

Beskrivelse af metoder til faglig kvalitet sikring af dataemner i Delprogram for luft under NOVANA

Version: 1

Notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 25. maj 2020

Thomas Ellermann, Ingeborg Elbæk Nielsen, Claus Nordstrøm, Tanja Willumsen, Rossana Bossi, Jacob Klenø Nøjgaard, Christian Monies, Jesper Nygaard og Andreas Massling
DCE/Institut for Miljøvidenskab

Rekvirent:
Miljøstyrelsen
Antal sider: 31



AARHUS
UNIVERSITET

DCE - NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Tel.: +45 8715 0000
E-mail: dce@au.dk
<http://dce.au.dk>

Indhold

1	Indledning	3
2	Generelt om FDCs kvalitetssikring	4
	Kvalitetsmærkning af de enkelte dataemner	4
3	Dataemner omfattet af FDC-kvalitetssikring	5
4	Fremgangsmåde ved den faglige kvalitetssikring af de enkelte dataemner	6
5	Oversigt over revisioner	33

1 Indledning

Dette notat giver en beskrivelse af, hvordan Fagdatacenter for luft (FDC) foretager kvalitetssikring af data indsamlet i NOVANAs delprogram for luft og som indgår i rapporteringen af delprogrammet. Notatet omfatter ikke den yderligere kvalitetssikring, som FDC eventuelt foretager i forbindelse med anvendelse af data i andre sammenhænge, eksempelvis videnskabelig publicering.

FDCs kvalitetssikring omfatter data, som er lagret i Luftdatabasen og for en mindre del i excelregneark (det vil under beskrivelsen af de enkelte dataemner blive angivet, hvis data forefindes i excelregneark).

I forbindelse med Delprogram for luft udføres alle prøveopsamlinger, analyser og målinger med kontinuert registrerende instrumenter (herefter omtalt, som prøvningerne) af FDC ligesom det er FDC, som varetager kvalitetssikringen lige fra prøveudtagning til de endeligt kvalitetssikrede data foreligger. For hovedparten af data gælder det, at prøvningerne foretages akkrediteret under ISO17025 version 2017.

Nærværende notat beskriver den del af kvalitetssikringen, som foretages efter målingerne er foretaget og godkendt, prøverne er analyseret og godkendt i laboratoriet, og data forefindes i luftdatabasen/excelregneark. Denne afsluttende kvalitetssikring foretages primært på basis af sammenligning mellem forskellige kemiske parametre målt på samme målestation eller ved sammenligning mellem målestationerne i det danske målenetværk.

Nærværende beskrivelse af FDCs kvalitetssikring findes på FDCs hjemmeside: <http://envs.au.dk/videnudveksling/luft/maaling/fagdatacenter/>

2 Generelt om FDCs kvalitetssikring

Afhængig af datasættenes art, omfang og anvendelsesformål gennemføres kvalitetssikringen med forskellig metode og intensitet bl.a. ved visuelle vurderinger af grafiske fremstillinger, statistiske analyser, analyse af tidslige variationer og tværgående analyse af forskellige parametre.

FDCs faglige kvalitetssikring er garanteret for, at data, der rapporteres i FDCs NOVANA-rapport, som minimum er valide på det niveau, hvor de benyttes.

Fagsystemer og dataoverførsel, som ikke er beskrevet i MST's dTAer

En beskrivelse af Luftdatabasen er under udarbejdning i anden sammenhæng. Nærværende metodebeskrivelse vil blive opdateret med et link til beskrivelsen af luftdatabasen, når en sådan er offentlig tilgængelig.

Kvalitetsmærkning af de enkelte dataemner

Luftdatabasen indeholder et kvalitetsmærkningssystem. Alle data er mærket med kvalitetskontrolniveau, fejlkode og kvalitetsID.

Kontrolniveauet angiver hvor langt kvalitetssikringsprocessen er kommet. Kvalitetsniveauet starter lavt dvs. værdi 1 eller 2 for helt nye rådata. Når data har været automatisk kontrolleret og brugt til en foreløbig beregning af f.eks. luftkoncentrationer vil kontrolniveauet stige, efter den afsluttende kvalitetskontrol (manuel kvalitetssikring) og faglig godkendelse stiger værdierne til 300, som markerer, at kvalitetssikringen er afsluttet.

Hvis der er afvigelser eller uregelmæssigheder kan resultaterne mærkes med fejlkode. Fejlkode giver information om hvori afvigelse eller uregelmæssigheder består (for eksempel observation af fugleklat, spild af dele af nedbørsprøven eller uregelmæssig prøveopsamlingsperiode).

På basis af kvalitetskontrollen mærkes resultaterne med et KvalitetsID, som kan have værdierne:

1. Godkendt. Alle akkrediterede data skal være fuldt godkendt.
2. Behæftet med mindre fejl. Disse må kun bruges i særlige tilfælde af eksperter.
3. Kasseret.

Det er alene KvalitetsID som afgør om resultatet er kasseret (et resultat kan således godt have en fejlkode og stadigvæk være fuldt godkendt).

I de undtagelser, hvor kvalitetsmærkningen ikke følger dette system, vil det blive angivet i forbindelse med de enkelte dataemner.

3 Dataemner omfattet af FDC-kvalitetssikring

Følgende dataemner er omfattet af FDC-kvalitetssikringen:

Nedbørsopsamling:

1. Uorganisk kemi og nedbørsmængde
2. Tungmetaller og nedbørsmængde
3. Miljøfremmede organiske stoffer og nedbørsmængde

Gasser og partikler:

4. Gasser målt med API-monitorer (NO, NO₂, O₃, SO₂, CO)
5. Uorganiske partikelkomponenter og gasser, filterpackopsamling
6. Tungmetaller, filterpackopsamling
7. PM_{2,5} og PM₁₀ - Low volume sampling
8. Uorganiske komponenter i PM_{2,5} - Low volume sampling
9. Elementært kulstof (EC) og organisk kulstof (OC) i PM_{2,5} - Low volume sampling
10. PAH i PM₁₀ - High volume sampling
11. Partikelantal og størrelsesfordeling
12. Ammoniak/ammonium og salpetersyre/nitrat - denuder
13. Kvælstofdioxid og ammoniak - passiv sampling
14. Benzen, toluen og xylen - passiv sampling
15. Letflygtige organiske stoffer

4 Fremgangsmåde ved den faglige kvalitets- sikring af de enkelte dataemner

På de flg. sider (*kvalitetssikringsblade*) beskrives for de enkelte dataemner den overordnede strategi, den konkrete fremgangsmåde og kriterier for FDCs faglige godkendelse.

Dataemne: 1. Uorganisk kemi og nedbørsmængde

Parametre: pH, PO₄-P, NH₄-N, NO₃-N, SO₄-S, Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, K⁺ og Ca²⁺

Den overordnede strategi

Nedbørsprøver, hvorfra de pågældende parametre bliver analyseret, er opsamlet halvmånedligt med bulkopsamler og wet-only opsamler, i forbindelse med overvågningsprogrammet, på syv forskellige stationer: Pederske, Risø, Anholt, Keldsnor, Sepstrup, Ulborg og Lindet. På hver station er der to eller tre parallelt opstillede tragte, som giver mulighed for at sammenligne resultaterne for de enkelte kemiske parametre. Formålet med den afsluttende datakontrol er at identificere outliers forårsaget af kontaminering samt fejl ved analyse eller ved opsamling. Den afsluttende datakontrol udføres på baggrund af logførte kommentarer fra stationspassere og teknisk personale/laboranter i forbindelse med henholdsvis prøveopsamling og prøveanalyse.

Datakontrollen baseres på en vurdering af nedbørsmængder, nedbørsprøvens udseende, lugt og stofkoncentration for parallelt indsamlede prøver for hver enkelt station. Nedbørsmængder og stofkoncentrationer vurderes ud fra en række grafer for de enkelte parametre samt forhold mellem forskellige parametre. For hver halvmåned vurderes disse grafer for hver enkelt station samt på tværs af stationer. Nedbørsdata fra DMI inddrages i forbindelse med kvalitetssikringen.

Den konkrete fremgangsmåde

Der foretages en visuel inspektion af samtlige parametre ved hjælp af diverse grafer, som beskrives i det følgende. Det bør understreges, at der ikke kan fastsættes faste grænser for koncentrationer eller elementforhold, og sjældent forekommende koncentrationer og elementforhold skal i hvert enkelt tilfælde vurderes. Nedbørsmængden undersøges, hvor eventuelle afvigelser kontrolleres med checkskemaer eller de registrerede råværdier fra opsamlingen. Afviger nedbørsmængden på parallelle opstillinger mere end 20 %, indikerer dette, at der er fejl på nedbørsopsamlingen. I disse tilfælde kan de målte nedbørsmængder sammenlignes med data fra DMI. Der tages stilling til om en eller begge nedbørsmængder skal fejlmærkes.

