangt af DANAK, at laboratorierne deltager i denne eller en tilsvarende præstationsprøvning.

Målingen for svovldioxid og ammoniak efter MEL-04 hhv. MEL-24 udføres ved opsamling i vaskeflasker. For at øge testens værdi har ét eller flere laboratorier suppleret med målinger med FTIR-monitor.

Monitor-resultaterne er inddraget i beregningerne og rapporten. FTIR er en akkrediteret metode, hvorfor det er relevant at medtage resultaterne i denne prøvning.

Laboratorierne, der deltog i partikelprøvningen, har selv udført/fået udført analyser. Der blev udleveret skemaer til indrapportering af måleresultaterne (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.

DANAK modtog alle resultaterne, gav dem kodenumre og sendte dem til Referencelaboratoriet i januar 2019.

Som supplement til prøvningen for ammoniak blev der fremstillet to sæt vaskeflasker med kendt indhold af ammoniak, og disse blev sendt til de tre analyselaboratorier, som de deltagende emissionslaboratorier benytter. Formålet er at vurdere en evt. variation i analysedelen af en emissionsmåling.

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 31. oktober 2018. Følgende måleinstitutioner deltog:

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

Hver prøvetagning for blev gennemført over én time under normal drift. I første time forekom imidlertid nedbrud i produktionen efter ca. 20 minutter, og målingerne måtte stoppes. Det vides ikke med sikkerhed, om alle laboratorier har reageret ens på meddelelsen og f.eks. stoppet samtidig. Derfor udelades indrapporterede resultater fra første time af den statistiske beregning.

Ingen firmaer har angivet, at resultaterne for de fire måleserier med normal produktion er under deres detektionsgrænse. Alle koncentrationer er således målbare.

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.

Som supplement til feltmålingen af ammoniak blev der hos Teknologisk Institut fremstillet to væsker med kendte indhold af ammoniak. Der blev sendt to prøver af hver væske til hvert af de analyselaboratorier, der bliver brugt som underleverandører af de fire emissionslaboratorier: Eurofins Miljø A/S, Analytech Miljølaboratorium A/S og FORCE Technology. Referencelaboratoriet gennemførte statistiske beregninger.

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.

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 ikke fundet outlier, men én straggler. Forekomsten af dem er vist i Tabel 1. Da stragglern er fundet i måling 1, der ikke indgår i de statistiske beregninger, har den ingen betydning.

Tabel 1 Forekomst af stragglere

Komponent/Laboratorium	2
Formaldehyd	Måling 1

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

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

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)⁵

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.

⁵ 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

Rapport nr. 86

Præstationsprøvning 2018 – Prøvning for NH₃, SO₂ og formaldehyd

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 begrænser 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 er en svag test.

En præstationsprøvning er udført på anlæg, hvor emissionsmålinger ofte har det formål at kunne teste anlægsmålerne (gennem QAL2- hhv. AST-tests)⁶. Her var det nærliggende at anvende **kvalitetskriterierne for QAL2-tests** (virksomhedens emissionsgrænseværdier og den relevante % af ELV) til estimat for σ . Målinger på Rockwools produktionsanlæg har ikke tilsvarende formål. De deltagende laboratorier bør dog kunne måle lige godt næsten uanset, hvad de måler på, og hvad den aktuelle koncentration er. Derfor er der i det aktuelle tilfælde foretaget to beregning af z-scorer for ammoniak og svovldioxid. Én beregning med spredningen mellem deltagernes resultater og én beregning med:

For ammoniak den højest målte værdi: 32 mg/m³ (n,t) og 40% af ELV

For svovldioxid den højest målte værdi: 388 mg/m³ (n,t) og 20% af ELV

De beregnede og anvendte estimerede U_{SRM} er vist i Tabel 2.

⁶ <https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2018/12/Rapport-nr-83-2017-præstationsprøvning-ammoniak-og-andre-parametre-rev-1.pdf>

Tabel 2 Estimer af U_{SRM}

Parameter	Grænseværdi	Enhed	Kvalitetskriterium		u _{SRM}
			% af GV/ måleområde	Værdi ved n,t	
SO ₂	388	mg/m ³ (n,t)	20	77,6	28,0
NH ₃	32	mg/m ³ (ref)	40	12,8	4,6

For formaldehyd er der kun gennemført én beregning med spredningen mellem deltagernes resultater.

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 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 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.

