

ITM rapport 21



Automatiska rökgasmätningar
Provningsjämförelse 1994

Bestämning av halter i referensgasblandningar

Gunnar Nyquist

Institutet för tillämpad miljöforskning

Institute of Applied Environmental Research

ITM rapport 21

Automatiska rökgasmätningar Provningsjämförelse 1994

Bestämning av halter i referensgasblandningar

Gunnar Nyquist

Förord

Luftlaboratoriet vid ITM (Institutet för Tillämpad Miljöforskning, Stockholms Universitet) har för SWEDAC:s räkning organiserat en provningsjämförelse mellan 21 luftlaboratorier som utför automatiska rökgasmätningar. Av de deltagande laboratorierna var 16 (inklusive en filial) ackrediterade för att utföra sådana årliga kontrollmätningar som krävs enligt föreskrifterna om NO_x-avgifter och miljökontroll av NO_x, SO_x (SNFS 1992:5 och SNFS 1992:6).

I rapporten redovisas vilka laboratorier som deltog, vilken mätutrustning som användes samt de resultat som erhöles.

Studsvik i maj 1994

Innehåll

	Sid.
1. Bakgrund	1
2. Förutsättningar	2
3. Deltagande laboratorier	2
4. Mätutrustningar	2
5. Utvärderingsmetodik	3
6. Resultat	6
7. Referenser	9
Bilaga 1: Förteckning över deltagande laboratorier	10
Bilaga 2: Instrumentering	12
Bilaga 3: Tabeller	14
Bilaga 4: Figurer	17

1. Bakgrund

Den 1/1 1992 trädde Naturvårdsverkets föreskrifter SNFS 1991:5 och 1991:6 (NO_x-avgifter; miljökontroll NO_x och SO_x) i kraft och därmed krav på obligatorisk årlig kontroll av alla berörda anläggningars mätsystem av "sakkunnig och oberoende besiktningsman". I de senaste utgåvorna (SNFS 1992:5 och SNFS 1992:6) har termen "sakkunnig och oberoende besiktningsman" bytts ut mot "ackrediterat laboratorium". Krav på ackreditering började gälla 1 januari 1993.

SWEDAC ackrediterade de första luftlaboratorierna under hösten 1992. I dagsläget (maj 1994) har 15 laboratorier erhållit ackreditering.

I en ackreditering ingår att regelbundet delta i erforderliga provningsjämförelser. En första provningsjämförelse för luftlaboratorier genomfördes hösten 1992 - våren 1993 av Luftlaboratoriet, ITM på uppdrag av Naturvårdsverket. Resultatet finns rapporterat i "ITM rapport 12" (referens 1).

Den i denna rapport presenterade provningsjämförelsen genomfördes under mars - april 1994 av Luftlaboratoriet, ITM på uppdrag av SWEDAC. Det är den första provningsjämförelsen som är direkt riktad mot ackrediterade luftlaboratorier, men också icke ackrediterade laboratorier var välkomna att delta.

2. Förutsättningar

Två gastuber innehållande NO, NO₂, SO₂, CO₂ och CO i olika proportioner skickades runt till de deltagande laboratorierna. Halterna i provgasen motsvarade relativt rena rökgaser (NO_x ≤ schablonvärdet 0,25 g/MJ). Varje laboratorium fick en vecka på sig att analysera gasblandningarna och skickade sedan tuberna vidare till nästa laboratorium. Vid den föregående provningsjämförelsen analyserade *samtliga* labo-

ratorier samma två gastuber, vilket medförde att provningsjämförelsen tog mycket lång tid att genomföra. För att snabba på det hela valdes denna gång att använda en något annan uppläggning av försöket. Från de två svenska gasleverantörerna AGA och ALFAX beställdes en referensgasblandning. Varje gasblandning delades upp på fem stycken tuber med samma koncentrationer. Var och ett av laboratorierna fick en gastub från vardera leverantören. På så sätt delade fyra laboratorier på varje uppsättning gastuber. Ett laboratorium fick i uppdrag att analysera samtliga gastuber före och efter provningsjämförelsen, detta för att få en indikation på om något hänt med gastuberna under försökets gång.

Aga tillverkade en stor "moderflaska" och fyllde över till mindre gastuber efter det att blandningen stabiliserat sig. Alfax tillverkade uppenbarligen en blandning som fylldes direkt på mindre tuber där blandningen fick stabiliseras innan tuberna analyserades för certifikat. Detta komplicerar utvärderingen eftersom det nu inte är exakt samma halter i alla flaskorna. Vid utvärderingen har därför de rapporterade värdena måst normaliseras mot en medelkoncentration av de fem Alfax-tuberna.

3. Deltagande laboratorier

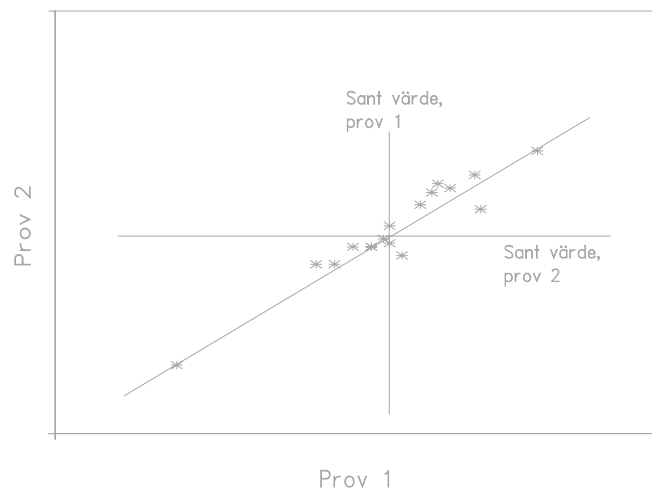
En förteckning över de deltagande laboratorierna finns i bilaga 1. Totalt deltog 21 laboratorier.

4. Mätutrustningar

De mätutrustningar som användes av de deltagande laboratorierna finns listade i bilaga 2. I något fall har instrument från samma tillverkare men med olika modellbeteckningar slagits samman.

5. Utvärderingsmetodik

För utvärderingen av mätdata har "Youden-diagram" använts, se referens 1. Principen för dessa diagram har utarbetats av W.J. Youden (se referens 2) för att analysera resultaten från provningsjämförelser där flera olika laboratorier har mätt på samma prover. Försöksuppläggningsen är att varje deltagande laboratorium gör *en* bestämning av vardera *två* prov som har ungefär samma halt och sammansättning. Ur det diagram som uppritas på basis av inkomna data kan mätfelens olika komponenter (slumpfel och systematiska fel) uppskattas utan att man behöver köra dubbelprover av varje delprov.



