



Provningsjämförelse – provning av gasflaskor med okända gashalter

Utvärdering av osäkerhet vid gasanalys med direktvisande instrument för
NO, NO₂, CO, O₂ och TOC

Uppdragsgivare
Svenska Intresseföreningen för Luftlaboratorier

Projektansvarig
Marcus Annerman, ENA Miljökonsult AB





SIL-rapport: 2021:02

Datum: 2022-10-07

Sida 2 (16)

Innehåll

Sammanfattning.....	3
Bakgrund och målsättning.....	3
Deltagande laboratorier	4
Genomförande	4
Resultat	6
Slutsatser	12

Bilagor

Bilaga 1- Instruktion för genomförande

Bilaga 2 - Analyscertifikat





SIL-rapport: 2021:02

Datum: 2022-10-07

Sida 3 (16)

Sammanfattning

ENA Miljökonsult AB har inom SIL organiserat en provningsjämförelse rörande gasflaskor med okänd halt av olika gaser. Jämförelsen utfördes med två flaskor. En flaska innehöll en gasblandning av NO och NO_x CO och O₂ i halter som skulle kunna motsvara rökgaser från en avfallsförbränningsanläggning. Grundgasen var nitrogen, N₂. Den andra flaskan innehöll propan i en halt mellan 15-99 ppm, ca 10 vol % O₂ samt grundgas nitrogen. Även den gasblandningen skulle kunna finnas i rökgaser från en avfallsförbränningsanläggning (om än lite höga TOC-halter).

Provningsjämförelsen startades i februari 2020 då flaskorna började skickas mellan deltagande laboratorium och avslutades i juni 2021 då gasflaskorna lämnades tillbaka till gasleverantören. Flaskorna provades förs och sist av ENA Miljökonsult för att säkerställa att gashalterna inte förändrats över projektiden. Syftet med provningsjämförelsen var att utvärdera mätosäkerheten för gasanalys med direktvisande instrument samt utvärdera olika metoder för att hantera effekten av syre synergi vid TOC-mätning.

Resultatet från jämförelsen visar på en generellt god överensstämmelse mellan labben för gasanalys av NO, NO₂, propan, CO och O₂ utifrån bedömning och utvärdering enligt metod med z-score. Det fanns ett avvikande värde för respektive NO, CO och O₂ som bör hanteras inom den egna ackrediteringen.

Bakgrund och målsättning

Inom SIL har vi beslutat att arrangera egna provningsjämförelser vilket föreliggande rapport är ett exempel på. Målsättningen med en provningsjämförelse är att få ett verktyg att testa sina mätningar i jämförelse med andra luftlaboratorium och därmed hitta eventuella systematiska fel. På det sättet får vi ytterligare ett verktyg för att kvalitetssäkra våra mätningar och provningar. Syftet med den här provningsjämförelsen var bland annat att bedöma mätosäkerheten vid gasanalys av NO, NO₂, propan, CO och O₂. I samband med det även utvärdering av olika lösningar för korrigering av O₂-synergism enligt standarden för TOC SS-EN 12619:2013 .





SIL-rapport: 2021:02
Datum: 2022-10-07
Sida 4 (16)

Deltagande laboratorier

Följande laboratorier deltog i provningsjämförelsen:

Laboratorium
AMP AB
Cementa AB AMP AB
DGE Mark och Miljö AB, Malmö
DGE Mark och Miljö AB, Göteborg
ENA Miljökonsult AB
Finn Miljöteknik AB
Force Technology Sweden AB
ILEMA Miljöanalys AB
Linde Gas AB/ Ferronova
Metlab AB
Miljöassistans
Miljömätarna AB
Ramböll Sverige AB

Det bör noteras för läsaren att ordningsföljden för laboratorierna i tabellen ovan är ordnade i bokstavsordning och återspeglar ej laboratoriets nummer i nedan angivna resultattabeller.

Genomförande

Två gasflaskor med gasblandningar beställdes från Linde/AGA Specialgas i Enköping. Beställningen löd att blandningen i den ena flaskan (blandning 1) skulle vara 60-80 ppm NO och 10-20 ppm NO₂ med kvävgas som grundgas CO, 7-10 vol % O₂ samt 12-15 vol % CO₂ med grundgasen nitrogen. Den andra flaskan (blandning 2) skulle innehålla 70-90 ppm propan, 8-12 vol % O₂ och 80-120 ppm med kvävgas som grundgas. Flaskorna levererades till ENA Miljökonsult AB utan märkning om halter. AGA:s analysattester sparades av AGA till dess att flaskorna var återlämnade. Analyscertifikat från AGA kan ses i *bilaga 2*.





