

**Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften**

Titel	Præstationsprøvning 2023
Undertitel	Prøvning for udvalgte mikroforureninger samt kontinuert måling af standard parametre
Forfatter(e)	Lars P. Brorholt
Kvalitetssikring	Lars Gram
Arbejdet udført, år	2023
Udgivelsesdato	August 2023
Revideret, dato	-

Referencelaboratoriets rapporter og notater er udarbejdet som baggrundsinformation for Miljøstyrelsen eller som fagligt input til en problemstilling inden for Referencelaboratoriets fagområde.

Kun hvis det specifikt fremgår af rapporten, er indholdet udtryk for Miljøstyrelsens holdning.

Miljøstyrelsen beslutter på baggrund af rapportens indhold, om det er påkrævet med ændringer i vejledninger og bekendtgørelser.

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	3
2	Kort beskrivelse af projektet.....	3
3	Gennemførelse	4
4	Diskussion og konklusion	5
4.1	Måling af mikroforureninger	5
4.2	Kontinuerte målinger	5
5	Deltagernes resultater	6
5.1	Evaluering af resultaterne	6
5.1.1	Mikroforureninger: upper og lower bound	7
5.2	Præsentation af resultaterne	8
5.3	Måling af mikroforureninger	9
5.3.1	Generelt.....	9
5.3.2	Udsuget gasvolumen	9
5.3.3	Dioxiner og furaner.....	9
5.3.4	PCB'er.....	11
5.3.5	Dioxinlignende PCB'er	12



Rapport nr.: 97

5.3.6 PAH'er	13
5.4 Kontinuerte målinger	14
5.4.1 CO.....	14
5.4.2 NO _x	15
5.4.3 CO ₂	17
5.4.4 O ₂	19
5.4.5 SO ₂	21
5.4.6 H ₂ O.....	23
5.4.7 N ₂ O.....	25
5.4.8 HCl	26
Bilag A Indrporteringskema	28
Bilag B Beregninger mm. brugt i vurderingen af resultaterne.....	30
Bilag C Histogrammer for måledata.....	34

1 Indledning

Blandt Referencelaboratoriets opgaver er at bidrage til kvaliteten i akkrediterede emissionsmålinger, der udføres af danske målefirmaer. Referencelaboratoriets styregruppe har derfor besluttet at udføre en sammenlignende prøvning blandt danske måleinstitutioner i 2023 for bestemmelse af mikroforureninger i form af dioxiner og furaner, PCB'er, dioxinlignende PCB'er, og PAH'er, samt kontinuert måling af O₂, CO₂, CO, NO_x, H₂O, SO₂, N₂O og HCl.

DANAK er repræsenteret i Referencelaboratoriets følgegruppe og oplyser at de forventer at de akkrediterede målefirmaer enten deltager i Referencelaboratoriets sammenlignende prøvning, eller alternativt fremlægger tilsvarende dokumentation fra andre interlaboratorieundersøgelser.

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.

Præstationsprøvningen blev gennemført den 22. marts 2023 hos Vestforbrænding i Glostrup på afkastet fra deres ovn A5.

Præstationsprøvningen har omfattet både måling/prøvetagning og de efterfølgende laboratorieanalyser.

Bilag A indeholder eksempler på indrapporteringsskemaer. Bilag B beskriver beregninger og andre metoder brugt til at vurdere deltagernes resultater. Bilag C viser histogrammer for de forskellige datasæt, hvor der er nok målinger.

2 Kort beskrivelse af projektet

Der blev sendt en invitation til fem laboratorier, hvoraf fire er akkrediterede og det sidste regelmæssigt udfører målinger af nogle af de udvalgte parametre. De fire akkrediterede laboratorier deltog i prøvningen. Deres deltagelse varierede i omfang svarende til deres akkrediteringer og tilgængeligt udstyr. Flere af deltagerne valgte at deltage med mere end et sæt udstyr ved måling af de kontinuerede parametre.

Målestedet er placeret indendørs, så mulige forstyrrelser fra vejret blev elimineret. Afkastet fra ovn A5 hos Vestforbrænding er udstyret med tilstrækkeligt med målestudse, forskudt i forhold til hinanden, således at alle deltagere kunne måle de ønskede parametre samtidig.

Målingen af mikroforureninger og de kontinuerede målinger blev udført samtidig, men med forskellig antal målinger og forskellige måleperioder. Mikroforureningerne blev målt i 2 gange 3 timer, mens de kontinuerede målinger blev målt i 5 gange 1 time.

Laboratorierne, der deltog i måling af mikroforureninger, har selv valgt hvilken underleverandør de ville benytte til analysen af de udtagne prøver, og ikke alle har benyttet den samme underleverandør.

Der blev efterfølgende sendt skemaer til indrapportering af måleresultaterne til alle deltagere (se eksempel i Bilag A). Derudover blev der indhentet data fra Vestforbrændingens AMS til brug i det videre beregningsarbejde.

Lige som ved de to forudgående præstationsprøvninger, blev det forud for denne prøvning aftalt mellem de deltagende firmaer at det ikke var nødvendigt at benytte DANAK som mellemlid til at sikre fuld anonymisering af resultaterne. Måleresultaterne blev i stedet fremsendt direkte til Referencelaboratoriet. Under beregningsarbejdet er hvert firma blevet tilfældigt tildelt et tal fra 1 til 4 som bruges i rapporteringen. De enkelte firmaer optræder dermed anonymiseret i den endelige rapport.

Alle laboratorier havde medbragt ekstra målere til forskellige parametre. De ekstra målere er det blevet betragtet som nye laboratorier, og er blevet tildelt et nyt nummer mellem 5 og 9. Det nye nummer er blevet tilfældigt tildelt med udgangspunkt i målingen af CO, som var den parameter med flest forskellige stykker udstyr. Dermed er rækkefølgen af laboratoriernes ekstranumre ikke nødvendigvis den samme som for deres primære nummer. Det nummer som et laboratorium har fået tildelt deres ekstra udstyr til måling af CO bruges også for andre parametre hvor de har medbragt mere end et stykke udstyr.

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

3 Gennemførelse

Præstationsprøvningen blev afholdt den 22. marts 2023. Følgende laboratorier deltog:

- Dansk Gasteknisk Center A/S
- DGtek A/S
- Eurofins Miljø Luft A/S
- FORCE Technology

De deltagende laboratorier havde opsat deres udstyr dagen i forvejen, og efter endelig klargøring blev præstationsprøvningen startet, da alle deltagere havde meldt sig klar.

De to målinger af mikroforureninger blev foretaget i tidsrummene 8:41 – 11:41 og 12:12 – 15:12. Mellem de to målinger var der prøveskifte, hvor hvert laboratorium skiftede absorbent og skyllede udstyret.

De kontinuerte målinger blev gennemført i perioden 8:55 – 14:26. Efter de første 2 timers måling var der en kort pause på ca. 30 minutter, hvor hvert laboratorium fik mulighed for at udføre en mellemkalibrering af deres udstyr. Målingerne blev genoptaget, efter klarmelding fra alle deltagere, 11:26 og fortsatte yderligere 3 timer.

Efter endt måling har alle laboratorier haft tid til at sende evt. prøver til analyse og til at udføre databehandling, hvorefter de har sendt deres resultater til Referencelaboratoriet. Efter at have modtaget måleresultater fra alle deltagere har Referencelaboratoriet gennemført de beregninger og illustrationer, som ligger til grund for denne rapport.

4 Diskussion og konklusion

4.1 Måling af mikroforureninger

Tre ud af de fire laboratorier deltog i målingen af mikroforureninger. Desværre betød problemer med analyserne at laboratorie 1 kun kunne rapportere resultater for dioxiner, men ikke for de andre grupper af mikroforureninger.

For dioxiner og furaner rapporterer alle tre laboratorier upper bound værdier der er langt under normale emissionsgrænseværdier for gruppen. De faktiske upper og lower bound værdier varierer i de enkelte målinger, men ikke noget der er bekymrende når man tager de udsugede volumener med i vurderingen. Det vurderes derfor at alle tre laboratorier kan måle dioxiner og furaner tilfredsstillende. Se afsnit 5.1.1 for en forklaring af upper og lower bound.

For dioxinlignende PCB'er, og PAH'er rapporterer både laboratorie 2 og 4 rimeligt ens upper og lower bounds, der ligger betydeligt under de respektive normale grænseværdier, specielt når de reducerede udsugningsvolumener tages med i vurderingen. Det vurderes derfor at begge laboratorier kan udføre tilfredsstillende målinger af de to grupper af mikroforureninger.

For PCB'er er det ikke muligt, at vurdere de to laboratoriers evne til at måle, da deres resultater afviger betydeligt fra hinanden, uden at det er muligt at vurdere hvilket resultat der sandsynligvis er korrekt. Når man kigger på de øvrige målinger af mikroforureninger (som er opsamlet i samme prøve som PCB'erne), forventes det dog, at ingen af de to laboratorier har problemer med selve prøvetagningen. Det antages endvidere, at begge laboratorier har anvendt samme analyselaboratorium. Dermed er der ingen umiddelbar forklaring på den store forskel i resultaterne. –

I den nyeste BREF¹ for affaldsforbrændingsanlæg er der angivet en ny, lavere grænseværdi for dioxiner og furaner, samt en grænseværdi for summen af dioxiner og furaner og dioxinlignende PCB'er. Disse nye grænseværdier ændrer ikke på vurderingen af laboratoriernes evne til at måle de berørte stoffer. De upper bounds, de har angivet viser at de nuværende detektionsgrænser er tilstrækkeligt lave til også at kunne måle dioxiner og furaner og dioxinlignende PCB'er pålideligt fremadrettet. Den kortere måletid og dermed det mindre udsugede volumen ved testen, betyder at detektionsgrænserne bliver endnu lavere ved de normale måletider på 6 timer.

4.2 Kontinuerte målinger

For parametrene CO, N₂O og HCl er hovedparten af de rapporterede resultater under detektionsgrænsen. Det har derfor ikke været muligt lave en vurdering af laboratoriernes evne til at lave en tilfredsstillende måling af disse parametre. De rapporterede detektionsgrænser er dog blevet vurderet, og for CO og N₂O er de fundet til at være tilfredsstillende.

For HCl er de rapporterede detektionsgrænser for laboratorie 6 og 8 relativt høje i forhold til emissionsgrænseværdien, og de vurderes derfor til ikke at være egnet til eftervisning af emissionsgrænseværdier på affaldsforbrændingsanlæg, hvor grænseværdien er 10 mg/m³(n,t) eller mindre. De rapporterede detektionsgrænser er dog for måling af HCl med en FTIR, som ikke er standardreferencemetode, og resultatet siger derfor ikke noget om laboratoriernes evne til at måle HCl med referencemetoden.

¹ Best Available Techniques Reference document

De fleste af parametrene blev målt med forskellige typer af udstyr og der var generelt ikke nogen forskel i resultaterne afhængigt af typen af udstyr. For NO_x var der dog en tydelig forskel på, om der blev målt med en CLD eller en FTIR, hvor FTIR-resultaterne alle var højere end CLD-resultaterne. Den præcise grund kendes ikke, men en mulighed er, at det har været positiv interferens fra vand der har givet de højere målinger. Alternativt kan der være tale om tab af NO₂ i sample systemet, da CLD-målingerne blev udført med kolde slanger og målere.

Forskellen mellem de to typer af udstyr har dog ikke nogen betydning for den samlede vurdering af laboratoriernes evne til at måle NO_x tilfredsstillende, hvor alle opnår en god z-score, uafhængigt af typen af udstyr.

For parametrene O₂, H₂O, og SO₂, opnår alle laboratorierne også en tilfredsstillende z-score og også her vurderes det at de alle kan måle de respektive parametre tilfredsstillende.

Ved måling af CO₂ opnår alle laboratorier, undtagen laboratorie 8, en god z-score. Laboratorie 8, der repræsenterer en ekstra måling fra et af de fire deltagende laboratorier, får derimod en tvivlsom z-score på 4 ud af 5 målinger. Til trods for de tvivlsomme z-score så vurderes det, at alle laboratorierne kan udføre en tilfredsstillende måling af CO₂. Laboratorie 8 anbefales dog at få deres udstyr kontrolleret.

5 Deltagernes resultater

Bilag A viser et eksempel på det indrapporteringsskema (ikke udfyldt), som laboratorierne har anvendt. Det er ikke alle laboratorier der har målt alle parametre.

5.1 Evaluering af resultaterne

Inden der laves statistiske beregninger på resultaterne, så testes der for outliers. Dette gøres vha. Grubb's test.

Efter fjernelse af evt. outliers så beregnes der en z-score for de enkelte måleresultater. Vurderingen af z-scoren er som følger²:

z	Vurdering
$ z \leq 2,0$	tilfredsstillende
$2,0 < z < 3,0$	tvivlsom
$ z \geq 3,0$	ikke tilfredsstillende

Derudover foretages der en sammenligning af de usikkerheder som laboratorierne opgiver for måleresultaterne.

Hvis der er færre end 4 deltagere for en parameter så udføres der som udgangspunkt ikke statistiske vurdering af resultaterne, da resultatet af sådan en vurdering bliver for usikker. I stedet udføres der en visuel

² ISO/IEC 17043:2010: Conformity assessment - General requirements for proficiency testings

vurdering af resultaterne. I nogle tilfælde vil der stadig blive udført statistiske beregninger, som kun præsenteres til orientering. Dette er kommenteret for de enkelte parametre.

Formlerne brugt til beregning af Grubb's test, z-score, samt sammenligning af usikkerhederne kan findes i Bilag B, sammen med betragtninger omkring metodernes anvendelighed og fravalget af statistiske test ved få deltagere.