Resultatet från varje parameter i prov 1 och 2 avsätts som en punkt i ett rätvinkligt koordinatsystem. Linjer för de "sanna" värdena ritas in. Skärningen mellan dessa linjer anger det "sanna" värdet, dvs där alla analysresultaten borde ligga. Det sanna värdet är i regel inte känt, men i en provningsjämförelse med referensgasblandningar är det rimligt att använda värdena från gasleverantörernas certifikat som det sanna värdet, ty det är ju motsvarande referensgaser som har använts vid kalibreringen. Ett annat alternativ är att använda medelvärdena från provningsjämförelsen som det

sanna värdet. Då kan man lätt avgöra vilka laboratorier som har fått ett avvikande resultat från övriga. En förutsättning är förstås att de certifierade värdena och medelvärdena från provningsjämförelsen ligger inom osäkerhetsmarginalerna.

Om alla fel var slumpfel (tillfälliga fel), skulle mätpunkterna fördelas jämt över diagrammet. Nu dominerar emellertid vanligtvis de systematiska felen. Dessa fel påverkar båda mätningarna lika mycket vilket resulterar i att båda mätvärdena ligger antingen för högt eller för lågt. Detta medför att mätpunkterna fördelas längs en 45° linje. Avståndet från mätpunkten till 45° -linjen är ett mått på slumpfelets storlek. Avståndet till det "sanna" värdet är ett mått på det systematiska felets storlek.

Beräkningar:

Resultaten från en provningsjämförelse med två likartade prov, X och Y, kan sammanställas enligt

Laboratorium nr	1	2	3 ...	n	Totalt
Prov X	x_1	x_2	$x_3 \dots$	x_n	Σx
Prov Y	y_1	y_2	$y_3 \dots$	y_n	Σy
Skillnad, X - Y	D_1	D_2	$D_3 \dots$	D_n	ΣD
Summa, X + Y	T_1	T_2	$T_3 \dots$	T_n	ΣT

Varje X-värde innehåller ett systematiskt fel från respektive laboratorium. Detsamma gäller för Y-värdena. Det viktiga är att det systematiska felet i x_1 är detsamma som i y_1 . När man tar skillnaden, $D = x - y$, för ett visst laboratorium, innehåller värdet på D inget bidrag från något systematiskt fel utan bara från de tillfälliga felen. Spridningen för de tillfälliga felen blir då

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{2(n-1)}}$$

s_r är en uppskattning av det tillfälliga felet i mätningen. Antalet frihetsgrader är $(n - 1)$. Faktorn 2 i nämnaren beror på att varje värde på D är skillnaden mellan *två* mätvärden.

Standardavvikelsen, s_d , kan beräknas antingen från X-provserien eller Y-provserien, men allra bäst är att kombinera informationen från de två serierna genom att använda summan, dvs $T (= X + Y)$. Men summan innehåller det totala felet två gånger vilket innebär att man måste dividera med 2. Standardavvikelsen, s_d , (dvs den totala mäto-säkerheten) blir då

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (T_i - \bar{T})^2}{2(n - 1)}}$$

Om inget systematiskt fel förelåg, eller om alla laboratorier hade **samma** systematiska fel, skulle s_d inte innehålla bidrag från något systematiskt fel. I så fall skulle det totala felet endast bero på oberoende tillfälliga fel. I detta fall skulle standardavvikelsen för summan av de två mätningarna, T , bli lika med skillnaden mellan mätningarna, D . I frånvaro av ett systematiskt fel blir s_d^2 och s_r^2 båda skattningar av standardavvikelsen för det tillfälliga felet. Med ett statistiskt F-test kan man undersöka om det är en systematisk skillnad mellan varianser, dvs i detta fall om det systematiska felet är större än det tillfälliga genom att beräkna

$$F = s_d^2 / s_r^2$$

Antalet frihetsgrader är $n - 2$. En systematisk skillnad föreligger om $F_{95\%}$ är $\geq 2,12$ (95 % konfidensintervall, antal frihetsgrader 20), alt. $F_{99\%} \geq 2,94$.

Från s_r^2 kan ett konfidensintervall för det tillfälliga felet, $D1$, beräknas och från s_d^2 ett konfidensintervall för det totala felet, $D2$, enligt

$$D1 = t \cdot s_r$$

$$D2 = t \cdot s_d$$

Värdet på t (Student's t) är för 21 frihetsgrader och ett 95 % konfidensintervall 2,08. Konfidensintervallet för det tillfälliga felet utgörs av två räta linjer med lutningen 1 (45^0) på avståndet $\pm D1$ ifrån det "sanna" värdet. Konfidensintervallet för det totala felet utgörs av två räta linjer med lutningen -1 (45^0) på avståndet $\pm D2$ ifrån det "sanna" värdet (jfr figur 1 - 6 i bilaga 4).

Betydelsen av de i Youden-diagrammen uppritade rektanglarna med sidorna $2 \cdot D1$ respektive $2 \cdot D2$ är enkelt uttryckt att ett analyspar har 95 % chans att hamna inuti rektangeln. Det betyder också att punkter som hamnar utanför dessa linjer har för stora fel i sina mätningar, slumpmässiga eller totalfel beroende på var i diagrammet de hamnar.

6. Resultat

Resultaten redovisas i bilagorna 3 och 4, dels i form av tabeller (bilaga 3) och dels som figurer (bilaga 4). Observera att laboratoriernas nummerordning är helt slumpmässig. Det viktiga vid denna undersökning är att få fram ett mått på spridningen mellan laboratorierna och inte att peka ut laboratorier som av olika skäl fick avvikande resultat. De ackrediterade laboratorierna är skyldiga att för SWEDAC redovisa resultatet av provningsjämförelsen och ange vilka eventuella korrigerande åtgärder som provningsjämförelsen medförde.

I tabell 1 redovisas resultatet från 22 mätningar trots att bara 21 laboratorier var med i provningsjämförelsen. Förklaringen är att ett ackrediterat laboratorium redovisade

mätresultat med två olika typer av instrument som ingår i ackrediteringen, och då vissa skillnader mellan resultaten förelåg valdes att redovisa båda mätningarna.

Mätvärdena i tabell 1 har använts för att beräkna ett konfidensintervall (95 %) för koncentrationerna i gastuberna enligt

$$\mu = \bar{x} \pm 2 s / \sqrt{s}$$

där μ = det "sanna" medelvärdet, \bar{x} = medelvärdet av mätvärdena, s = standardavvikelsen (spridningen) och n = antalet mätvärden. Resultaten av dessa beräkningar samt certifikatvärdena från AGA och ALFAX finns nedan. Samtliga mätresultat har medtagits.