Hvor en måling er gennemført med en kontinuert målende monitor, er laboratoriebetegnelsen forsynet med en asterisk (*). Såvel vaskeflaskeresultater som kontinuert målte resultater er behandlet i samme statistiske beregning, da begge måletyper er accepterede til formålet.

6.1 Ammoniak

Tabel 3 Resultater og beregninger for ammoniak med spredning mellem deltagernes resultater

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	Lab 1	7,5	14,4	12,7	13,5	14,3
	Lab 3	11,9	33,2	25,8	30,8	31,5
	Lab 4	3,3	21,8	21,3	20,3	19,4
	Lab 5	11	25,5	25,3	23,2	23,6
	Lab 2*	17	31,7	28	28,8	29,3
	Lab 5*	18	32	28	29	29
z-scorer	Lab 1	0,6	1,8	1,6	1,6	1,5
	Lab 3	0,1	1,0	0,3	1,0	1,1
	Lab 4	1,2	0,7	0,3	0,6	0,8
	Lab 5	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1
	Lab 2*	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7
	Lab 5*	1,0	0,8	0,7	0,7	0,7
U _{lab}	Lab 1	2,93	3,60	3,68	3,65	3,58
	Lab 3	1,40	4,00	3,10	3,70	3,80
	Lab 4	0,3	1,7	1,7	1,6	1,6
	Lab 5	4,96	11,50	11,41	10,60	10,60
	Lab 2*	2,7	5,1	4,5	4,6	4,7
	Lab 5*	3,50	6,30	5,50	5,70	5,70
U _{lab, middel} (%)	-	23	21	22	21	21
U _{prøvning} (%)	-	96	55	49	53	53

Hvor en måling er gennemført med en kontinuert målende monitor, er laboratoriebetegnelsen forsynet med en asterisk (*).

Alle laboratorier opnår tilfredsstillende z-scorer, men af Figur 1 ses det tydeligt, at der er stor variation mellem deltagerne, og her illustreres den svage test. Testen fanger ikke, at laboratorium 1 konsekvent præsterer lavere resultater end de øvrige laboratorier i de fire måleserier med normal produktion. Resultaterne er endda væsentligt lavere.

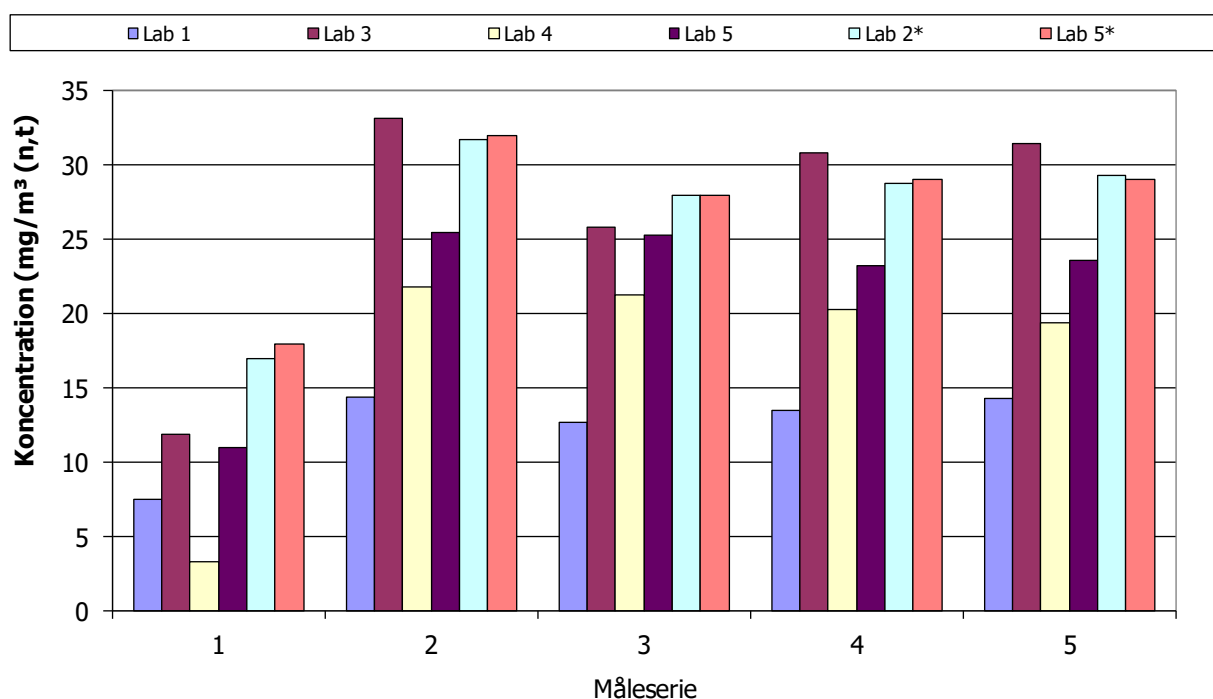
I Tabel 5 viser beregningen, at de fire laboratorier har tilfredsstillende z-scorer, mens laboratorium 1 har tvivlsomme z-scorer i de fire måleserier med normal produktion.

