



Provningsjämförelse för luftlaboratorier 2011

Magnus Andreas Holmgren och Gunnar Nyquist

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut



itm.

Department of Applied Environmental Science



Energiteknik

SP Rapport 2012:16

Provningsjämförelse för luftlaboratorier 2011

Magnus Andreas Holmgren och Gunnar Nyquist

Sammanfattning

Provningsjämförelsen omfattade datahantering och utvärdering av identiska mätdata från tre fältmätningar. Den bestod av tre separata delar som var oberoende av varandra och omfattade mätdata erhållna vid mätningar enligt Europastandarder:

- EN 13284-1 (Stoft)
- EN 14791 (SO₂)
- EN 14385 (Metaller)

Uppgiften var att utifrån det utskickade datamaterialet redovisa de efterfrågade sambanden och beräkna bl.a. haltvärden och mätosäkerheter.

I provningsjämförelsen deltog totalt 19 laboratorier som var ackrediterade enligt EN ISO 17025, men alla laboratorierna deltog inte i samtliga deluppgifter.

Resultatet av provningsjämförelsen 2011 visar på dålig kvalitetssäkring vad gäller datahantering hos flera laboratorier. Inte för någon enda efterfrågad parameter har samtliga laboratorier svarat likartat, och för några parametrar är spridningen helt oacceptabel.

Abstract

This report presents the results from proficiency testing of accredited air emission laboratories in Sweden, Norway and Denmark performed in 2011.

Key words: proficiency testing, air emission laboratories, determination of dust concentration, determination of heavy metals, determination of sulphur dioxide.

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
SP Technical Research Institute of Sweden

SP Rapport 2012:16
ISBN 978-91-87017-31-5
ISSN 0284-5172
Borås 2012

Innehållsförteckning

1.	Bakgrund	6
2.	Förutsättningar	7
2.1	Provningsjämförelse 2011 - EN 13284-1 (stoft)	8
2.1.1	Begärd redovisning från deltagarna	8
2.2	Provningsjämförelse 2011 – EN 14791 (SO ₂)	9
2.2.1	Korrektionsfaktor intern kontroll	9
2.2.2	SO ₂ -mätning	9
2.3	Provningsjämförelse 2011 – EN 14385 (metaller)	10
2.3.1	Begärd redovisning från deltagarna	10
3.	Deltagande laboratorier	11
4.	Genomförande	12
4.1	Provningsjämförelse 2011 - EN 13284-1 (stoft)	12
4.1.1	Exempel på redovisning	12
4.1.2	Insända resultat, tabell	15
4.1.3	Insända resultat, figurer	17
4.2	Provningsjämförelse 2011 – EN 14791 (SO ₂)	23
4.2.1	Exempel på redovisning	23
4.2.2	Insända resultat, tabell	24
4.2.3	Insända resultat, figurer	25
4.3	Provningsjämförelse 2011 – EN 14385 (metaller)	27
4.3.1	Exempel på redovisning	27
4.3.2	Insända resultat, tabell	30
4.3.3	Insända resultat, figurer	31
5.	Diskussion	33
5.1	Provningsjämförelse 2011 - EN 13284-1 (stoft)	33
5.2	Provningsjämförelse 2011 – EN 14791 (SO ₂)	33
5.3	Provningsjämförelse 2011 – EN 14385 (metaller)	34
6.	Referenser	35

Förord

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut anordnade i samarbete med Gunnar Nyquist (ITM) en provningsjämförelse för luftlaboratorier 2011. Årets provningsjämförelse omfattade datahantering och utvärdering av mätdata från manuella mätmetoder (stoft och våtkemi) Provningsjämförelsen bestod av tre separata delar som var oberoende av varandra och test av följande Europastandarder:

- EN 13284-1 (Stoft)
- EN 14791 (SO₂)
- EN 14385 (Metaller)

Laboratorierna fick dataunderlaget från tre fältmätningar. Uppgiften var att utifrån datamaterialet redovisa de efterfrågade sambanden.

I provningsjämförelsen deltog totalt 19 laboratorier som var ackrediterade enligt EN ISO 17025, men alla laboratorierna deltog inte i samtliga deluppgifter.

I rapporten redovisas vilka laboratorier som deltog och en sammanställning av deras redovisade resultat.

1 Bakgrund

I en ackreditering ingår att regelbundet delta i de provningsjämförelser som faller inom verksamhetsområdet. En första provningsjämförelse för luftlaboratorier genomfördes hösten 1992 - våren 1993 av Luftlaboratoriet, ITM, Stockholms universitet på uppdrag av Naturvårdsverket. Resultatet finns rapporterat i ITM Rapport 12. Sedan våren 1994 har ytterligare 14 provningsjämförelser genomförts på uppdrag av SWEDAC och/eller Naturvårdsverket: se vidare <http://enviropro.itm.su.se/oldreports.asp>.

Från oktober 2010 till januari 2011 genomfördes den 16:e provningsjämförelsen, denna gång organiserad av SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut. Målgrupp för den provningsjämförelsen var de luftlaboratorier som är ackrediterade att utföra mätningar enligt NFS 2004:6 (NO_x jämförande mätning).

De provningsjämförelser som genomförts hittills har i huvudsak byggts på automatiska mätningar. Därför valdes att denna gång (hösten 2011) ha jämförande mätningar av manuella mätmetoder (stoft och våtkemi). Provningsjämförelsen bestod av tre separata delar som var oberoende av varandra:

- EN 13284-1 (Stoft);
- EN 14791 (SO₂);
- EN 14385 (Metaller).

2 FÖRUTSÄTTNINGAR

Provningsjämförelsen bestod av tre separata delar som var oberoende av varandra:

- EN 13284-1 (stoft);

Dataunderlag:

- Sondspets och kanalinnerdiameter
- Flödeskartering före och efter stoftprovtagning
- Data för två prov:
 - o Gasvolym
 - o Viktökningar för torkmedel och kondensat
 - o Kanaltryck och temperaturer
- Data för två prov och provtagningsblank:
 - o Filtervikter före och efter provtagning
- O₂-halt
- Sondsköljning, vikt före och efter indunstning

- EN 14791 (SO₂);

Dataunderlag

- Kalibreringsdata för referensnormal gasur
- Data från internkontroll av bruksinstrument mot referensnormal:
 - o Avlästa gasmängder
 - o Barometerstånd
 - o Temperatur i gasur
- Data från provtagning med bruksinstrument:
 - o Gasur avläst före och efter provtagning
 - o Provtagningsstid
 - o Barometerstånd
 - o Temperatur i gasur
- Analysresultat från absorptionslösning [$\mu\text{g/prov}$]
- O₂-halt

- EN 14385 (metaller).

Dataunderlag

- Gasvolym huvudström och sidoström
- Analysdata för 11 metaller [$\mu\text{g/prov}$]:
 - o Flaska 1+2
 - o Flaska 3
 - o Filter
 - o Sondskölj
- O₂-halt

Dataunderlaget för vart och ett av delarna presenteras separat nedan under 2.1 – 2.4.

2.1 Provningsjämförelse 2011 - EN 13284-1 (stoff)

Dataunderlag:

Två stoftprov har tagits med en sondspets med innerdiametern 12 mm i en cirkulär kanal med innerdiameter 45 cm. Provtagning har skett i två provtagningslinjer och i sammanlagt 4 provtagningspunkter.

Flödeskartering genomförs med L-pitotrör 2 gånger före och 2 gånger efter stoftprovtagning i de 4 punkterna:

Provtagningspunkt	Flödeskartering före (Pa)		Flödeskartering efter (Pa)	
	1	42	34	21
2	36	23	15	14
3	34	34	17	13
4	22	13	13	13

Data för de två proven och provtagningsblank:

Data	Prov 1	Prov 2	Provtagningsblank
Provtid [min]	60	60	
Gasvolym, V [Nm ³ torr gas]	1,783	1,708	
Viktökning torkmedel [g]	38,8	37,1	
Viktökning kondensat [g]	376,6	360,8	
Kanaltryck (övertryck) [kPa]	0,025	0,010	
Kanaltemperatur [°C]	64,2	64,2	
Filtervikt efter provtagning [g]	47,2525	47,3063	47,0551
Filtervikt före provtagning [g]	47,0998	47,1379	47,0538

O₂-halt: 7,3 vol-%. CO₂-halt: 13,2 vol-%.

Sondsköljning utförs efter prov 2, kärlets vikt efter indunstning 31,8918 g. Det tomma kärlet väger 31,8893 g.

2.1.1 Begärd redovisning från deltagarna

Redovisa för prov 1 och prov 2:

- Fukthalt i rökgasen [vol-%]
- Den totala massan m av stoft uppsamlat uppströms filtret (sköljning) och på filtret [mg]
- Stofthalten c [mg/m³ ntg]
- Stofthalten $c_{6\%}$ [mg/m³ ntg vid 6 % O₂]
- Beräknad isokinetisk avvikelse [%]

Redovisa även:

Provtagningsblankens värde relativt ELV (= 100 mg/m³ ntg vid 6 % O₂)

2.2 Provningsjämförelse 2011 - EN 14791 (SO₂)

Denna del av provningsjämförelsen består av två uppgifter som är oberoende av varandra.

2.2.1 Korrektionsfaktor intern kontroll

Laboratoriets referensnormal, ett torrgasur, är kalibrerat med en angiven korrektionsfaktor + 1,9 % vid ett beräknat flöde 2 liter/minut.

Det använda torrgasuret vid mätning (bruksinstrumentet) har genomgått intern kontroll mot referensnormalen på laboratoriet. Kontrollen genomfördes under 2 h där gasmängd på referensnormalen avlästes till 276 liter och gasmängd på bruksinstrumentet till 279 liter. Barometerstånd vid kontroll var 1005 mbar och gastemperatur 20 °C.

Redovisa:

- Korrektionsfaktor för bruksinstrumentet vid flöde ca 2 liter/minut

2.2.2 SO₂-mätning

Vid detta mätuppdrag används ett annat av laboratoriets bruksinstrument, som vid intern kontroll (enligt förfarandet beskrivet här ovanför) bestämts att ha en korrektionsfaktor på -0,8 % vid flöde ca 2 liter/minut.

Vid provtagning läses gasuret (bruksinstrumentet) av vid start ($V_1 = 26,523 \text{ m}^3$) och vid stopp ($V_2 = 26,617 \text{ m}^3$). Provtagnings tiden var 52 minuter. Barometerståndet vid mätningen var 1018 mbar. Det relativa trycket i gasuret bestäms till 70 Pa. Temperaturen i gasuret avlästes vid ett flertal tillfällen och var som medelvärde under provtagnings tiden 23 °C.

Absorptionslösningen analyserades vid ackrediterat analyslaboratorium som gav resultatet $3700 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{prov}$ med mätosäkerheten $\pm 20 \%$.

Syrehalten i skorsten bestämdes till 8,6 vol-% som medelvärde under provtagnings tiden (mätosäkerhet 5 % (relativ)).

Redovisa:

- Provgasvolym $V_{m(\text{std})}$ (m^3 ntg) med tillhörande mätosäkerhet
- Koncentration $c_{m(11\%)}$ ($\text{mg SO}_2/\text{m}^3$ ntg vid 11 % O₂) med tillhörande mätosäkerhet

Anmärkning: Använd era befintliga beräkningsmallar och mätosäkerhetsberäkningar som om det var en mätning utförd med er egen utrustning.

2.3 Provningsjämförelse 2011 - EN 14385 (metaller)

Metaller har provtagits med en s.k. sidoströmsuppställning (side-stream sampling) enligt EN 14385 Bilaga B figur b). Flödet genom de tre absorptionsflaskorna för metaller har bestämts till $V_{\text{side}} = 0,130 \text{ m}^3 \text{ ntg}$ (normaliserad torr gas) (mätosäkerhet $\pm 5 \%$). Det totala flödet genom huvudströmmen har bestämts till $V_{\text{main}} = 1,218 \text{ m}^3 \text{ ntg}$ (mätosäkerhet $\pm 6 \%$). Det totala flödet genom sond och filter är därmed summan av dessa två flöden.