Referensgastub A

	<i>Provningsjämförelsen</i>	<i>AGA</i>
NO (ppm):	120,0 ± 1,9	117 ± 2,3
NO ₂ (ppm):	6,7 ± 2,2	4
NO _x (ppm):	126,7 ± 3,0	121 ± 2,4
SO ₂ (ppm):	77,2 ± 2,6	70,1 ± 1,4
CO ₂ (vol-%):	13,0 ± 0,22	12,9 ± 0,26
CO (ppm):	606,1 ± 5,9	626 ± 13

Referensgastub B

	<i>Provningsjämförelsen</i>	<i>ALFAX</i>
NO (ppm):	125,8 ± 2,1	129,4 ± 1,3
NO ₂ (ppm):	2,9 ± 2,0	
NO _x (ppm):	128,7 ± 3,2	
SO ₂ (ppm):	67,4 ± 1,7	68,5 ± 1,4
CO ₂ (vol-%):	14,63 ± 0,22	14,64 ± 0,01
CO (ppm):	547,3 ± 5,1	544,4 ± 3,3

ALFAX' gasblandningar innehåller enligt tillverkaren bara NO, detta på grund av att närvaron av SO₂ i proven kan påverka stabiliteten om gasblandningen också innehåller NO₂. NO₂-halten borde därför vara mycket låg i gastuberna från Alfax. Aga levererade en gasblandning som innehöll en liten mängd NO₂, vilket medförde att det tog en viss tid innan SO₂-halten hade stabiliserat sig. Aga kontrollerade på ett eget referensprov att inga förändringar av halterna skedde under försökets gång.

CO₂-värdet i en av ALFAX' tuber var angivet till 14,20 i certifikatet, men att döma efter de samstämmiga analysresultaten från laboratorierna var det troligen ett skrivfel för 15,20.

De beräknade medelvärdena från provningsjämförelsen ligger i de flesta fall inom det koncentrationsintervall som gasleverantörerna garanterar med undantag av SO₂-halten i Aga:s tub som ligger något högre än certifikatvärdet.

I bilaga 4 är resultaten ritade i form av Youden-diagram för alla parametrar utom NO₂. Som de "sanna" värdena har dels certifikatvärdena från gasleverantörerna använts, dels medelvärdena från provningsjämförelsen. I det senare fallet har också det tvåsidiga konfidensintervallet beräknats och lagts in i figuren. Vid beräkningen av konfidensintervallet för det totala felet för CO₂ (figur 5B) har inte de två extremvärdena medtagits eftersom de har ett orimligt stor inverkan på resultatet. Vad som är det "sanna" värdet är inte känt (utgångspunkten är referensgaser med den osäkerhet som finns förknippade med dessa), men om medelvärdet från mätningarna används framgår det i alla fall vilka laboratorier uppmäter avvikande resultat från de övriga, vilket kan vara av värde att veta även om det inte alltid går att säga vem som mäter rätt.

I tabell 2 - 5 jämförs resultaten från mätning av kväveoxider med kemiluminescens-instrument och instrument som använder andra mätprinciper. I tabell 6 - 7 jämförs resultaten av mätning av svaveldioxid med instrument som använder IR-principen och övriga mätprinciper. CO₂ och CO mäts i alla fallen med IR-instrument och där har ingen särredovisning kunnat göras.

Kontroll av gasflaskorna före och efter provningsjämförelsen: Ett laboratorium ombads att mäta koncentrationen av samtliga komponenter i alla flaskor före och efter provningsjämförelsen. På så sätt kan man få en indikation på att halterna inte har förändrats under försökets gång. Resultatet blev att det inte var någon påvisbar skillnad (< 1 % differens före och efter) för samtliga gastuber från Alfax samt för flaska 2 och 4 från Aga eller komponenterna CO₂ och CO också i övriga Aga-flaskor. I Aga:s flaskor 1, 3 och 4 var efter provningsjämförelsen SO₂-halten 5 - 7 % lägre och NO_x = NO med en NO-halt något högre och en NO_x-halt något lägre än från början. Någon motsvarande tendens i de rapporterade resultaten från provningsjämförelsen var inte påvisbar.

7. Referenser

1. Nyquist, G.
Provningsjämförelse mellan mätlaboratorier som utför automatiska rökgasmätningar.
ITM rapport 12, 1993.
2. Youden, W.J. and Steiner; E.H.
Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists.
Association of Official Analytical Chemists, Washington, 1975.

Deltagande laboratorier

ABB Stahl AB
Att. Anders Lövgren
TMC
612 82 FINNSPÅNG

Tel. 0122 - 815 56
Fax. 0122 - 171 19

BME-Konsult AB
Att. Erik Persson
Kvartsgatan 1 C
745 40 ENKÖPING

Tel. 0171 - 271 22
Fax. 0171 - 400 44

Energi Miljö Konsult AB (EMK)
Att. C-G Kronström
Skrittgatan 8 A
213 77 MALMÖ

Tel. 040 - 94 04 00
Fax. 040 - 21 50 60

ILEMA Miljöanalys AB
Att. Ulf Wiklund
Ekdala
585 96 LINKÖPING

Tel. 013 - 410 20
Fax. 013 - 410 65

IMKAB
Att. Jan Törnqvist
Ekebygatan 2
745 37 ENKÖPING

Tel. 0171 - 296 00
Fax. 0171 - 307 44

Kjellgren Miljöteknik AB (KMT)
Att. Lars-Gunnar Kjellgren
Box 35
577 21 HULTSFRED

Tel. 0495 - 100 80
Fax. 0495 - 143 60

Kjessler & Mannerstråle AB
Att. Thomas Nyström
Box 1083
581 10 LINKÖPING

Tel. 013 - 23 36 00
Fax. 013 - 12 17 28

Metlab Miljö AB
Att. Lars Månsson
Box 2
745 21 ENKÖPING

Tel. 0171 - 382 20
Fax. 0171 - 393 77

Miljökonsulterna i Studsvik AB (MKS)
Att. Tomas Öhrström
Box 154
611 24 NYKÖPING

Tel. 0155 - 22 25 00
Fax. 0155 - 21 03 84

Miljömätarna i Linköping AB
Att. Christian Blomster
Gesällgatan 5
582 31 LINKÖPING