Den faktisk opnåede variation på resultaterne (U_{prøvning}) er noget højere end gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelser, når alle laboratoriers resultater inddrages i beregningen. Hvis laboratorium 1 udelades af beregningen, fås de i Tabel 4 viste usikkerheder. I de fire måleserier med normal produktion er de opnåede usikkerheder nu væsentligt mere i overensstemmelse med laboratoriernes angivelser.

Tabel 4 Usikkerhedsberegning for ammoniak uden laboratorium 1

U _{lab}	Lab 1					
	Lab 3	1,40	4,00	3,10	3,70	3,80
	Lab 4	0,3	1,7	1,7	1,6	1,6
	Lab 5	4,96	11,50	11,41	10,60	10,60
	Lab 2*	2,7	5,1	4,5	4,6	4,7
	Lab 5*	3,50	6,30	5,50	5,70	5,70
U _{lab, middel} (%)	-	20	20	20	20	20
U _{prøvning} (%)	-	94	34	21	33	37

Ammoniak



Figur 1 Grafisk illustration af koncentrationerne af ammoniak

Tabel 5 Resultater og beregninger for ammoniak med estimeret U_{SRM} ud fra kvalitetskriterium

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	Lab 1	7,5	14,4	12,7	13,5	14,3
	Lab 3	11,9	33,2	25,8	30,8	31,5
	Lab 4	3,3	21,8	21,3	20,3	19,4
	Lab 5	11	25,5	25,3	23,2	23,6
	Lab 2*	17	31,7	28	28,8	29,3
	Lab 5*	18	32	28	29	29
z-scorer	Lab 1	0,9	2,6	2,3	2,3	2,2
	Lab 3	0,1	1,5	0,5	1,4	1,5
	Lab 4	1,8	1,0	0,5	0,9	1,1
	Lab 5	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2
	Lab 2*	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0
	Lab 5*	1,4	1,2	1,0	1,0	1,0

6.2 Svovldioxid

Tabel 6 Resultater og beregninger for svovldioxid med spredning mellem deltagernes resultater