For en række af de kontinuert målte parametre har de deltagende laboratorier medbragt mere end et stykke udstyr der kunne måle på den pågældende parameter. I de tilfælde er de ekstra sæt data anvendt som var de fra et separat laboratorie. Dermed opnås der et større datagrundlag til beregning af statistik. Der skelnes generelt ikke mellem typen af måler, medmindre det er relevant for den enkelte parameter.

Der er i forbindelse med præstationsprøvningen også indhentet AMS-data fra Vestforbrænding. Da der ikke er belæg for at disse data er mere korrekte end deltagernes resultater, så indgår de i stedet som et ekstra sæt måleresultater på lige fod med de deltagende laboratorier. Dermed udvides antallet af datasæt hvorpå der kan laves statistik yderligere, og som følge deraf også robustheden af beregningerne.

5.1.1 Mikroforureninger: upper og lower bound

De mikroforureninger der er målt for opdeles typisk i fire forskellige grupper; dioxiner og furaner, PCB'er, dioxinlignende PCB'er, og PAH'er. Hver gruppe indeholder en række stoffer, der har nogle fysiske og kemiske egenskaber til fælles, ofte kaldet kongenerne.

Samlet set drejer det sig om en ret stor pulje af stoffer, så resultaterne for de enkelte stoffer rapporteres ikke, men kun en samlet værdi for hver gruppe. Da det ikke er sikkert at alle stofferne i en gruppe detekteres ved analyse af prøverne, kan man vælge to forskellige tilgange til at rapportere stoffer der er under detektionsgrænsen ved beregning af den samlede sum:

- Lower bound: Koncentrationen af alle stoffer under detektionsgrænsen sættes til 0 i summen.
- Upper bound: Koncentrationen af alle stoffer der ikke er detekteret sættes til detektionsgrænsen i summen.

Ved lower bound rapporteres kun de stoffer i gruppen som faktisk er detekteret, men de andre stoffer kan i teorien stadig være til stede. Dermed er lower bound det minimum af en given gruppe der er til stede. Modsat, når detektionsgrænsen inkluderes i upper bound viser resultatet hvor meget der maksimalt er til stede fra en given gruppe. Den konkrete koncentration vil ligge et sted midt imellem.

Hvis der er stor forskel på upper og lower bound, så er der sandsynligvis kun detekteret ingen eller få kongener. Det modsatte gør sig gældende hvis der er lille forskel på upper og lower bound. Så er det sandsynligt at de fleste kongener er blevet detekteret. Det er dog også muligt at en enkelt kongener er detekteret i så stor koncentration at det skygger for en relativt lav detektionsgrænse på de øvrige kongener.

Laboratorierne får analyseret deres prøver på forskellige eksterne laboratorier, som kan have forskellige detektionsgrænser og laboratorierne kan have udsuget forskellig prøveluftmængde. Samtidig er der ikke nogen garanti for at det er præcis de samme kongener der faktisk detekteres. Derfor er hverken lower eller upper bound ideelle til vurdering af laboratoriernes evne til at måle de forskellige mikroforureninger. I stedet benyttes begge i kombination til at forsøge at udlede mest mulig information, og der kigges både på de individuelle værdier og på forskellen mellem upper og lower bound.

I Danmark benyttes lower bound til beregning af summer af fx mikroforureninger eller metaller i forbindelse med vurdering af overholdelse af grænseværdier.

5.2 Præsentation af resultaterne

Følgende forkortelser og tekniske udtryk bruges i teksten og i tabeller og grafer.

(n,t)	Angiver røggas ved normaltstanden (0°C og 101,3 kPa)
(t)	Angiver gas ved tør tilstand
(f)	Angiver gas ved fugtig tilstand
(ref)	Angiver røggas ved normaltstanden (0°C og 101,3 kPa) og ved en reference iltprocent. For affaldsforbrændingsanlæg er referenceiltprocenten 11%.
CLD	ChemiLuminescence Detektor. Standardreferencemetoden til måling af NO og NO ₂ . Se desuden MEL-03 ³
FTIR	Fourier Transform InfraRød. Metode til samtidig analyse af mange forskellige gaskomponenter vha. infrarødt lys. Se desuden MEL-26 ⁴
NDIR	NonDispersiv InfraRød. Standardreferencemetoden til bestemmelse af CO, CO ₂ og N ₂ O. Se desuden MEL-06 ⁵ .
Vådt/tørt termometer	Metode til bestemmelse af vandindhold i røggas ved at måle med hhv. et vådt og et tørt termometer
Paramagnetisk	Standardreferencemetode til bestemmelse af iltindholdet i røggas. Se desuden MEL-05 ⁶
ZrO₂	Zirconiumdioxid. Alternativ metode til bestemmelse af ilt

Når et laboratorium har medtaget mere end en måler til bestemt måleparameter, er det blevet betragtet som et nyt laboratorium, og er blevet tildelt et nyt nummer mellem 5 og 9. Det nye nummer er blevet tilfældigt tildelt med udgangspunkt i målingen af CO, som var den parameter med flest forskellige stykker udstyr. Dermed er rækkefølgen af laboratoriernes ekstranumre ikke nødvendigvis den samme som for deres primære nummer. Det nummer som et laboratorium har fået tildelt deres ekstra udstyr til måling af CO bruges også for andre parametre hvor de har medbragt mere end et stykke udstyr.

Ud over at opstille resultaterne i tabeller præsenteres de også grafisk. For at anskueliggøre de relative forskelle på de enkelte målinger er skalaen på y-aksen blevet tilpasset for de enkelte parametre. For de parametre hvor der findes en emissionsgrænseværdi, bruges døgnmiddelgrænseværdien fra affaldsbekendtgørelsen som maksimum på y-aksen og ellers bruges 5 x den maksimalt rapporterede detektionsgrænse. For O₂, CO₂, og H₂O bruges den typiske øvre range for de respektive målere.

Værdier der er under detektionsgrænsen vises på graferne, men er skraveret.

³ MEL-03: Bestemmelse af koncentrationer af kvælstofoxider (NOX) i strømmende gas (chemiluminescens metode) (https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2015/08/MEL-03-NOX_2017-rev-5.pdf)

⁴ MEL-26: Bestemmelse af koncentrationer af gasformige komponenter i strømmende gas med FTIR (https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2022/07/MEL-26_FTIR_2022_revision03.pdf)

⁵ MEL-06: Bestemmelse af koncentrationer af kulmonoxid (CO) i strømmende gas (NDIR-metode) (https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2018/01/MEL-06-CO_Dec_2017_rev-3.pdf)

⁶ MEL-05: Bestemmelse af koncentrationer af ilt (O₂) i strømmende gas (præstationskrav til kontinuert registrerende måleinstrumenter) (https://ref-lab.dk/wp-content/uploads/2020/12/MEL-05_O2_2020_ud-gave04.pdf)

5.3 Måling af mikroforureninger

5.3.1 Generelt

Tre laboratorier foretog målinger af mikroforureninger, laboratorie 1, 2, og 4. Da der kun er resultater fra 3 laboratorier, og der ikke findes nogen eksterne værdier at sammenligne med, er der ikke udført statistiske vurderinger af resultaterne. I stedet er der lavet en vurdering af de samlede resultater, hvor både upper og lower bound vurderes.

Laboratorie 2 og 4 har rapporteret resultater for alle 4 grupper af mikroforureninger, mens laboratorie 1 kun har rapporteret resultater for dioxiner og furaner.

5.3.2 Udsuget gasvolumen

Det udsugede gasvolumen for de deltagende laboratorier er vist i Tabel 1.

Tabel 1. Udsugede gasvolumener i forbindelse med måling af mikroforureninger

	Enhed	Laboratorie 1	Laboratorie 2	Laboratorie 4
Måling 1	[m ³ (n,t)]	3,09	2,73	3,25
Måling 2	[m ³ (n,t)]	2,85	2,62	3,42

I den aktuelle præstationsprøvning blev målingen af mikroforureninger foretaget som 2 målinger á 3 timer hver i stedet for det normale 1 måling á 6 timer. Dette blev gjort for at sikre at der var mere data fra hvert laboratorie at sammenligne. Ændringen i måletid betyder dog at det udsugede gasvolumen halveres i forhold til en normal måling, hvilket har en effekt på både upper og lower bound resultaterne.

For lower bound betyder det reducerede gasvolumen at der kan være stoffer der falder under detektionsgrænsen, men som ville være blevet detekteret, hvis der var udsuget et fuldt gasvolumen. Dermed er lower bound potentielt lavere end det vil være ved en normal måling af mikroforureninger.

For upper bound betyder det reducerede gasvolumen at upper bound resultatet er højere end hvad det ville være ved fuldt udsuget gasvolumen, da detektionsgrænsen for de enkelte stoffer gælder per prøve og ikke per volumen. Hvor stor effekten af det reducerede volumen er, afhænger dog af hvor mange stoffer der er detekteret eller ikke detekteret.

En eventuel effekt af de reducerede gasvolumener kommenteres under de enkelte grupper af mikroforureninger.

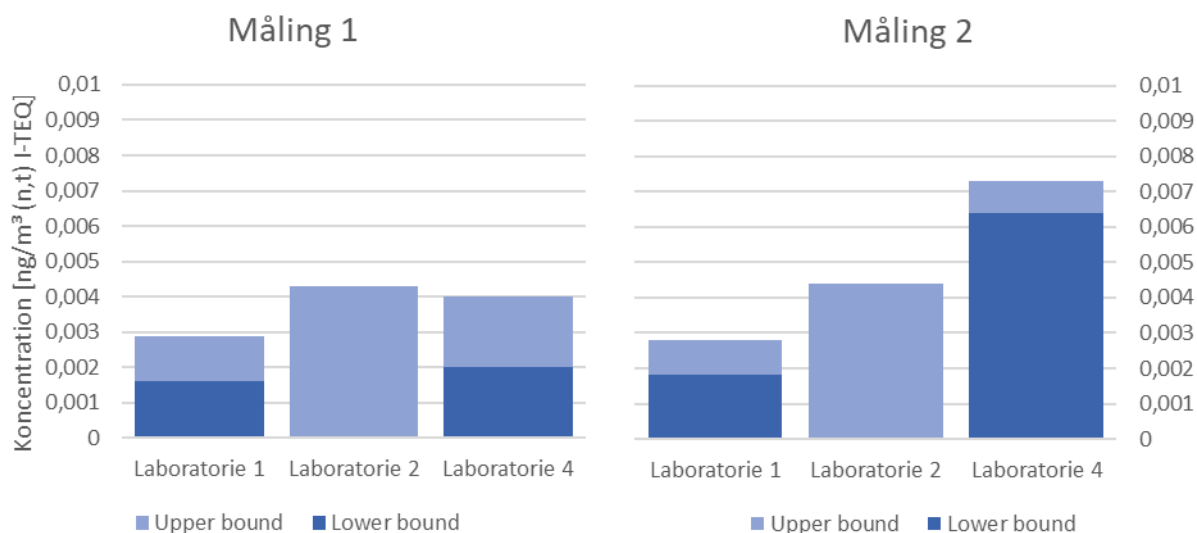
5.3.3 Dioxiner og furaner

Gruppen der betegnes dioxiner og furaner består af 17 forskellige stoffer som der analyseres for. De forskellige stoffer der indgår i gruppen rapporteres i internationale toksiske ækvivalenter (I-TEQ), hvor hvert stof vægtes med en faktor (TEF) i forhold til hvor toksisk det er i forhold til det mest toksiske stof i gruppen; 2,3,7,8-TCDD.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 2. En grafisk præsentation vises på Figur 1.

Tabel 2. Resultater fra måling af dioxiner og furaner

	Måling	1		2	
	Bound	Lower	Upper	Lower	Upper
	Laboratorie	ng/m ³ (n,t) I-TEQ			
Resultater	1	0,0016	0,0029	0,0018	0,0028
	2	0,000071	0,0043	0,000031	0,0044
	4	0,002	0,004	0,0044	0,0073



Figur 1. Grafisk præsentation af dioxinmålingerne

Ved måling 1 har laboratorie 1 og 4 målt meget ens niveauer af dioxiner og furaner, og lower bound ligger på ca. 50% af upper bound for begge laboratorier. Laboratorie 2 derimod rapporterer et meget lavt lower bound, men et upper bound der svarer nogenlunde til de to andre laboratorier. De ens upper bound, men meget forskellige lower bound kunne tyde på at de fleste af de stoffer der er målt (og rapporteres i lower bound for laboratorie 1 og 4) ligger lige omkring detektionsgrænsen. Denne formodning understøttes når man kigger på de udsugede gasvoluminer. Laboratorie 2 har udsuget mindre røggas end de to andre laboratorier, og ville sandsynligvis også have detekteret flere stoffer, og dermed rapporteret et højere lower bound, hvis der var blevet udsuget den samme mængde røggas som de andre laboratorier har udsuget.

Ved måling 2 rapporterer laboratorie 1 og 2 tal der ligner deres resultater fra måling 1, dog med en lille stigning for laboratorie 1 og et fald for laboratorie 2. Laboratorie 4 rapporterer derimod et ca. dobbelt så højt lower bound, og et tilsvarende forøget upper bound. Dette kunne tyde på at laboratorie 4 har målt et eller flere stoffer over detektionsgrænsen som de andre to laboratorier ikke finder. Laboratorie 4 har bekræftet at de måler flere forskellige stoffer i måling 2 end i måling 1, inklusiv nogle som har en relativt høj TEF, hvilket giver et betydeligt forøget lower bound i forhold til måling 1. I måling 2 har laboratorie 4 udsuget ca. 25% mere røggas end de to andre laboratorier, hvilket sandsynligvis har bidraget til at de har detekteret flere stoffer end de to andre laboratorier.