Tel. 013 - 10 28 26
Fax. 013 - 12 12 02

NAB Industrikonsult AB
Att. Per Garmager
Handelsvägen 11
951 59 LULEÅ

Tel. 0920 - 516 70
Fax. 0920 - 512 75

Petrokraft AB
Att. Lars Boman
Box 52092
400 25 GÖTEBORG

Tel. 031 - 83 06 80
Fax. 031 - 40 16 59

Stora Teknik AB
Att. Ingvar Eriksson

791 80 FALUN

Tel. 023 - 803 00
Fax. 023 - 178 03

Vattenfall Utveckling AB
Att. Mats Sjöberg
Älvkarlebylaboratoriet
810 70 ÄLVKARLEBY

Tel. 026 - 882 00
Fax. 026 - 728 20

ÅF-Energikonsult Syd AB
Att. Mats Collin
Stensjögatan 3
217 65 MALMÖ

Tel. 040 - 37 50 00
Fax. 040 - 13 90 38

ÅF-IPK AB
Att. Kjell Berndtsson
Box 47086
402 58 GÖTEBORG

Tel. 031 - 46 00 80
Fax. 031 - 48 21 80

Opsis Mätservice AB
Att. Ronald Karlsson
Box 244
244 02 FURULUND

Tel. 046 - 73 85 10
Fax. 046 - 73 83 70

SP
Att. Lennart Gustavsson
Box 857
501 15 BORÅS

Tel. 033 - 16 50 00
Fax. 033 - 13 19 79

Sydskraft Konsult AB
Att. Håkan Henriksson

205 09 MALMÖ

Tel. 040 - 25 50 00
Fax. 040 - 97 47 74

VBB VIAK
Att. Hans-Erik Hultberg
Box 2203
403 14 GÖTEBORG

Tel. 031 - 62 75 00
Fax. 031 - 62 77 22

ÅF-IPK AB
Att. Lars Andersson
Box 8309
104 20 STOCKHOLM

Tel. 08 - 657 10 00
Fax. 08 - 653 91 36

Instrumentering

Ämne	Instrument	Typ	Mätprincip	Gasberedning; alt. <i>in situ</i>	Antal
NO _x (+NO)	AAL	440	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Ecophysics/Tecan	CLD 700 EL-ht	Kemiluminescens	Extraktiv, kondenskyllare	7
		CLD 502	Kemiluminescens	Extraktiv, kondenskyllare	4
	Hartman&Braun	Radas 1G	UV	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Maihak	Unor 610	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Monitor Labs	Model 8840	Kemiluminescens	Extraktiv, utspädning	3
NO	Leybold/Rosemount	Binos 4.2	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
	MSI Elektronik	MSI 5600	Elektrokemisk cell	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Opsis	AR 620	UV	In situ	1
	Testoterm	Testo 33	Elektrokemisk cell	Extraktiv, kondenskyllare	1
NO ₂	Leybold/Rosemount	Binos 4.2	UV	Extraktiv, kondenskyllare	1
	MSI Elektronik	MSI 5600	Elektrokemisk cell	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Opsis	AR 620	UV	In situ	1
	Testoterm	Testo 33	Elektrokemisk cell	Extraktiv, kondenskyllare	1
SO ₂	Fuji	ZRC	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Hartman&Braun	Uras 3G	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Leybold/Rosemount	Binos 4b.1 + 4a.1	IR	Extraktiv, kondenskyllare	3
	Maihak	Unor 6N	IR	Extraktiv, kondenskyllare	7
		Unor 600	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
		Unor 610	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Monitor Labs	Model 8850	UV-pulsfluorescens	Extraktiv, utspädning	3
	MSI Elektronik	MSI 5600	Elektrokemisk cell	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Opsis	AR 620	UV	In situ	1
	Thermo Elektron	Model 40	UV-pulsfluorescens	Extraktiv, kondenskyllare	1
Testoterm	Testo 33	Elektrokemisk cell	Extraktiv, kondenskyllare	1	

Ämne	Instrument	Typ	Mätprincip	Gasberedning; alt. <i>in situ</i>	Antal
CO ₂	Hartman&Braun	Uras 10E + P	IR	Extraktiv, kondenskyllare	3
	Horiba	PIR 2000	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Leybold/Rosemount	Binos 100	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
		Binos 1.2	IR	Extraktiv, kondenskyllare	2
	Maihak	Finor	IR	Extraktiv, kondenskyllare	3
		Unor 6N	IR	Extraktiv, kondenskyllare	2
	Opsis	AR 620	IR	In situ	1
	Rikken	R1-550 A	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Siemens	Ultramat 5E-2R	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
		Ultramat 22 P	IR	Extraktiv, kondenskyllare	3
CO	Fuji	ZRU	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Hartman&Braun	Uras 10E	IR	Extraktiv, kondenskyllare	3
	Horiba	PIR 2000	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Leybold/Rosemount	Binos 100	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
		Binos 1.2	IR	Extraktiv, kondenskyllare	4
	Maihak	Unor 6N	IR	Extraktiv, kondenskyllare	5
	Monitor Labs	Model 8830	IR	Extraktiv, utspädning	1
	MSI Elektronik	MSI 5600	Elektrokemisk cell	Extraktiv, kondenskyllare	1
	Siemens	Ultramat 5E-2R	IR	Extraktiv, kondenskyllare	1
		Ultramat 22 P	IR	Extraktiv, kondenskyllare	3
	Testoterm	Testo 33	Elektrokemisk cell	Extraktiv, kondenskyllare	1

Tabell 1. Resultat från provningsjämförelsen våren 1994.