SIL-rapport: 2021:02
Datum: 2022-10-07
Sida 5 (16)

Flaskorna analyserades först av ENA Miljökonsult i slutet av april 2020 och skickades sedan runt mellan de olika deltagande laboratorierna. En instruktion för utförandet av kontrollen skickades till samtliga deltagare och kan ses i *bilaga 1*. Som sista anhalt fanns ENA Miljökonsult igen som då analyserade flaskorna på nytt innan de återlämnades till AGA i juni 2021.

Blandning nr.1:

1 flaska 10 liter, OTM-flaska

64,0 mol-ppm NO (mellan 60-80)

16,2 mol-ppm NO₂ (mellan 10-20) Total NO_x < 100 mol-ppm

Grundgas: **Nitrogen**

Blandning nr.2:

1 flaska 10 liter Ackrediterad, OTM-flaska

83,1 mol-ppm Propane (70-90)

10 mol-% O₂ (8-12 %)

110 mol-ppm CO (80-120)

Grundgas: **Nitrogen**





SIL-rapport: 2021:02
Datum: 2022-10-07
Sida 6 (16)

Resultat

Provning av gasflaskor före och efter av ENA Miljökonsult

Nedan redovisas differensen i ppm/vol % för provningar vid ENA Miljö före och efter "rundskickningen".

Tabell 1

NO	0,3 ppm
NO ₂	0,1 ppm
O ₂	- 0,01 vol %
CO	3,5
Propan	0,6 ppm.

Kontrollen visar att halterna inte sjunkit för någon av komponenterna i sådan grad att det kan bedömas föreligga någon risk för påverkan på gasblandningarna under provningsjämförelsen.

Beräknat z-score för respektive laboratorie finns i tabell 2 till 4. Z-score beräknas utifrån skillnaden av laboratoriets uppmätta värde mot medelvärdet av samtliga laboratorier, delat på standardavvikelsen. ($Z\text{-score} = (x\text{-medel})/\text{stdav}$)

I bedömningen av resultaten från provningsjämförelsen anses att $|Z\text{-score}| < 2$ vara acceptabelt. Ett z-score under 2 innebär att det inte skiljer mer än $\pm 2 \times$ standardavvikelse från medelvärdet. Om z-score är högre än 2 bör en diskussion föras om orsaken och eventuella åtgärder. Är z-score högre än 3 ska orsaken utredas och åtgärdas.

Utöver bedömning utifrån z-score så kan underlaget från kontrollerna användas för intern utvärdering av den egna angivna mätosäkerhet för respektive gasanalys. Vid jämförelse av resultaten för TOC kan även en intern bedömning göras av hur väl korrigeringen av O₂-synergin fungerar.





SIL-rapport: 2021:02

Datum: 2022-10-07

Sida 7 (16)