Samlet set, så vurderes det, at alle tre laboratorier kan udføre tilfredsstillende målinger af dioxiner og furaner. Alle laboratorier målt værdier der selv i upper bound er under 10% af grænseværdien for dioxiner og furaner på affaldsforbrændingsanlæg; 0,1 ng/m³ (n,t).

De relativt store forskelle på lower bounds rapporteret af de forskellige laboratorier kunne være en kilde til bekymring, men det kan relativt nemt forklares når man inddrager de udsugede volumener i vurderingen. Der er målt meget lave værdier af de forskellige dioxiner og furaner, tæt på deres respektive detektionsgrænser. Dermed har det udsugede volumen en stor betydning for om et stof bliver inkluderet i lower bound eller ej. Dette kan forstærkes afhængigt af hvilken toksisk ækvivalens faktor de stoffer der faktisk detekteres har. Hvis der var blevet udsuget de røggasvolumener der normalt gøres ved målinger af dioxiner og furaner ville der sandsynligvis ikke have været noget nævneværdig forskel på de rapporterede resultater.

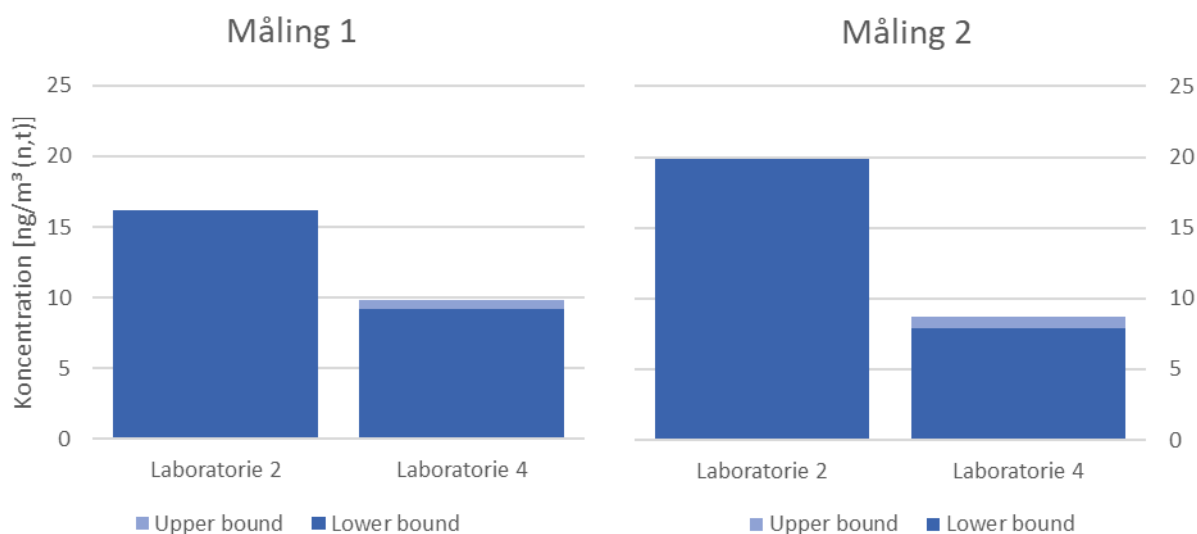
5.3.4 PCB'er

Ved måling for PCB'er analyseres der for 6 specifikke PCB'er, nogle gange betegnet PCB₆. Der bruges ikke en toksisk ækvivalensfaktor ved rapportering af PCB'er.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 3. En grafisk præsentation vises på Figur 2.

Tabel 3. Resultater fra måling af PCB'er

	Måling	1		2	
	Bound	Lower	Upper	Lower	Upper
	Laboratorie	ng/m ³ (n,t)			
Resultater	2	16,2	16,2	19,9	19,9
	4	9,2	9,8	7,9	8,7



Figur 2. Grafisk præsentation af PCB-målingerne

Ved måling af PCB'er rapporterer laboratorie 2 ens upper og lower bound, hvilket betyder at der er fundet alle 6 PCB'er i deres prøver. Laboratorie 4 rapporterer et lidt højere upper bound end lower bound, så en eller flere PCB'er har været under detektionsgrænsen. Laboratorie 4 har dog udsuget mere røggas end laboratorie 2 i begge målinger, så man ville forvente at laboratorie 4 også ville have detekteret alle 6 PCB'er. Den store forskel mellem resultaterne fra laboratorie 2 og 4 viser desuden at den/de PCB'er som er rapporteret af laboratorie 2, men ikke af laboratorie 4, sandsynligvis må være til stede i betydelige mængder, hvilket gør det ekstra forvirrende at laboratorie 4 ikke har målt dem.

Da der ikke findes yderligere resultater at sammenligne med, er det ikke muligt at afgøre hvilken af de to sæt resultater der er korrekt. Samtidig er det sandsynligt at forskellen mellem de to laboratoriers resultater skyldes problemer med analysen og ikke med målingen. Det er derfor ikke muligt at lave en vurdering laboratoriernes evne til at måle PCB'er. Når man kigger på de øvrige målinger af mikroforureninger (der er udtaget i samme prøve som PCB), forventes det dog at ingen af de to laboratorier har problemer med selve prøvetagningen. Det antages endvidere, at begge laboratorier har anvendt samme analyselaboratorium. Dermed er der ingen umiddelbar forklaring på den store forskel i resultaterne.

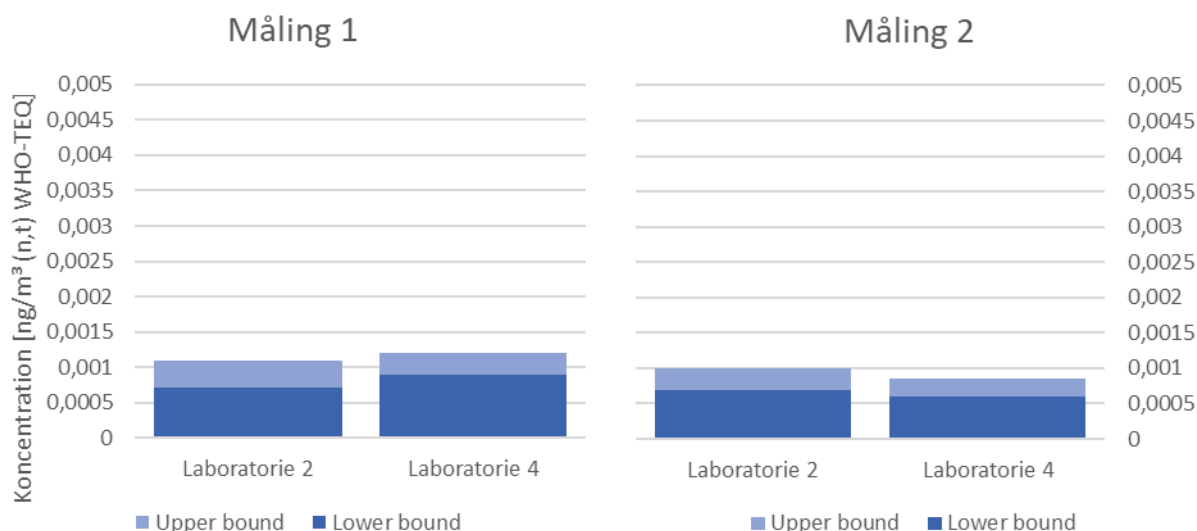
5.3.5 Dioxinlignende PCB'er

Gruppen der har betegnelsen dioxinlignende PCB'er inkluderer 12 forskellige stoffer som der analyseres for. Lige som for dioxiner og furaner benyttes der toksiske ækvivalensfaktorer (TEF) ved rapportering af resultaterne. Disse ækvivalensfaktorer stammer fra WHO.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 4. En grafisk præsentation vises på Figur 3.

Tabel 4. Resultater fra måling af dioxinlignende PCB'er

	Måling	1		2	
	Bound	Lower	Upper	Lower	Upper
	Laboratorie	ng/m ³ (n,t) WHO-TEQ			
Resultater	2	0,00072	0,0011	0,00068	0,001
	4	0,00089	0,0012	0,00059	0,00086



Figur 3. Grafisk præsentation af dioxinlignende PCB-målingerne

Ved måling af dioxinlignende PCB'er rapporterer både laboratorie 2 og 4 meget ens upper og lower bounds. De rapporterede lower bounds er på ca. 2/3 af tilsvarende upper bounds for begge målinger for begge laboratorier. Der ses ikke nogen effekt af forskelle i udsugede gasvoluminer i disse resultater.

Der findes ikke en grænseværdi udelukkende for dioxinlignende PCB'er i luftemissioner, som man kan sammenligne upper bound med, men i den nyeste BREF⁷ for affaldsforbrændingsanlæg findes der en BAT-AEL for summen af dioxiner og furaner og dioxinlignende PCB'er. Selv hvis man sammenligner med den lave

⁷ Best Available Techniques Reference document

ende af det opgivne interval for grænseværdien, 0,01 ng/m³(n,t), så rapporterer begge laboratorier upper bounds der ligger på omkring 10% af dette.

Det forventes derfor at begge laboratorierne uden problem vil kunne måle evt. niveauer af dioxinlignende PCB'er der er problematiske, og derfor vurderes det også at begge laboratorier kan udføre tilfredsstillende målinger af dioxinlignende PCB'er.

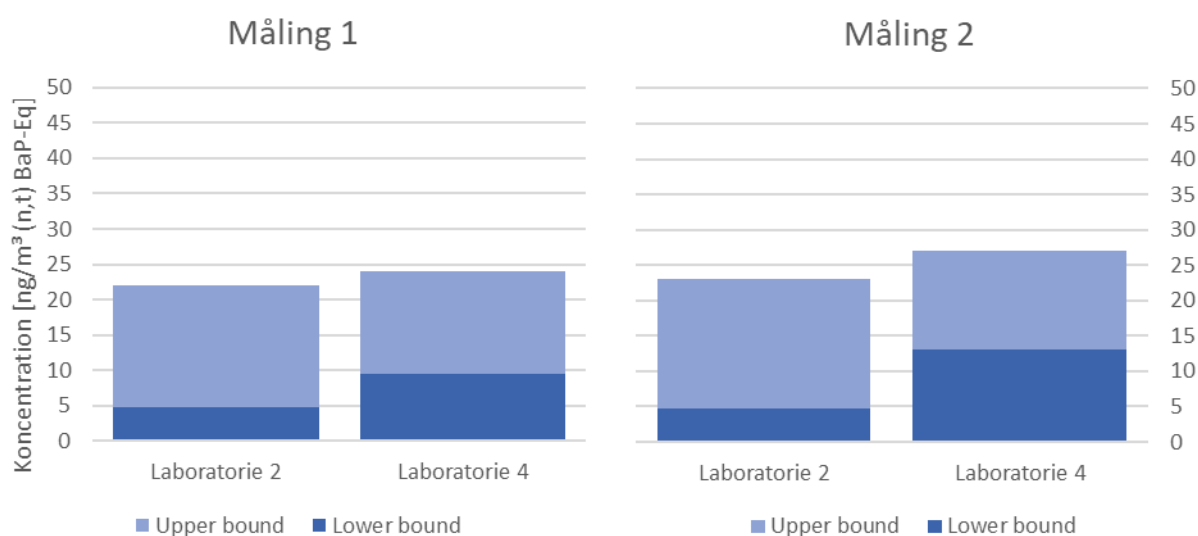
5.3.6 PAH'er

Gruppen der betegnes PAH'er inkluderer 15 forskellige polyaromatiske hydrocarboner (PAH'er). For PAH'er benyttes toksiske ækvivalensfaktorer, hvor stoffet benzo[*a*]pyren er sat til at have en faktor på 1. Derfor rapporteres PAH'er som benzo[*a*]pyren ækvivalenter.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 5. En grafisk præsentation vises på Figur 4.

Tabel 5. Resultater fra måling af PAH'er

	Måling	1		2	
	Bound	Lower	Upper	Lower	Upper
	Laboratorie	ng/m ³ (n,t) Benzo[<i>a</i>]pyren ækvivalenter			
Resultater	2	4,7	22	4,7	23
	4	9,5	24	13	27



Figur 4. Grafiks præsentation af PAH-målingerne

Ved måling af PAH'er rapporterer begge laboratorier lower bounds der er betydeligt mindre end upper bound. Dette kunne tyde på at de PAH'er som detekteres i prøverne, er nogle af dem med en mindre ækvivalensfaktor. Laboratorie 4 rapporterer lower bounds der er 2 til 3 gange højere end dem rapporteret af laboratorie 2. Dette skyldes sandsynligvis at der er stoffer som ligger tæt på detektionsgrænsen og som derfor bliver detekteret i prøverne fra laboratorie 4, men ikke fra laboratorie 2, hvilken igen kan skyldes at laboratorie 2 har udsuget mindre røggas i begge målinger end laboratorie 4. Var der blevet udsuget den samme mængde røggas for begge laboratorier, er det sandsynligt at resultaterne fra begge laboratorier havde været mere ens.

Begge laboratorier rapporterer upper bounds der er tæt på hinanden og som er langt under den emissionsgrænseværdi der opgives for PAH'er i Luftvejledningen⁸; $0,005 \text{ mg/m}^3 \text{ (n,t)} = 5.000 \text{ ng/m}^3 \text{ (n,t)}$. Samlet set vurderes det derfor at begge laboratorier kan udføre tilfredsstillende målinger af PAH.

5.4 Kontinuerte målinger

5.4.1 CO

Alle fire laboratorier deltog i målingen af CO. Alle fire laboratorier målte med en NDIR måler, som er standardreferencemetoden. To af de fire laboratorier havde desuden medbragt en ekstra NDIR måler. Desuden målte tre af de fire laboratorier også med en FTIR. Samlet blev der målt med 9 forskellige stykker udstyr.