O₂-halten i skorsten bestämdes till 9,8 vol-% som medelvärde under provtagningstiden (mätosäkerhet 5 % (relativ)).

Analysresultat för inskickade prover ses i tabellen nedan:

	Flaska 1+2		Flaska 3		Filter		Sondskölj		
	värde	±	Värde	±	värde	±	värde	±	
As	< 0,0220	15%	< 0,0110	15%	< 2,0000	30%	0,0700	15%	µg As / prov
Cd	0,0480	15%	0,0120	15%	0,2700	25%	0,0800	15%	µg Cd / prov
Cr	0,1500	15%	0,0240	15%	< 2,0000	30%	1,6000	15%	µg Cr / prov
Co	0,0055	10%	< 0,0022	20%	< 0,2500	20%	0,0700	10%	µg Co / prov
Cu	0,5000	25%	0,1000	25%	7,3000	20%	2,2000	20%	µg Cu / prov
Mn	0,4600	10%	0,1500	10%	< 2,0000	20%	7,9000	20%	µg Mn / prov
Pb	0,1100	10%	< 0,0044	20%	5,1000	20%	0,6700	10%	µg Pb / prov
Ni	< 0,0870	15%	< 0,0440	15%	< 5,0000	25%	4,3000	25%	µg Ni / prov
Sb	< 0,0870	20%	< 0,0440	20%	< 40,000	30%	0,1300	20%	µg Sb / prov
Tl	0,0170	20%	< 0,0022	20%	< 0,2500	20%	2,4000	20%	µg Tl / prov
V	< 0,0220	20%	< 0,0110	20%	< 1,0000	30%	0,1000	20%	µg V / prov

2.3.1 Begärd redovisning från deltagarna

Redovisa:

- β_{EI} för varje enskild metall ($\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ ntg}$)
- De två summorna Cd+Tl samt övriga metaller ($\text{mg}/\text{m}^3 \text{ ntg}$ vid 11% O₂) inkl. uppgift om mätosäkerhet
- Kontroll av absorptionskrav (3:e flaskan) för varje metall, samt de slutsatser ni drar av kontrollerna avseende detta metallprov. Uppfyller provet prestandakraven i standarden?

3 DELTAGANDE LABORATORIER

Antalet deltagande laboratorier var totalt 19, men alla laboratorierna deltog inte i alla delmomenten. Antalet deltagare i de olika delarna var:

EN 13284-1 (stoft): 18 laboratorier;

EN 14789 (SO₂): 14 laboratorier;

EN 14385 (metaller): 11 laboratorier.

Nedan är samtliga deltagande laboratorier listade i bokstavsordning i en gemensam lista. Vid rapporteringen av insända mätdata har varje laboratorium tilldelats ett slumpmässigt nummer, olika för varje delmoment. Det står i de internationella reglerna för provningsjämförelser mellan laboratorier (ISO/IEC 17049) att identiteten av deltagarna vid provningsjämförelser skall behandlas konfidentiellt och skall vara känd endast av dem som organiserar övningen. Det viktiga vid denna typ av jämförelser är att få fram ett mått på spridningen mellan laboratorierna och inte att peka ut laboratorier som av olika skäl får avvikande resultat. För ackrediterade laboratorier gäller att de är skyldiga att vid den årliga tillsynen från ackrediteringsorganet redovisa resultatet från provningsjämförelser samt ange om resultatet medförde behov av några korrigerande åtgärder.

Deltagande laboratorier i bokstavsordning (svenska om ej annat anges):

Ackrediterad Miljöprovning i Irsta AB (AMP); [*deltog i stoft, SO₂, metaller*]

Cementa AB; [*deltog i stoft*]

DGE Mark och Miljö AB; [*deltog i stoft, SO₂, metaller*]

Det Norske Veritas Certification AS (DNV), Norge; [*deltog i stoft, SO₂, metaller*]

DONG Energy A/S Power, Danmark; [*deltog i SO₂, metaller*]

EMK Energi Miljö Konsult AB; [*deltog i stoft, SO₂, metaller*]

ENA Miljökonsult AB; [*deltog i stoft, SO₂, metaller*]

EnviLoop Mätteknik AB; [*deltog i stoft*]

Force Technology Sweden AB; [*deltog i stoft, SO₂, metaller*]

Hardanger Miljøsender AS, Norge; [*deltog i stoft, SO₂*]

Ilema Miljöanalys AB; [*deltog i stoft, SO₂, metaller*]

Kontroll Miljö Process AB; [*deltog i stoft, SO₂*]

METLAB Miljö AB; [*deltog i stoft, SO₂, metaller*]

Miljöassistans Norden AB; [*deltog i stoft*]

Miljölaboratoriet i Trelleborg AB; [*deltog i stoft, SO₂, metaller*]

Miljömätarna i Linköping AB; [*deltog i stoft, SO₂, metaller*]

Molab AS, Norge; [*deltog i stoft*]

Processfilter Sweden AB; [*deltog i stoft*]

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut (ETf)); [*deltog i stoft, SO₂*]

4 GENOMFÖRANDE

De tre delarna redovisas var för sig nedan.

4.1 Provningsjämförelse 2011 - EN 13284-1 (stoff)

Uppgiften för detta delmoment finns beskrivet i kapitel 2.1.

4.1.1 Exempel på redovisning

Fukthalt i rökgasen: Den första uppgiften var att ange fukthalten i rökgasen. (Detta ingår egentligen inte i stoftstandarden utan bestäms med EN 14790, men oftast behövs kännedom om fukthalten för att kunna beräkna stoftkoncentrationen i den torra rökgasen.)

Innehållet av vattenånga i volymsprocent på våta gaser är:

$$V_{WC(\%)} = \frac{\frac{m_{WC} \cdot V_{mol(std)}}{M_W}}{\frac{m_{WC} \cdot V_{mol(std)}}{M_W} + V_{m(std)}} \cdot 100 \quad (\text{jfr ekvation 7 i EN 14790})$$

där

$V_{wc(\%)}$ är innehållet av vattenånga beräknat på våta gaser, i volymsprocent (m^3 vattenånga per m^3 våt gas);

$V_{m(std)}$ är den uppmätta torra gasvolymen, korrigerad till standardtillstånd, i m^3 ;

m_{wc} är massan av den vattenånga som avskiljts, i g;

M_W är molvikten för vatten, 18,01534 g/mol avrundat till 18 g/mol;

$V_{mol(std)}$ är molvolymen vid standardtillstånd, i m^3/mol vid P_{std} och T_{std} ($= 0,0224$).

Fukthalt prov 1:

Beräkna först volymen av vattenångan ($V_{WC(m^3)} = (m_{wc} \cdot V_{mol(std)})/M_W$), dvs

$$V_{WC(m^3)} = ((38,8 + 376,6) \cdot 0,0224)/18 = 0,5169 \text{ m}^3.$$

Fukthalten i rökgasen ($V_{wc(\%)}$) blir då

$$V_{wc(\%)} = (0,5160/(0,5169 + 1,783)) \cdot 100 = 22,5 \text{ \%}.$$

Fukthalt prov 2:

Beräkna först volymen av vattenångan ($V_{WC(m^3)} = (m_{wc} \cdot V_{mol(std)})/M_W$), dvs

$$V_{WC(m^3)} = ((37,1 + 360,8) \cdot 0,0224)/18 = 0,4952 \text{ m}^3.$$

Fukthalten i rökgasen ($V_{wc(\%)}$) blir då

$$V_{wc(\%)} = (0,4952/(0,4952 + 1,708)) \cdot 100 = 22,5 \text{ \%}.$$

Totala massan av stoft uppsamlat uppströms filtret (sköljning) och på filtret:

Stoftmassan beräknas som viktskillnaden mellan filtren före och efter provtagningen.

Den återvunna massan från sondsköljningen skall fördelas på de enskilda mätningarna i förhållande till den uppsamlade massan på varje filter (kapitel 8.5 i EN 13284).

Stoftmassa på filter för prov 1:	$47,2525 - 47,0998 = 0,1527 \text{ g} = 152,7 \text{ mg.}$
Stoftmassa på filter för prov 2:	$47,3063 - 47,1379 = 0,1684 \text{ g} = 168,4 \text{ mg.}$
Massa från sondsköljningen:	$31,8918 - 31,8893 = 0,0025 \text{ g} = 2,5 \text{ mg.}$
Andel av viktökning till prov 1:	$0,1527 / (0,1527 + 0,1684) = 0,4756.$
Andel av viktökning till prov 2:	$1 - 0,4756 = 0,5244.$
Massa totalt, prov 1:	$152,7 + 2,5 \cdot 0,4756 = 153,89 \text{ mg.}$
Massa totalt, prov 2:	$168,4 + 2,5 \cdot 0,5244 = 169,71 \text{ mg.}$

Stofthalten c (mg/m^3 ntg):

$$c = m/V \text{ (se ekvation 4 i EN 13284-1)}$$

$$\text{Prov 1: } c = 153,89 / 1,783 = 86,3 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ ntg.}$$

$$\text{Prov 2: } c = 169,71 / 1,708 = 99,4 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ ntg.}$$

Stofthalten $c_{6\%}$ (mg/m^3 ntg vid 6 % O_2):

För att normera stofthalten till ett referensvärde för O_2 -halten skall den uppmätta stofthalten multipliceras med korrektionsfaktorn f_c :

$$f_c = \frac{21 - O_{2,ref}}{21 - O_{2,meas}} \text{ (se ekvation 5 i EN 13284-1)}$$

$$\text{Vid } \text{O}_2\text{-halten } 7,3 \text{ vol-\% fås: } f_c = (21 - 6) / (21 - 7,3) = 1,095.$$

$$\text{Prov 1: } c_{6\%} = 86,3 \cdot 1,095 = 94,5 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ ntg vid 6 \% } \text{O}_2.$$

$$\text{Prov 2: } c_{6\%} = 99,4 \cdot 1,095 = 108,8 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ ntg vid 6 \% } \text{O}_2.$$

Provtagningsblankens värde relativt ELV (= Emission Limit Value):

Provtagningsblanken ger en uppskattning av spridningen i resultat med hänsyn till hela förfarandet genomfört av mätpersonalen vid en stofthalt nära noll, dvs kontaminering av filter och av sköljlösningar vid hantering på plats, transport, lagring, hantering i laboratoriet och vägningsförfaranden. Provtagningsblankens värde skall inte överskrida 10 % av det dygnsmedelvärde som gäller som gränsvärde för processen. Provtagningsblankens värde, dividerat med medelvärdet av provgasvolymerna i serien, ger en uppskattning av detektionsgränsen. Alla värden för provtagningsblanken rapporteras individuellt.

I detta fall är ELV 100 mg/m^3 ntg vid 6 % O_2 .

Vikt av massan på filtret för provtagningsblanken: $m = 47,0551 - 47,0538 = 1,3 \text{ mg}$;
 Medelvärde av gasvolymen per prov: $V = \text{ca } 1,7 \text{ m}^3$ ntg;
 Faktor för O_2 -justering (jfr ovan) $f = 1,095$;

Provtagningsblanken blir då: $m = 1,3 \cdot 1,095/1,7 = 0,8 \text{ mg/m}^3$ ntg vid 6 % O_2 ,

I detta fall är ELV 100 mg/m^3 ntg vid 6 % O_2 , dvs provtagningsblanken är 0,8 % av ELV.

Isokinetisk avvikelse

Det uppmätta flödet före stoftprovtagning antas gälla för prov 1 och det uppmätta flödet efter stoftprovtagning antas gälla för prov 2 (vi har sett ett flertal exempel på att laboratorier tillämpar detta arbetssätt, se vidare diskussion i kapitel 5).