	NO ppm	NO ₂ ppm	NO _x ppm	SO ₂ ppm	CO ₂ %	CO ppm	NO ppm	NO ₂ ppm	NO _x ppm	SO ₂ ppm	CO ₂ %	CO ppm
AGA	117,0	4,0	121,0	70,1	12,90	626,0						
ALFAX							129,4		68,5	14,64	544,4	
1	119,7	3,2	123,3	75,2	13,06	612,0	125,2	0,4	125,6	65,7	14,71	557,0
2	120,5	8,3	128,8	80,3		605,0	128,3	0,0	128,3	68,0		549,0
3	123,0	11,0	134,0	78,3	13,00	613,0	130,0	3,0	133,0	66,5	14,73	559,0
4	117,0	8,0	125,0	80,0	12,85	596,0	124,0	2,0	126,0	69,0	14,61	540,0
5	123,0	1,0	124,0	75,0	11,80		127,0	1,0	128,0	68,0	13,14	
6	121,0	9,0	130,0	66,0	14,12	593,0	129,0	3,0	132,0	56,0	16,00	540,0
7	120,0	5,0	125,0	81,0	13,10	602,0	126,0	0,0	125,0	68,5	14,70	544,0
8	123,0	9,0	132,0	80,0	13,50	620,0	126,0	7,0	133,0	72,5	14,70	553,0
9	122,0	18,0	140,0	67,6	13,00	605,0	134,0	19,0	153,0	70,5	14,50	545,0
10	121,0	0,0	121,0	70,0	13,03	604,0	126,0	0,0	126,0	63,5	14,64	546,0
11	116,0	6,2	122,2	73,2	13,06	629,3	122,3	1,8	124,1	64,0	14,65	566,8
12	122,0	9,9	132,0	72,0	13,00	607,0	130,0	0,0	130,0	64,0	14,70	542,0
13	121,0	10,0	131,0	81,6	13,05	619,0	129,0	2,0	131,0	68,9	14,62	561,0
14	117,0	7,3	124,3	79,0		615,0	125,0	0,0	125,0	65,4		558,0
15	118,2	1,9	120,1	76,6		599,0	124,5	0,9	125,4	68,2		544,0
16	127,0	2,0	129,0	80,0		570,0	116,0	10,0	126,0	70,0		516,0
17	122,0	9,0	131,0	82,0	13,20	610,0	129,0	2,0	131,0	70,0	14,70	554,0
18	118,0	17,0	135,0	79,0	13,00	602,0	124,0	8,0	132,0	68,0	14,50	544,0
19	113,0	2,0	115,0	78,0	12,80	625,0	123,0	1,0	124,0	66,5	14,70	536,0
20	122,0	3,0	125,0	75,0	12,80	593,0	127,0	2,0	129,0	68,0	14,50	535,0
21	126,0	4,0	130,0				131,0	1,0	132,0			
22	108,0	2,0	110,0	92,0		602,0	112,0	0,0	112,0	75,0		557,0
Medelvärde	120,0	6,7	126,7	77,2	13,0	606,1	125,8	2,9	128,7	67,4	14,6	547,3
Spridning	4,2	4,9	6,8	5,7	0,5	13,2	4,8	4,5	7,1	3,8	0,5	11,5
s (%) ¹⁾	1,7	2,0	2,7	2,3	2,5	1,3	1,9	1,8	2,8	1,5	2,5	1,2
Maxvärde	127,0	18,0	140,0	92,0	14,1	629,3	134,0	19,0	153,0	75,0	16,0	566,8
Minvärde	108,0	0,0	110,0	66,0	11,8	570,0	112,0	0,0	112,0	56,0	13,1	516,0
Mätvärden	22	22	22	21	16	20	22	22	22	21	16	20

¹⁾ Spridningen i % av fullt skalutslag. Valda mätområden: NO, NO₂, NO_x = 0 - 250 ppm;
SO₂ = 0 - 250 ppm; CO₂ = 0 - 20 %; CO = 0 - 1000 ppm.

Tabell 2. Provningsjämförelsen 1994. Referensgas från Aga. Resultat med kemiluminescensinstrument för NO_x-bestämning (jfr tabell 1).

	NO	NO ₂	NO _x
Medelvärde (ppm)	119,7	8,7	128,4
Spridning (s; ppm)	3,1	5,4	7,2
Antal värden	11	11	11
Max (ppm)	123,0	18,0	140,0
Min (ppm)	113,0	1,9	115,0

Tabell 3. Provningsjämförelsen 1994. Referensgas från Aga. Resultat med instrument med andra mätprinciper än kemiluminescens för NO_x-bestämning (jfr tabell 1).

	NO	NO ₂	NO _x
Medelvärde (ppm)	119,8	4,7	124,6
Spridning (s; ppm)	5,1	3,6	6,3
Antal värden	10	10	10
Max (ppm)	127,0	9,9	132,0
Min (ppm)	108,0	0,0	110,0

Tabell 4. Provningsjämförelsen 1994. Referensgas från Alfax. Resultat med kemiluminescensinstrument för NO_x-bestämning (jfr tabell 1).

	NO	NO ₂	NO _x
Medelvärde (ppm)	127,3	3,9	131,2
Spridning (s; ppm)	3,5	5,4	7,9
Antal värden	11	11	11
Max (ppm)	134,0	19,0	153,0
Min (ppm)	122,3	0,0	124,0

Tabell 5. Provningsjämförelsen 1994. Referensgas från Alfax. Resultat med instrument med andra mätprinciper än kemiluminescens för NO_x-bestämning (jfr tabell 1).

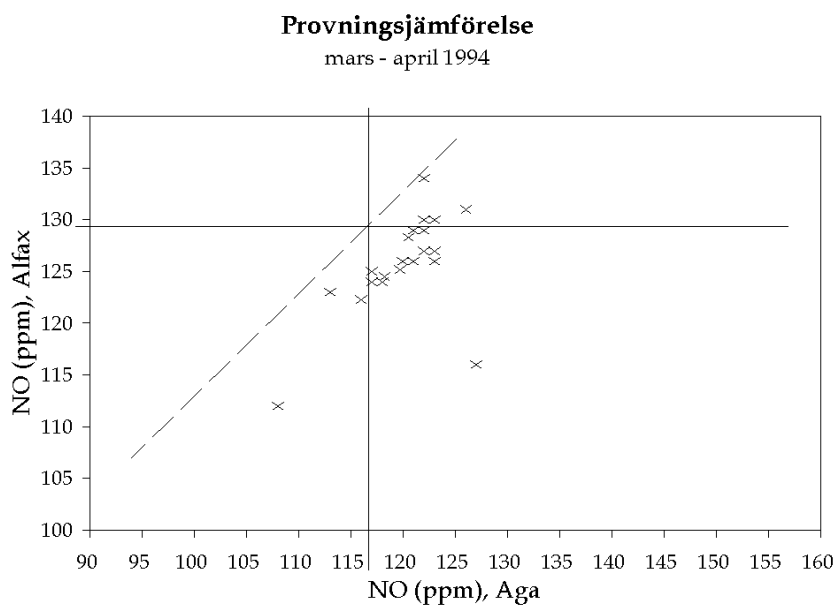
	NO	NO ₂	NO _x
Medelvärde (ppm)	123,7	2,0	125,7
Spridning (s; ppm)	5,4	3,5	5,4
Antal värden	11	11	11
Max (ppm)	130,0	10,0	133,0
Min (ppm)	112,0	0,0	112,0

Tabell 6. Provningsjämförelsen 1994. Referensgas från Aga. Jämförelse mellan IR-instrument och övriga mätprinciper för SO₂-bestämning (jfr tabell 1 och 2).