De fleste af laboratorierne har rapporteret værdier under detektionsgrænsen, og der er derfor ikke regnet statistik på resultaterne.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 6. En grafisk præsentation vises på Figur 5.

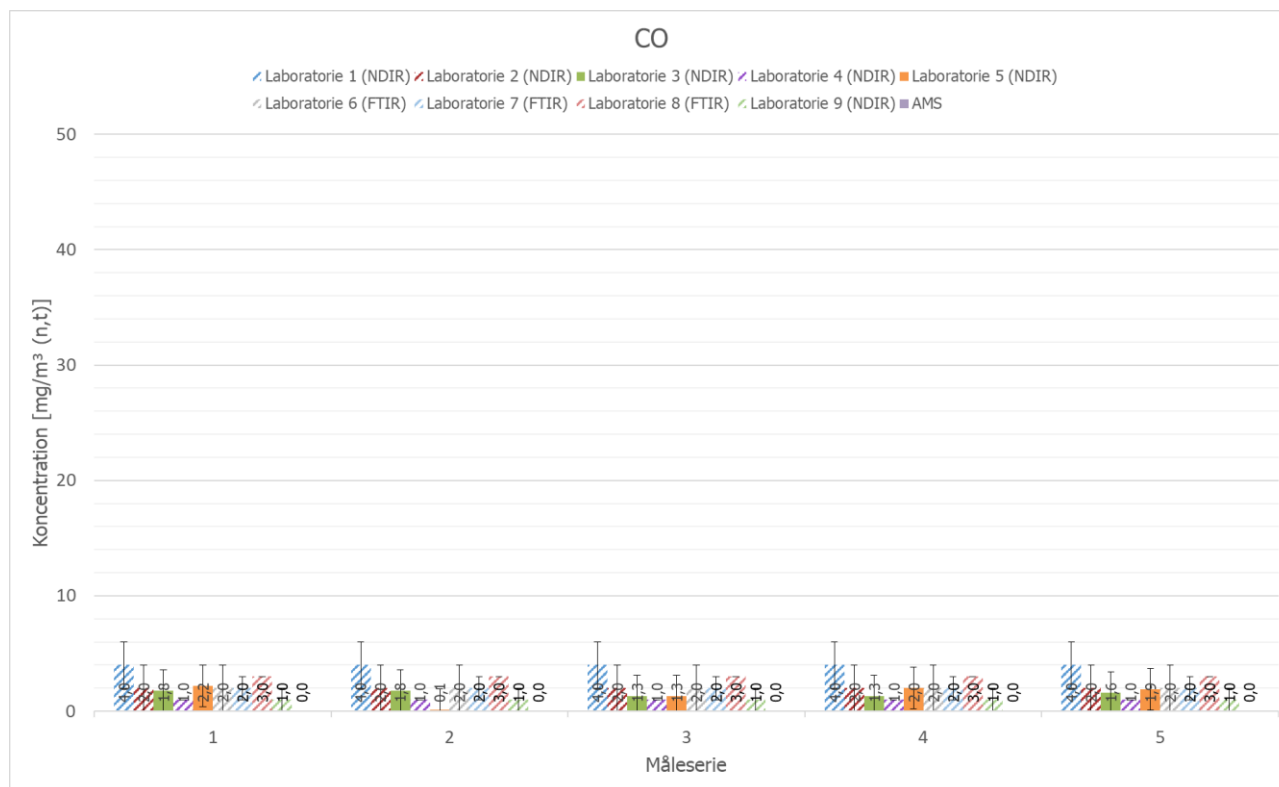
Tabel 6. Resultater for måling af CO

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m ³ (n,t)				
Resultater	1 (NDIR)	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
	2 (NDIR)	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
	3 (NDIR)	1,8	1,8	1,3	1,3	1,6
	4 (NDIR)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	5 (NDIR)	2,2	0,1	1,3	2	1,9
	6 (FTIR)	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
	7 (FTIR)	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
	8 (FTIR)	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
	9 (NDIR)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	AMS	0	0	0	0	0

Alle laboratorier der har rapporteret værdier under detektionsgrænsen har rapporteret nogenlunde ens detektionsgrænser, og alle detektionsgrænserne er under 10% af emissionsgrænseværdien for affaldsforbrændingsanlæg, som er $50 \text{ mg/m}^3(\text{ref})$. De to laboratorier der rapporterer faktiske måleværdier, har rapporteret værdier der ligger tæt på de detektionsgrænser som de øvrige laboratorier har rapporteret, hvilket bekræfter, at der var meget lave niveauer af CO i røggassen.

Da der var meget lidt CO at måle på i røggassen, og de fleste laboratorier har valgt at rapportere det som værende under detektionsgrænsen er det ikke muligt at lave en konkret vurdering af laboratorierne evne til at måle CO, men alle laboratorier kan påvise at der er lave niveauer.

⁸ Vejledning fra miljøstyrelsen nr. 2, 2001: Luftvejledningen



Figur 5. Grafik præsentation af CO-målingerne. Skraverede søjler er værdier målt under detektionsgrænsen og viser i stedet den rapporterede detektionsgrænse

5.4.2 NO_x

Alle fire laboratorier deltog i målingen af NO_x. Alle fire laboratorier målte med en CLD-måler, som er standardreferencemetoden. Et enkelt laboratorium valgte at deltage med en ekstra CLD-måler. Tre ud af de fire laboratorier målte desuden også NO_x med en FTIR. Samlet blev der målt med 8 forskellige stykker udstyr.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 7, sammen med beregnede z-score og de rapporterede usikkerheder. En grafisk præsentation af resultaterne vises på Figur 6.

Der er ikke fundet nogle outliers eller stragglers i måleresultaterne. Histogrammet for måleresultaterne viser at de ikke er normalfordelte som forventet, men i stedet fordeler sig i to grupper. Den ene gruppe er fordelt omkring ca. 185 mg/m³(n,t) og består af resultaterne fra de fem CLD-målere samt en af de tre FTIR. Den anden gruppe er fordelt omkring ca. 240 mg/m³(n,t) og består af to ud af de tre FTIR, samt AMS'en, der også er en FTIR (som dog sandsynligvis er QAL2 kalibreret overfor en CLD).

Til trods for at antagelsen om normalfordeling ikke er opfyldt er der udført statistiske beregninger på resultaterne. De vil dog være forbundet med en større usikkerhed når antagelsen ikke er opfyldt.

Til beregning af z-score er gennemsnittet af den enkelte måleserie brugt som den tillagte værdi. Som estimat for standardafvigelsen er anvendt kvalitetskravet fra AMS for NO_x, som er 40 mg/m³. Til sammenligning er spredningen på måleresultaterne 26,8 mg/m³.

Tabel 7. Resultater og beregninger for måling af NO_x

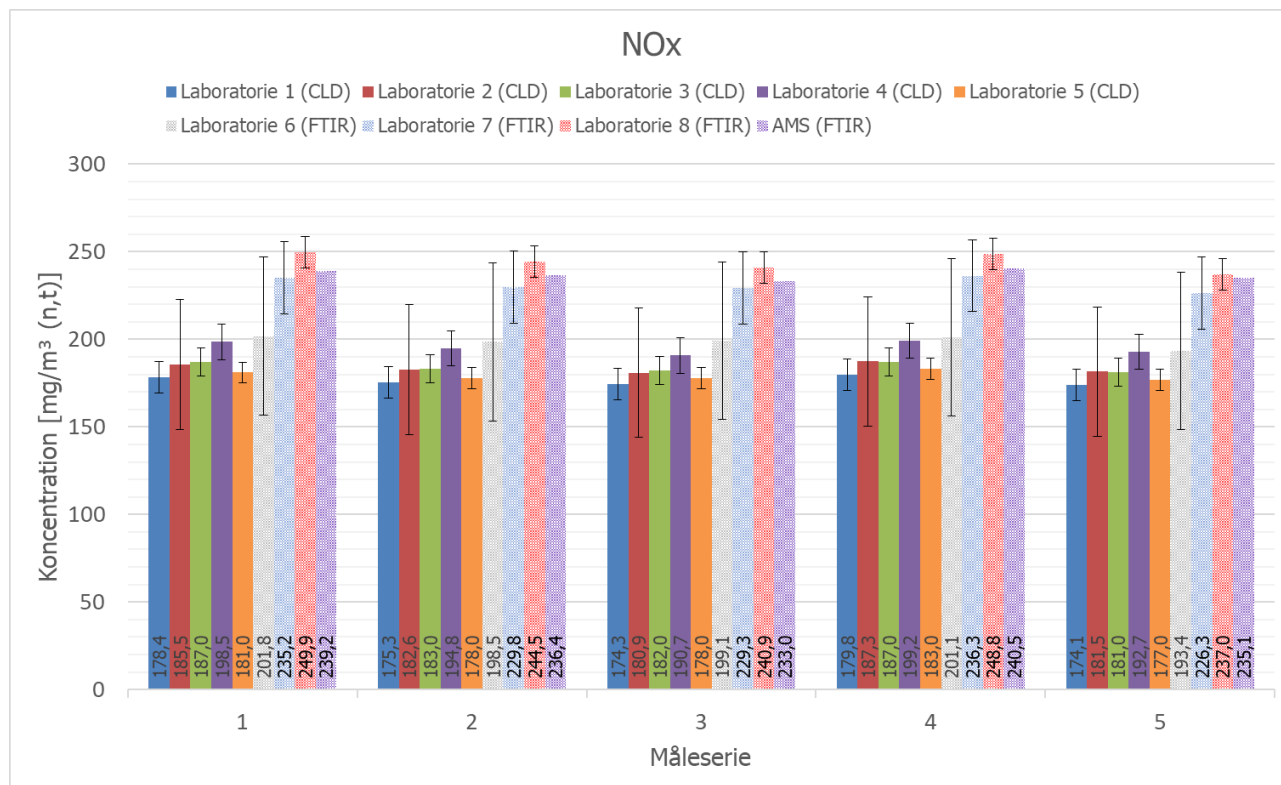
	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m ³ (n,t)				
Resultater	1 (CLD)	178,4	175,3	174,3	179,8	174,1
	2 (CLD)	185,5	182,6	180,9	187,3	181,5
	3 (CLD)	187	183	182	187	181
	4 (CLD)	198,5	194,8	190,7	199,2	192,7
	5 (CLD)	181	178	178	183	177
	6 (FTIR)	201,8	198,5	199,1	201,1	193,4
	7 (FTIR)	235,2	229,8	229,3	236,3	226,3
	8 (FTIR)	249,9	244,5	240,9	248,8	237
	AMS	239,2	236,4	233	240,5	235,1
z-scorer	1 (CLD)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6
	2 (CLD)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	3 (CLD)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	4 (CLD)	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
	5 (CLD)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	6 (FTIR)	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2
	7 (FTIR)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	8 (FTIR)	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9
	AMS	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9
U _{lab}	1 (CLD)	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
	2 (CLD)	37,0	37,0	36,0	37,0	36,0
	3 (CLD)	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
	4 (CLD)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	5 (CLD)	6,0	6,0	8,0	8,0	8,0
	6 (FTIR)	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
	7 (FTIR)	20,5	20,0	19,9	20,6	19,7
	8 (FTIR)	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
U _{lab, middel} (%)	-	9	9	9	9	9
U _{prøvning} (%)	-	26	26	26	26	25

Variationen i måleresultaterne er betydeligt større end den gennemsnitligt opgivne usikkerhed. Dette skyldes først og fremmest opdelingen i de to grupper. Opdelingen i de to grupper er i sig selv bemærkelsesværdig da det ser ud til at være baseret på typen af måler. CLD er standardreferencemetoden, og måler specifikt for NO_x (som NO, idet NO₂ omdannes til NO i en konverter). Den må dermed betragtes som den mere troværdige af de to målemetoder.

En mulig forklaring på hvorfor alle FTIR måler signifikant højere værdier end CLD'erne er at alle CLD-målingerne er foretaget med kold slange og måler, modsat FTIR-målingerne der blev foretaget med et varmt udtagsystem. Dermed er der risiko for tab af NO₂ i CLD-samplesystemet, specielt hvis der dannes basisk kondensat. FTIR-data viser dog, at andelen af NO₂ er mindre end 0,5 % af NO_x, hvilket betyder at tab af NO₂ ikke er en sandsynlig forklaring på forskellene.

Et andet bud på en forklaring er, at der har været positiv interferens fra et eller flere stoffer på FTIR-målingerne. Det er muligt at denne interferens stammer fra vand, da målingen af NO med FTIR typisk foregår ved

bølgelængder der ligger lige op ad et bølgelængdeområde, hvor vand dominerer. Laboratorie 8 skriver som kommentar til deres resultater at de af samme grund undgår at måle NO_x med FTIR når der er høje vand-koncentrationer.



Figur 6. Grafisk præsentation af NO_x-målingerne. De 3 FTIR-målere og AMS'en er vist med mønster

Alle de deltagende laboratorier opnår tilfredsstillende z-score til trods for den store spredning i måleresultaterne. Det vurderes derfor at alle laboratorierne kan udføre tilfredsstillende måling af NO_x. Det opfordres dog til at man vurderer, hvilken metode man anvender ved målingen af NO_x.

5.4.3 CO₂

Alle fire laboratorier deltog i målingen af CO₂. Alle fire laboratorier målte med en NDIR-måler, som er standardreferencemetoden. Et enkelt laboratorium valgte at deltage med en ekstra NDIR-måler. Tre ud af de fire laboratorier målte desuden også CO₂ med en FTIR. Samlet blev der målt med 8 forskellige stykker udstyr. Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 8, sammen med beregnede z-score og de rapporterede usikkerheder. En grafisk præsentation af resultaterne vises på Figur 7.