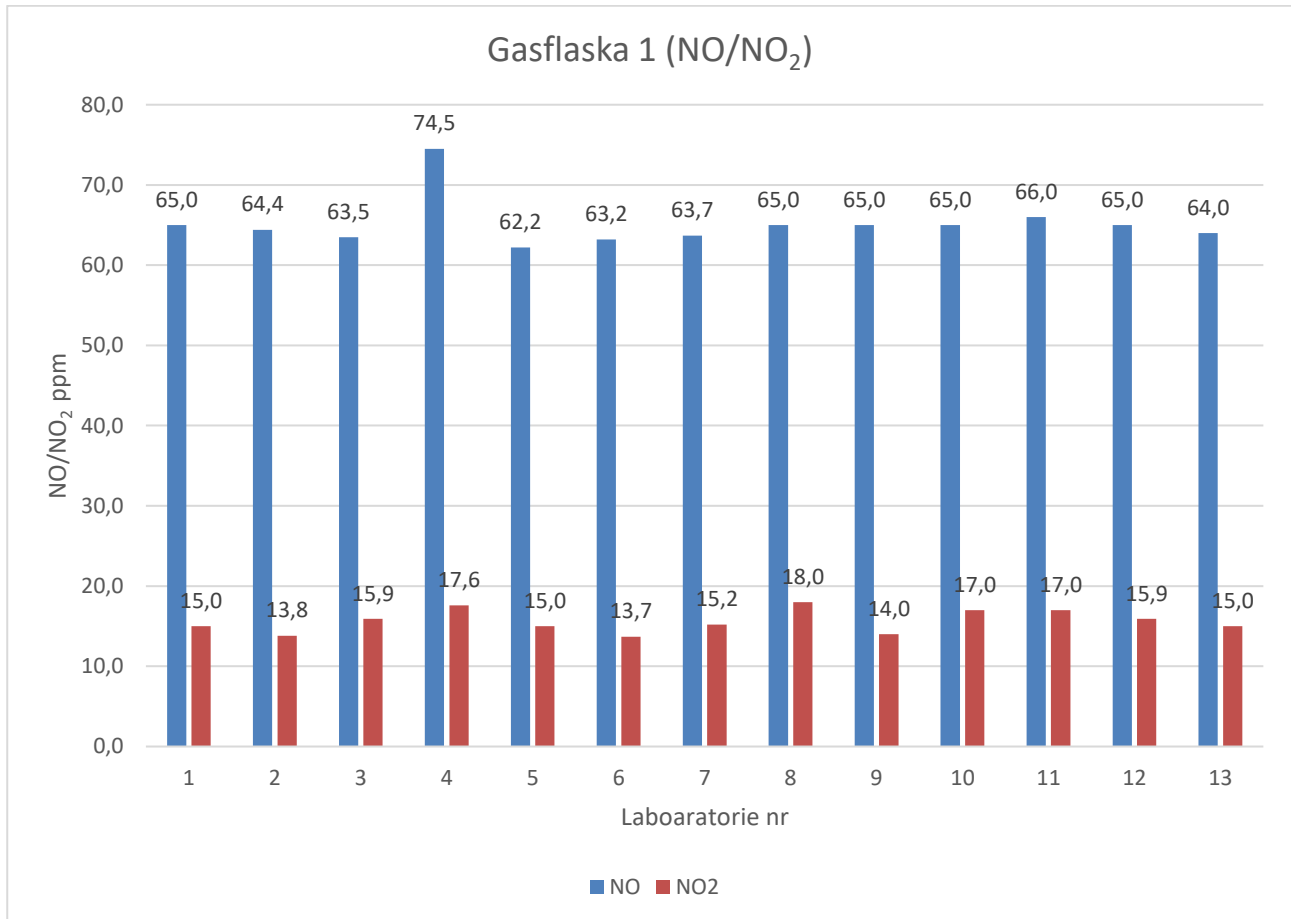
Resultat för provningen av NO och NO₂

Tabell 2

Laboratorie nr.	NO ppm	NO Z-score	NO ₂ ppm	NO ₂ Z-score	Mätprincip
1	65,0	-0,1	15,0	-0,5	IR och konverter
2	64,4	-0,3	13,8	-1,3	Kemiluminiscens
3	63,5	-0,6	15,9	0,1	Kemiluminiscens
4	74,5	3,1	17,6	1,4	Kemiluminiscens
5	62,2	-0,9	15,0	-0,4	Kemiluminiscens
6	63,2	-0,7	13,7	-1,3	Kemiluminiscens
7	63,7	-0,5	15,2	-0,3	Kemiluminiscens
8	65,0	-0,1	18,0	1,6	Elektrokemisk cell
9	65,0	-0,1	14,0	-1,1	Kemiluminiscens
10	65,0	-0,1	17,0	0,9	Kemiluminiscens
11	66,0	0,2	17,0	0,9	UV
12	65,0	-0,1	15,9	0,1	Kemiluminiscens
13	64,0	-0,4	15,0	-0,5	Kemiluminiscens
Medel	65,1		15,6		
Maxvärde	74,5		18,0		
Minvärde	62,2		13,7		
Std.av	2,99		1,43		
Rel std.av %	4,6		9,1		
Analyscertifikat	64,0		16,2		
<2 OK					
2-3 Diskussion om eventuell korr. åtgärd					
>3 EJ OK, korrigerande åtgärd krävs.					