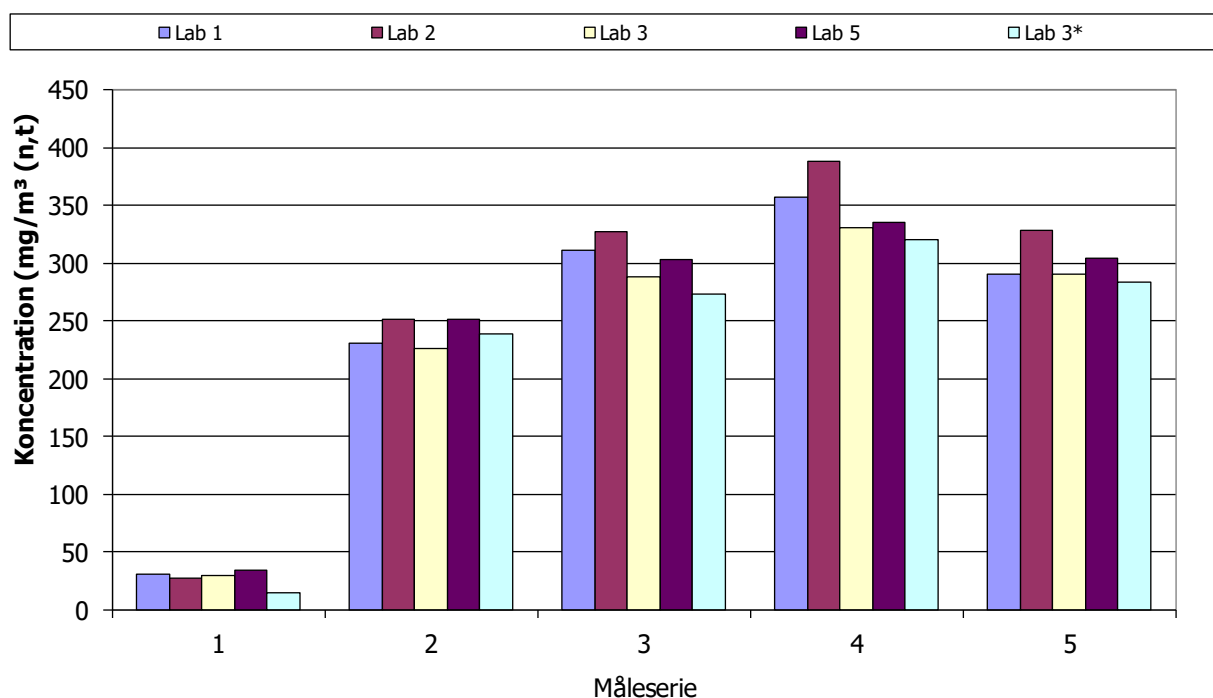
	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	Lab 1	31,1	230,8	311,9	357	290,6
	Lab 2	27	252	327	388	329
	Lab 3	29,8	226	288	331	291
	Lab 5	34	252	303	335	305
	Lab 3*	15,2	239	273	321	284
z-scorer	Lab 1	0,2	0,5	0,6	0,5	0,5
	Lab 2	0,0	0,6	1,3	2,1	1,4
	Lab 3	0,1	0,7	0,6	0,8	0,4
	Lab 5	0,3	0,6	0,1	0,6	0,3
	Lab 3*	0,6	0,0	1,4	1,3	0,8
U _{lab}	Lab 1	4,35	32,31	43,67	49,98	40,68
	Lab 2	6,80	63,00	82,00	97,00	82,00
	Lab 3	3,6	27,0	35,0	40,0	35,0
	Lab 5	15,30	114,00	137,00	151,00	137,00
	Lab 3*	0,7	11,0	13,0	15,0	13,0
U _{lab, middel} (%)	-	20	20	20	20	20
U _{prøvning} (%)	-	52	10	14	15	12

Hvor en måling er gennemført med en kontinuert målede monitor, er laboratoriebetegnelsen forsynet med en asterisk (*).

Ét laboratorium har ét tvivlsomt resultat (meget tæt på tilfredsstillende), mens alle andre laboratorier opnår tilfredsstillende z-scorer i alle måleserier. Den faktisk opnåede variation på resultaterne ($U_{\text{prøvning}}$) er lidt lavere end gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelser – undtagen for første måleserie, hvor driftsstopet skabte en uforudsigelige målesituation.

Figur 2 viser umiddelbart ikke en uacceptabel forskel mellem laboratorierne, og beregningerne med estimeret U_{SRM} i Tabel 7 bekræfter dette. Selv det eneste tvivlsomme resultat (Tabel 1) er helt tilfredsstillende.

Svovldioxid



Figur 2 Grafisk illustration af koncentrationerne af svovldioxid

Tabel 7 Resultater og beregninger for svovldioxid med estimeret U_{SRM} ud fra kvalitetskriterium

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	Lab 1	31,1	230,8	311,9	357	290,6
	Lab 2	27	252	327	388	329
	Lab 3	29,8	226	288	331	291
	Lab 5	34	252	303	335	305
	Lab 3*	15,2	239	273	321	284
	6					
z-scoring	Lab 1	0,1	0,3	0,4	0,4	0,3
	Lab 2	0,0	0,4	0,9	1,5	1,0
	Lab 3	0,1	0,5	0,4	0,6	0,3
	Lab 5	0,2	0,4	0,1	0,4	0,2
	Lab 3*	0,4	0,0	1,0	0,9	0,6