Visse parametre kan give indikation af, hvorvidt der kan være tale om en forurening. En pH-værdi på fri-landsnedbør, der ligger over 6, indikerer en forurening. Perioder med høj ammoniumkoncentration kan imidlertid være undtaget, idet dette kan føre til højere pH. En biogen forurening kan også identificeres ud fra en forhøjet PO₄-P koncentration (større end 75 mg P/liter). Ligeledes kan eksempelvis forhøjede K⁺ (og tildels NH₄-N) koncentrationer være indikation på forurening fra fugleklatte eller edderkopper.

Det molære forhold mellem de hyppigst forekommende kationer (H⁺, NH₄⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺ og Ca²⁺) og anioner (PO₄³⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ og Cl⁻) – også kaldet ionbalance – skal helst være 1 ± 0,1. Ligeledes skal ionsummen, som er den molære forskel mellem kationer og anioner, helst være 0 ± 0,1. Her kan væsentlige afvigelser indikere fejl ved analysen.

I forhold til havsalt forventes det molære forhold mellem Na⁺ og Cl⁻ at være relativt konstant og helst omkring 1,0 ± 0,2. Idet omkring 10 % af havsalt er Mg²⁺ forventes det molære forhold mellem Na⁺ og Mg²⁺ ikke at overstige 15. Sammenligningen af Na⁺ og Cl⁻ for alle stationer kan også give nyttig information i forbindelse med godkendelse af niveauet, hvor stationernes beliggenhed naturligvis også skal tages med i betragtning.

Endelig iværksættes eventuelle omkørsler, og alle potentielle outliers for en halvmåned identificeres og tildeles fejlkode og kvalitetsID.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Den afsluttende datakontrol af nedbørsopsamlinger resulterer i en godkendelse eller forkastelse af de enkelte parametre på basis af ovennævnte undersøgelser.

Dataemne: 2. Tungmetaller og nedbørsmængde

Parametre: Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb og Fe

Den overordnede strategi

Nedbørsprøver, som bliver analyseret for tungmetalindhold, er opsamlet månedligt med speciel rensede bulkopsamlere (tragt med flaske). I forbindelse med overvågningsprogrammet bliver disse prøver opsamlet på seks forskellige stationer: Pedersker, Risø, Anholt, Keldsnor, Sepstrup og Ulborg. På hver station er der opstillet én tragt med flaske til måling af tungmetaller. Formålet med den afsluttende datakontrol er at identificere outliers forårsaget af kontaminering samt fejl ved analyse eller ved opsamling. Den afsluttende datakontrol udføres på baggrund af logførte kommentarer fra stationspassere og teknisk personale/laboranter i forbindelse med henholdsvis prøveopsamling og prøveanalyse.

Datakontrollen baseres på en vurdering af blindprøver, nedbørsmængder, nedbørsprøvens udseende, lugt og stofkoncentration for parallelt indsamlede prøver fra de seks stationer. Nedbørsmængder og stofkoncentrationer vurderes ud fra en række grafer for de enkelte parametre. For hver måned vurderes disse grafer for hvor de målte parametre sammenlignes for hver enkelt station og hvor de enkelte parametre sammenlignes på tværs af stationerne. Endvidere inddrages viden om de meteorologiske forhold via data fra DMI.

Den konkrete fremgangsmåde

Nedbørsmængden sammenlignes med nedbørsmængderne opsamlet halvmånedligt i forbindelse med uorganisk kemi (dataemne 1) på hver station. Hvis afvigelsen er større end 10 % vurderes det sammen med den projektansvarlige, om der skal korrigeres til det godkendte volumen for prøver til bestemmelse af uorganisk kemi. Der korrigeres typisk, hvis afvigelsen er større end 15 %, da resultaterne baseret på parallelopsamlinger på halvmånedsbasis erfaringsmæssigt er mere korrekte. Samtidigt tages der stilling til logførte kommentarer fra stationspassere og laboranter vedrørende den opsamlede prøvemængde, om f.eks. spild eller læk, ligesom der i vurderingen også indgår nedbørsdata fra DMI (Danmarks Meteorologiske Institut).

Hver måned bliver der fremstillet en blindprøve ved at hælde ultra rent vand ned gennem en tilfældig valgt tragt og opsamlingsflaske, som ellers ville blive brugt til opsamling på en målestation. Resultaterne fra de analyserede blindprøver indgår i vurderingen af resultaterne fra de opsamlede nedbørsprøver og af den udførte procedure.

Alle analyseresultater for samtlige parametre afbilledes grafisk og der foretages en visuel inspektion af disse. Alle målte parametre sammenlignes for den samme målestation og på tværs af målestationerne. Analyseresultaterne sammenholdes med logførte kommentarer fra laboranter, som har udført analyserne og fra stationspassere. Hvis der findes mistænkelige resultater kan prøven evt. genanalyseres for at se om det mistænkelige resultat kan bekræftes.

Ud fra kendskab til årstidsvariation og tidligere års resultater vurderes depositions målingerne og eventuelle afvigelser kontrolleres med checkskemaer og notater foretaget af personale/laboranter. Unormal aktivitet i opsamlingsområdet eller unormal håndtering af prøven kan f.eks. give anledning til forurening af prøven med et eller flere tungmetaller. Hvis dette vurderes at være tilfældet, vil resultatet for de parametre i den aktuelle prøve blive kasseret. Det bør understreges, at der ikke kan fastsættes faste grænser for koncentrationer eller elementforhold, og sjældent forekommende depositions målingerne og elementforhold skal i hvert enkelt tilfælde vurderes på basis af ekspertviden.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Den afsluttende datakontrol af nedbørsopsamlinger resulterer i en godkendelse eller forkastelse af de enkelte parametre på basis af ovennævnte undersøgelser.

Dataemne: 3. Miljøfremmede organiske stoffer og nedbørsmængde

Parametre: pesticider, nitrophenoler og PAH

Den overordnede strategi

Deposition af miljøfremmede stoffer måles på to stationer, Risø og Sepstrup Sande, med wet-only opsamler; den opsamlede prøve holdes ved 4°C i selve opsamleren. En opsamlingsperiode forløber over to måneder.

Fejl ved opsamling og dermed manglende data for en bestemt periode (f.eks. wet-only opsamler i stykker) noteres i selve regnearket med resultater. Fejl ved analyse (kasseret prøveresultater) mærkes også i regneark med resultater med forklaring (f.eks. fejl ved oprensning og analyse af prøver).

Datakontrol er baseret på kontrol af resultater af de enkelte prøver modtaget i Excel regneark. Data (som koncentrationer i vand) er overført direkte fra analyseapparaternes (LC-MS-MS) software.

Den årlig deposition sammenlignes med de tidligere år for at kunne identificere eventuelle outliers. Dette gøres på basis af ekspertviden, hvor viden om størrelse og sæsonvariation i kilderne, de meteorologiske forhold (data fra DMI), atmosfærekemisk omdannelse inddrages ved identifikation af outliers.

Regneark med resultaterne gemmes på fælles ATMI drev (ST_ATMI_Afdelingsdrev/MFS_NOVANA).

Den konkrete fremgangsmåde

Pesticider og nitrophenoler ekstraheres med fast-fase ekstraktion og analyseres med LC-MS-MS (væske kromatografi koblet til massespektrometri). PAH ekstraheres med væske-væske ekstraktion og analyseres med GC-MS.

For hver prøve medfølger en feltblind, som analyseres sammen med prøverne. Desuden analyseres også en laboratorieblind med hver batch. Alle prøver (inkl. blindprøver) tilsættes deuterium-mærkede stoffer (interne standarder) for at kunne følge et eventuelt tab af stofferne igennem ekstraktionsprocessen. Koncentrationer i prøverne korrigeres for genfinding af interne standarder og blindværdier frasorteres. Det kontrolleres, at feltblind og laboratorieblind ikke afviger væsentligt fra hinanden, da en eventuel afvigelse kan indikere problemer med kontaminering af prøven på målestationen eller under transport. Beregninger kontrolleres med hensyn til genfinding af interne standarder, som skal være over 70 %; afvigende blindværdier vurderes for analysefejl og kan eventuelt kasseres som outliers, selv om der ikke kan påvises en analysefejl.

Resultaterne vurderes på basis af viden om tidligere års resultater, størrelse og sæsonvariation af kilderne, den atmosfærekemiske omdannelse og de meteorologiske forhold.