Gasens densitet beräknas till $1,233 \text{ kg/m}^3$ ntg med angivna värden på O_2 och CO_2 (torr gas) samt beräknad fukthalt. Densiteten vid aktuellt tryck och temperatur beräknas till $0,999 \text{ kg/m}^3$ (för båda proven). Beräkningar gjorda enligt Värmeforsks Mät-handbok 2005 ekvationer nr 5.22.6, 5.22.7 och 5.22.8.

Den uppmätta hastigheten v_a (medelvärden) beräknas till 7,62 m/s för prov 1 och 5,44 m/s för prov 2.

För prov 1 har flödet genom gasuret varit 0,495 l/s ntg och för prov 2 har det varit 0,474 l/s ntg. Vid rådande förhållanden i skorstenen, och med den angivna sondspetsdiameter 12 mm beräknas flödeshastigheten i sondspetsen v_N till 6,98 m/s för prov 1 och 6,69 m/s för prov 2. Flödet genom gasuret har alltså varit för lågt för prov 1 och för högt för prov 2.

Den isokinetiska avvikelsen v_N/v_a beräknas till - 8,4 % för prov 1 och + 23 % för prov 2. Avvikelserna är i båda fallen så stora att proven skall förkastas enligt standardens prestandakrav.

Isokinetisk avvikelse (alternativ beräkning)

Ett alternativt angreppssätt är att beräkna medelvärden av samtliga uppmätta hastigheter $v_a = 6,53 \text{ m/s}$. I detta fall så har flödet genom gasuret varit något för högt för båda proven.

Den isokinetiska avvikelsen v_N/v_a beräknas då till + 6,9 % för prov 1 och + 2,4 % för prov 2. Båda proven uppfyller standardens prestandakrav.

De båda ovanstående exemplen illustrerar tydligt att det inte är tillräckligt att bestämma flödet några enstaka gånger i samband med provtagning med tanke på de antaganden som då måste göras och de konsekvenser som dessa antaganden får, se vidare diskussion i kapitel 5.

4.1.2 Insända resultat, tabeller

Tabell 4.1.1 Resultat för stofmätning enligt EN 13284-1. Prov 1.

ID	Fukthalt vol-%	m, skölj Mg	m, filter mg	c mg/m ³ ntg	c _{6% O₂} mg/m ³ ntg	isokin. avvik. %
0	22,5	1,19	152,7	86,3	94,5	-8,4
1	22,5	1,19	152,7	86,3	94,5	6,8
2	22,5	1,3	151,4	85,6	93,8	7,0
3	22,5	1,2	152,7	86,3	**	7
4	22,5	1,19	152,7	86,3	73,3	2,9
5	22,5	1,2	152,7	86,3	94,5	7,0
6	22,5	1,3	152,7	86,4	94,6	*
7	22,5	1,2	152,7	86,3	94,5	7
8	22,5	1,3	152,7	86	95	-8
9	24,3	0	152,7	95	104	15,7
10	22,46	1,2	152,7	86,3	94,5	7,0
11	23,18	1,3	151,4	92,4	101	0,8
12	22,5	1,3	152,7	86	95	3,6
13	22,46	1,189	152,7	86,31	94,53	-3,8
14	22,5	1,2	152,7	86,3	94,5	-7,0
15	24	1,25	152,7	93,3	103	-1,3
16	22,45	1,2	152,7	86,4	94,6	-10,03
17	22,48	1,2	152,7	86,3	94,6	7,03
18	22,4	1,2	152,7	86	94	8,3

* ”Vi vågar inte uttala oss om isokinetisk avvikelse; för detta krävs att hastighetsmätningen sker samtidigt med stofprovtagningen”

** Lab har ej lämnat svar

Anmärkning: ID 0 är resultatet från uträkningen i 4.1.1, övriga är resultaten från de deltagande laboratorerna.

Tabell 4.1.2 Resultat för stofmätning enligt EN 13284-1. Prov 2.

ID	Fukthalt vol-%	m, skölj mg	m, filter mg	c mg/m ³ ntg	c _{6% O₂} mg/m ³ ntg	isokin. avvik. %	Blank % rel. ELV
0	22,5	1,31	168,4	99,3	108,7	23	0,8
1	22,5	1,31	168,4	99,4	109	2,3	0,8
2	22,5	1,2	167,1	98,5	108,0	2,5	**
3	22,5	1,3	168,4	99,4	**	2	**
4	22,5	1,31	168,4	99,4	84,3	7,0	1,3
5	22,5	1,3	168,4	99,4	109	1,8	0,4
6	22,5	1,2	168,4	99,3	108,7	*	0,8
7	22,5	1,3	168,4	99,4	108,8	2	0,8
8	22,5	1,2	168,4	99	110	23	0,82
9	24,3	2,5	168,4	111	122	-13,7	0,83
10	22,46	1,3	168,4	99,2	108,6	2,5	0,8
11	23,18	1,2	164,4	104,6	115	5,0	0,8
12	22,5	1,2	168,4	99	109	-0,8	1,3
13	22,46	1,311	168,4	99,36	108,83	29,0	0,7
14	22,5	1,3	168,4	99,4	108,8	-2,5	0,82
15	24	1,25	168,4	108	119	-5,5	0,9
16	22,45	1,2	168,4	99,3	108,8	20,26	0,80
17	22,48	1,3	168,4	99,4	108,9	2,55	1,42
18	22,5	1,3	168,4	99	109	-23,1	0,8

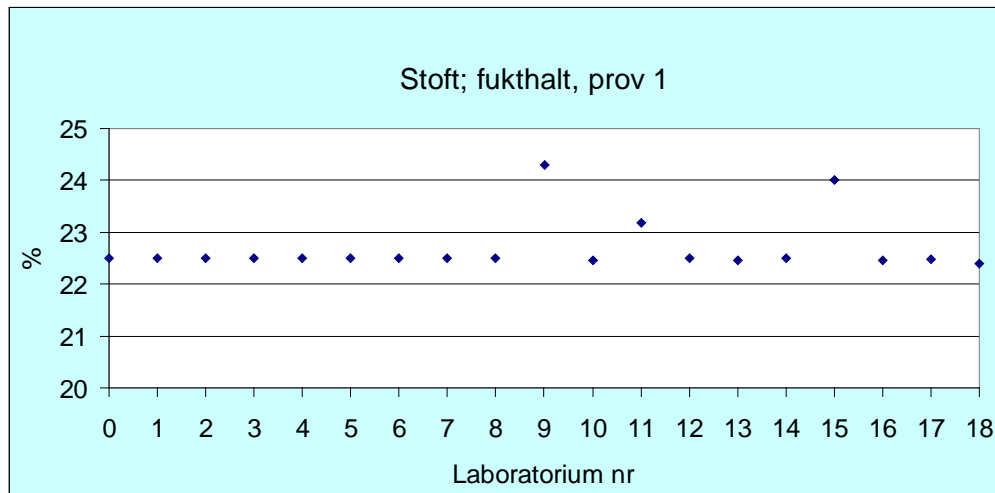
* "Vi vågar inte uttala oss om isokinetisk avvikelse; för detta krävs att hastighetsmätningen sker samtidigt med stofprovtagningen"

** Lab har ej lämnat svar

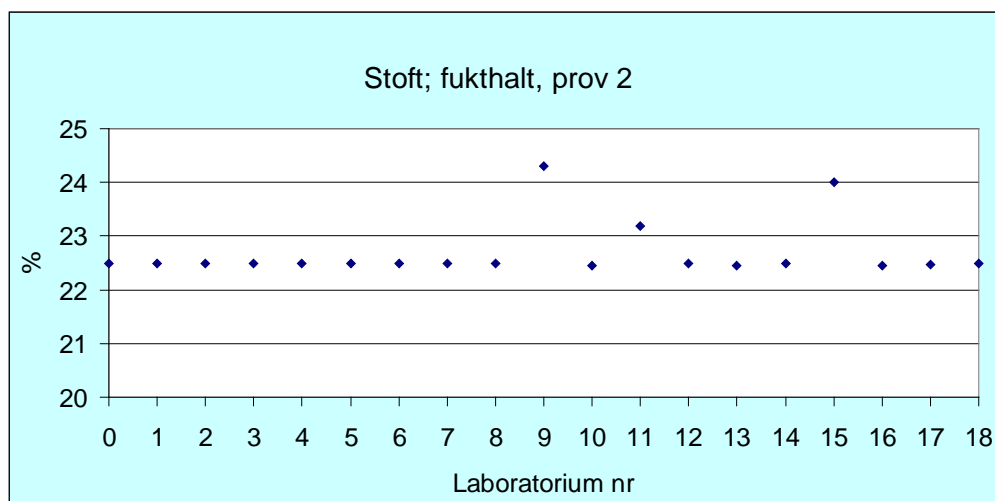
Anmärkning: ID 0 är resultatet från uträkningen i 4.1.1, övriga är resultaten från de deltagande laboratorerna.

4.1.3 Insända resultat, figurer

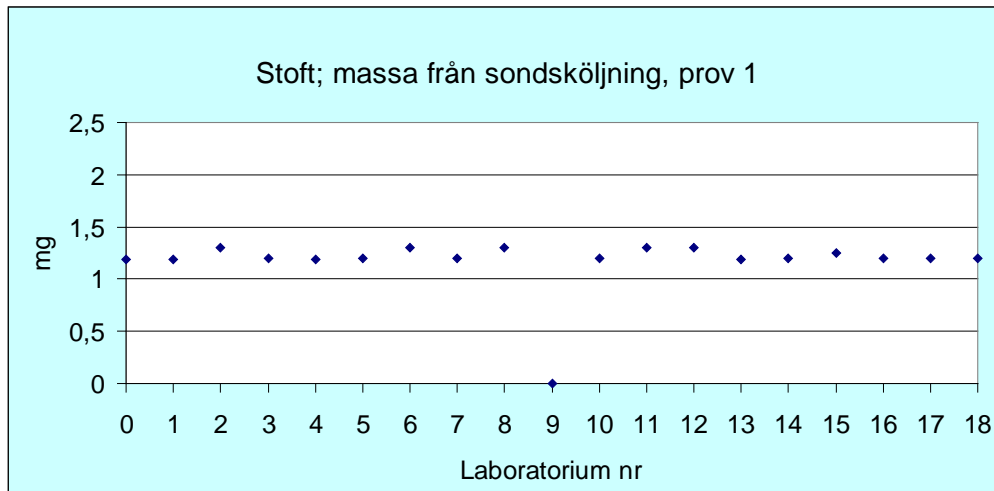
Grafisk presentation av resultaten i tabellerna 4.1.1 och 4.1.2.



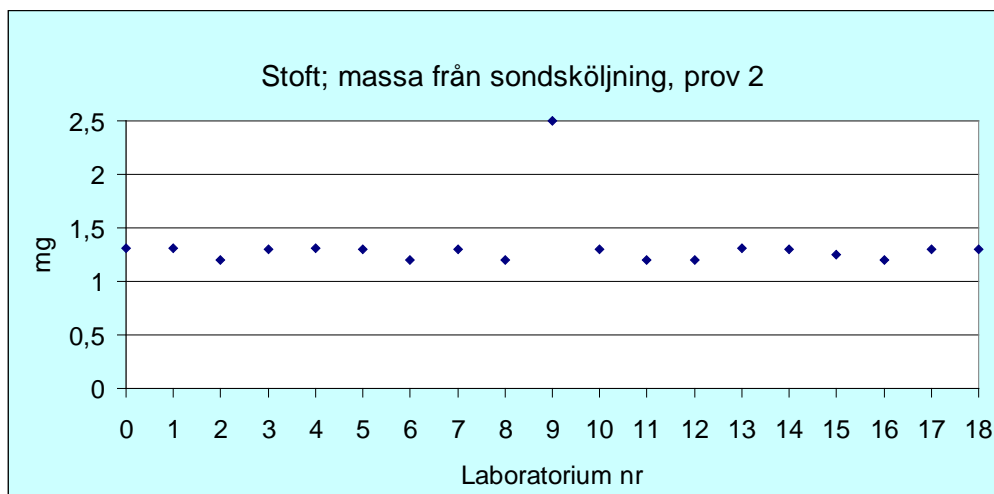
Figur 4.1.3.1 Prov 1. Fukthalten i rökgasen (%).