Tabel 8. Resultater og beregninger for måling af CO₂

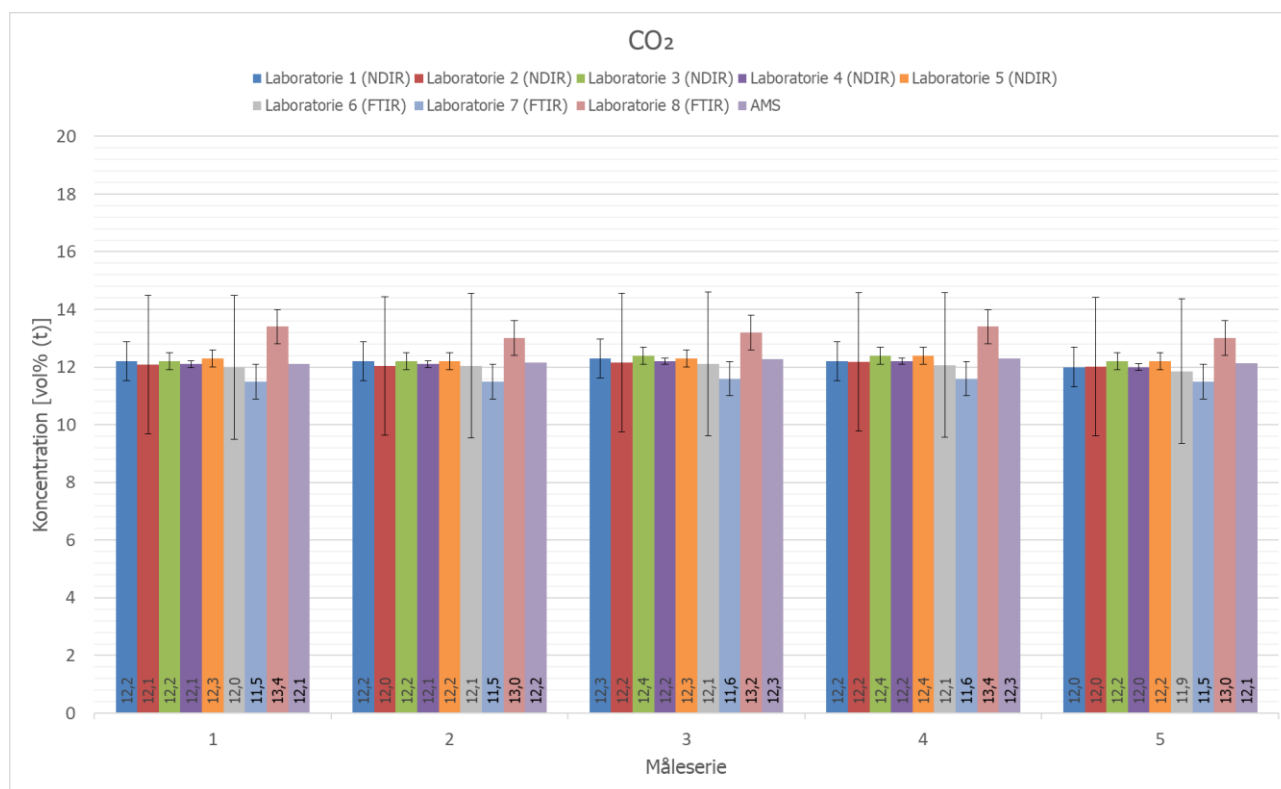
	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	vol%(t)				
Resultater	1 (NDIR)	12,2	12,2	12,3	12,2	12
	2 (NDIR)	12,08	12,04	12,16	12,19	12,01
	3 (NDIR)	12,2	12,2	12,4	12,4	12,2
	4 (NDIR)	12,1	12,1	12,2	12,2	12
	5 (NDIR)	12,3	12,2	12,3	12,4	12,2
	6 (FTIR)	11,99	12,05	12,11	12,07	11,86
	7 (FTIR)	11,5	11,5	11,6	11,6	11,5
	8 (FTIR)	13,4	13	13,2	13,4	13
	AMS	12,12	12,15	12,27	12,29	12,13
z-scorer	1 (NDIR)	0,0	0,1	0,0	0,2	0,2
	2 (NDIR)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2
	3 (NDIR)	0,0	0,1	0,3	0,2	0,2
	4 (NDIR)	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2
	5 (NDIR)	0,2	0,1	0,0	0,2	0,2
	6 (FTIR)	0,5	0,3	0,4	0,5	0,5
	7 (FTIR)	1,6	1,5	1,6	1,6	1,4
	8 (FTIR)	2,7	1,9	2,1	2,5	2,1
	AMS	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1
U _{lab}	1 (NDIR)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	2 (NDIR)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	3 (NDIR)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	4 (NDIR)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	5 (NDIR)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	6 (FTIR)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	7 (FTIR)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	8 (FTIR)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
U _{lab, middel} (%)	-	8	8	8	8	8
U _{prøvning} (%)	-	8	6	7	8	6

Der er ikke fundet nogle outliers eller stragglers i måleresultaterne. Histogrammet for måleresultaterne viser den forventede normalfordeling.

Til beregning af z-score er gennemsnittet af den enkelte måleserie brugt som den tillagte værdi. Spredningen på samtlige resultater er anvendt som estimat for standardafvigelsen. Den samlede spredning er beregnet til 0,44 vol%, hvilket er ca. det halve af det kvalitetskrav på 1 vol% som anbefales brugt til beregning af variabiliteten ved QAL2 for CO₂ AMS i MEL-16.

Alle laboratorier, undtagen laboratorie 8, opnår en tilfredsstillende z-score. Laboratorie 8 opnår en tvivlsom z-score på 4 ud af de 5 målinger. Generelt så har laboratorie 8 rapporteret en CO₂-værdi der er ca. 1% højere end de øvrige laboratorier. Dette svarer til det anbefalede kvalitetskrav for en CO₂ AMS.

Variationen i måleserierne og den gennemsnitlige usikkerhed opgivet af laboratorierne er tæt på ens for alle måleserier, og er generelt lav.



Figur 7. Grafisk præsentation af CO₂-målingerne

Det vurderes at alle laboratorier kan udføre tilfredsstillende måling af CO₂. Dog anbefales laboratorie 8 at undersøge hvorfor deres måler afviger fra de øvrige laboratorier.

5.4.4 O₂

Alle fire laboratorier deltog i målingen af O₂. Alle fire laboratorier målte med en paramagnetisk måler, som er standardreferencemetoden. To laboratorier valgte at deltage med en ekstra paramagnetisk måler. Desuden deltog et enkelt laboratorium med en zirconiumdioxid måler. Samlet blev der målt med 7 forskellige stykker udstyr.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 9, sammen med beregnede z-score og de rapporterede usikkerheder. En grafisk præsentation af resultaterne vises på Figur 8.

Der er ikke fundet nogle outliers eller stragglers i måleresultaterne. Histogrammet for måleresultaterne viser den forventede normalfordeling.

Til beregning af z-score er gennemsnittet af den enkelte måleserie brugt som den tillagte værdi. Spredningen på samtlige resultater er anvendt som estimat for standardafvigelsen. Den samlede spredning er beregnet til 0,11 vol%, hvilket er betydeligt lavere end det kvalitetskrav på 1 vol% som anbefales brugt til beregning af variabiliteten ved QAL2 for O₂ AMS i MEL-16.

Table 9. Results and calculations for O₂ measurement

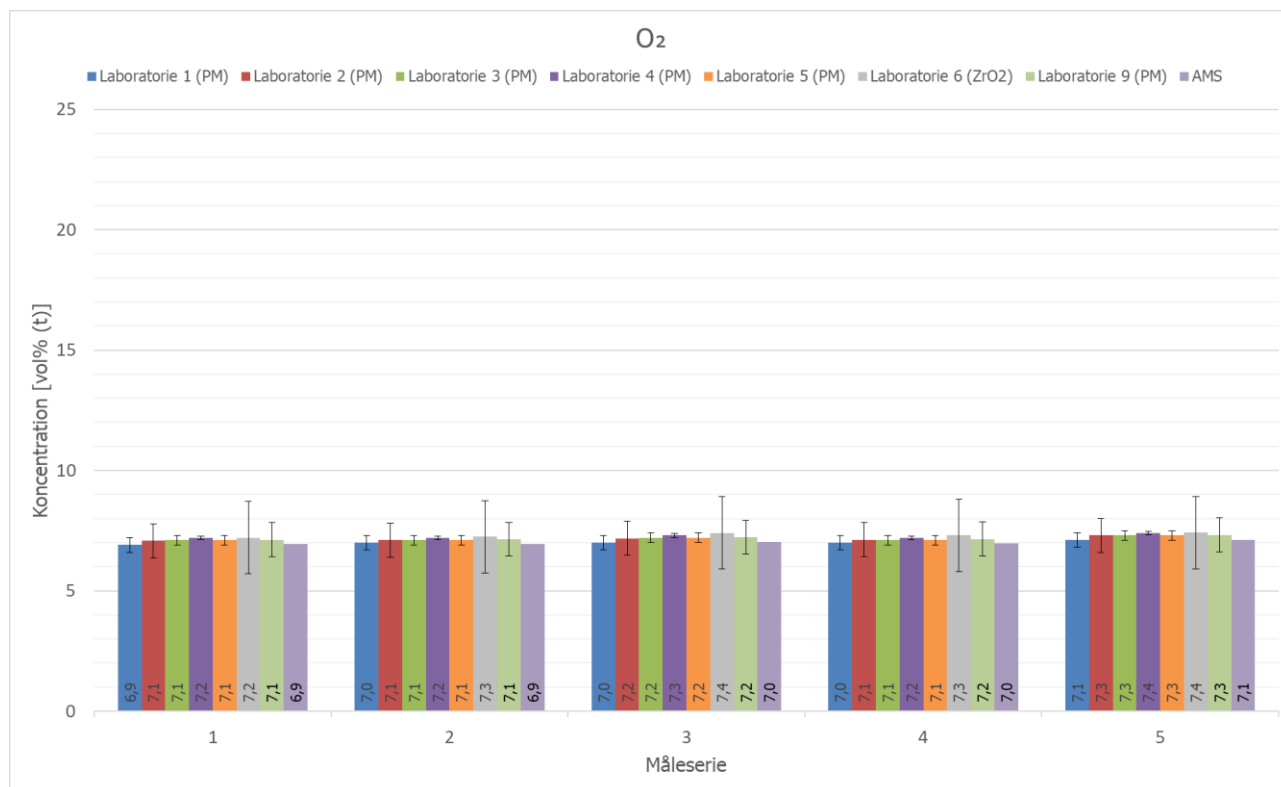
	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	vol%(t)				
Resultater	1 (PM)	6,9	7	7	7	7,1
	2 (PM)	7,07	7,1	7,18	7,12	7,3
	3 (PM)	7,1	7,1	7,2	7,1	7,3
	4 (PM)	7,2	7,2	7,3	7,2	7,4
	5 (PM)	7,1	7,1	7,2	7,1	7,3
	6 (ZrO ₂)	7,21	7,25	7,4	7,3	7,41
	9 (PM)	7,12	7,14	7,22	7,15	7,32
	AMS	6,94	6,932	7,019	6,959	7,114
z-scorer	1 (PM)	1,6	0,9	1,7	1,0	1,6
	2 (PM)	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2
	3 (PM)	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2
	4 (PM)	1,1	0,9	1,0	0,7	1,0
	5 (PM)	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2
	6 (ZrO ₂)	1,1	1,3	1,8	1,6	1,1
	9 (PM)	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
	AMS	1,2	1,5	1,5	1,4	1,5
U _{lab}	1 (PM)	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
	2 (PM)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	3 (PM)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	4 (PM)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	5 (PM)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	6 (ZrO ₂)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	9 (PM)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
U _{lab, middel} (%)	-	7	8	7	8	7
U _{prøvning} (%)	-	3	3	4	3	3

PM betyder der er målt med en paramagnetisk måler. ZrO₂ betyder der målt med en zirconiumdioxid måler.

Alle laboratorier opnår en tilfredsstillende z-score.

Variationen i måleserierne er cirka det halve af den gennemsnitlige usikkerhed opgivet af laboratorierne, og er generelt meget lav.

Det vurderes at alle laboratorier kan måle O₂ tilfredsstillende.



Figur 8. Grafisk præsentation af O₂-målingerne

5.4.5 SO₂

Tre ud af de fire laboratorier deltog i målingen af SO₂. Alle tre laboratorier målte med en FTIR. Referencelaboratoriet foretog desuden en vådkemisk måling af SO₂ samtidig med de øvrige SO₂-målinger.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 10 sammen med beregnede z-score og de rapporterede usikkerheder. En grafisk præsentation af resultaterne vises på Figur 9.

Der er ikke fundet nogle outliers eller stragglers i måleresultaterne. Der er for få data til at der kan laves et brugbart histogram.

De vådkemiske målinger indgår ikke direkte i de statistiske beregninger. I stedet er resultatet fra den vådkemiske måling brugt som den tillagte værdi til beregning af z-score. Som estimat for standardafvigelsen er anvendt kvalitetskravet fra AMS for SO₂, som er 10 mg/m³. Til sammenligning så er spredningen på måleresultaterne 3,5 mg/m³. Der er også regnet en z-score for de 3 resultater som laboratorie 4 rapportere som værende under detektionsgrænsen. I de tilfælde er den opgivne detektionsgrænse brugt til beregningen.