Eventuelle outliers identificeres og eventuelle omkørsler iværksættes. Herefter kasseres eventuelle outliers.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Den afsluttende datakontrol af miljøfremmede organiske stoffer i nedbør er baseret på ekspert vurdering og resulterer i en godkendelse eller forkastelse af de enkelte parametre på basis af ovennævnte undersøgelser.

Dataemne: 4. Gasser målt med API-monitorerParametre: NO, NO₂, O₃, SO₂, CO**Den overordnede strategi**

Til bestemmelse af koncentrationerne af de indrapporterede NO_x, O₃, SO₂ og CO gasser benyttes udelukkende nedenfor nævnte referencemetoder, med mindre nedbrud eller lignende gør det nødvendigt at afvige fra dette.

I henhold til det europæiske direktiv for luftkvalitet (2008/50/EC – Directive of the European Parliament and the Council on ambient air quality and cleaner air for Europe) skal proceduren for måling af NO_x (NO og NO₂) følge "DS/EN 14211 Luftkvalitet – Standardmetode til måling af koncentrationen af nitrogendioxid og nitrogenmonoxid ved kemiluminescens". Måling af O₃ skal udføres i overensstemmelse med "DS/EN 14625 Luftkvalitet – Standardmetode til måling af koncentrationen af ozon ved ultraviolet fotometri". Endvidere skal SO₂ måles i henhold til "DS/EN 14212 Luftkvalitet- Standardmetode til måling af koncentrationen af svovldioxid ved hjælp af ultraviolet fluorescens". Slutteligt skal CO målingerne ligeledes ske som beskrevet i "DS/EN 14626 Luftkvalitet – Standardmetode til måling af koncentrationen af kulilte ved ikke-spredende infrarød spektroskopi".

Kvalitetskontrollen baseres på sammenligning mellem målte parametre på samme målestation og på tværs af målestationerne. Expertviden om forholdet mellem de målte parametre på samme målestation (for eksempel er der omvendt korrelation mellem NO₂ og O₃ på gademålestationerne) og på tværs af målestationerne (gadestationer vil for eksempel for NO₂, SO₂ og CO have højere koncentration end i bybaggrund) inddrages med henblik på at identificere perioder med afvigende resultater. Endvidere vurderes en række kontrolparametre for de enkelte monitorer herunder kalibrering, nul-tjek (tjek af nulpunkt) og span-tjek (tjek af forstærkning via måling på gasblanding med høj koncentration) samt konverteringseffektiviteten.

Kalibrering

Efter gasmonitorerne har forladt laboratoriet, udføres ingen korrektioner på dem i forhold til data. I stedet korrigeres data i forbindelse med kvalitetssikringen af data. Korrektionen af data sker vha. de løbende kalibreringsmålinger på monitorerne, der foretages på målestationerne hvert tredje måned. Endvidere laves ugentligt span-tjek og dagligt nul-tjek.

Konvertereffektivitet

NO_x gasmonitoren kan kun måle NO. For at kunne måle NO₂ konverteres alt NO₂ til NO. Herved kan NO_x koncentrationen, og efterfølgende NO₂ koncentrationen, bestemmes, da massebalancen for NO_x = NO + NO₂. Konverteringen af NO₂ til NO er ikke nødvendigvis komplet (100 %). Den procentdel af NO₂ der succesfuldt omdannes til NO beskrives som konvertereffektiviteten. Konvertereffektiviteten opgives i procent eller i hundrededele. Resultaterne fra måling af konvertereffektiviteten inddrages ved vurdering af om målingerne er foretaget korrekt.

Den konkrete fremgangsmåde

Daglig: Den daglige kvalitetskontrol sikrer, at data ikke er tydeligt fejlbehæftede, mangler eller at visse kontrol-parametre for monitorerne ikke er overskredet; eksempelvis flow, tryk eller temperatur. Vha. online data, hvilket kan tilgås på <https://envs2.au.dk/luftdata/presentation>, inspiceres, om der mangler data eller, om data er tydeligt korrupte. Der er også selvudfærdiget et program, der advisere, ifald der mangler nogle datatyper eller, hvis kontrolparametrene for en monitor er overskredet.

Ugentligt: Minimum en gang om ugen undersøges kvaliteten af de daglige nul-tjek og det ugentlige span-tjek, der udføres på monitorerne. Kontrollen udføres ved brug af et selvudfærdiget program.

Kvartalsmæssigt: Hvert kvartal foretages der span-kalibrering på monitorerne, med mindre de daglige/ugentlige nul-tjek og span-tjek viser afvigelser, så det er nødvendigt at kalibrere tidligere.

Halvårligt: Nulpunkterne kalibreres med en halvårlig frekvens. I forbindelse med den kvartalsmæssige span-kalibrering udføres også en kvartalsmåling, der bruges som støttepunkt, da kvalitetstjek af nulpunktet kun

foretages halvårligt. Punktet bruges i justering af data, hvis det halvårige kvalitetstjek godkendes. Grundet den høje stabilitet af CO-kalibreringsgasserne samt CO-monitorerne foretages der kun halvårlig kalibrering af CO-data.

Årligt: De opsamlede datasæt kvalitetstjekkes yderligere og data justeres på basis af de udførte kalibreringer. Der tilstræbes en kvartalsmæssig frekvens, men en årlig frekvens udgør i princippet ikke noget problem. Den indledende kvalitetskontrol foretages af den ansvarlige tekniker. Efterfølgende udføres den endelige kvalitetskontrol samt justering af data af den ansvarlige AC'er. Justering af data foretages i et selvudfærdiget Matlab-program. Konvertereffektiviteten korrigeres årligt først på året. Konvertereffektivitetens korrektion af data foretages ligeledes med et selvudfærdiget Matlab program.

Kvalitetsskring gennemføres på basis af ekspertvurdering af en lang række punkter, hvoraf de væsentligste er følgende:

- Er kalibreringer og tjek forløbet som de skal?
- Er konverteringseffektiviteten OK? (gælder kun for NO og NO₂)
- Er der de forventede døgn- og sæsonvariationer i koncentrationerne?
- Er forholdet mellem de målte parametre på målestationen forventelige?
- Er der forventeligt forhold mellem koncentrationerne målt på tværs af målestationerne?
- Svarer niveauerne til det forventelige set ud fra tidligere års målinger?
- Hænger de målte koncentrationer sammen med de meteorologiske forhold (fx data fra DMI)?

På basis af ovenstående laves eventuelt en grundigere kontrol af monitorerne og endeligt tages der stilling til om data kangodkendes eller om de skal fejlmærkes og kasseres.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

En væsentlig ændring i en forureningsparameter uden en ændring i korrelerede forureningsparametre vil indikere fejlbehæftede data. Ligeledes vil kortvarige, kraftige stigninger uden for myldretiden give anledning til kontrol af måleresultater og relaterede monitorparametre. Enhver måleværdi, der er tæt på span- eller nul-tjek værdierne, vil blive undersøgt. Endvidere vil manglende korrelation mellem korrelerede forureningsparametre give anledning til kontrol af data. Forkastelse af data kan bero på monitorparametre, manglende korrelation med korrelerede forureningsparametre, tydelige tegn på et span- eller nul-tjek, data der er mere negative end støjen tillader, unaturlige peak værdier, tydelige tegn på at monitoren endnu ikke er termostateret efter opstart eller noter i stationsloggen, der beskriver fejl konstateret på målestationen.

Fejlbehæftede data kasseres som beskrevet i den generelle procedure.

Dataemne: 5. Uorganiske partikelkomponenter og gasser, filterpackopsamling

Parametre: SO₂-S, NH₃-N, HNO₃-N, NH₄-N, NO₃-N, SO₄-S, Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, K⁺ og Ca²⁺

Den overordnede strategi

De atmosfæriske luftkoncentrationer for de pågældende parametre er opsamlet med filterpack i forbindelse med overvågningsprogrammet på fire forskellige stationer: Risø, Tange, Anholt og Ulborg. Formålet med den afsluttende datakontrol er, at identificere outliers forårsaget af kontaminering samt fejl ved analyse eller ved opsamling. Den afsluttende datakontrol udføres på baggrund af logførte kommentarer fra stationspassere og teknisk personale/laboranter i forbindelse med henholdsvis prøveopsamling og prøveanalyse.