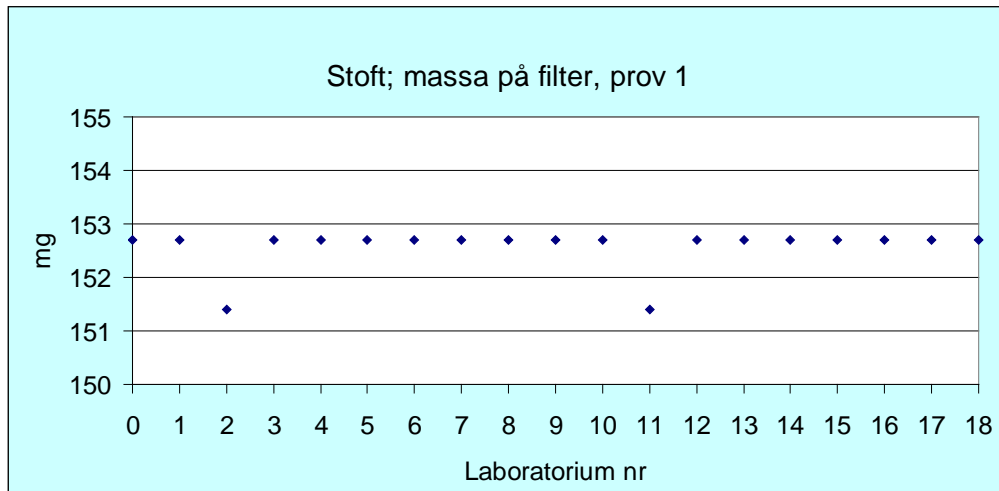
Figur 4.1.3.2 Prov 2. Fukthalten i rökgasen (%).



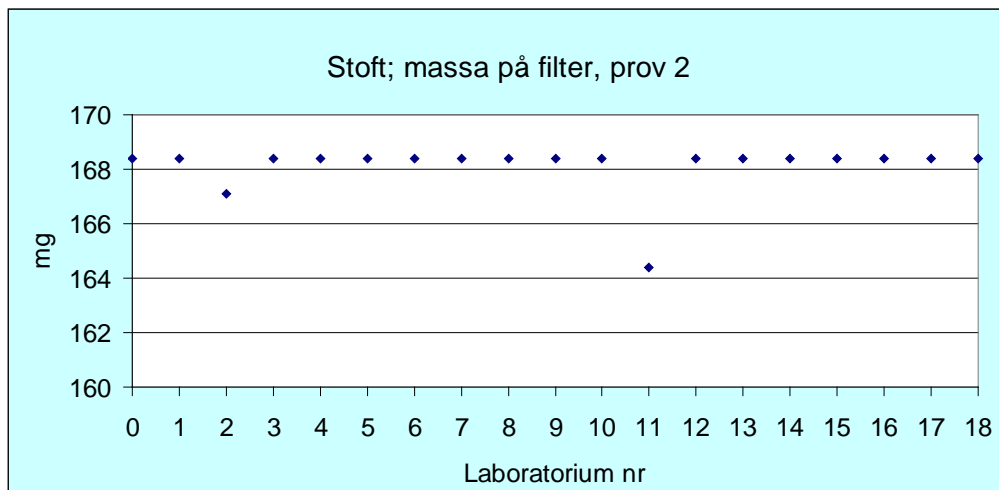
Figur 4.1.3.3 Prov 1. Massa från sondsköljningen (mg).



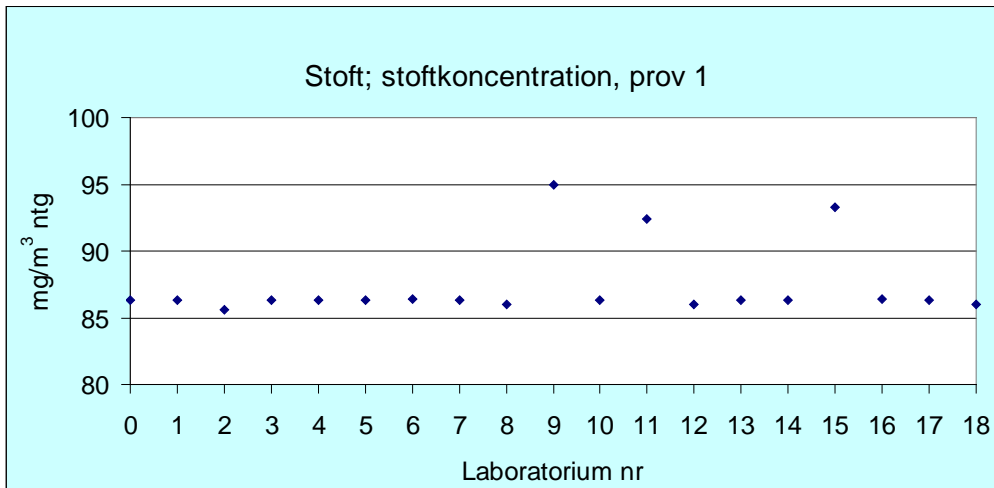
Figur 4.1.3.4 Prov 2. Massa från sondsköljningen (mg).



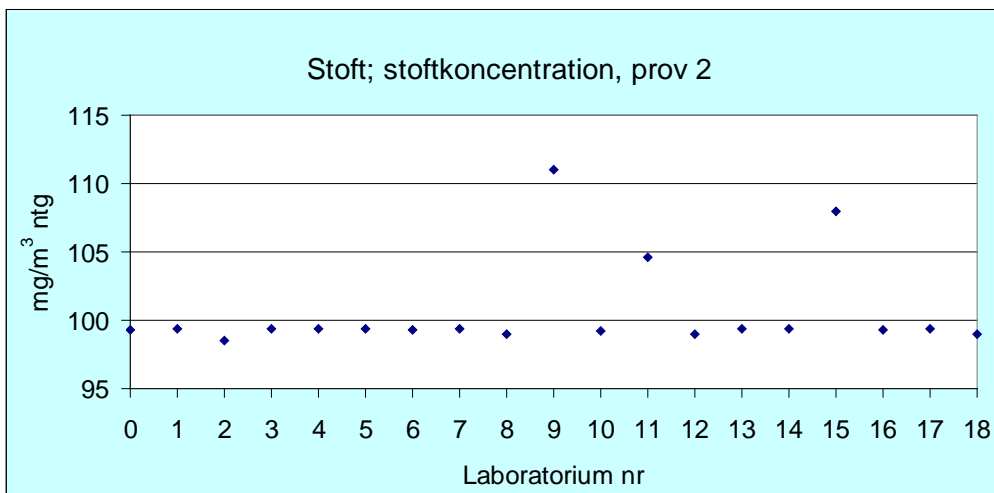
Figur 4.1.3.5 Prov 1. Massa uppsamlat på filtret (mg).



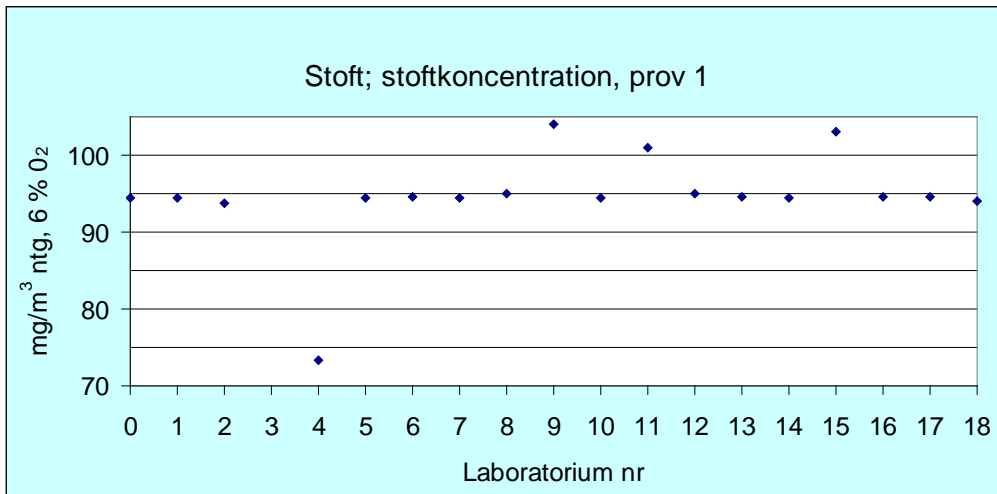
Figur 4.1.3.6 Prov 2. Massa uppsamlat på filtret (mg).



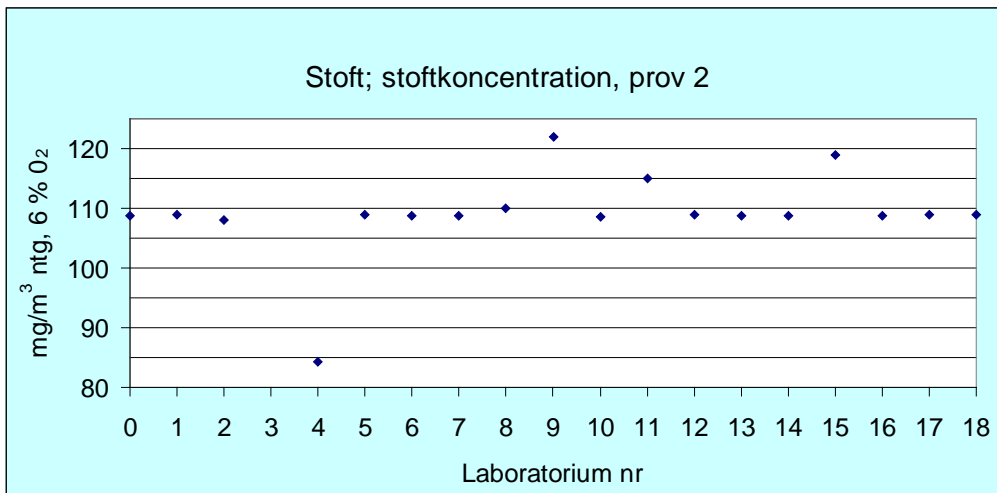
Figur 4.1.3.7 Prov 1. Stoftkoncentration (mg/m³ ntg).



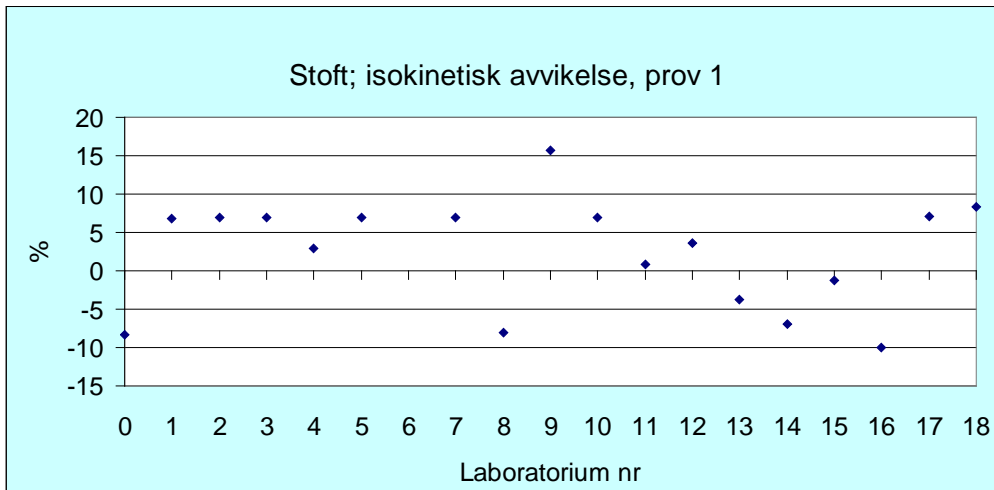
Figur 4.1.3.8 Prov 2. Stoftkoncentration (mg/m³ ntg).