Diagram 1 NO och NO₂





SIL-rapport: 2021:02

Datum: 2022-10-07

Sida 9 (16)

Resultat från provningen av gasflaska 2

Tabell 3 CO och O₂

Laboratorie nr	CO ppm	CO Z-score	O ₂ vol %	O ₂ Z-score	Mätprincip
1	122,0	2,4	10,20	2,2	UV/Paramagnetisk
2	109,9	-0,2	10,10	0,1	IR/Paramagnetisk
3	111,8	0,2	10,12	0,6	NDIR/Paramagnetisk
4	101,7	-1,9	10,05	-1,1	IR/Paramagnetisk
5	105,3	-1,0	10,04	-1,1	IR/Paramagnetisk
6	107,9	-0,6	10,07	-0,5	IR/Paramagnetisk
7	109	-0,4	10,09	-0,1	IR/Paramagnetisk
8	111,0	0,1	10,10	0,1	Elektrokemiska celler
9	114,5	0,8	10,07	-0,5	IR/Paramagnetisk
10	112,0	0,3	10,04	-1,1	IR/Paramagnetisk
11	108,0	-0,6	10,16	1,4	NDIR/Paramagnetisk
12	112,3	0,3	10,06	-0,7	IR/Paramagnetisk
13	109,0	-0,4	10,07	-0,5	IR/Paramagnetisk
Medel	110,8		10,09		
Maxvärde	122,0		10,20		
Minvärde	101,7		10,04		
Std.av	4,8		0,05		
Rel std.av %	4,3		0,5		
Analyscertifikat	110		10,0		
<2 OK					
2-3 Diskussion om eventuell korr. åtgärd					
>3 EJ OK, korrigerande åtgärd krävs.					





SIL-rapport: 2021:02
 Datum: 2022-10-07
 Sida 10 (16)