Datakontrollen baseres på sammenligning af en række grafer over forhold mellem de forskellige parametre. For hver station vurderes disse grafer og ligeledes kan sammenligningsfigurerne for alle stationer være et nyttigt redskab til at vurdere de forskellige mønstre. Koncentrationerne af de langtransporterede stoffer forventes at være sammenlignelige for alle stationer, hvorimod havsalt og lokaludledning fra f.eks. landbrug forventes at være forskellige på tværs af stationerne. I tvivssituationer kan det være brugbart at sammenligne de pågældende koncentrationer med niveauer fra tidligere år. Endvidere inddrages meteorologiske data fra DMI ved vurdering af om de observerede ændringer i koncentrationerne er forventelige.

Den konkrete fremgangsmåde

Der foretages en korrektion ud fra blindprøver, som består af blindfiltre, der har gennemgået de samme trin som eksponerede filtre. Blindværdikorrektionen foretages månedligt med en gennemsnitsværdi fra alle stationer for den pågældende måned. Beregningerne foregår således, at blindværdierne vurderes, hvilket gøres ved en sortering i stigende koncentration. Afvigende blindværdier vurderes for analysefejl og kan eventuelt kasseres som outliers, selv om der ikke kan påvises en analysefejl.

Der næst foretages en visuel inspektion af samtlige parametre for de enkelte stationer ved hjælp af diverse grafer, som beskrives i det følgende. Luftvolumen undersøges, hvor eventuelle afvigelser kontrolleres med checkskemaer, flowprogram eller de registrerede råværdier fra opsamlingen. Grænserne for korrekt luftvolumen er baseret på en opsamlingstid svarende til minimum 75 % af et døgn. De langtransporterede parametre (alle parametre er hovedsageligt langtransporteret undtagen NH₃, som primært kommer fra lokale kilder) kontrolleres samlet for hver enkelt station men også på tværs af stationer, idet disse komponenter i store træk forventes at følge hinanden. Dette gælder navnlig for NH₄-N, NO₃-N, SO₄-S, som er stærkt korrelede. NH₃-N er lokalt udledt og der kan muligvis observeres en smule sæsonvariation, hvor koncentrationerne er højere om foråret og sensommeren. Endvidere kan koncentrationen af NH₃-N forventes at variere stationerne imellem, afhængig af nærliggende landbrugsområder.

I forhold til havsalt forventes forholdet mellem Na⁺ og Cl⁻ at være relativt konstant, hvor Na⁺ værdierne optimalt set skal ligge lidt over Cl⁻. Hvis der er store afvigelser ses på Na⁺/Mg²⁺ forholdet, idet omkring 10 % af havsalt er Mg²⁺ og dermed forventes de to stoffer at følge hinanden. Sammenligningen af Na⁺ og Cl⁻ for alle stationer giver nyttig information i forbindelse med godkendelse af niveauet og kontrolleres for alle stationer. Desuden bør forholdet mellem NH₄-N, NO₃-N og SO₄-S optimalt ligge på omkring 1. Er dette ikke tilfældet må det undersøges, om der er en årsag. Ved for lave NH₄-N koncentrationer ses ofte en større afvigelse fra værdien 1 – oftest værdier over 1.

Partiklernes sammensætning vurderes ud fra en graf over NH₄-N vs. NO₃-N og SO₄-S. Derudover kan visse parametre give indikation af, hvorvidt der kan være tale om en forurening. Eksempelvis kan forhøjede K⁺ (og til dels NH₄-N) koncentrationer være indikation på forurening fra fugleklatter eller edderkopper, hvor et lavt HNO₃-N kan repræsentere et revnet opsamlingsfilter. SO₂-S og Ca²⁺ forventes ikke at følge andre parametre og disse kontrolleres individuelt ud fra en ekspertvurdering.

Ved vurdering af data inddrages meteorologiske data fra DMI og ekspertviden om hvordan de målte parametre forventes af afhænge af de meteorologiske forhold.

Endelig iværksættes eventuelle omkørsler og alle potentielle outliers for et kvartal identificeres og tildeles fejlkode og kvalitetsID.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Den afsluttende datakontrol af filterpackmålinger resulterer i en godkendelse eller forkastelse af de enkelte parametre på basis af ovennævnte undersøgelser.

Dataemne: 6. Tungmetaller, filterpackopsamling

Parametre: Na, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb

Den overordnede strategi

Luftprøver opsamles med automatiske opsamlere på fem stationer, hvor hvert filter eksponeres i 24 timer. Herefter føres det eksponerede filter over i et prøvemagasin, mens et ueksponeret filter fra et andet magasin føres ind i luftvejen. De automatiske opsamlere er filterpackopsamlere (FPO) på Risø (RISO) og Anholt (ANHT) samt Low volume samplere (LVS) på H.C. Andersens Boulevard (HCAB), H.C. Ørstedsinstituttet (HCØ) og Aarhus Gade (AARHG). Der skiftes magasiner halvmånedligt, og eksponerede filtre hjemtages.

Den afsluttende datakontrol udføres på baggrund af logførte kommentarer fra stationspassere og teknisk personale/laboranter i forbindelse med henholdsvis prøveopsamling og prøveanalyse.

Datakontrollen baseres på en vurdering af luftvolumen, filterets udseende og tilstand, blindprøvers stabilitet og sammenligning af peak-koncentrationer mellem de enkelte stationer. Analyseparametrene på den landlige station RISO og ANHT i Kattegat sammenholdes. Det sikres, at niveauerne for gadestationerne er højere end bybaggrund, som er højere end RISO og ANHT.

Endvidere inddrages meteorologiske data (for eksempel fra DMI) ved kvalitetssikringen i det det for eksempel vides at lav nedbørsmængde og hyppig vind fra øst vil medføre forhøjede koncentrationer.

Den konkrete fremgangsmåde

Det sikres, at der er ikke er bemærkninger om flossede eller plettede filtre. De enkelte prøveopsamlingsvolumener forudsættes kvalitetskontrollerede, men mindre afvigelse kan tolereres i tilfælde, hvor der er opsamlet $\frac{3}{4}$ af det nominelle opsamlingsvolumen. Der inspiceres visuelt plots af opsamlingsvolumen. Det undersøges endvidere, om filtrene evt. er ueksponerede, trods et korrekt registreret opsamlingsvolumen, ved at sammenholde Fe og Na koncentrationerne med deres årsgennemsnit.

Der inspiceres visuelt plots af blindværdier i samme grafer som prøveværdier for hver enkelt analyseparameter. For blindværdier, der overstiger +/- 2 standardafvigelser i forhold til de øvrige blindprøver, skal det overvejes om de er repræsentative eller betragtes som outliers. Det undersøges om outliers kun gælder enkelte analyseparametre, eller, om det er hele prøven, der skal kasseres. Der beregnes kvartalsgennemsnit for hver enkel analyseparameter.

For prøver undersøges det om peak-værdier for de enkelte analyseparametre kan være artefakter (peak-værdier er værdier som er væsentligt højere end forventeligt set ud fra en sammenligning med øvrige data fra målestationen, andre parametre på målestationen og på tværs af målestationen). For langtransporterede komponenter som Se gælder det, at koncentrationerne skal være sammenlignelige på alle stationer uden bidrag fra lokale miljøer. Peak-koncentrationer observeret på én af stationerne ANHT, RISO og HCØ vil man normalt forvente optræder på alle tre stationer, mens AARHG og HCAB er gadestationer med lokale bidrag primært fra trafikken. De sidstnævnte kan væsentligt overstige de øvrige stationer, især mht. Cu, Zn (biltrafik), Mn, Fe (vejstøv) og Ni, V (fossil olie). En række andre stoffer fra antropogene kilder er forhøjet på HCAB uden det nødvendigvis er tilfældet på den anden gadestation AARHG (As, Cd, Pb). Flere analyseparametre følges ad med andre og er markører for en bestemt kilde. Således vil man forvente peak-værdier for Al, Fe samt Ca ved høje Mn-værdier (jordstøv). Na kan være væsentligt forhøjet på HCAB som følge af saltning om vinteren, men også på ANHT som følge af øens placering i Kattegat.

Flere tungmetaller er til stede i nytårsfyrværkeri, hvorfor der forventes peak-koncentrationer af en række analyseparametre i dagene omkring årsskiftet (eks. K, Sr, Ba).

Prøver gemmes indtil den endelige kvalitetskontrol er afsluttet. Endelig iværksættes eventuelle omkørsler, og potentielle outliers identificeres og tildeles fejlkode og kvalitetsID.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Den afsluttende datakontrol af tungmetallerne resulterer i en godkendelse eller forkastelse af de enkelte parametre på basis af ovennævnte undersøgelser.