Tabel 10. Resultater og beregninger for måling af SO₂

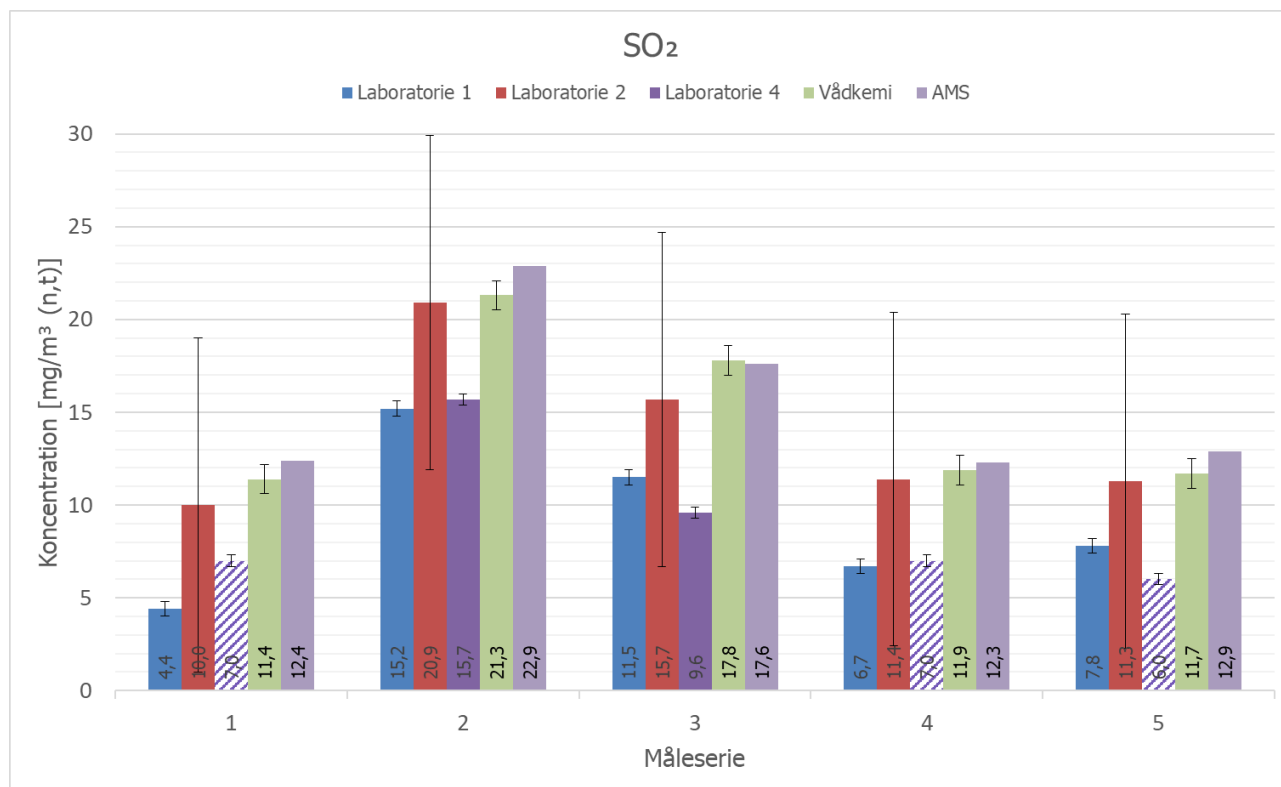
	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m ³ (n,t)				
Resultater	1 (FTIR)	4,4	15,2	11,5	6,7	7,8
	2 (FTIR)	10	20,9	15,7	11,4	11,3
	4 (FTIR)	< 7	15,7	9,6	< 7	< 6
	Vådkemi	11,4	21,3	17,8	11,9	11,7
	AMS	12,38	22,89	17,59	12,28	12,87
z-scorer	1 (FTIR)	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4
	2 (FTIR)	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0
	4 (FTIR)	0,4	0,6	0,8	0,5	0,6
	Vådkemi	-	-	-	-	-
	AMS	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1
U _{lab}	1 (FTIR)	0,4	1,4	1,1	0,6	0,7
	2 (FTIR)	9,0	8,0	10,0	9,0	9,0
	4 (FTIR)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Vådkemi	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
U _{lab, middel} (%)	-	35	13	20	32	32
U _{prøvning} (%)	-	90	40	53	58	48

Alle laboratorier opnår en tilfredsstillende z-score, som alle er generelt lave. Dette skyldes at kvalitetskravet anvendes til beregningen af z-scoren. Hvis den gennemsnitlige spredning var anvendt i stedet, ville z-score have være højere, men kun en enkelt måling ville opnå en tvivlsom z-score.

Variationen i måleserierne er høj, og i alle tilfælde betydeligt større end den gennemsnitlige usikkerhed som laboratorierne opgiver.

Laboratorie 2 (og AMS'en) måler værdier der er tæt på den vådkemiske måling. Modsat så måler laboratorie 1 og 4 værdier der er betydeligt lavere end den vådkemiske måling, og i flere tilfælde kun omkring 50% af det vådkemiske resultat. De lave resultater er ikke nok til at det giver anledning til en bekymrende z-score, men laboratorie 1 og 4 bør alligevel undersøge hvad årsagen til de lave resultater kan være, herunder om FTIR er velegnet til SO₂ målinger i niveauer relativt tæt på detektionsgrænsen.

På trods af dette vurderes det at alle laboratorier kan måle SO₂ tilfredsstillende.



Figur 9. Grafisk præsentation af SO₂-målingerne. Skraverede søjler er værdier målt under detektionsgrænsen og viser i stedet den rapporterede detektionsgrænse

5.4.6 H₂O

Tre ud af de fire laboratorier deltog i målingen af H₂O. Alle tre laboratorier målte med en FTIR. Desuden deltog et enkelt laboratorium med et vådt/tørt termometer. Samlet blev der målt med 4 forskellige stykker udstyr.

Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 11, sammen med beregnede z-score og de rapporterede usikkerheder. En grafisk præsentation for resultaterne vises på Figur 10.

Der er ikke fundet nogle outliers eller stragglers i måleresultaterne. Der er for få data til at der kan laves et brugbart histogram.

Til beregning af z-score er gennemsnittet af den enkelte måleserie brugt som den tillagte værdi. Spredningen på samtlige resultater er anvendt som estimat for standardafvigelsen. Den samlede spredning er beregnet til 0,42 vol%, hvilket er betydeligt lavere end det kvalitetskrav på 3 vol% som anbefales brugt til beregning af variabiliteten ved QAL2 for H₂O AMS i MEL-16.

Alle laboratorier opnår en tilfredsstillende z-score.

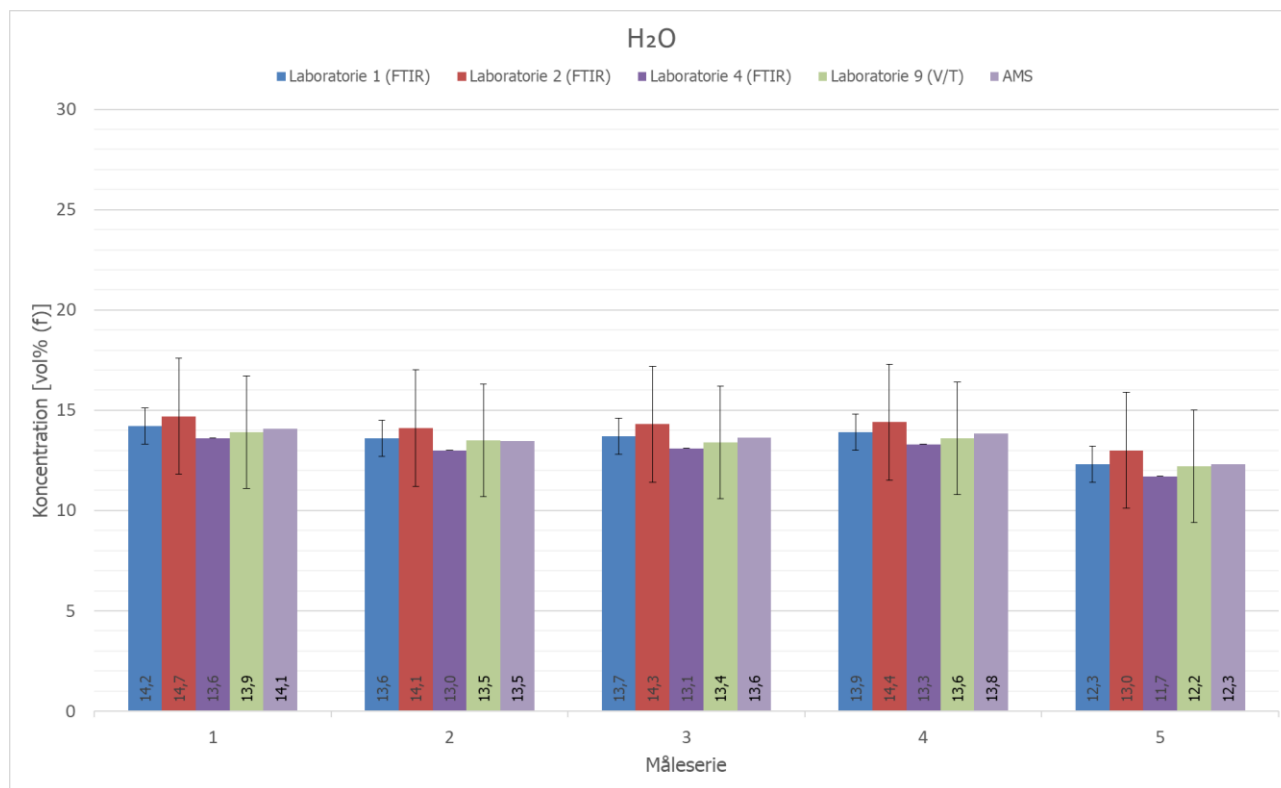
Variationen i måleserierne er under det halve af den gennemsnitlige usikkerhed opgivet af laboratorierne, og er generelt lav.

Det vurderes at alle laboratorier kan måle H₂O tilfredsstillende med det anvendte udstyr.

Tabel 11. Resultater og beregninger for måling af H₂O

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	vol%(f)				
Resultater	1 (FTIR)	14,2	13,6	13,7	13,9	12,3
	2 (FTIR)	14,7	14,1	14,3	14,4	13
	4 (FTIR)	13,6	13	13,1	13,3	11,7
	9 (V/T)	13,9	13,5	13,4	13,6	12,2
	AMS	14,09	13,48	13,63	13,83	12,31
z-scorer	1 (FTIR)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0
	2 (FTIR)	1,4	1,3	1,6	1,4	1,6
	4 (FTIR)	1,2	1,3	1,2	1,2	1,4
	9 (V/T)	0,5	0,1	0,5	0,5	0,2
	AMS	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
U _{lab}	1 (FTIR)	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7
	2 (FTIR)	2,9	2,8	2,9	2,9	2,6
	4 (FTIR)	-	-	-	-	-
	9 (V/T)	2,8	2,7	2,7	2,7	2,4
U _{lab, middel} (%)	-	15	15	15	15	15
U _{prøvning} (%)	-	6	6	6	6	7

V/T angiver at der er målt med vådt/tørt termometer.



Figur 10. Grafisk præsentation af H₂O-målingerne

5.4.7 N₂O

Tre ud af de fire laboratorier deltog i målingen af N₂O. Alle tre laboratorier målte med en FTIR. Desuden deltog et enkelt laboratorium med en NDIR-måler. Samlet blev der målt med 4 forskellige stykker udstyr. Der findes ikke AMS-data for N₂O.

Alle laboratorierne har rapporteret værdier under detektionsgrænsen, og der er derfor ikke regnet statistik på resultaterne.

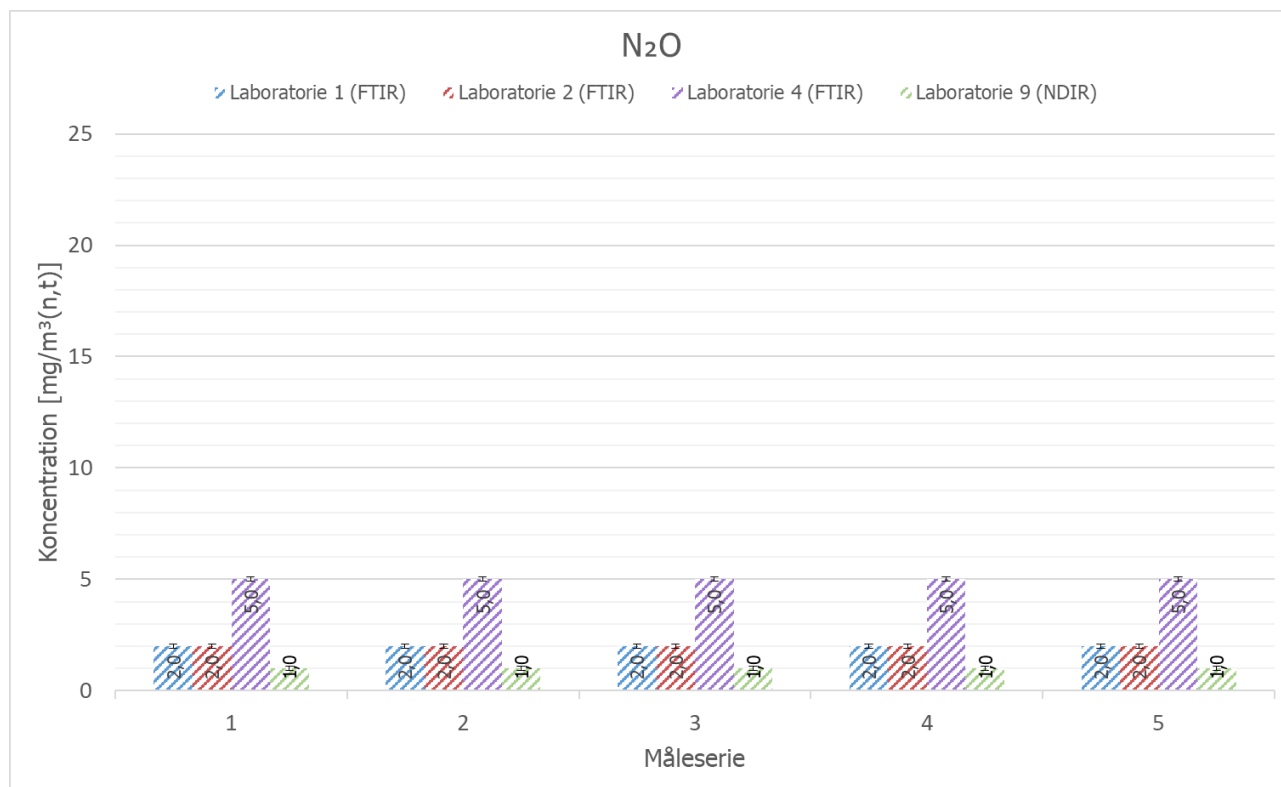
Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 12, sammen med beregnede z-score og de rapporterede usikkerheder. En grafisk præsentation af resultaterne vises på Figur 11.