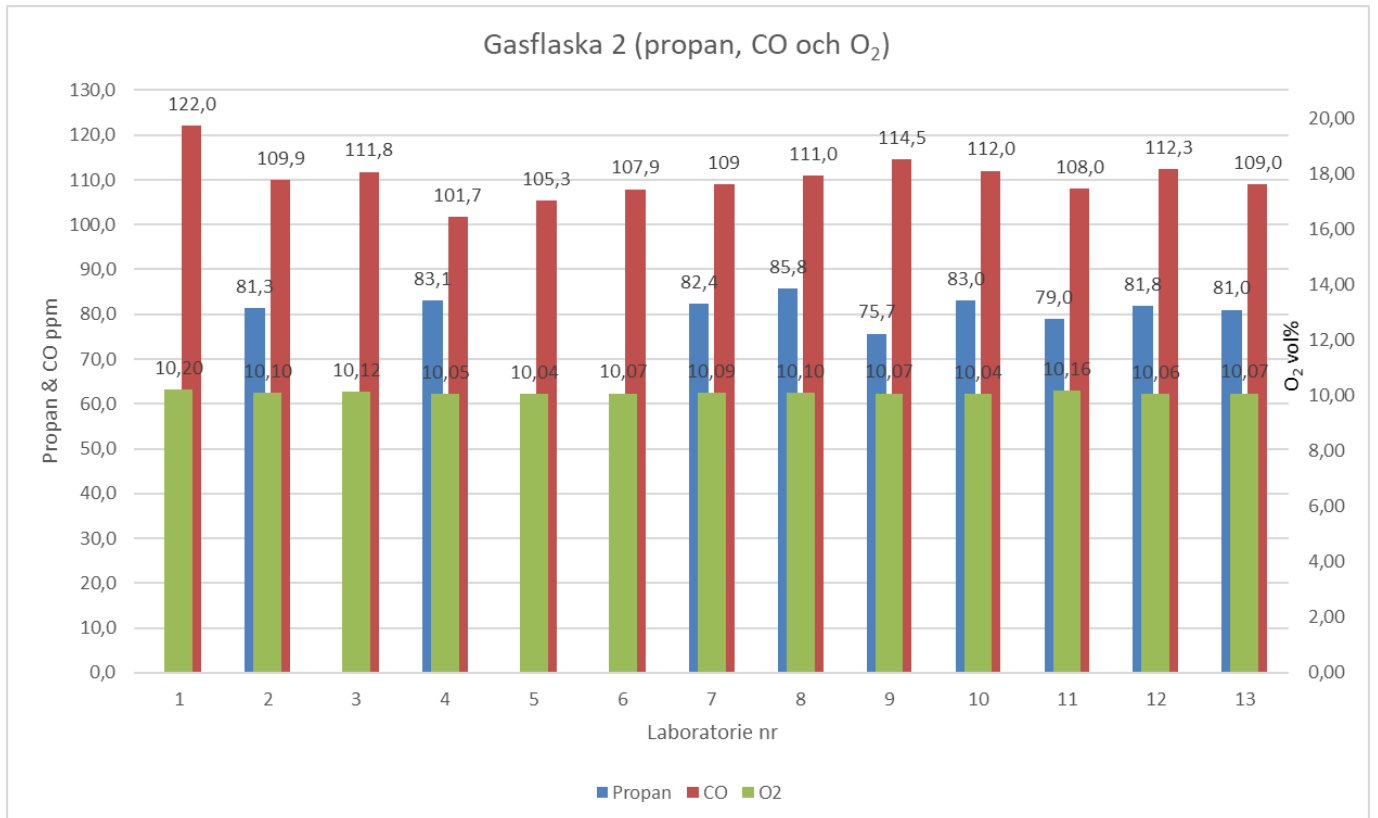
Resultat från provningen av gasflaska 2

Tabell 4 Propan

Laboratorie nr	Propan ppm	Propan Z-score	Instrument/ mätprincip	Grundgas kalibrering
1				
2	81,3	-0,1	JUM, FID	N ₂ och 10 % O ₂
3				
4	83,1	0,6	Sick 3005, FID	N ₂ och 20,9 % O ₂
5				
6				
7	82,4	0,3	Sick 3006, FID	N ₂ och 20,9 % O ₂
8	85,8	1,5	BA 3006, FID	N ₂
9	75,7	-2,0	JUM, FID	O ₂
10	83,0	0,5	JUM 3-500, FID	N ₂
11	79,0	-0,9	BA 3006, FID	N ₂ och 20,9 % O ₂
12	81,8	0,1	JUM 3-300A FID	N ₂
13	81,0	-0,2	Sick, FID	N ₂ och 20,9 % O ₂
Medel	81,5			
Maxvärde	85,8			
Minvärde	75,7			
Std.av	2,84			
Rel std.av %	3,5			
Analyscertifikat	83,1			
<2 OK				
2-3 Diskussion om eventuell korr. åtgärd				
>3 EJ OK, korrigerande åtgärd krävs.				



Diagram 2 Propan, CO och O₂



Kommentar: Laboratorier 1, 3, 5 och 6 utför inte gasanalyser för TOC (propan) och har därför inte lämnat resultat för det.



SIL-rapport: 2021:02

Datum: 2022-10-07

Sida 12 (16)

Slutsatser

- Resultaten från provningsjämförelsen avseende provning av gas med direktvisande instrument för NO och NO₂ visar utifrån bedömning enligt metod med Z-Score att samtliga laboratorier utom ett hade ett Z-score < 2 vilket bedöms som godkänt. Ett laboratorium hade med avseende på NO ett Z-score > 3, vilket ska utredas.
- Resultaten från provningsjämförelsen avseende provning av gas med direktvisande instrument för propan visar utifrån bedömning enligt metod med Z-score att samtliga laboratorier hade ett Z-score < 2 vilket bedöms som godkänt.
- Resultaten från provningsjämförelsen avseende provning av gas med direktvisande instrument för CO och O₂ visar utifrån bedömning enligt metod med Z-score att samtliga laboratorier utom ett hade ett Z-score < 2 vilket bedöms som godkänt. Ett laboratorium hade med avseende på CO och O₂ ett Z-score > 2, vilket kan kräva eventuell åtgärd.
- För TOC var en av frågorna om standarden följs vad gäller blandning av kalibrergasen (för att minska O₂-synergien). Standarden säger att kalibrergas och nollgas bör innehålla motsvarande halt O₂ som i den uppmätta gasen. För de svarande SIL-företagen finns en blandning av olika metoder att lösa detta. Några använder kalibrergas med ca 21 % O₂ i Nitrogen. Andra använder enbart propan och Nitrogen. En tredje variant är bara propan och nitrogen men att bränngasen innehåller vätgas och Helium vilket då skulle minska O₂-synergien. En fjärde metod är att mäta upp hur stor O₂-synergien är för instrumentet och därefter korrigera för denna efter provningen.