Dataemne: 7. PM_{2,5} og PM₁₀ – Low volume sampling (LVS)

Den overordnede strategi

Den afsluttende kvalitetskontrol af målinger af PM_{2,5} og PM₁₀ (PM_{2,5} og PM₁₀ er massen af partikler med diameter under henholdsvis 2,5 og 10 µm) i det danske målenetværk bygger på EU's referencemetode, som er beskrevet i standarden for PM_{2,5} og PM₁₀. EU's referencemetode angives i det europæiske direktiv for luftkvalitet (2008/50/EC – Directive of the European Parliament and of the Council on ambient air quality and cleaner air for Europe) tilsvarende krav til måling af PM_{2,5} og PM₁₀, idet der henvises til CEN standard 12341 som referencemetode for PM_{2,5} og PM₁₀ (CEN 12341:2014, Ambient air - Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM₁₀ or PM_{2,5} mass concentration of suspended particulate matter)..

PM_{2,5} og PM₁₀ bestemmes som en kombination af LVS-opsamling og gravimetrisk bestemmelse i laboratoriet. Målinger af PM på døgnbasis foretages semi-automatisk vha. sekventiel LVS på målestationer med efterfølgende gravimetrisk bestemmelse (vejning) af PM i laboratoriets vejerum.

Volumen

Målingen/beregningen af luftstrømmen, og derved volumen, foretages automatisk i LVS-instrumentet (low volume sampler), således at denne volumen hastighed automatisk fastholdes på den foreskrevne værdi på 2,3 m³/time for at sikre at partikelstørrelserne afskæres korrekt i forhold til den ønskede PM-fraktion (dvs. PM_{2,5} eller PM₁₀).

Vejning

Den gravimetriske bestemmelse af PM består af en vejning af filteret før PM-opsamling og af en vejning af filteret efter opsamlingen. Vægtforskellen mellem før og efter PM-opsamlingen giver den samlede mængde af svævestøv i løbet af de 24 timer, opsamlingen er foretaget over. Når vægtforskellen divideres med den samlede indsugede luftmængde (volumen) over de 24 timer, fremkommer resultatet som den 24-timers gennemsnitlige partikelmasse i vægtenhed pr. rumfang luft, normalt som µg svævestøv pr. m³ luft. Filtrene, der indgår i PM-målingerne i LVS, er specificeret i standarden for PM_{2,5} og PM₁₀, og behandles ifølge denne.

Den konkrete fremgangsmåde

Følgende parametre fra hver LVS-station bliver kontrolleret:

- PM_{2,5}-måling (µg/m³)
- PM₁₀-måling (µg/m³)
- PM_{2,5} Vol (= volumendata fra PM_{2,5}): m³/døgn
- PM₁₀ Vol (= volumendata fra PM₁₀): m³/døgn

Datakontrol foretages ved visuel inspektion af datagrafik på basis af ekspertviden blandt andet ved hjælp af speciel programmer (c# selvudfærdiget program) f.eks. ved at:

- Kontrollere absolutte PM-niveauer:

Ekstremværdier identificeres og vurderes. Hvis PM-målinger er meget tæt på 0 µg/m³ eller hvis der forekommer usædvanligt høje værdier, f.eks. PM-målinger over 100 µg/m³, i forhold til viden og erfaring om PM-koncentrationsniveauer i de seneste år, er der grund til at kontrollere disse for fejl. Årsager til fejl kan eksempelvis være filtre, som er blevet skadede (flossede) eller filtre, der er forurenet med andet materiale end det regulære svævestøv, som f.eks. insekter, snavs fra rør m.v. Dette bliver normalt observeret under filtervejningen i laboratoriet og noteres i kommentarfeltene i vejprogrammet, hvor vægten af filtre, før og efter opsamling, bliver registreret. Derfor bliver disse kommentarfelt i vejprogrammet konsulteret i forbindelse med kvalitetskontrollen.

- Sammenligne PM_{2,5} med PM₁₀ data fra samme station:

Hvis PM_{2,5} er målt samme sted som PM₁₀, så skal PM₁₀ være større end eller lig med PM_{2,5} (PM_{2,5} er en delmængde af PM₁₀), men pga. måleusikkerheden kan PM₁₀ i meget få tilfælde antage en anelse mindre værdier end PM_{2,5}. I disse situationer må det vurderes, om data kan godkendes.

- Sammenligne gade- og bybaggrundsstationer for samme PM-fraktion fra samme byområde:

Hvis der i samme by måles $PM_{2,5}$ på både gade- og bybaggrundsstationen, så bør $PM_{2,5}$ målt på gadestationen være større end eller lig $PM_{2,5}$ målt på bybaggrundsstationen, da baggrundskoncentrationerne formodes at være ens og trafikbidraget til PM-koncentrationerne normalt er større ved gadestationerne. Er f.eks. $PM_{2,5}$ på en bybaggrundsstation større end $PM_{2,5}$ målt på den nærliggende gadestation, vil dette give anledning til, at sådanne målinger nøje kontrolleres for eventuelle fejl. Fejlen kan så ligge både på $PM_{2,5}$ -målingen fra bybaggrundsstationen eller fra gadestationen. Det samme forhold gælder følgelig for PM_{10} .

- Sammenligne PM-værdier målt på forskellige stationer:

Den geografiske variation af henholdsvis $PM_{2,5}$ og PM_{10} er normalt relativt lille, og de tidlige variationer i koncentrationerne følges derfor oftest ad på de forskellige målestationer i Danmark. Afviger en stations PM-måleserie fra dette generelle billede, undersøges, om der skulle være fejl på målingen. Dette vurderes sammenholdt med de pågældende tidspunkters meteorologiske forhold. Eksempelvis kan meget lave PM-niveauer i en del af landet i relation til andre landsdele måske forklares ved, at denne del af landet ligger i en overordnet luftstrømning, hvor partikelkoncentrationen er lav grundet lave partikelemissioner i de områder, hvor luftmassen kommer fra.

- Kontrollere LVS-volumen:

Flowet (luftstrømmen gennem filtrene), under ambiente betingelser (dvs. aktuel temperatur og tryk) i det enkelte LVS-instrument, bliver målt og kontrolleret på målestationen ifølge gældende standard for $PM_{2,5}$ og PM_{10} (CEN 12341:2014). Ved kvalitetskontrollen af LVS-volumenerne skal det kontrolleres, at der, ved flowkontrollen foretaget i forbindelse med den rutinemæssige tekniske service på målestationerne, er målt et flow, som ligger inden for betingelserne af gældende standard. Det samme gælder de parametre (især lufttemperatur og lufttryk), som har indflydelse på instrumentets automatiske styring af LVS-flowet. Informationer (f.eks. eventuelle afvigelser fra normal procedure) fra den tekniske service på målestationerne bliver indført i særlige kontrolskemaer for LVS. Disse eventuelle oplysninger vurderes i forhold til kvalitetskontrollen af PM-målingerne.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Overordnet ligger den gældende standard for $PM_{2,5}$ og PM_{10} (CEN 12341:2014, Ambient air - Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM_{10} or $PM_{2,5}$ mass concentration of suspended particulate matter, kapitel 5-7) til grund for godkendelse eller forkastelse af LVS-målinger sammen med ovenfor nævnte faktorer, dvs.:

- Filtre som er blevet flossede eller med uvedkommende forurening;
- Deciderede fejl ved eller nedbrud af LVS-instrumenter;
- $PM_{10} < PM_{2,5}$ på **samme station**;
- $PM_{2,5}$ hhv. PM_{10} på gadestation $< PM_{2,5}$ hhv. PM_{10} på bybaggrundsstation i **samme by**.

Dataemne: 8. Uorganiske komponenter i PM_{2,5} – Low volume sampling

Parametre: NH₄-N, NO₃-N, SO₄-S, Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, K⁺ og Ca²⁺

Den overordnede strategi

Metoden er baseret på opsamling af partikelprøver på partikelfiltre ved hjælp af low volume sampling (LVS). De eksponerede partikelfiltre indsamles efter endt prøveopsamling og analyseres kemisk for NH₄-N, NO₃-N, SO₄-S, Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, K⁺ og Ca²⁺ i laboratoriet.

Som led i den afsluttende datakontrol gennemgås logførte kommentarer fra stationspassere og teknisk personale/laboranter om eventuelle uregelmæssigheder i forbindelse med prøveopsamling og den kemiske analyse af prøverne. Om nødvendigt kasseres resultaterne.