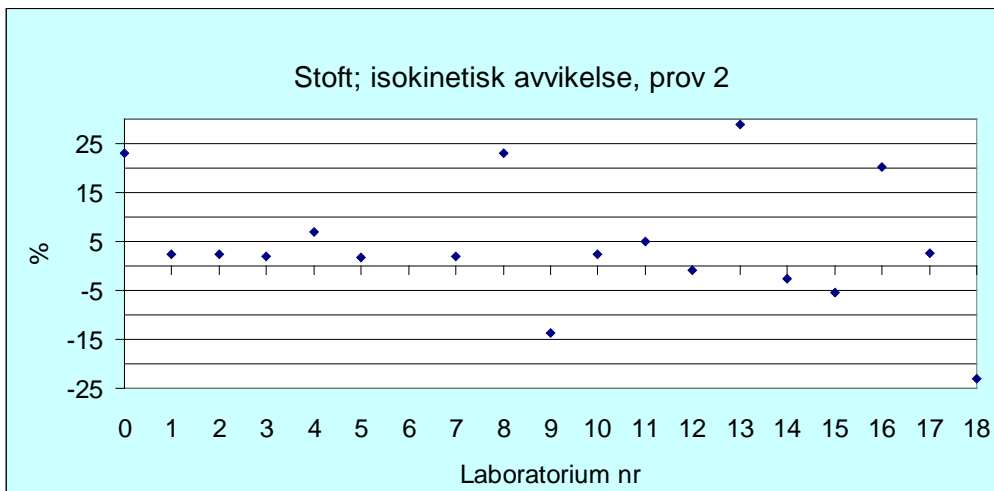
Figur 4.1.3.9 Prov 1. Stoftkoncentration (mg/m³ ntg, 6 % O₂).



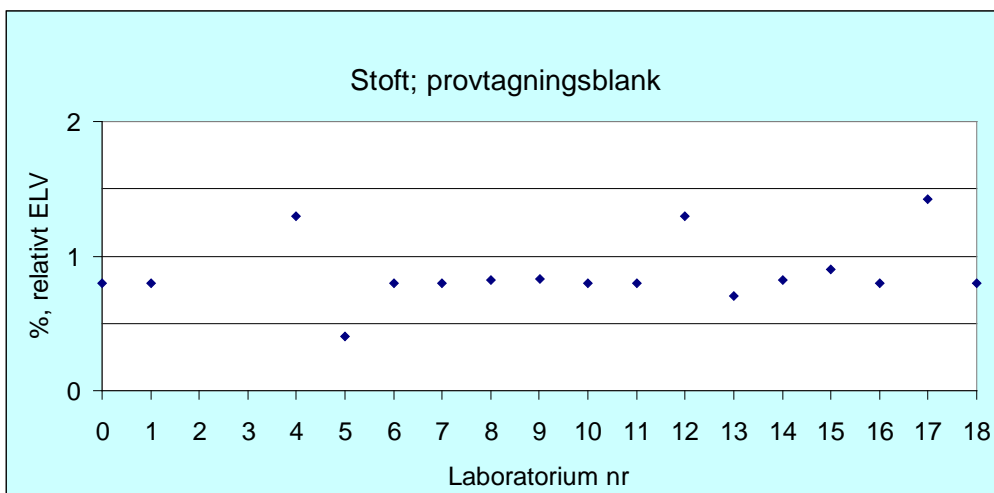
Figur 4.1.3.10 Prov 2. Stoftkoncentration (mg/m³ ntg, 6 % O₂).



Figur 4.1.3.11 Prov 1. Isokinetisk avvikelse (%).



Figur 4.1.3.12 Prov 2. Isokinetisk avvikelse (%).



Figur 4.1.3.13 Provtagningsblank (% , relativt ELV).

4.2 Provningsjämförelse 2011 – EN 14791 (SO₂)

Uppgiften för detta delmoment finns beskrivet i kapitel 2.2.

4.2.1 Exempel på redovisning

Korrektionsfaktor intern kontroll: Först efterfrågades korrektionsfaktorn för bruksinstrumentet vid ett flöde av ca 2 liter/minut. Referensnormalen avlästes till 276 liter och hade en korrektionsfaktor på + 1,9 %. Bruksinstrumentet avlästes till 279 liter. Korrektionsfaktorn för bruksinstrumentet (k_{bruk}) blir då:

$$279 \cdot k_{\text{bruk}} = 276 \cdot 1,019$$

dvs korrektionsfaktorn för bruksinstrumentet = 1,008.

Anmärkning: Temperaturen och trycket antas vara identiska för båda gasuren under mätningen.

SO₂-mätning: Uppmätt gasvolym är $V_2 - V_1 = 26,617 - 26,523 = 0,094 \text{ m}^3 = 94 \text{ liter}$ och provtagningstiden är 52 minuter, dvs $94/52 = 1,8 \text{ liter/minut}$ vilket innebär att korrektionsfaktorn som bestämts vid flödet 2 liter/minut kan användas.

Den korrigerade gasvolymen är då $94 \cdot (1 - 0,008) = 93,248 \text{ liter}$.

Den torra gasvolymen vid standardtillstånd är

$$V_{m(\text{std})} = (V_2 - V_1) \cdot \frac{T_{\text{std}}}{T_m} \cdot \frac{P_m}{P_{\text{std}}} =$$

$$= 93,248 \cdot 273/(273 + 23) \cdot (101,3 + 0,70)/101,3 = 86,256 \text{ liter} = 0,0863 \text{ m}^3.$$

Enligt EN 14791 är gasurets osäkerhet summan av osäkerheterna för provtagen volym, temperaturmätningen och absoluttrycket. Som schablonvärden för dessa osäkerheter kan prestandakraven i standarden användas för att få en uppfattning om storleken, dvs $\pm 2 \%$, $\pm 2,5 \text{ K}$ respektive $\pm 1 \%$. Här känner man endast övre och undre gränsen och sannolikhetsfördelningen antas då vara konstant mellan dessa gränser (rektangulär fördelning).

Den kombinerade osäkerheten för bestämningen av provgasvolymen blir då

$$u_c = \sqrt{2^2/3 + ((2,5/296) \cdot 100)^2/3 + 1^2/3} = 1,38 \%$$

Den utökade osäkerheten (95 % konfidensintervall) är $U_c = 2 \cdot u_c = 2,76 \%$.

Halt i absorptionslösningen ($q_{\text{SO}_4^{2-}}$) = 3,7 mg SO₄²⁻/prov (resultat från analyslab).

Masskoncentrationen av SO₂ (C_m) i mg/m³ beräknas enligt

$$C_m = q_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot (64,1/96,1) / V_{m(\text{std})} \quad (\text{jfr ekvation 5 i EN 14791})$$

dvs SO₂-halt i provet = $(3,7 \cdot (64,1/96,1))/0,0863 = 28,59 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ (norm).

Den korrigerade SO₂-koncentrationen (C_{corr}) till referenshalt syre beräknas enligt

$$C_{\text{corr}} = \frac{21 - O_{2,\text{ref}}}{21 - O_{2,\text{meas}}} \cdot C_{\text{actual}} \quad (\text{jfr ekvation 7 i EN 14791})$$

dvs $C_{\text{corr}} = 28,59 \cdot (20 - 11)/(21 - 8,6) = 23,1 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ (norm och 11 % O₂).

Osäkerheten för den ackrediterade analysen uppges vara 20 % och osäkerheten i O₂-bestämningen 5 %. Det framgår inte om det är den utökade totala osäkerheten (95 % konfidensintervall) som avses men det är rimligt att anta att så är fallet. Vid beräkningen av den kombinerade osäkerheten för bestämningen av SO₂-halten i provet skall man i så fall först dividera de angivna osäkerheterna med en faktor 2 innan värdena används i beräkningen.

Den kombinerade osäkerheten för bestämningen av SO₂-halten i provet blir då

$$u_c = \sqrt{10^2 + 1,38^2 + 2,5^2} = 10,4 \%$$

Den utökade osäkerheten (95 % konfidensintervall) är $U_c = 2 \cdot u_c = 20,8 \%$.

4.2.2 Insända resultat, tabell

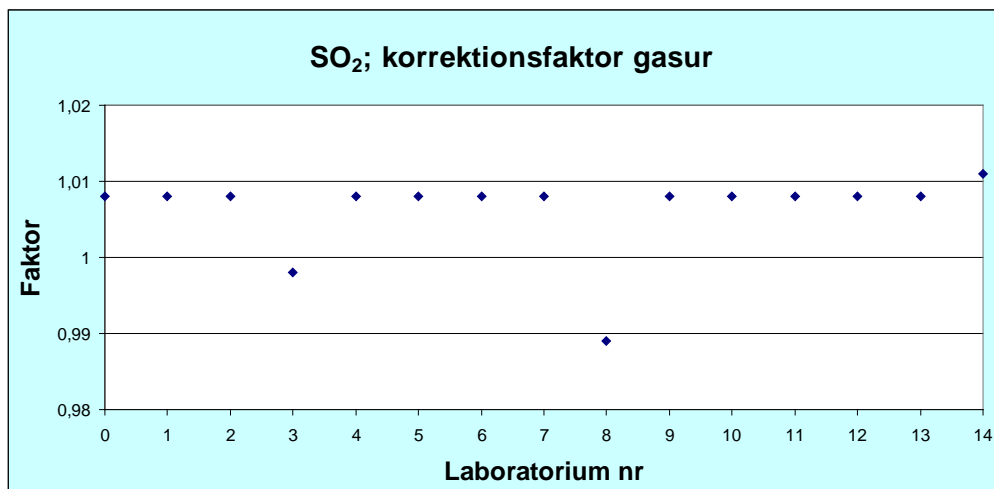
Tabell 4.2.1 Resultat för SO₂-mätning enligt EN 14791.

ID	Faktor	Provgasvolym		Koncentration	
		Värde m ³ (ntg)	Mätosäkerhet %	SO ₂ mg/m ³ (ntg 11% O ₂)	Mätosäkerhet %
0	1,008	0,0863	2,8	23,1	20,8
1	1,008	0,0865	2,7	23,0	23,6
2	1,008	0,086	1,85	23,1	32,1
3	0,998	0,0864	2	34	10
4	1,008	0,086	2,4	23	21
5	1,008	0,0865	2,8	23,0	21,2
6	1,008	0,087	8	23	26
7	1,008	0,086	5,0	34,52	7,8
8	0,989	0,0947	1,7	24,5	10,5
9	1,008	0,0865	2,1	23,0	20,9
10	1,008	0,0865	2,5	23	22
11	1,008	0,087	10,5	22,8	24,9
12	1,008	0,0864	4,3	23,0	7,4
13	1,008	0,0865	2,76	22,99	21,33
14	1,011	0,088	4	22,64	41

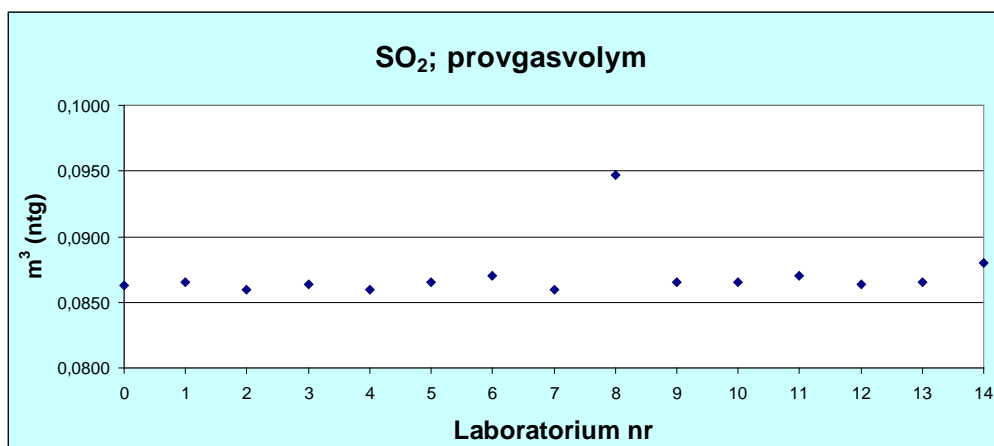
Anmärkning: ID 0 är resultatet från uträkningen i 4.2.1, övriga är resultaten från de deltagande laboratorerna.