SIL-rapport: 2021:02
 Datum: 2022-10-07
 Sida 13 (16)

Bilaga 1

Instruktion för genomförandet med provning av gasflaskor/exempel ifyllda tabeller

Ringtest med gasflaskor inom SIL 2020.					
Instruktioner					
1	Gaserna är tillverkade och analyserade av AGA/Linde. Endast AGA vet gashalten i nuläget.				
2	Flaska 1 innehåller en gasblandning av NO och NO2 med kvävgas som grundgas. Resultat anges i ppm (ingen decimal) i tabell för flaska 1				
3	Flaska två består av en gasblandning av propan, O2 och CO med kvävgas som grundgas. Resultat för propan och CO anges i ppm (ingen decimal) och O2 i vol % (två decimaler) i tabell för flaska 2.				
4	ENA Miljökonsult analyserar först och skall göra en efterkontroll sist av alla för att säkerställa att inget har hänt med gasen.				
5	När flaskorna är åter hos ENA och alla har skickat in sitt protokoll så lämnar vi tillbaka flaskorna och får då AGA:s analyscertifikat på flaskorna.				
6	För att samla in så mycket information som möjligt ange vilket instrument och mätprincip ni använt samt mätområde och den gas ni kalibrerat med.				
7	För propan ber jag er ange om er kalibrergas innehåller syre och i så fall i vilken halt.				
8	Cirkuleringen av flaskorna görs förmodligen enklast med egen transport, annars gäller farligt gods transport. Ha kontakt med varandra.				
9	En lista följer med flaskorna där ni signerar att ni haft flaskorna. Ordningsföljden på listan behöver inte följas utan kontakta någon på listan som inte haft flaskorna för vidarelämning.				
10	Anslutningen på flaskorna är DIN 1, högergång för flaska 1 och vänstergång för flaska 2. Jag hoppas att alla har de här anslutningarna.				
11	Försök hålla tempot med helst en vecka/lab.				
12	Resultat skickas som excel fil med mail till mig.				

Flaska 1 (NO och NO2 i kvävgas)					
Halt NO	Halt NO2	Instrument & mätprincip	Använt mätområde	Halt på kalibrergas använd	Vilken grundgas ? N2, O2 halt?
ppm	ppm				vol %
		Eco Physics neoCLD 822 Mhr	0-500	222 ppm NOx / 221 NO	N2
		Kemiluminiscense			





SIL-rapport: 2021:02
Datum: 2022-10-07
Sida 15 (16)

Bilaga 2

Analyscertifikat

KALIBRERINGSBEVIS

utfärdat av ackrediterat laboratorium
CALIBRATION CERTIFICATE issued by an Accredited Laboratory



A Member of
The Linde Group



Kundnamn/Customer name
Ena Miljökonsult AB

Omförmargatan 19
72137 VÄSTERÅS

Utskriftsdatum / Date of issue: 2020-02-13
Analysnr / Certificate number: 100576014
Flasknr / Cylinder number: 7523112403961
Ordernr / Order number: 2020786387
Sidnr / Page number: Page 1 of 1
Materialnr / Material number: 714039

Flaska / Cylinder

Flasktyp Cylinder type	Ventilanslutning Valve connection	Fyllningstryck Filling pressure (15 °C)	Gasvolym Gas volume (15 °C, 1,013 bar)
OTM-10	SS-DIN 8	150 bar	1.5m ³

Komponent Component		Beställd halt Ordered	Analyserad halt Analysis result	Enhet Unit	Analysosäkerhet Uncertainty % Rel.
Kvävemonoxid/Nitric oxide	NO	80,000	64,0	mol-ppm	± 2,0
Kväveoxider/Nitric oxides	NOx	100,000	80,2	mol-ppm	± 2,0
Nitrogen/Nitrogen	N2	Grundgas/q.s			

Rekommenderad lager- och användningstemperatur /
Recommended storage and usage temperature -20 °C till/to +40°C
Lägsta användningstryck / Minimum utilization pressure 5 bar
Används före (AAAA-MM-DD) / Use before (YYYY-MM-DD) 2023-02-10
Konfidensnivå / Confidence level 95 %
Bländningstolerans / Blend tolerance 10,0 % relativt/relative
Kommentarer / Comments

Analysis according to internal methods based on ISO12963.
The reported concentrations on this certificate are traceable to VSL Primary Reference Gas Mixtures.
The reported expanded uncertainty of measurements is stated as the standard uncertainty of measurement multiplied by a coverage factor k=2, which for a normal distribution corresponds to a coverage probability of approximately 95%. The standard uncertainty of measurement has been determined in accordance with EA-4/02.