Tabel 12. Resultater for måling af N₂O

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m ³ (n,t)				
Resultater	1 (FTIR)	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
	2 (FTIR)	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
	4 (FTIR)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
	9 (NDIR)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

Laboratorie 9, som er NDIR-måleren, har rapporteret den laveste detektionsgrænse. Laboratorie 1, 2 har rapporteret ens detektionsgrænser. Laboratorie 4 har rapporteret en detektionsgrænse der er over dobbelt så høj som de øvrige laboratorier. Alle de rapporterede detektionsgrænser vurderes dog til at være tilstrækkeligt lave til ikke udgøre et problem.

Da alle laboratorier rapporterer at der var værdier under detektionsgrænsen, er det ikke muligt at lave en konkret vurdering af laboratorierne evne til at måle N₂O. Det kan dog konstateres at NDIR-måleren har en lavere detektionsgrænse end de forskellige FTIR.



Figur 11. Grafisk præsentation af N₂O-målingerne. Skraverede søjler er værdier målt under detektionsgrænsen og viser i stedet den rapporterede detektionsgrænse.

5.4.8 HCl

Tre ud af de fire laboratorier deltog i målingen af HCl. Alle tre laboratorier målte med en FTIR.

To ud af de tre laboratorier har rapporteret værdier under detektionsgrænsen, og der er derfor ikke regnet statistik på resultaterne.

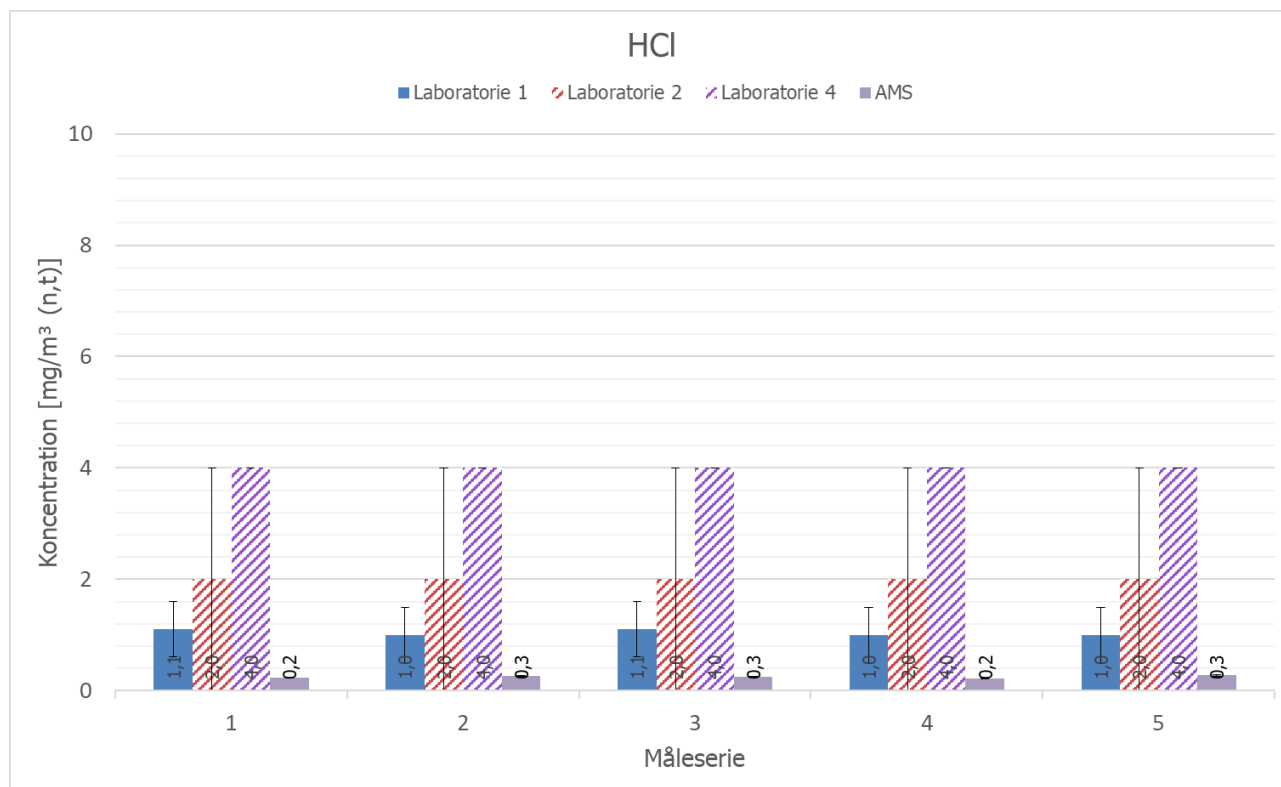
Resultaterne fra målingerne kan ses i Tabel 13, sammen med beregnede z-score og de rapporterede usikkerheder. En grafisk præsentation af resultaterne vises på Figur 12.

Tabel 13. Resultater for måling af HCl

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorie	mg/m ³ (n,t)				
Resultater	1 (FTIR)	1,1	1	1,1	1	1
	2 (FTIR)	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
	4 (FTIR)	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
	AMS	0,2309	0,2589	0,2509	0,2229	0,2727

Laboratorie 4 har rapporteret en detektionsgrænse der er dobbelt så stor som laboratorie 2. Laboratorie 1 har rapporteret faktiske værdier der ligger lavere end detektionsgrænserne fra de to andre laboratorier. Da kun et laboratorium har rapporteret andet end en detektionsgrænse er det ikke muligt at vurdere laboratoriernes evne til at måle HCl tilfredsstillende med FTIR. Det bemærkes dog at de rapporterede detektionsgrænser er på henholdsvis 20% og 40% af emissionsgrænseværdien for HCl på affaldsforbrændingsanlæg på

10 mg/m³(ref). FTIR vil derfor ikke være egnet til at udføre præstationskontrol og QAL2/AST for HCl for de to laboratorier.



Figur 12. Grafisk præsentation af HCl-målingerne. Skraverede søjler er værdier målt under detektionsgrænsen og viser i stedet den rapporterede detektionsgrænse

Bilag A Indrappoteringskema

Eksemplet nedenfor viser de to forskellige indrappoteringskema som de deltagende laboratorier skulle udfylde. Enheder varieres efter hvilken parameter der rapporteres.

Resultat opgives som I-TEQ (lower-bound/uden detektionsgrænse medregnet og upper-bound/med detektionsgrænse medregnet) Både resultat og usikkerhed angives i enheden ng/m ³ (n,t).						
			Lower-bound	Upper-bound		
Parameter	Måling nr.		< Total	< Total		
Dioxiner og furaner	1	Måleværdi				
		Usikkerhed				
	2	Måleværdi				
		Usikkerhed				
* Usikkerhed for en enkeltbestemmelse på basis af et 95 % konfidensinterval (dvs. 1,96 * RSD)						
Kommentarer:						

Figur 13. Eksempel på rapporteringskema for mikroforureninger

<p>For alle målingerne skal både resultat og usikkerhed angives i enheden mg/m³(n,t). Range og spangasniveau angives ligeledes i enheden mg/m³(n,t).</p>					
Parameter	Måling nr.		<	Total	
CO	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)					
Range					
Spangas					
Kommentarer:					

Figur 14. Eksempel på rapporteringsskema for kontinuerte parametre

Bilag B Beregninger mm. brugt i vurderingen af resultaterne

Antagelse om normalfordeling

Det antages som udgangspunkt at resultaterne fra de deltagende laboratorier er normalfordelte omkring middelværdien. Denne antagelse er testet for de enkelte parametre ved at lave et histogram over samtlige målinger. Histogrammets udformning betragtes ikke som et endeligt bevis for normalfordeling, men bruges til at vurdere om det er en rimelig antagelse. Hvis der ses en afvigelse fra antagelsen kommenteres det under den enkelte parameter. Histogrammerne vises i Bilag C.

Statistiske test

Test for outliers

Indledningsvis blev måleværdierne i hver måleserie testet med Grubb's test⁹ for outliers¹⁰ og stragglers¹¹. Teststørrelsen beregnes med formlen:

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

Hvor x_i er den enkelte måleværdi
 \bar{x} er middelværdien for måleserien
 s er spredningen for måleserien

Spredningen beregnes som standardafvigelsen for måleserien:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Hvor n er det samlede antal måleværdier i måleserien

Værdien af G for de enkelte måleværdier sammenlignes med den kritiske værdi, der afhænger af antallet af måleværdier, og hvis en værdi dømmes som en outlier fjernes den og testen gentages indtil der ikke er flere outliers.

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. Derfor skal man være påpasselig med bare at fjerne værdier ukritisk. Forekomsten af outliers og stragglers, og hvad handlinger der er foretaget, bliver kommenteret sammen med de enkelte måleparametre.

⁹ 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

¹⁰ En outlier er en værdi, som med 99% sandsynlighed ikke tilhører samme fordeling som de øvrige værdier.

¹¹ 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.

Beregning af z-score

Efter fjernelse af eventuelle outliers vurderes de enkelte måleresultater ved udregning af en z-score, der beregnes ud fra følgende formel¹²:

$$z = \frac{x - X}{\hat{\sigma}}$$

Hvor x er laboratoriets resultat
 X er den tillagte værdi
 $\hat{\sigma}$ er et estimat for standardafvigelsen eller spredningen på værdierne (1 x RSD)⁵

I ISO/IEC 17043:2010⁵ omtales følgende metoder til bestemmelse af den tillagte værdi:

- Kendt værdi – med resultater bestemt ved specifik tildannelse af præstationsprøvningsemnet (fx fremstilling eller fortynding)
- Certificeret referenceværdi – bestemt ved definitive prøvnings- eller målemetoder
- Referenceværdi – bestemt ved analyse, måling eller sammenligning med sporbar referencenormal
- Konsensusværdi fra ekspertdeltagere (fx referencelaboratorier)
- Konsensusværdi fra alle deltagere – under hensyntagen til outliers

Da der måles direkte på en procesgas, så er metode a) og b) ikke tilgængelige. Anlægget har et AMS med to parallelle målere. Da målerne regelmæssigt kalibreres, og generelt forventes at følge MEL-16 for kvalitet af AMS, kunne resultaterne herfra bruges som referenceværdier, metode c)¹³. Alternativt kunne en konsensusværdi (metode e)), i form af gennemsnittet af resultaterne fra de enkelte måleserier, bruges. Referencelaboratoriet (repræsenteret ved FORCE Technology) deltog på lige fod med de andre deltagere, med det formål at blive bedømt. Der er intet belæg for, at referencelaboratoriets resultater er mere valide end andre resultater. Derfor kan metode d) ikke bruges.

Der er heller ikke noget belæg for at anlæggets AMS er mere validt end nogle af de deltagende laboratoriers målere. Derfor tilføjes resultaterne fra anlæggets AMS i stedet som et ekstra laboratorium. Den tillagte værdi bestemmes derved som gennemsnittet af AMS'ens og de deltagende laboratoriers resultater, eksklusiv eventuelle outliers, for alle parametre undtagen SO₂.

For SO₂ blev der udført en vådkemisk bestemmelse af SO₂-koncentrationen samtidig med de øvrige målinger. Resultatet af den vådkemiske bestemmelse benyttes i beregningerne som den tillagte værdi ved beregning af z-score for SO₂.

I ISO/IEC 17043:2010 omtales følgende metoder til estimat af 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

¹² ISO/IEC 17043:2010: Conformity assessment - General requirements for proficiency testings

¹³ Det skal dog bemærkes at kvalitetssikringen udføres ved parallelmålinger med de selvsamme metoder som kontrolleres i denne præstationsprøvning. Der er altså ikke tale om en "sand værdi".

For de parametre hvor der findes en grænseværdi benyttes kvalitetskravet for QAL2-test af AMS (virksomhedens emissionsgrænseværdier og den relevante % af ELV), jf. metode a), som estimat for standardafvigelsen.

For de parametre hvor der ikke findes en grænseværdi (CO₂, O₂, H₂O) benyttes i stedet spredningen på laboratoriernes resultater, eksklusiv eventuelle outliers, som estimat for standardafvigelsen, jf. metode e). Dette kan gøres ved følgende formler:

$$X = \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (n_j \times s_j^2)}{\sum_{j=1}^m n_j}}$$

Hvor n_j er det samlede antal måleværdier i måleserie j
 s_j er spredning for måleserie j
 m er det samlede antal måleserier

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.

I de tilfælde hvor kvalitetskravet benyttes som estimat for standardafvigelsen, sammenlignes det også med spredningen, beregnet som angivet ovenfor, for at vurdere spredningen i forhold til kvalitetskravet.