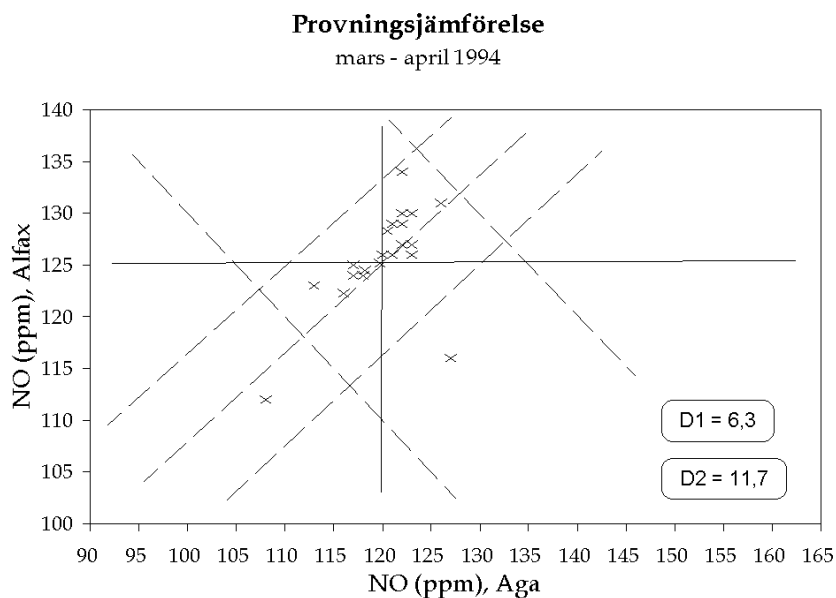
	SO ₂ (IR)	SO ₂ (övriga)
Medelvärde (ppm)	76,3	79,0
Spridning (s; ppm)	5,3	6,5
Antal värden	14	7
Max (ppm)	82,0	92,0
Min (ppm)	66,0	72,0

Tabell 7. Provningsjämförelsen 1994. Referensgas från Alfax. Jämförelse mellan IR-instrument och övriga mätprinciper för SO₂-bestämning (jfr tabell 1 och 2).

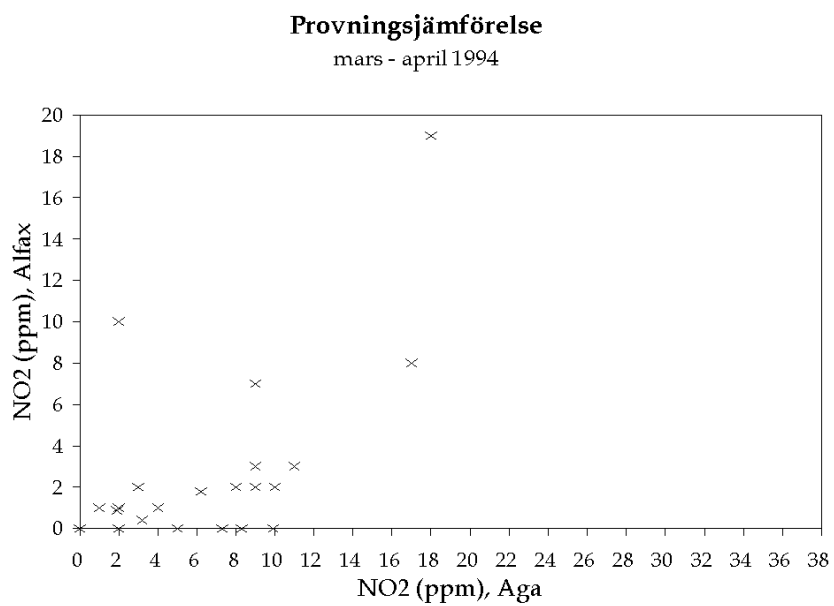
	SO ₂ (IR)	SO ₂ (övriga)
Medelvärde (ppm)	67,1	68,2
Spridning (s; ppm)	4,0	3,7
Antal värden	14	7
Max (ppm)	72,5	75,0
Min (ppm)	56,0	64,0



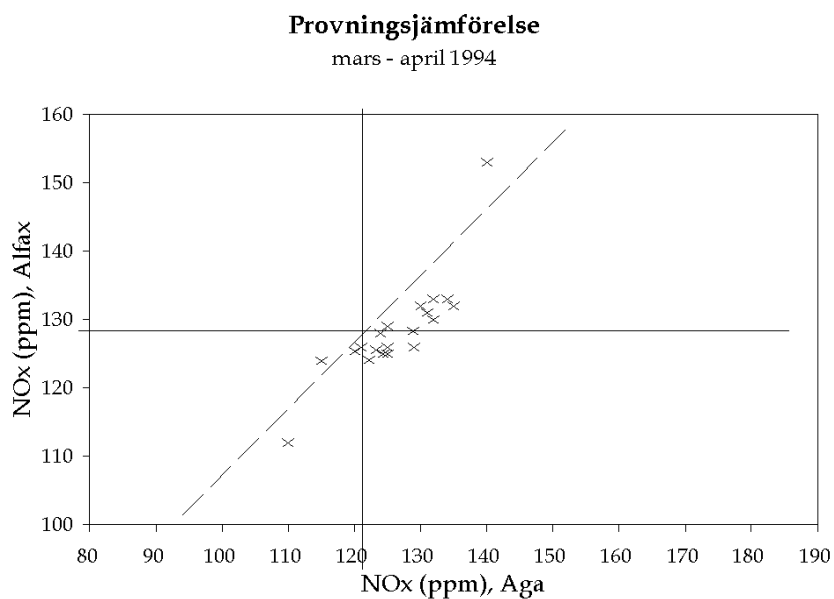
Figur 1 A. Resultat av provningsjämförelsen 1994 för kväveoxid (NO). Youden-diagram med det "sanna" värdet = leverantörernas certifierade halt (jfr sid 3 - 6).