6.3 Formaldehyd

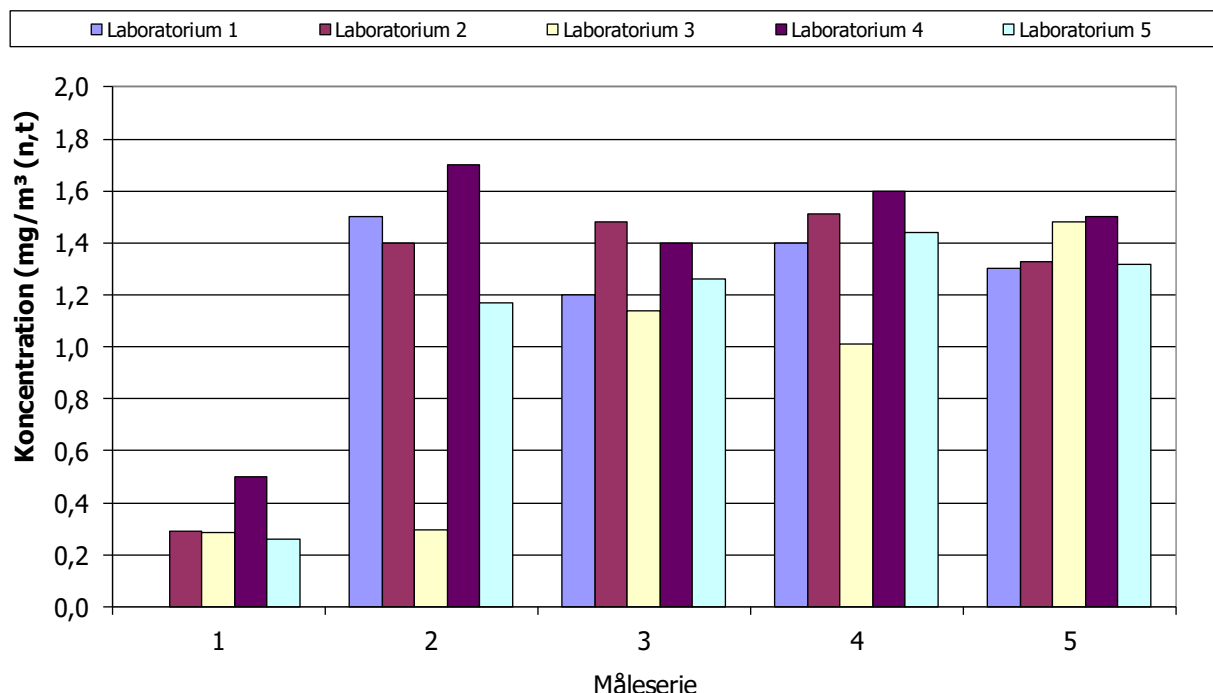
Tabel 8 Resultater og beregninger for formaldehyd

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1	<0,5	1,5	1,2	1,4	1,3
	2	0,29	1,4	1,48	1,51	1,33
	3	0,288	0,296	1,14	1,01	1,48
	4	0,5	1,7	1,4	1,6	1,5
	5	0,26	1,17	1,26	1,44	1,32
z-scorer	1	-	0,9	0,3	0,0	0,3
	2	0,1	0,6	0,6	0,4	0,2
	3	0,2	3,0	0,5	1,2	0,3
	4	0,5	1,6	0,3	0,7	0,4
	5	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2
U _{lab}	1	0,25	0,66	0,55	0,62	0,59
	2	0,17	0,40	0,42	0,43	0,37
	3	0,06	0,06	0,23	0,20	0,30
	4	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20
	5	0,12	0,53	0,57	0,65	0,60
U _{lab, middel} (%)	-	29	30	31	30	30
U _{prøvning} (%)	-	65	88	21	32	14

Middelværdien af de procentvise usikkerheder i måleserie 1 er beregnet for laboratorierne 2 til 5. Da laboratorium 1 har angivet et resultat mindre end detektionsgrænsen, kan den procentvise usikkerhed ikke beregnes.

Ét laboratorium har ét tvivlsomt resultat (meget tæt på utilfredsstillende), mens alle andre laboratorier opnår tilfredsstillende z-scorer i alle måleserier. Den faktisk opnåede variation på resultaterne (U_{prøvning}) er i to måleserier (heraf den første med driftstop) noget højere end gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelser. I tre måleserier er den på niveau eller lavere.