Datakontrollen baseres endvidere på:

- Vurdering af selve prøveopsamlingen baseret på kontrol af volumen. Kvalitetskontrol af det opsamlede volumen følger proceduren i forbindelse med den afsluttende kvalitetskontrol af målinger af PM_{2,5} og PM₁₀ med LVS.
- Vurdering af feltblindprøver.
- Grafisk afbildning af resultaterne fra de forskellige parametre. Der er stor ekspertviden om, hvordan de enkelte parametre varierer henover året, og om hvordan de meteorologiske forhold påvirker koncentrationerne. Endvidere vides, som omtalt under *Dataemne 5. Uorganiske partikelkomponenter og gasser, filterpackopsamling*, at der er stærk korrelation mellem koncentrationerne af NH₄-N, NO₃-N og SO₄-S og mellem Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺.
- At resultater, der ser uventede ud sammenlignes med målinger af tilsvarende parametre fra samme målested, men med andre målemetoder. Dette drejer sig om målinger baseret på filterpackopsamlere. Filterpackopsamleren opsamler total suspended particulate (TSP), som omfatter partikler med en diameter op til mellem 14-20 µm, mens PM_{2,5}-fraktionen, som anvendes i denne metode, kun opsamler partikler med en diameter op til 2,5 µm. Ud fra ekspertviden giver det dog en god kontrol at sammenligne resultaterne, da der for visse af stofferne (SO₄²⁻) vides, at resultaterne skal være stort set ens. For andre stoffer vides blot, at resultaterne fra filterpackopsamlere skal være større end resultaterne fra LVS.
- Sammenligning med tidligere års måleserier.
- Sammenligning med meteorologiske data (for eksempel fra DMI), hvor luftkoncentrationerne i høj grad afhænger af nedbør, vindretninger m.m..

Den konkrete fremgangsmåde

For volumen gælder samme fremgangsmåde som for *Dataemne 7. PM_{2,5} og PM₁₀ – Low volume sampling*.

Det kontrolleres, at laboratorieblind overholder kravene. Hvis ikke dette er tilfældet, undersøges årsagerne hertil og der tages stilling til, om problemet udelukkende er relateret til blindprøver eller, om det er nødvendigt at kassere resultaterne fra de opsamlede prøver. Hvis der er mindre forhøjelse af blindværdierne, sammenlignes blindværdierne med resultaterne fra de opsamlede prøver og det vurderes om blindværdierne kan anvendes, på trods af de lettere forhøjede værdier.

Dernæst foretages en visuel inspektion af samtlige parametre for de enkelte stationer ved hjælp af diverse grafer. De langtransporterede parametre, herunder NH₄-N, NO₃-N, SO₄-S, kontrolleres samlet, idet disse komponenter i store træk forventes at følge hinanden. NH₃-N er lokalt udledt og der kan muligvis observeres en smule sæsonvariation, hvor koncentrationerne er højere om foråret og sensommeren.

I forhold til havsalt forventes forholdet mellem Na⁺ og Cl⁻ at være relativt konstant, hvor Na⁺ værdierne optimalt set skal ligge lidt over Cl⁻. Hvis der er store afvigelser, ses på Na⁺/Mg²⁺ forholdet, idet omkring 10 % af

havsalt er Mg^{2+} og dermed forventes de to stoffer at følge hinanden. Som omtalt under *Dataemne 5. Uorganiske partikelkomponenter og gasser, filterpackopsamling*, bør forholdet mellem SO_4-S , NO_3-N og NH_4-N desuden optimalt ligge på omkring 1. Er dette ikke tilfældet, må det undersøges, om der er en årsag. Ved for lave NH_4-N koncentrationer ses ofte en større afvigelse fra værdien 1 – oftest værdier over 1.

Partiklernes sammensætning vurderes ud fra en graf over NH_4-N vs. NO_3-N og SO_4-S (tidsserieplot og scatterplot af sum af anioner mod kationer) Derudover kan visse parametre give en indikation af, hvorvidt der kan være tale om en forurening. Eksempelvis kan forhøjede K^+ (og til dels NH_4-N) koncentrationer være indikation på forurening fra fugleklatte eller edderkopper, hvorimod et lavt HNO_3-N kan repræsentere et revnet opsamlingsfilter, ligeledes omtalt under *Dataemne 5. Uorganiske partikelkomponenter og gasser, filterpackopsamling*. Ca^{2+} forventes ikke at følge andre parametre og disse kontrolleres individuelt ud fra en ekspertvurdering.

Endvidere kontrolleres, at summen af de analyserede, kemiske komponenter ligger under resultatet for den samlede masse af $PM_{2,5}$ (se *Dataemne 7. $PM_{2,5}$ og PM_{10} – Low volume sampling*).

Det sikres, at årsmidlerne har et niveau, som stemmer overens med tidligere års målinger. Hvis der er væsentlige forskelle, undersøges, hvad årsagerne kan være og om ændringerne er plausible.

Hvis resultaterne ikke ser ud som forventet, sammenlignes med resultaterne fra opsamling med filterpackopsamler. For alle parametre gælder, at resultaterne fra filterpackopsamling skal være højere. Dog gælder det specielt for SO_4-S , NH_4-N og NO_3-N , at resultater fra filterpackopsamler kun ligger en smule over resultater fra opsamlingen baseret på LVS. Endvidere foretages sammenligning med meteorologiske data, idet disse kan være med til at underbygge om resultaterne er fejlbehæftede eller fuldt i orden.

Prøver, der kasseres, tildes fejlkode og kvalitetsID i henhold til den generelle procedure.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Hvis flow i gennemsnit varierer mere end $\pm 5\%$ i løbet af perioden, eller hvis opsamlingsperioden har været under 75 % af det forventede, så kasseres volumenet og dermed hele resultatet.

Ud fra en ekspertvurdering vurderes, om resultaterne er plausible og identificerede outliers kasseres.

Dataemne: 9. Elementært kulstof (EC) og organisk kulstof (OC) i PM_{2,5} – Low volume sampling

Parametre: Elementært kulstof (EC), organisk kulstof (OC)

Den overordnede strategi

Luftprøver opsamles med low volume samplere (LVS) på fire stationer, således at hvert filter eksponeres i 24 timer. Herefter føres det eksponerede filter over i et prøvemagasin, mens et ueksponeret filter fra et andet magasin føres ind i luftvejen. Der skiftes magasiner halvmånedligt, og eksponerede filtre hjemtages. LVS er opstillet på Risø (RISØ), Hvidovre (HVID), H.C. Andersens Boulevard (HCAB) og H.C. Ørstedsinstituttet (HCØ). På sidstnævnte station opsamles kun elementært kulstof (EC) på ét filter med LVS, mens øvrige stationer opsamler på to filtre ad gangen, hvorved der kan analyseres for både EC og organisk kulstof (OC).

Den afsluttende datakontrol udføres på baggrund af logførte kommentarer fra stationspassere og teknisk personale/laboranter i forbindelse med henholdsvis prøveopsamling og prøveanalyse.

Datakontrollen baseres på en vurdering af luftvolumen, filterets udseende og tilstand, blindprøvers stabilitet og sammenligning af peak-koncentrationer mellem de enkelte stationer. EC samt OC på den landlige station RISØ samt bybaggrundsstationen HCØ sammenholdes. Det sikres, at niveauerne for gadestationen HCAB er højere end på forstadsstationen HVID. Ligeledes sikres, at niveauerne på HVID er højere end i bybaggrund på HCØ. Tilsvarende sikres, at niveauerne på HCØ er højere end den landlige station RISØ.

Data fra andre parametre (for eksempel PM_{2,5}) inddrages lejlighedsvis i forbindelse med kvalitetsvurderingen ligesom meteorologiske data fra for eksempel DMI inddrages i forbindelse med vurdering af variationerne i de målte parametre.

Den konkrete fremgangsmåde

Det sikres, at der ikke er bemærkninger om flossede eller plettede filtre.

For stationerne RISO, HVID og HCAB inspiceres alle OC-værdier, der fremkommer ved at trække bagfilter fra forfilter på hver station. Forfilter indeholder summen af partikulært og semiflygtigt OC, mens bagfiltret kun indeholder semiflygtigt OC. EC kan kun forekomme på forfilteret. Negative OC-værdier kan ikke forekomme og tyder på en fejl. I tilfælde af, at der er byttet om på for og bagfilter, vil der være EC at spore på bagfiltret. Er dette ikke tilfældet, undersøges det, om en negative OC-koncentration skyldes analyseusikkerhed kombineret med lave niveauer eller, om bagfilteret kan være kontamineret og skal kasseres.

De enkelte prøveopsamlingsvolumen forudsættes kvalitetskontrollerede, men mindre afvigelse kan tolereres i tilfælde, hvor der er opsamlet $\frac{3}{4}$ af det nominelle opsamlingsvolumen. Der inspiceres visuelt plots af opsamlingsvolumen.