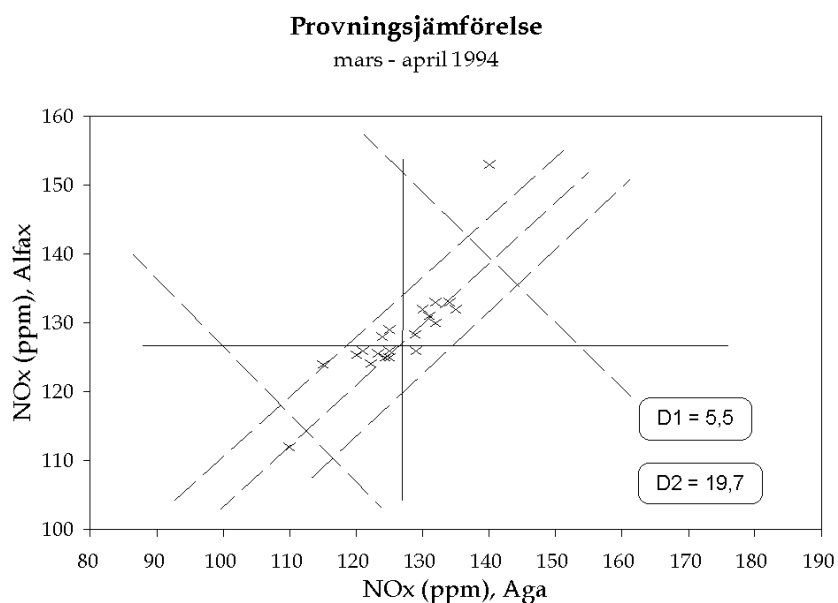
Figur 1 B Resultat av provningsjämförelsen 1994 för kväveoxid (NO). Youden-diagram med det "sanna" värdet = medelvärdet för provningsjämförelsen (jfr sid 3 - 6).



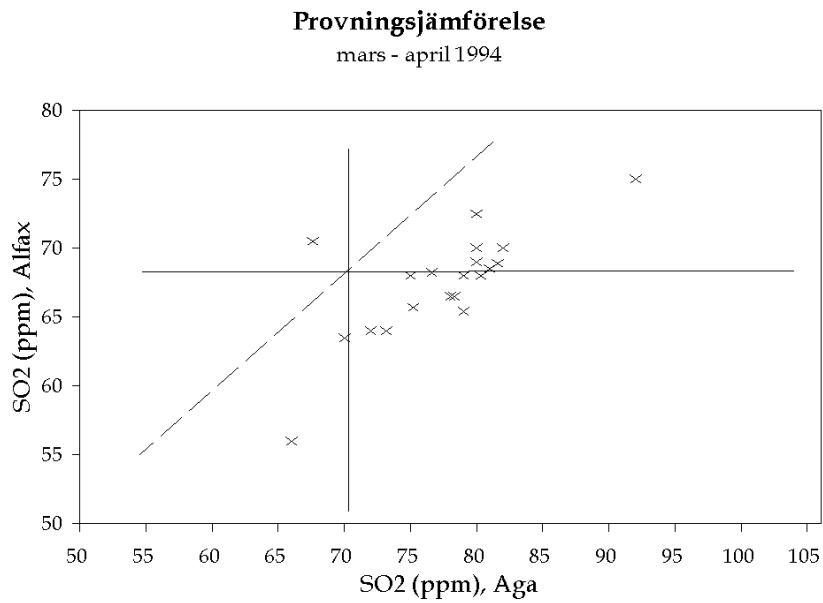
Figur 2. Resultat av provningsjämförelsen 1994 för kvävedioxid (NO₂). Endast de uppmätta värden inritade.



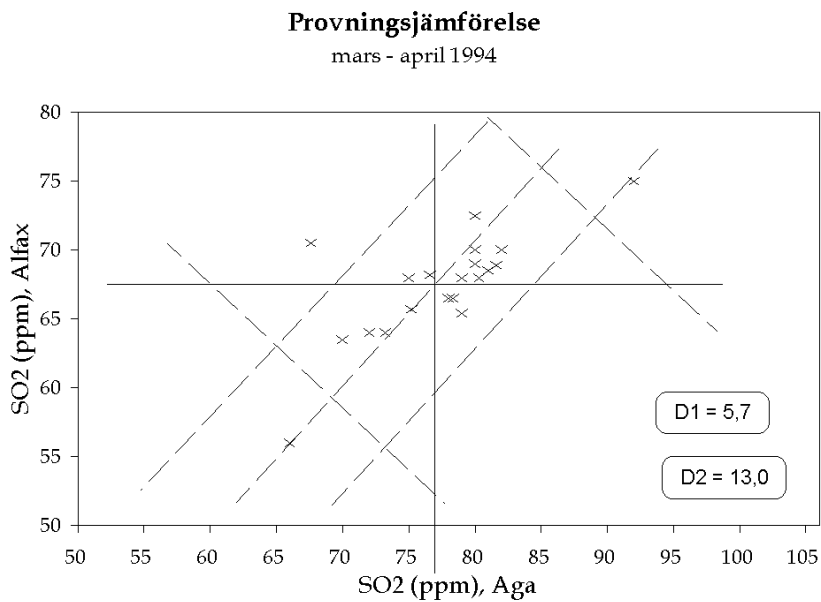
Figur 3 A. Resultat av provningsjämförelsen 1994 för kväveoxider (NO_x). Youden-diagram med det "sanna" värdet = leverantörernas certifierade halt (jfr sid 3 - 6).



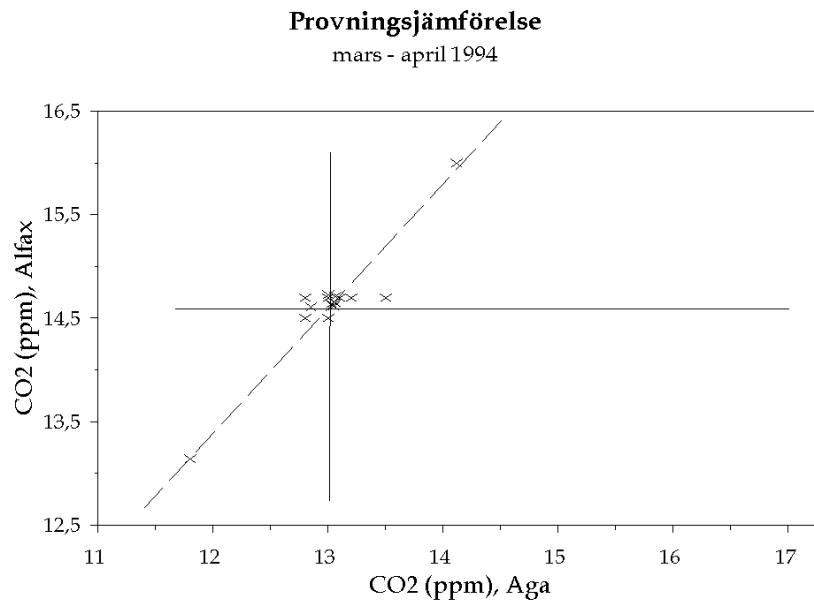
Figur 3 B. Resultat av provningsjämförelsen 1994 för kväveoxider (NO_x). Youden-diagram med det "sanna" värdet = medelvärdet för provningsjämförelsen (jfr sid 3 - 6).