Formaldehyd



Figur 3 Grafisk illustration af koncentrationerne af formaldehyd

7 Test af laboratorieanalyser for ammoniak

For i videst muligt omfang at finde kilder til evt. store forskelle mellem emissionslaboratorierne blev det besluttet, at en laboratorieanalyse af to ammoniakblandinger med kendt koncentration skulle indgå. Disse to blandinger skulle analyseres hos de tre laboratorier, der anvendes af de fem deltagende emissionslaboratorier. Et fjerde laboratorium fik opgaven at fremstille væskekerne og bestemme de sande koncentrationer. På grund af misforståelser hos dette laboratorium blev de sande koncentrationer ikke bestemt, og det er derfor ikke muligt at beregne E_n-scorer for resultaterne. Derfor er kun Z-scorerne, beregnet på grundlag af spredningen mellem laboratorierne, præsenteret i det følgende.

Tabel 9 Analyse af væskeprøver med lav koncentration

	Måling	1	2
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)	
Total	Lab 1	6,25	6,25
	Lab 2	5,16	5,15
	Lab 3	6,73	6,47
Z- scorer	Lab 1	0,3	0,4
	Lab 2	1,2	1,1
	Lab 3	0,9	0,7
U _{lab, middel} (%)	-	13	13
U _{prøvning} (%)	-	26	23

Tabel 10 Analyse af væskeprøver med høj koncentration

	Måling	1	2
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)	
Total	Lab 1	58,71	64,52
	Lab 2	52,00	51,40
	Lab 3	66,40	66,80
z- scorer	Lab 1	0,0	0,5
	Lab 2	0,9	1,2
	Lab 3	0,9	0,8
U _{lab, middel} (%)	-	13	13
U _{prøvning} (%)	-	24	27

Der er kun tilfredsstillende z-scorer, men den faktisk opnåede usikkerhed på resultaterne er noget højere end middelværdien af laboratoriernes angivelser.

8 Diskussion og konklusion

Der er i de fire måleserier med normal produktion opnået resultater, som generelt viser, at laboratorierne kan måle inden for en acceptabel variation udtrykt ved z-scorer. For ammoniak er variationen mellem resultater fra forskellige laboratorier dog noget højere, end man bør kunne forvente ud fra laboratoriernes egen angivelse af usikkerhed. Et laboratoriums usikkerhedsangivelse bør udtrykke, at den sande værdi ligger inden for usikkerhedsintervallet. Dem "for høje" variationen mellem laboratorierne kan for en stor dels vedkommende skyldes laboratorium 1's resultater, der i alle fire måleserier med normal produktion er væsentligt lavere end de øvrige.

Det er ikke umiddelbart tilfredsstillende, at den faktisk opnåede usikkerhed på laboratorieanalyser af ammoniak er ca. 25%. Z-scorerne baseret på spredningen mellem laboratorierne er tilfredsstillende, men det viser mere, at testen er svag, end at laboratoriernes samlede præstation er tilfredsstillende. En beregning af E_n-scorer ud fra kendskab til de sande værdier ville give et bedre vurderingsgrundlag. Det bør derfor diskuteres, om denne del af testen skal gentages.

For svovldioxid og formaldehyd er variationen mellem laboratoriernes resultater generelt på niveau med eller lidt lavere end gennemsnittet af laboratoriernes angivelser.

Prøvningen viser desuden, at der opnås samme resultatniveauer med kontinuert målende monitorer for ammoniak og svovldioxid.

Rapport nr. 86

Præstationsprøvning 2018 – Prøvning for NH₃, SO₂ og formaldehyd

Bilag A Indrappoteringskema for alle målinger

Kodenummer _____ (udfyldes af DANAK)			
<p>For alle målinger skal såvel resultat som usikkerhed angives i enheden mg/m³(n,t).</p>			
Parameter	Måling nr.	<	Total
NH ₃ , vaskeflasker	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 målinger skal såvel resultat som usikkerhed angives i enheden mg/m³(n,t).</p>			
Parameter	Måling nr.	<	Total
Formaldehyd	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 målinger skal såvel resultat som usikkerhed angives i enheden mg/m³(n,t).</p>			
Parameter	Måling nr.	<	Total
SO ₂ , vaskeflasker	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:			

Rapport nr. 86

Præstationsprøvning 2018 – Prøvning for NH₃, SO₂ og formaldehyd

Kodenummer _____ (udfyldes af DANAK)				
For alle målingerne skal såvel resultat som usikkerhed angives i enheden mg/m ³ (n,t).				
Parameter	Måling nr.	Måleværdi	<	Total
NH ₃ , FTIR	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)				
For alle målingerne skal såvel resultat som usikkerhed angives i enheden % (tør).				
Parameter	Måling nr.	Måleværdi	<	Total
SO ₂ , IR/FTIR	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:				