Der foretages en visuel inspektion af EC, OC og EC/TC, hvor $TC = OC + EC$, for de enkelte stationer gennem året. Peak-koncentrationer for EC og OC sammenholdes mellem de enkelte stationer. HCAB kan dog adskille sig væsentligt fra RISØ og HCØ pga. det markante trafikbidrag. HVID kan ligeledes adskille sig væsentligt fra de øvrige stationer i fyringssæsonen pga. det markante brændefyringsbidrag.

I tilfælde af koncentrationer, som afviger fra forventningerne, inddrages øvrige parametre målt på målestationen (for eksempel PM_{2,5}) og viden om de meteorologiske forhold inddrages, da EC blandt afhænger af temperaturen.

Det sikres, at årsgennemsnittene for EC og OC er højest for HCAB, dernæst HVID og HCØ, samt at de laveste koncentrationer findes på RISØ.

Alle prøver gemmes i 5 år i fryserum ved -18 °C. Slutteligt iværksættes eventuelle omkørsler, og alle potentielle outliers identificeres og tildeles fejlkode og kvalitetsID.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Den afsluttende datakontrol af partikulært EC og OC resulterer i en godkendelse eller forkastelse af de enkelte parametre på basis af ovennævnte undersøgelser.

Dataemne: 10. PAH i PM10 – High volume sampling

Parametre: Udvalgte PAH

Den overordnede strategi

PAH i PM10 måles på to stationer, hhv. H.C. Andersen Boulevard (HCAB) og Hvidovre (HVID), med high volume samplers (HVS). Der opsamles på kvartsfiber filtre med dagligt automatisk skift. Prøverne transporteres til Roskilde ugentligt. Filtrene pakkes i alufolie og opbevares ved -18°C indtil analysen foretages.

Datakontrol er baseret på kontrol af resultater af de enkelte prøver modtaget i Excel regneark. Data (som koncentrationer i prøven) er overført fra analyseapparatets (GC-MS) software.

Regneark med resultaterne gemmes på fælles ATMI drev (ST_ATMI_Afdelingsdrev/LMP_PAH).

Kvalitetskontrollen baseres på følgende punkter:

- Den årlige middelmiddelt koncentration sammenlignes med de tidligere år og der laves en sammenligning mellem de to målestationer.
- Viden om kilderne til de enkelte PAH benyttes til at vurdere om de tidsmæssige variationer er forventelige.
- De tidsmæssige variationer sammenlignes på de to målestationer, da der vil være en vis korrelation mellem koncentrationerne målt på de to målestationer.
- Viden om de meteorologiske forhold, idet blandt andet nedbør og temperatur spiller en rolle for de målte koncentrationer.

På basis af ovenstående identificeres eventuelle outliers, som kasseres i forbindelse med kvalitetskontrollen.

Den konkrete fremgangsmåde

Ved modtagelse af prøver noteres i en logbog, hvis der mangler nogle filter/feltblind og hvis der er nogle filtre som ikke er blevet eksponeret (helt hvide i forhold til lysegrå/grå farve for de eksponerede filtre).

Ugemiddelpå prøver analyseres ved at poole 1,5 cm² fra hver filter. Der opsamles en prøve om dagen svarende til ca. 750 m³. HVS flow gemmes på memory card på selve instrumentet og kopieres til fælles drev. Flow for de enkelte dage kontrolleres og den totale volumen for ugeopsamling beregnes.

PAH ekstraheres med solvent og analyseres med GC-MS.

For hver uge medfølger en feltblind, som analyseres sammen med prøverne. Desuden analyseres også en laboratorieblind med hver batch. Alle prøver (inkl. blindprøver) tilsættes deuterium-mærkede stoffer (interne standarder), for at kunne følge eventuelt tab af stofferne gennem ekstraktionsprocessen. Desuden analyseres certificeret materiale (ERM-CZ 100, Fine dust PM10-like). Koncentrationer i prøverne korrigeres for genfindning af interne standarder og blindværdier frasorteres. Det kontrolleres, at feltblind og laboratorieblind ikke afviger væsentligt fra hinanden, da en eventuel afvigelse kan indikere problemer med kontaminering på målestationen eller under transport.

Beregninger kontrolleres med hensyn til genfindning af interne standarder, som skal være over 70 %. Afvigende blindværdier vurderes for analysefejl og kan eventuelt kasseres som outliers, selvom der ikke kan påvises en analysefejl. De beregnede koncentrationer i det certificerede materiale (CRM) skal være inden for usikkerheden angivet af certifikat fra leverandøren af CRM.

Ved kvalitetskontrollen foretages følgende:

- Sammenligning af den årlige middelmiddelt koncentration med de tidligere år og der laves en sammenligning mellem de to målestationer. Trend forventes at være nogenlunde den samme på de to målestationer.

- Vurder den tidsmæssig variabilitet i koncentrationerne ud fra kilderne til de enkelte PAH. Generelt er koncentrationer af PAH lave om sommeren og høj om vinteren.
- Vurder om der er forventelig korrelation mellem koncentrationerne målt på de to målestationer og indbyrdes mellem de målte parametre.
- Vurder om den tidsmæssige variation hænger sammen med variationerne i de meteorologiske forhold, idet blandt andet nedbør og temperatur spiller en rolle for de målte koncentrationer.

På basis af ovenstående vurdering gennemføres eventuelt en omkørsel for potentielle outliers eller på anden måde fejlbehæftede resultater. Herefter tages der stilling til om data skal kasseres og kasserede data mærkes med kvalitetsID " eller 3.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Den afsluttende datakontrol af PAH i PM₁₀ baserer på ekspert vurdering og resulterer i en godkendelse eller forkastelse af de enkelte parametre på basis af ovennævnte undersøgelser.

Dataemne: 11. Partikelantal og størrelsesfordeling

Den overordnede strategi

Partikelantal og størrelsesfordeling måles på følgende målestationer:

- Risø (RISØ - baggrundsstation)
- Hvidovre (HVID – delvis bybaggrund)
- København (HCØ – bybaggrund)
- København (HCAB – by/gade)

Målingerne foretages med en Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), som består af en Differential Mobility Analyser (DMA), der udvælger partiklernes størrelse, samt en Condensed Particle Counter (CPC), der tæller partiklerne efter partikel størrelsen er blevet valgt.

Instrumenterne er tilsluttet et luftnedtag, hvor et PM hoved med en PM1 cyklon frasorterer partikler større end 1µm i diameter. Foran instrumenterne sidder der en impactor (front impactor), der frasorterer restende/større partikler.

På stationerne renses PM1 cyklonen og PM hovedet halvårligt, og det totale volumetriske flow ved luftnedtaget måles og justeres til 16,7 l/min. Månedligt renses front impactoren og det volumetriske flow på 1 l/min måles ved front impactoren og ved CPC indgangen.

Renseproceduren dokumenteres i en log fil og måleværdierne i en anden log fil. Derudover foretages der en nul-måling med et HEPA filter, der skal kontrollere systemet for utætheder. En sidste visuel kontrol afslutter serviceringen af instrumentet og eventuelle unormale observationer noteres ligeledes i log filen.

I tilfælde af, at volumen flow afviger mere end 5 % fra normalværdien, eller hvis andre tjek indikerer, at instrumentet ikke fungerer korrekt, foretages der detaljerede undersøgelser for at finde og udbedre fejlen, så instrumentet fungerer optimalt.

Kvalitetskontrollen baseres endvidere på sammenligning med resultater fra de tidligere år og viden om hvordan sammenhængen er mellem resultaterne målt på de fire målestationer, hvor målingerne foretages. Der sammenlignes også med andre partikelmålinger på samme målestation, da der er en vis korrelation mellem de forskellige partikelkomponenter.

Endelig inddrages meteorologiske data (for eksempel fra DMI) i kvalitetskontrollen, idet temperatur, nedbør og vindhastighed har indflydelse på partikelantal.

Den konkrete fremgangsmåde

Ud over partikelantal og størrelsesfordeling, måler instrumentet meteorologiske parametre, såsom tryk, temperatur og luftfugtighed. Disse data har en tidsopløsning på 2½ minut. På hver målestation måles og undersøges de specifikke parametre for hvert instrument, som efterfølgende kvalitetskontrolleres for hver dataserie. Dataserierne er af en måneds varighed.

Tryk og temperatur i målestationen kontrolleres for outliers og unormale tendenser. På stationerne må temperaturen ikke overstige 35°C, da det er max temperaturen, hvor man kan anvende en CPC.

Den relative luftfugtighed (RH) må tilsvarende ikke overstige 50 %, da partikler optager vand, når RH stiger og derved ændres deres størrelse. Det anbefales, at målinger foretages under tørre betingelser (<50 % RH), når man vil foretage målinger af partikelantal og størrelsesfordeling. Data, der måtte opsamles uden for de angivne parametre, markeres med en lavere kvalitetsID (2 eller 3), hvilket baseres på en ekspertvurdering.