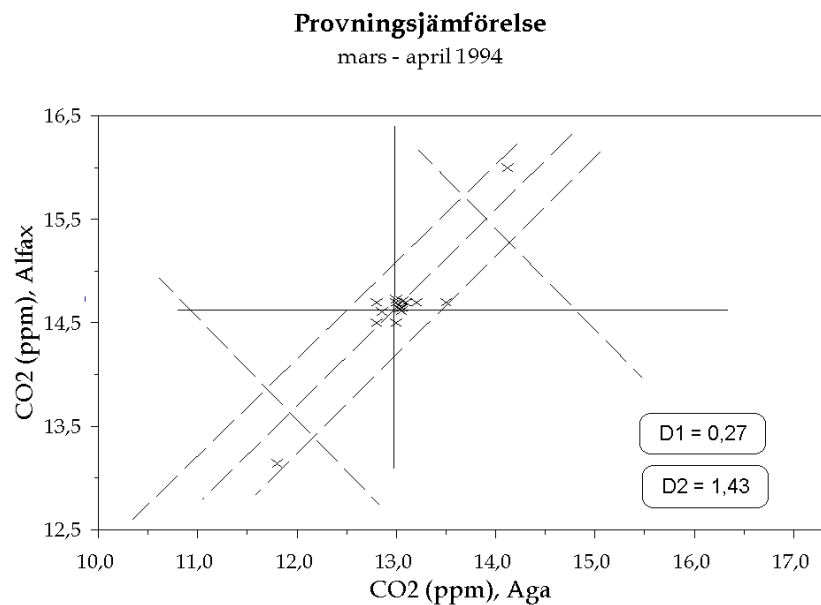
Figur 4 A. Resultat av provningsjämförelsen 1994 för svaveldioxid (SO_2). Youden-diagram med det "sanna" värdet = leverantörernas certifierade halt (jfr sid 3 - 6).



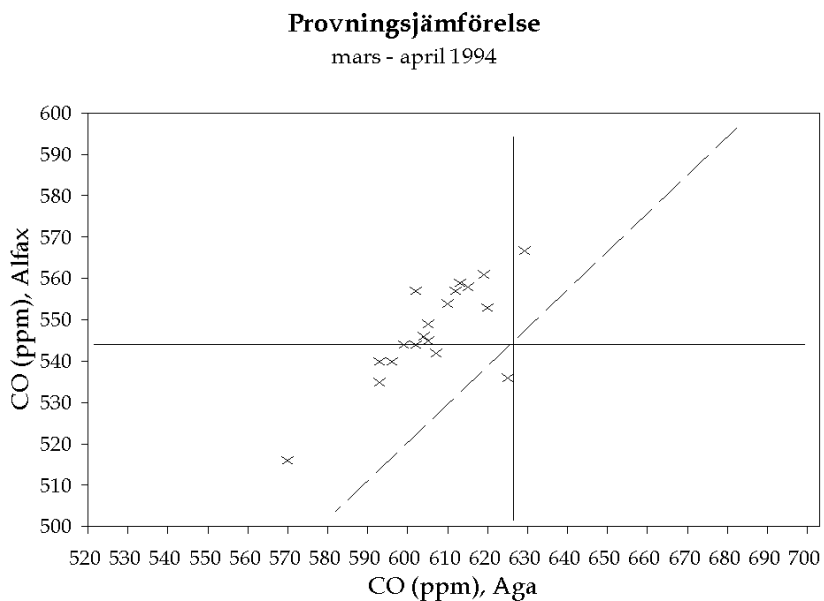
Figur 4 B. Resultat av provningsjämförelsen 1994 för svaveldioxid (SO_2). Youden-diagram med det "sanna" värdet = medelvärdet för provningsjämförelsen (jfr sid 3 - 6).



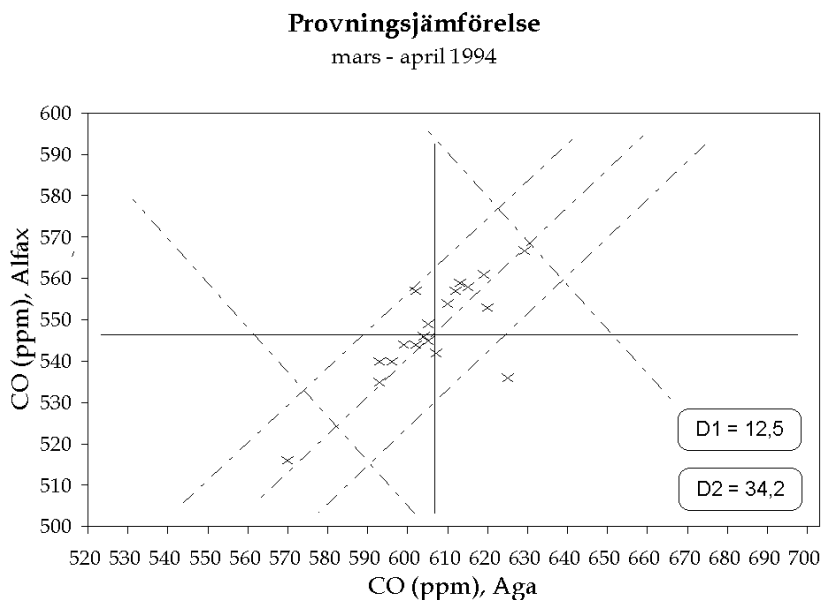
Figur 5 A. Resultat av provningsjämförelsen 1994 för koldioxid (CO₂). Youden-diagram med det "sanna" värdet = leverantörernas certifierade halt (jfr sid 3 - 6).



Figur 5 B. Resultat av provningsjämförelsen 1994 för koldioxid (CO₂). Youden-diagram med det "sanna" värdet = medelvärdet för provningsjämförelsen (jfr sid 3 - 6).



Figur 6 A. Resultat av provningsjämförelsen 1994 för koloxid (CO). Youden-diagram med det "sanna" värdet = leverantörernas certifierade halt (jfr sid 3 - 6).



Figur 6 B. Resultat av provningsjämförelsen 1994 för koloxid (CO). Youden-diagram med det "sanna" värdet = medelvärdet för provningsjämförelsen (jfr sid 3 - 6).



INSTITUTET FÖR TILLÄMPAD MILJÖFORSKNING VID STOCKHOLMS UNIVERSITET

171 85 SOLNA

Telefon 08 - 799 15 15 vx - Fax 08 - 28 78 29



LUFTLABORATORIET

LABORORIET FÖR AKVATISK MILJÖKEMI

LABORORIET FÖR ANALYTISK MILJÖKEMI

LABORORIET FÖR AKVATISK EKOTOXIKOLOGI