Under forudsætningen af at resultaterne er normalfordelte, som beskrevet ovenfor, angiver ISO/IEC 17043:2010 følgende vurderingskriterier for z-score:

z	Vurdering
$ z \leq 2,0$	tilfredsstillende
$2,0 < z < 3,0$	tvivlsom
$ z \geq 3,0$	ikke tilfredsstillende

De resulterende z-scorer er vist under de enkelte parametre og markeret med en farve som i ovenstående skema.

Statistiske test ved lille deltagerantal

Hvis der kun er få deltagere for en given parameter i en præstationsprøvning, så påvirker det robustheden af de anvendte statistiske metoder.

Bestemmes den tillagte værdi (X) og/eller estimatet for spredningen ($\hat{\sigma}$) ud fra deltageres resultater, så bliver de meget nemt påvirket af et enkelt afvigende resultat, hvis der kun er få deltagere. I de tilfælde så

anbefales det at benytte eksternt bestemte værdier for den ene eller begge¹⁴. For den tillagte værdi kunne det være værdien af en fremstillet prøve eller en ekstern, kontrolleret måling, som fx en AMS. For estimatet af spredningen kan det være et anerkendt kvalitetskriterie, som fx kvalitetskravet for en AMS.

Det samme gør sig gældende for bestemmelsen af outliers. Selv om Grubb's test angives at virke helt ned til 3 prøver, så viser erfaringer at der skal ekstreme afvigelser til for at noget dømmes som en outlier med så få prøver. Selv med mere end 3 prøver så er det, som beskrevet ovenfor en generelt svag test når der er få deltagere og stor spredning.

I de tilfælde hvor der kun er 3 eller færre deltagere for en parameter og der ikke kan findes acceptable eksterne værdier så laves der ikke statistiske test på resultaterne. I stedet vurderes resultaterne ud fra en visuel ekspertvurdering baseret på bl.a. erfaring med målemetoden, observationer på selve måledagen, og kommentarer fra de deltagende laboratorier. Resultaterne præsenteres stadig i en tabel og visuelt, men der regnes ikke nogen z-score eller tilsvarende.

I enkelte tilfælde, hvor det vurderes, at der er meget stor spredning i de rapporterede resultater, kan statistiske test blive fravalgt ved mere end 3 deltagere på en parameter. I de tilfælde vil det blive beskrevet hvorfor statistiske test er fravalgt.

Angivelser og beregning af usikkerhed

Laboratorierne har oplyst om usikkerhed for deres målinger. 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:

$$U_{prøvning} = 1,96 \times \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

Hvor s er spredning for måleserien
 \bar{x} er middelværdien for måleserien

Til sammenligning er gennemsnittet af laboratoriernes usikkerhedsangivelse beregnet i procent:

$$U_{lab,middel} = \frac{\sum U_i}{n} \times 100\%$$

Hvor U_i er usikkerheden på måleværdi i
 x_i er måleværdi i
 n er det samlede antal måleværdier i måleserien

¹⁴ DS/ISO 13528:2022: Statistiske metoder anvendt til præstationsprøvning ved laboratoriesammenligning

Bilag C Histogrammer for måledata

Det antages som udgangspunkt at resultaterne fra de deltagende laboratorier er normalfordelte omkring middelværdien. Denne antagelse er testet for de enkelte parametre ved at lave et histogram over samtlige målinger. Histogrammets udformning betragtes ikke som et endeligt bevis for normalfordeling, men bruges til at vurdere om det er en rimelig antagelse.

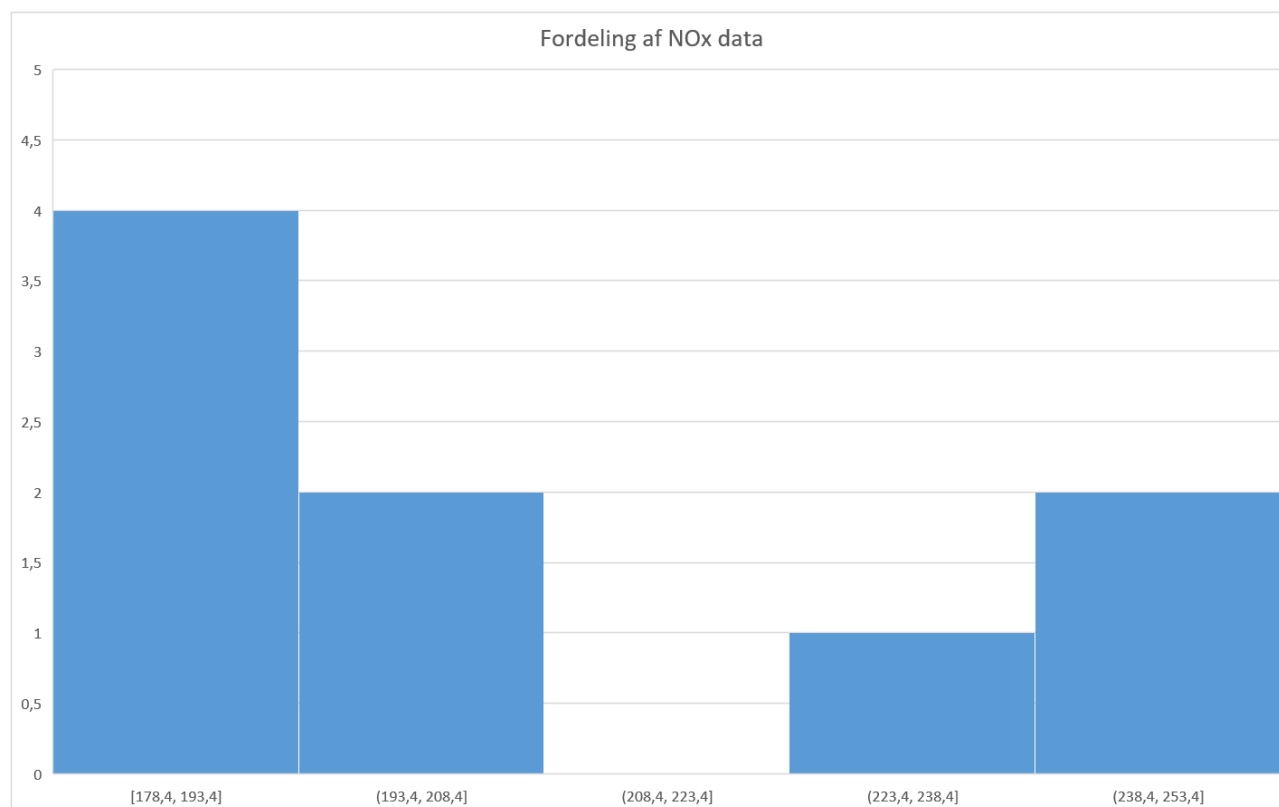
Mikroforureninger

Der er ikke lavet histogrammer for målingerne af mikroforureninger da der er for få resultater til det giver mening.

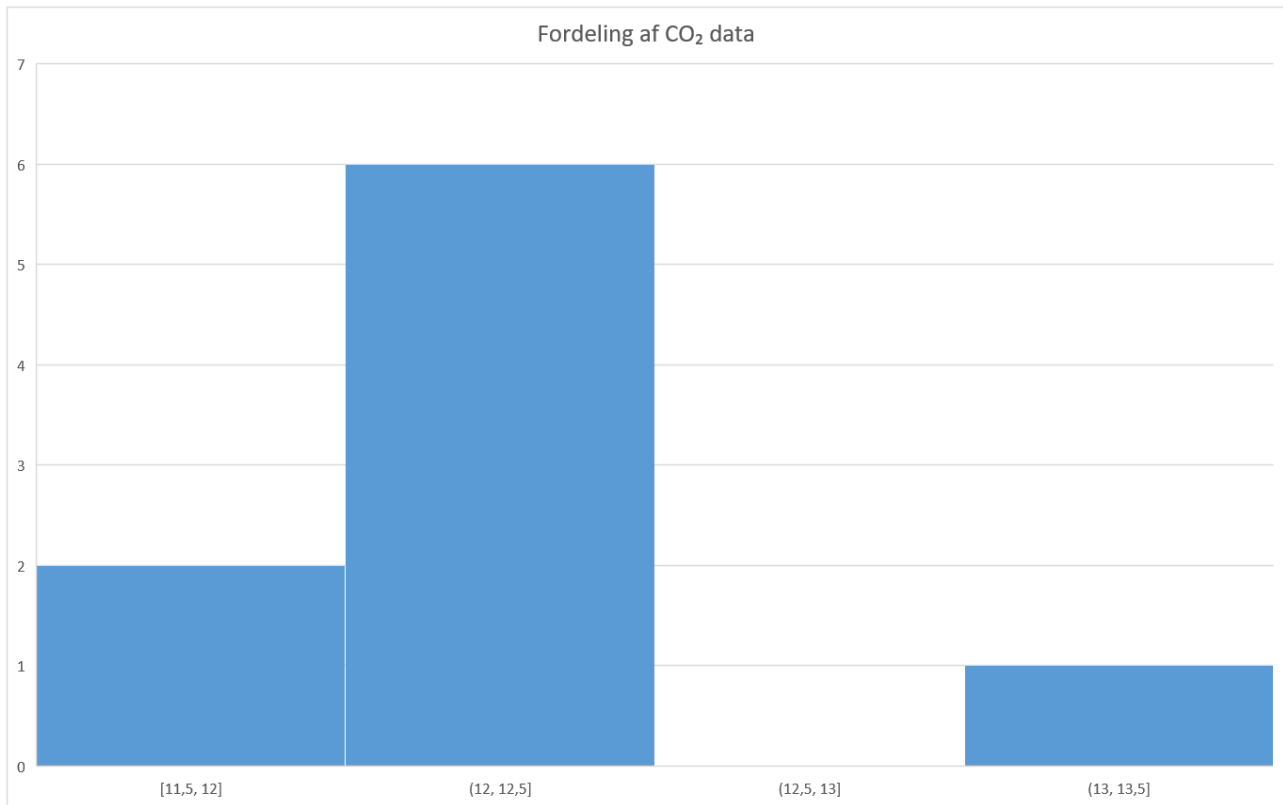
CO

Der er ikke lavet et histogram for CO da de fleste resultater var under detektionsgrænsen.

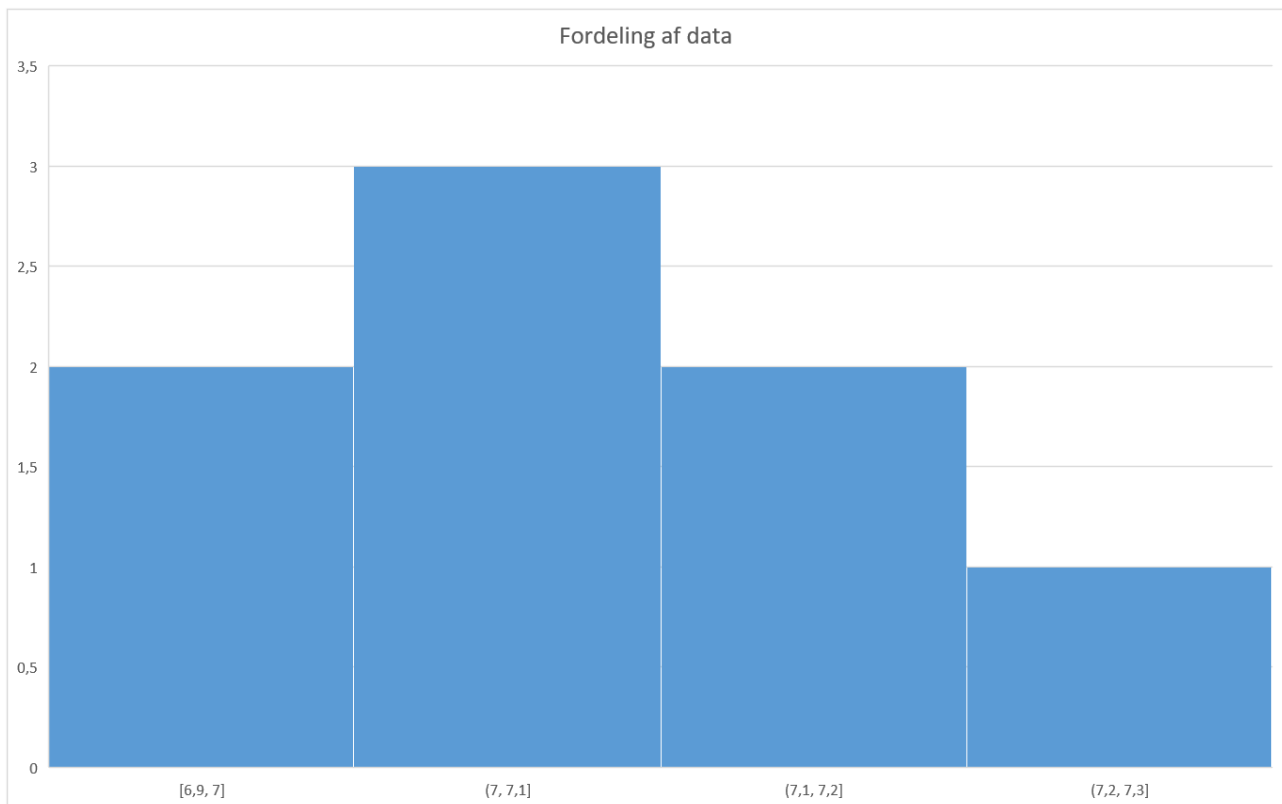
NO_x



CO₂



O₂



SO₂

Der er ikke lavet et histogram da der er for få data til at det giver mening.

H₂O

Der er ikke lavet et histogram da der er for få data til at det giver mening.

N₂O

Der er ikke lavet et histogram da der er for få data til at det giver mening.

HCl

Der er ikke lavet et histogram da der er for få data til at det giver mening.