4.2.3 Insända resultat, figurer

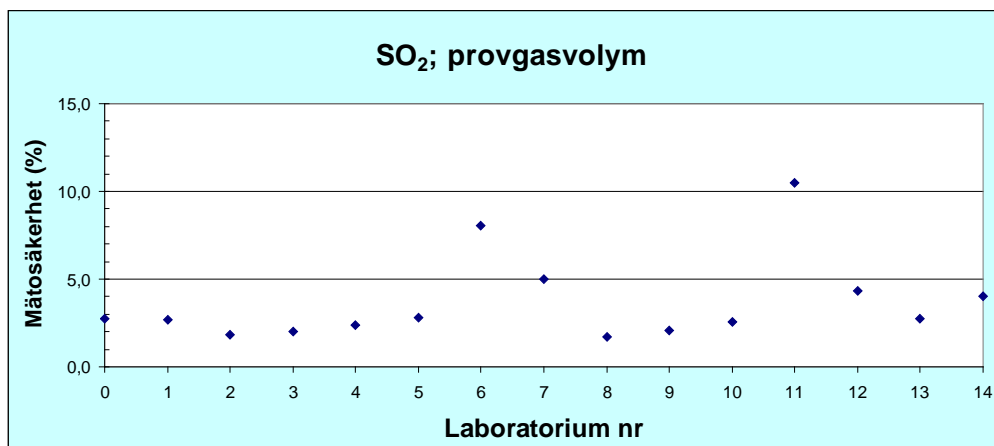
Grafisk presentation av resultaten i tabell 4.2.1.



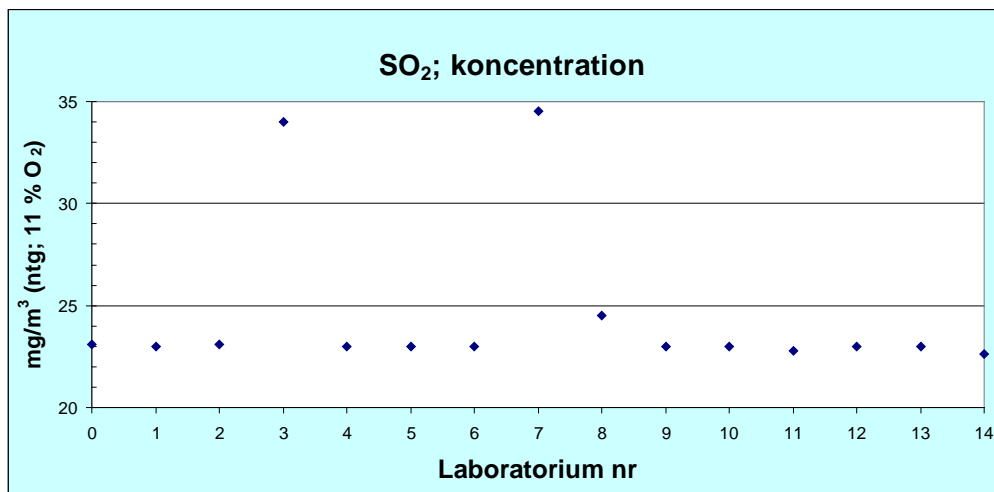
Figur 4.2.3.1 Korrektionsfaktor för bruksinstrumentet vid flödet ca 2 liter/minut.



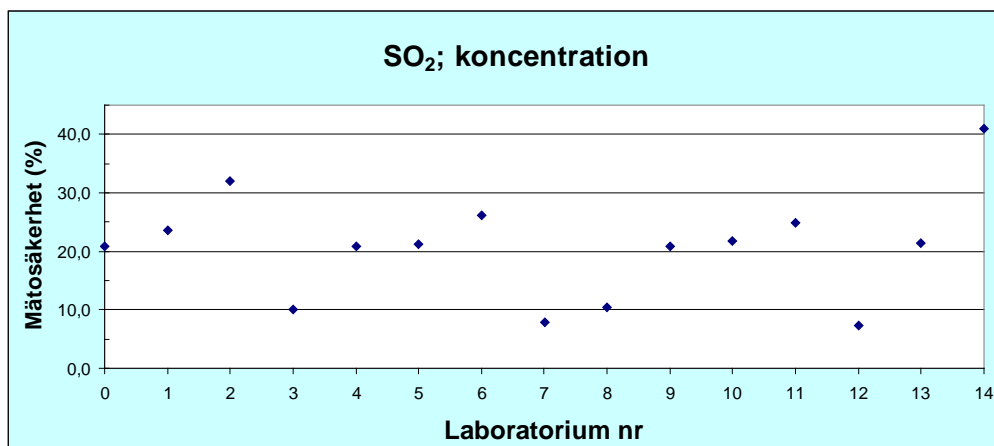
Figur 4.2.3.2 Provgasvolym $V_{m(std)}$ (m³ ntg).



Figur 4.2.3.3 Mätosäkerheten (%) för bestämningen av provgasvolymen.



Figur 4.2.3.4 Koncentrationen $c_{m(11\%)}$ (mg SO₂/m³ ntg vid 11 % O₂).



Figur 4.2.3.5 Mätosäkerheten (%) för bestämningen av SO₂-koncentrationen.

4.3 Provningsjämförelse 2011 – EN 14385 (metaller)

Uppgiften för detta delmoment finns beskrivet i kapitel 2.3.

4.3.1 Exempel på redovisning

Den totala masskoncentrationen för varje metall i rökgaserna beräknas enligt följande vid sidoströmsuppställning av provtagningsutrustningen (jfr EN 14385, Bilaga B, figur b):

$$\beta_{El} = \frac{m_{El,sol}}{V_{main} + V_{side}} + \frac{m_{El,gas}}{V_{side}} \quad (\text{ekvation 3 i EN 14385})$$

där

$m_{El,sol}$ är summan av enskilda metaller i sköljvetskorna från huvudströmsdelen av provtagningsståget och från filtret;

$m_{El,gas}$ är summan av enskilda metaller i sköljvetskorna från sidoströmsdelen av provtagningsståget och från absorptionsflaskorna.

Vid valideringstesterna av EN 14385 beslöts att "I de fall provvärden eller blankvärden är lägre än detektionsgränsen, skall ett värde motsvarande halva detektionsgränsen användas vid beräkningarna. Om både provvärdet och blankvärdet ligger under detektionsgränsen skall för beräkningsändamål värdet sättas till halva detektionsgränsen, men det skall tolkas så att det verkliga värdet ligger mellan 0 och detektionsgränsen." Vidare att "Ansvarig myndighet skall ge klara anvisningar avseende detta eftersom det inte bara är väsentligt för dessa föroreningar utan också för andra såsom t.ex. dioxiner etc." (se EN 14385, kapitel 9.2.1)

Mätosäkerheter från analyslab är angivna med täckningsfaktor $k=2$, så för att räkna vidare med dessa data i en kombinerad mätosäkerhet så behöver man först dividera angivna värden med 2. För mindre-än-värden (enligt ovan) ansätts halva rapporteringsgränsen, och mätosäkerheten sätts också till halva rapporteringsgränsen (så att området 0 till rapporteringsgräns täcks in). Sannolikhetsfördelningen är kvadratisk så värdet delas med kvadratroten ur tre.

Tabell 4.3.1 Indata justerat för mindre-än-värden

	Flaska 1+2		Flaska 3		Filter		Sondskölj	
	värde	u	värde	u	värde	u	värde	u
As	0,0110	0,0064	0,0055	0,0032	1,0000	0,5774	0,0700	0,0053
Cd	0,0480	0,0036	0,0120	0,0009	0,2700	0,0338	0,0800	0,0060
Cr	0,1500	0,0113	0,0240	0,0018	1,0000	0,5774	1,6000	0,1200
Co	0,0055	0,0003	0,0011	0,0006	0,1250	0,0722	0,0700	0,0035
Cu	0,5000	0,0625	0,1000	0,0125	7,3000	0,7300	2,2000	0,2200
Mn	0,4600	0,0230	0,1500	0,0075	1,0000	0,5774	7,9000	0,7900
Pb	0,1100	0,0055	0,0022	0,0013	5,1000	0,5100	0,6700	0,0335
Ni	0,0435	0,0251	0,0220	0,0127	2,5000	1,4434	4,3000	0,5375
Sb	0,0435	0,0251	0,0220	0,0127	20,0000	11,5470	0,1300	0,0130
Tl	0,0170	0,0017	0,0011	0,0006	0,1250	0,0722	2,4000	0,2400
V	0,0110	0,0064	0,0055	0,0032	0,5000	0,2887	0,1000	0,0100

I kapitel 6.3 av standarden EN 14385 står: "För att uppnå en effektiv absorption av gasformiga metaller skall tre absorptionsflaskor placeras i serie. Analysförfaranden och/eller provtagningsförfaranden skall vara sådana att detektionsgränsen för varje metall bör vara åtminstone $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Om koncentrationen i den tredje absorptionsflaskan är mer än 10 % av den totala koncentrationen i provgasen (dvs β_{EI}) för en eller flera metaller skall hela resultatet förkastas."

Anmärkning: Fel i den svenska översättningen av EN 14385. En korrekt översättning skall vara enligt ovan.

I kapitel 9.2.4 av standarden EN 14385 står: "Enligt vad som anges i kapitel 6.3 skall analysförfarandet av den provtagna volymen vara sådant att detektionsgränsen för varje metall och varje del av provtagningsutrustningen skall vara åtminstone $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Detta medför ett krav på detektionsgränsen för hela provtagningsståget på $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$."

Detta krav motsvarar kontroll av gränsvärden på $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$ (för summan av Cd och Tl) och $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ (för summan av As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni och V) i EU-direktivet 2000/76/EG."

Normalisering till syrehalt på 11 % (volymsandelar) beräknas sedan enligt

$$\beta_{EI, \text{norm}} = \frac{21 - O_{2, \text{ref}}}{21 - O_{2, \text{meas}}} \cdot \beta_{EI} \quad (\text{jfr ekvation 5 i EN 14385})$$

där

$\beta_{EI, \text{norm}}$ är den normaliserade masskoncentrationen av varje metall,

β_{EI} är den uppmätta totala masskoncentrationen,

$O_{2, \text{meas}}$ är det uppmätta medelvärdet av O_2 -halten (volymsandel) under provtagningsstiden,

$O_{2, \text{ref}}$ är den syrehalt i torr gas som ges i direktivet för rapportering av normaliserade resultat (mg/m^3 ntg vid 11 % O_2)

Utgående från analysresultaten i kapitel 2.3 beräknas β_{EI} för varje metall och justeras sedan till en O_2 -halt på 11 %. I de fall en koncentration är angiven som $<[\text{värde}]$ används halva detta värde vid beräkningarna i analogi med vad som användes vid valideringstesterna av standarden.

I förordet till EN 14385 står: "Under utarbetandet av denna Europastandard genomfördes fältmätningar för att fastställa vissa funktionskrav. Dessa prover visade att i gasfasen kunde de flesta metaller inte bestämmas kvantitativt i absorptionslösningarna. Därför uttrycks resultaten från denna metod som den totala masskoncentrationen av metallen (dvs. gasformigt, löst i droppar, i fast form samt adsorberat på partiklar). Detta innebär att om metallerna huvudsakligen föreligger i fast fas bör inga signifikanta förluster (systematiska fel) på grund av dålig absorptionseffektivitet för metallerna i gasfas uppstå. Kvalitetskontrollkravet för att godkänna resultatet är massan i den sista absorptionsflaskan uttryckt som en minsta procentandel av den totala massan; detta minimum har satts vid en relativt hög nivå, baserad på erfarenheter av absorptionseffektiviteterna vid fältmätningarna."