Anläggning / Site Enköping

Analysansvarig / Responsible for the analysis

Laboratorier ackrediteras av Styrelsen för ackreditering och teknisk kontroll (SWEDAC) enligt svensk lag. Den ackrediterade verksamheten vid laboratorierna uppfyller kraven i SS-EN ISO/IEC 17 025 (2005). Denna rapport får endast återges i sin helhet, om inte utfärdande laboratorium i förväg skriftligen godkänt annat.
Laboratories are accredited by the Swedish Board for Accreditation and Conformity Assessment (SWEDAC) under the terms of the Swedish legislation. The accredited laboratory activities meet the requirements in SS-EN ISO/IEC 17 025 (2005). This report may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

Linde Subsidiary

AGA Gas AB

Specialgas
Box 20
745 21 ENKÖPING
Sweden
Telefon / Telephone
08 731 10 00 / +46 8 731 10
00
Telefax / Telefax

Huvudkontor / Head Office
AGA Gas AB
181 81 LIDINGÖ
Sweden

Org nr / Reg No 556069-8119
Företaget säljer i kommission för AGA AB/
The company operates on behalf of AGA AB
VAT No SE663000058301



Svenska Intresseföreningen för
Luftlaboratorier – SIL

E-post: info@sil-luft.se
Hemsida: www.sil-luft.se



SIL-rapport: 2021:02
Datum: 2022-10-07
Sida 16 (16)



HiQ® Certificate.

Kundnamn/Customer name
Ena Miljökonsult AB
-
Omformargatan 19
72137 VÄSTERÅS

Utskriftsdatum/ Date of issue 2020-03-02
Analysnr/ Certificate number 100576015
Flasknr/ Cylinder number 7523112260524
Ordernr/ Order number 2020786387
Sidnr/ Page number Page 1 of 1
Materialnr/ Material number 714039

Analyscertifikat/Certificate of analysis
verifierad enligt ISO 12963
Configurable spg HiQ® Produktnummer N/A

Flaska/Cylinder

Flasktyp Cylinder type	Ventilanslutning Valve connection	Fyllningstryck Cylinder pressure (15 °C)	Gasvolym Gas volume (15 °C, 1,013 bar)
OTM-10	BR-DIN 1	150 bar	1.5m ³

Komponent Component		Beställd Halt Ordered	Analyserad Halt Analysis result	Enhet Unit	Analysosäkerhet Uncertainty % Rel.
Kolmonoxid/Carbon monoxide	CO	100,000	110	mol-ppm	± 2.00
Oxygen/Oxygen	O2	10,000	10,0	mol-%	± 2.00
Propan/Propane	C3H8	80,000	83,1	mol-ppm	± 2.00
Nitrogen/Nitrogen	N2	Grundgas/q.s			

Rekommenderad lager- och användningstemperatur / Recommended storage and usage temperature -20 °C till/to +40°C
Lägsta användningstryck / Minimum utilization 5 bar
Används före (AAAA-MM-DD) / Use before 2022-02-10
Konfidensnivå / Confidence level 95 %
Blandningstolerans / Blend tolerance 5,0 % relativt/relative

Kommentarer / Comments

Anläggning/Site Enköping


Analysansvarig/Responsible for the analysis
Linde Subsidiary

AGA Gas AB Certifikatet får ej återges annat än i sin helhet utan skriftligt tillstånd från laboratoriet /
The certificate shall not be reproduced except in full, without the written approval of the laboratory.

Specialgas	Telefon/Telephone	Huvudkontor / Head Office	Org nr / Reg No 556069-8119
Box 20	08 731 10 00 / +46 8 731 10	AGA Gas AB	Företaget säljer i kommission för AGA AB/
745 21 ENKÖPING	00	181 81 LIDINGÖ	The company operates on behalf of AGA AB
Sweden	Telefax/ Telefax	Sweden	VAT No SE663000058301



Svenska Intresseföreningen för
Luftlaboratorier – SIL

E-post: info@sil-luft.se
Hemsida: www.sil-luft.se