Standardens omfattning: "Metoden är tillämplig på var och en av de specifika metallerna i haltintervallet 0,005 mg/m³ till 0,5 mg/m³. Om inte annat anges uttrycks koncentrationerna vid volymer i torrt tillstånd, normaliserat till 273 K, 101,3 kPa och omräknat till en torr syrehalt på 11 % (volymandel)."

Den tredje absorptionsflaskan är en kontroll på att metallerna har absorberats tillfredsställande i de två första flaskorna. Som sagts ovan står det i standarden att "Om koncentrationen i den tredje absorptionsflaskan är mer än 10 % av den totala koncentrationen i provgasen (β_{EI}) för en eller flera metaller skall hela resultatet förkastas."

Resultatet från tredje flaskan visar att för kadmium och mangan är koncentrationen mer än 10 % av den totala koncentrationen i provgasen och provet borde därför förkastas enligt kriterierna i standarden. För kadmium ligger dock den totala halten under mätområdet för metoden (0,005 mg/m³) och prestandakravet är därmed inte relevant och kan inte ligga till grund för att förkasta hela resultatet från provtagningen. För mangan finns dock inga sådana betänkligheter och resultatet skall av den anledningen förkastas.

Mätosäkerhet

Fram till och med parametrarna $m_{EI,sol}$ och $m_{EI,gas}$ kan mätosäkerheten räknas på traditionellt vis. För att kunna beräkna mätosäkerheten för parametern β_{EI} kan med fördel en numerisk beräkningsmetod användas, antingen med hjälp av speciell GUM-programvara eller i Excel. En sådan numerisk metod har tillämpats i resultatredovisningen nedan.

Tabell 4.3.2 Delresultat inklusive kombinerade mätosäkerheter

	$m_{EI,sol}$		$m_{EI,gas}$		β_{EI}	
	$\mu\text{g/prov}$	u	$\mu\text{g/prov}$	u	$\mu\text{g/m}^3$ ntg	u
As	1,0700	0,5774	0,0165	0,0071	0,9207	0,4323
Cd	0,3500	0,0343	0,0600	0,0037	0,7212	0,0406
Cr	2,6000	0,5897	0,1740	0,0114	3,2672	0,4506
Co	0,1950	0,0723	0,0066	0,0007	0,1954	0,0540
Cu	9,5000	0,7624	0,6000	0,0637	11,6629	0,7821
Mn	8,9000	0,9785	0,6100	0,0242	11,2947	0,7803
Pb	5,7700	0,5111	0,1122	0,0056	5,1435	0,3992
Ni	6,8000	1,5402	0,0655	0,0281	5,5484	1,1708
Sb	20,1300	11,5470	0,0655	0,0281	15,4371	8,5780
Tl	2,5250	0,2506	0,0181	0,0018	2,0124	0,1930
V	0,6000	0,2888	0,0165	0,0071	0,5720	0,2215

4.3.2 Insända resultat, tabeller

Tabell 4.3.3 Resultat från bestämning av metaller enligt EN 14385. β_{EI} för varje enskild metall.

ID	β_{EI} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]										
	As	Cd	Cr	Co	Cu	Mn	Pb	Ni	Sb	Tl	V
0	0,9207	0,7212	3,267	0,1954	11,66	11,29	5,144	5,548	15,44	2,012	0,5720
1	0,052	0,71	2,5	0,094	12	11	5,1	3,2	0,096	1,9	0,074
2	1,8	0,72	<4,0	<0,3	12	<12	<5,2	<7,9	<31	<2,1	<1,1
3	0,05	0,72	2,53	0,09	11,7	10,6	5,13	3,19	0,10	1,91	0,07
4	<1,79	0,72	<4,0	<0,29	11,7	<12,0	5,2	<7,9	<30,8	<2,1	<1,07
5	<1,79	0,72	<4,01	<0,3	11,66	<12,04	<5,16	<7,91	<30,78	<2,11	<1,07
6	<1,79	0,72	3,27	<0,30	11,7	11,3	5,14	5,55	<30,8	2,01	<1,07
7	0,92	0,7212	3,27	0,20	11,66	11,29	5,14	5,55	15,44	2,01	0,57
8	<1,8	0,72	<4,0	<0,3	12	<12	<5,2	<7,9	<31	<2,1	<1,1
9	<1,7	0,72	<4	<0,28	12	<12	5,1	<7,6	<30	<2,1	<0,99
10	0,92	0,72	3,27	0,20	11,66	11,29	5,14	5,55	15,44	2,01	0,57
11	<1,705	0,629	<3,825	<0,28	10,896	<10,885	5,128	7,57	<30,45	<2,097	<0,985

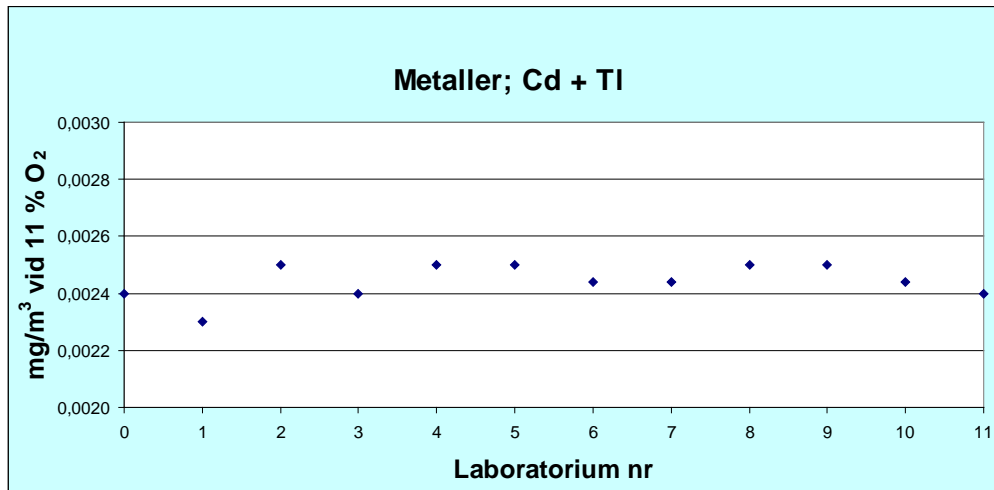
Anmärkning: ID 0 är resultatet från kontrollräkning enligt i 4.3.1, övriga är resultaten från de deltagande laboratorier.

Tabell 4.3.4 Resultat från bestämning av metaller enligt EN 14385. Summa Cd+Tl samt summa övriga metaller (mg/m^3 ntg, 11 % O_2) samt mätosäkerhet (täckningsfaktor $k=2$).

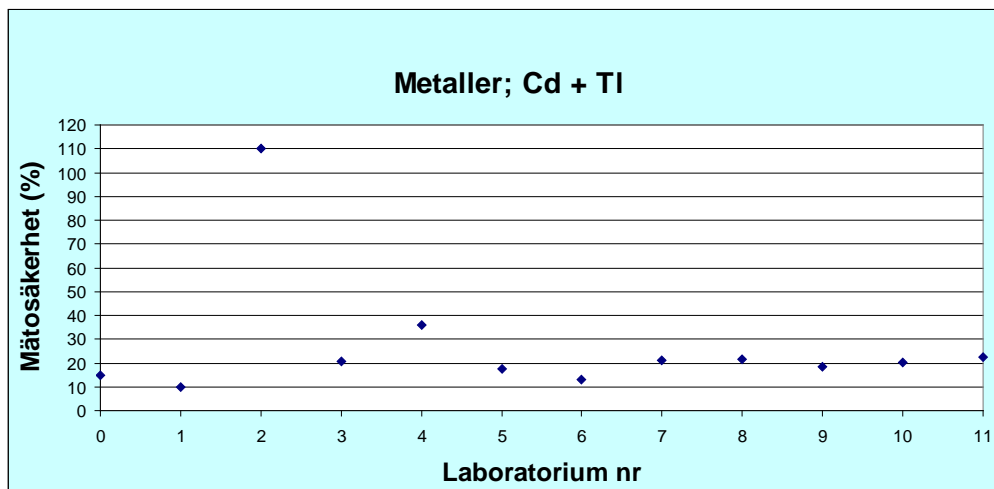
ID	Cd+Tl		As+ ... + V		Uppfylls prestandakraven?
	Värde	Mätosäk.	Värde	Mätosäk.	Överskridanden
	mg/m^3 ntg, 11 % O_2	%	mg/m^3 ntg, 11 % O_2	%	
0	0,0024	15	0,0483	33	Mn > 10 %
1	0,0023	10	0,030	10	Mn > 10 %
2	<0,0025	110	<0,067	243	Cd > 10 %, Mn > 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
3	0,0024	21	0,030	33	Cd, Mn
4	<0,0025	36	<0,067	37	Inget svar
5	0,0025	17,6	0,069	36,3	Cd > 10 %, Mn > 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
6	0,00244	13	0,0481	56	Cd > 10 %, Mn > 10 %
7	0,00244	21,32	0,04825	13,9	Mn, Cd, V > 10 %, Mn > 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
8	<0,0025	22	<0,067	25	Cd > 10 %, Mn > 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
9	0,0025	18,6	0,066	48,1	Cd > 10 %
10	0,00244	20,04	0,04825	23,16	Bara Pb och Tl har OK prestanda
11	<0,0024	22,3	<0,064	27,3	Inga överskridanden, prov OK

4.3.3 Insända resultat, figurer

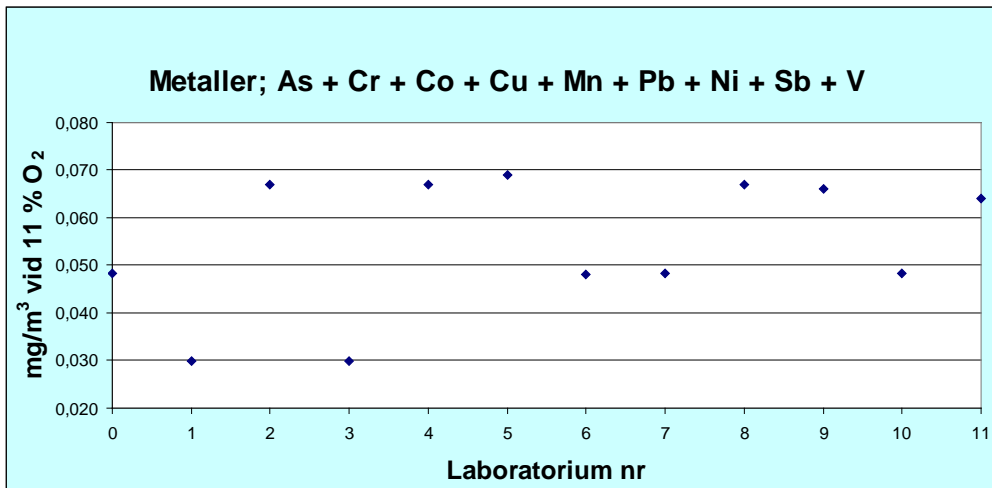
Grafisk presentation av resultaten i tabell 4.3.4.



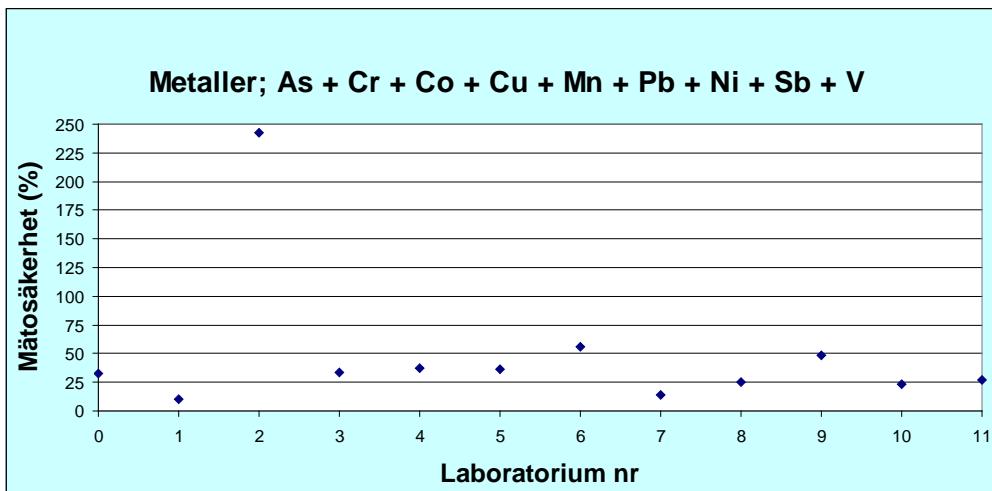
Figur 4.3.3.1 Koncentrationen av summan av Cd + Tl (mg/m³ ntg vid 11 % O₂).



Figur 4.3.3.2 Mätosäkerheten (%) för summan av Cd + Tl.



Figur 4.3.3.3 Koncentrationen av summan av As + Cr + Co + Cu + Mn + Pb + Ni + Sb + V (mg/m³ ntg vid 11 % O₂).



Figur 4.3.3.4 Mätosäkerheten (%) för summan av As + Cr + Co + Cu + Mn + Pb + Ni + Sb + V.

5. Diskussion

En allmän kommentar till resultatet av provningsjämförelsen 2011 är att det är ett dåligt utfall. Inte för någon enda efterfrågad parameter har samtliga laboratorier svarat likartat, för några parametrar är spridningen helt oacceptabel. Vi är medvetna om att indata ibland ges på ett annorlunda sätt än vad laboratoriet är vana vid men det är tyvärr ofrånkomligt.

5.1 Provningsjämförelse 2011 - EN 13284-1 (stoff)

Det råder olika uppfattningar om hur massan från sondsköljning skall fördelas över flera prov. Lab nr 9 väljer att lägga hela massan på det sista provet vilket är svårmotiverat, medan lab nr 15 delar massan lika på proven. Övriga laboratorier fördelar antingen massan utifrån provtagen volym eller provtagen massa på respektive filter, där det senare är det korrekta tillvägagångssättet enligt standarden.

Tre laboratorier av 18 gör allvarliga fel vid beräkningen av stoftkoncentration vilket ger missvisande resultat, ytterligare ett laboratorium gör en felaktig beräkning vid omvandling till 6 % O₂ vilket sammantaget gör att > 20 % av deltagarna rapporterar helt felaktiga resultat.

När det gäller provtagningsblanken så saknas svar från två laboratorier och ytterligare fyra laboratorier redovisar avvikande resultat. Provtagningsblank skall alltid tas och skall alltid redovisas i rapporter från stoftmätning.

Isokinetisk avvikelse

När det gäller isokinetisk avvikelse finns det mycket att fundera och diskutera kring. Upplägget i provningsjämförelsen är i sig felaktigt vilket laboratorium nr 6 påpekar och väljer att inte svara på denna deluppgift. Vi har dock noterat att det är på detta sätt som flera laboratorier tidigare har valt att tillämpa kontrollen av isokinetik. Den enorma spridningen i resultat tyder på att deltagande laboratorier har gjort olika tolkningar av hur flödesmätningarna skall användas, men det lär också finnas en hel del felaktigheter i hur den isokinetiska avvikelsen beräknas, t.ex. vad som är en positiv och vad som är en negativ avvikelse.

Avseende isokinetisk avvikelse vill vi framföra följande: För att få en korrekt jämförelse måste samtlig mätning av flöde ske under hela stoftprovtagningen, för att fånga upp eventuella variationer under mätperioden. Vid användande av nolltryckssond, och med rutiner för löpande kontroll och justering av nolltrycket, kan man dock hävda att det är onödigt att kontrollmäta flödet parallellt.

5.2 Provningsjämförelse 2011 - EN 14791 (SO₂)

För den första deluppgiften med korrektionsfaktorer är det två laboratorier som redovisar avvikande resultat. För den efterfrågade SO₂-koncentrationen är det två laboratorier av 14 som redovisar felaktiga resultat.

Det är stor spridning på angiven mätosäkerhet. Den angivna mätosäkerheten för analysen (20 %) låter högt, men om det är fråga om den utökade mätosäkerheten (95 % konfidensintervall) kanske den inte är helt orimlig utan kan vara ett realistiskt värde.

Det är inte rimligt att den totala mätosäkerheten för provtagning och analys skulle vara lägre än analysens mätosäkerhet.

Standarden ställer krav på att osäkerheten (den utökade osäkerheten = $2 \cdot u_c$) maximalt får vara 20 % när den används som standardreferensmetod. För att göra en korrekt utvärdering av mätosäkerheten är det nödvändigt att tydligt klargöra vad de angivna osäkerheterna avser.

5.3 Provningsjämförelse 2011 - EN 14385 (metaller)

Det finns inga klara riktlinjer i Sverige för hur summorna skall beräknas när det finns värden under detektionsgränsen med bland termerna. Det är dock förvånande att så få laboratorier väljer att tillämpa den metodik som finns beskriven i standarden där man ansätter halva detektionsgränsen. Några laboratorier räknar dessa termer som noll och några räknar med hela värdet, vilket gör att man får tre olika "nivåer" i slutresultaten, där den undre nivån kan anges som lower limit och den övre som upper limit. Ett laboratorium rapporterar båda dessa värden. Det skulle vara önskvärt med klara riktlinjer från behörig myndighet.

Att räkna med mätosäkerheter för metaller fullt ut är svårt och man behöver då tillämpa numeriska metoder. Bland deltagarna finns det olika sätt att göra detta som (med ett undantag) ändå leder till likartade resultat.

När det gäller uppfyllande av prestandakrav råder det mycket olika meningar. Ett laboratorium anser felaktigt att prestandakraven är uppfyllda och ett laboratorium kan inte ens svara på frågan. Med ett par undantag så anser de flesta övriga att prestandakraven för Mn och/eller Cd inte är uppfyllda. Som påpekats tidigare i denna rapport så är det en olycklig felöversättning i den svenska versionen av standarden som gör att många tror att $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ är ett prestandakrav, men så är alltså inte fallet. Det enda prestandakravet är att halten i 3:e flaskan ej får vara högre än 10 % av totala metallhalten. Dock så bör man göra tolkningen att detta prestandakrav endast gäller i de fall då man överstiger metodens arbetsområde för respektive metall, dvs $0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$. Vidare så kan ju prestandakravet ej heller verifieras i de fall som halten i 3:e flaskan understiger detektionsgränsen.

Flera laboratorier kommenterar att även om prestandakravet ej är uppfyllt så kan provet ändå anses vara OK eftersom värdena är så långt under ELV. Om syftet med mätningen är att kontrollera om EU-direktivets krav uppfylls, visar resultatet tydligt att så är fallet.

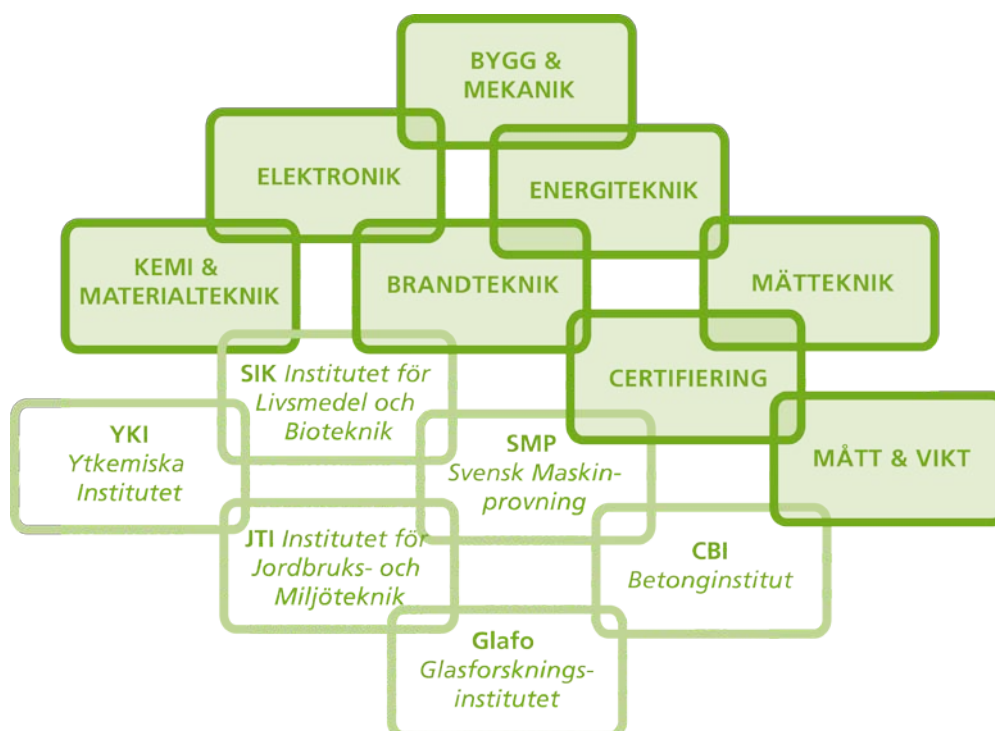
Det danska tolkningsdokumentet RefLab MEL-08a sätter (av okänd anledning) prestandakravet till 20 % och kräver ej heller sondsköljning, vilket gör att man kan ifrågasätta om tillämpningen är likvärdig med standarden.

6. Referenser

- EN 13284-1 Stationary source emission – Determination of low range mass concentration of dust. Part 1: Manual gravimetric method. (Nov. 2001)
- SS-EN 13284-1 Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av låga masskoncentrationer av stoft. Del 1: Manuell gravimetrisk metod. (2001-12-14)
- EN 14385 Air quality – Stationary source emissions – Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Sd, Tl and V. (February 2004)
- SS-EN 14385 Luftkvalitet – Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av totalutsläpp av As, Cd, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Sd, Tl och V. (2004-03-12)
- EN 14791 Stationary source emissions – Determination of mass concentration of sulphur dioxide – Reference method. (November 2005)
- SS-EN 14791 Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av masskoncentrationen svaveldioxid – Referensmetod. (2005-11-18; svensk utgåva 2008-01-17)
- EN ISO 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (ISO/IEC 17025:2005). (May 2005)
- SS-EN ISO/IEC 17025 Allmänna kompetenskrav för provnings- och kalibreringslaboratorier. (Utgåva 2, 2005)
- ISO/IEC 17043 Conformity assessment – General requirements for proficiency testing. (1st Ed., 2010-02-01)
- NFS 2004:6 Naturvårdsverkets föreskrifter om mätutrustning för bestämmande av miljöavgift på utsläpp av kväveoxider vid energiproduktion. (Naturvårdsverket, 2004)
- Värmeforsk Rapport 937 Lennart Gustavsson, Gunnar Nyquist – Värmeforsks mät-handbok, utgåva 3, 2005.

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Vi arbetar med innovation och värdeskapande teknikutveckling. Genom att vi har Sveriges bredaste och mest kvalificerade resurser för teknisk utvärdering, mätteknik, forskning och utveckling har vi stor betydelse för näringslivets konkurrenskraft och hållbara utveckling. Vår forskning sker i nära samarbete med universitet och högskolor och bland våra cirka 9000 kunder finns allt från nytänkande småföretag till internationella koncerner.



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Box 857, 501 15 BORÅS

Telefon: 010-516 50 00, Telefax: 033-13 55 02

E-post: info@sp.se, Internet: www.sp.se

www.sp.se

Mer information om SP:s publikationer: www.sp.se/publ

Energiteknik

SP Rapport 2012:16

ISBN 978-91-87017-31-5

ISSN 0284-5172