Data, som instrumentet selv afmærker med en automatisk fejlkode, kontrolleres detaljeret og vil generelt blive markeret med lavere kvalitetsID (2 eller 3).

De månedlige serier af data, med partikelantal, samlet partikeloverflade og samlet partikelvolumen (beregnet ud fra partikelantal og størrelsesfordeling) kontrolleres alle for at identificere outliers og unormale værdier. Kontrollen baseres på erfaring, ekspertise og viden om forventede værdier. Mistænkelige data i disse serier markeres med lavere kvalitetsID (2 eller 3).

De månedlige måleserier med data for de enkelte størrelsesfordelinger inspiceres for at identificere outliers og unormale værdier. Data vurderes på basis af ekspertvurderinger herunder viden om de forventede værdier

og den typiske variation i disse. Mistænkelige data i disse måleserier markeres med lavere kvalitetsID (2 eller 3).

Der genereres en månedlig gennemsnitsdataserie med partikelantal og størrelsesfordeling, hvor data, der har kvalitetsID 1 og 2, anvendes og måleserien kontrolleres for konsistens baseret på generelle erfaringer og viden om forventede værdier.

I slutningen af hvert kalenderår udarbejdes der en måleserie, hvor der anvendes ½-times værdier for partikelantal og størrelsesfordeling (dette udgør det færdige datasæt). Parametrene samlet partikelantal, samlet partikelvolumen, og samlet partikelvolumen i specifikke størrelser sammenlignes på tværs af de forskellige målestationer. Dette gøres på basis af ekspertviden om hvordan disse parametre skal variere mellem målestederne. For eksempel forventes, det at der måles højere samlet antal partikler på gadestationen, set i forhold til en baggrundsstation, men når samlet partikel volumen sammenlignes, forventes der kun svagt større værdier fra gadestationen end fra baggrundsstationen, da partikelantal primært stammer fra et stort antal af ultrafine partikler, som ikke bidrager meget til det samlede partikel volumen. Resultater fra andre partikelparametre (for eksempel EC) inddrages i tvivlstilfælde. Endelig sammenlignes udviklingstendens med udvikling for de meteorologiske parater, hvor vindhastighed, temperatur, og nedbør alle kan påvirke okncentrationerne.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

De beskrevne procedurer, inspektioner og kvalitetskontroller resulterer i et udvalgt antal af partikelstørrelsesfordelinger, som markeres med kvalitetsID 1, 2 eller 3. Data gemmes dernæst i database på Aarhus Universitet til yderligere brug senere hen.

Dataemne: 12. Ammoniak/ammonium og salpetersyre/nitrat – denuder

Parametre: NH_3 , NH_4^+ , HNO_3 , NO_3^-

Den overordnede strategi

Metoden bygger på, at en konstant luftstrøm suges gennem et imprægneret tyndt glasrør efterfulgt af et imprægneret partikelfilter. Gasserne diffunderer hen til den indvendige glasvæg, hvor de absorberes, mens partiklerne suges lige igennem røret og opsamles på det efterfølgende imprægnerede partikelfilter. NH_3 og partikulært bundet NH_4^+ opsamles med en type denuderrør og imprægnering, mens HNO_3 og partikulært bundet NO_3^- opsamles med en anden type.

Målingen/beregningen af luftstrømmen, og derved volumen, foretages automatisk i denuderapparatet, således at denne volumen hastighed automatisk fastholdes på den foreskrevne værdi for at sikre laminar flow gennem denuderen.

Denuderrør og partikelfiltre skiftes manuelt én gang ugentligt eller halvmånedligt. De eksponerede passive denuderer og partikelfiltre hjemsendes til laboratoriet for kemisk analyse og nye, ueksponerede denuderrør og passive opsamlere opsættes.

Som led i den afsluttende datakontrol gennemgås kommentarer fra stationspassere og teknisk personale/laboranter om eventuelle uregelmæssigheder i forbindelse med prøveopsamling og den kemiske analyse af prøverne. Om nødvendigt kasseres resultaterne.

Datakontrollen baseres endvidere på:

- Vurdering af selve prøveopsamlingen baseret på kontrol af volumen.
- Vurdering af laboratorieblindprøver.
- Sammenligning på tværs af de målestationer, hvor metoden anvendes.
- Sammenligning med måling af NH_3 , NH_4^+ , HNO_3 og NO_3^- med tilsvarende målinger fra samme målestationer, hvor andre målemetoder er anvendt. Dette drejer sig om målinger baseret på filterpack-opsamlere og, for NH_3 , målinger baseret på passiv opsamling.
- Sammenligning med tidligere års måleserier.
- Meteorologiske data (for eksempel fra DMI), idet de meteorologiske forhold har stor betydning for for eksempel afdampning af ammoniak i forbindelse med forårsudbringning af gødning.

Data opbevares i excelregneark på AU's beskyttede servere.

Den konkrete fremgangsmåde

Flowet (luftstrømmen gennem filtrene) under ambiente betingelser (dvs. aktuel temperatur og tryk) i det enkelte denuderinstrument bliver målt og kontrolleret på målestationen. Ved kvalitetskontrollen af volumenerne skal det kontrolleres, at flowet har været konstant (indenfor $\pm 10\%$) og at prøveopsamlingen har dækket mindst 75 % af opsamlingsperioden.

Det kontrolleres, at laboratorieblind overholder kravene. Hvis ikke dette er tilfældet, undersøges årsagerne hertil og der tages stilling til, om problemet udelukkende er relateret til blindprøver eller, om det er nødvendigt at kassere resultaterne fra de opsamlede prøver. Hvis der er mindre forhøjelse af blindværdierne, sammenlignes blindværdierne med resultaterne fra de opsamlede prøver og det vurderes om blindværdierne kan anvendes, på trods af de lettere forhøjede værdier.

Det sikres, at forskellen mellem koncentrationerne målt på de forskellige stationer varierer på den forventede måde (f.eks. vides, at koncentrationerne af NH_3 på landstationerne skal være højere i forårssæsonen). Hvis ikke dette er tilfældet, vurderes om de observerede forskelle er plausible og der tages stilling til, om prøverne skal kasseres.

Der foretages en visuel inspektion af grafer for analyseparametrene gennem året på de enkelte målesteder. Det er forventeligt, at koncentrationerne som hovedregel følges ad på de forskellige målesteder, fordi der for parametrene ofte er stærk tidsmæssig korrelation mellem resultaterne på de enkelte målestationer.

Det sikres, at årsmidlerne har et niveau, som stemmer overens med tidligere års målinger. Hvis der er væsentlige forskelle, undersøges, hvad årsagerne kan være.

Det sikres endvidere, at der er overensstemmelse mellem resultaterne på samme målesteder, hvor forskellige målemetoder er anvendt.

I tilfælde af at resultaterne afviger fra forventningerne inddrages meteorologiske forhold i kvalitetsvurderingen, idet luftkoncentrationen i stor grad er afhængig af nedbør, vind, temperatur m.m..

Prøver, der kasseres, tildes fejlkode og kvalitetsID i henhold til den generelle procedure.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Hvis flow i gennemsnit varierer mere end $\pm 10\%$ i løbet af opsamlingsperioden eller, hvis opsamlingsperioden har været under 75 % af den forventede opsamlingsperiode, så kasseres volumen og dermed hele resultatet.

Ud fra en ekspertvurdering vurderes, om resultaterne er plausible og identificerede outliers kasseres.

Dataemne: 13. Kvælstofdioxid og ammoniak – passiv sampling

Parametre: NO₂ og NH₃

Den overordnede strategi

Måling af NO₂ og NH₃ foretages separat, men da metoden følger samme princip og kvalitetssikringsproceduren er ens, beskrives de to kvalitetssikringsprocedurer samlet.

NO₂ eller NH₃ opsamles på adsorbtionsmateriale ved hjælp af passiv diffusion. De passive opsamlere opsættes som dobbelt- eller trippelbestemmelser. Det endelige resultat fås ved at beregne gennemsnittet for de parallelle opsamlinger. Er der stor variation mellem resultaterne fra de parallelle opsamlinger, kasseres en eller flere af resultaterne.

De passive opsamlere skiftes manuelt én gang ugentligt, halvmånedligt eller månedligt. De eksponerede passive opsamlere hjemsendes til laboratoriet for kemisk analyse og nye, ueksponerede passive opsamlere opsættes.

Som led i den afsluttende datakontrol gennemgås logførte kommentarer fra stationspassere og teknisk personale/laboranter om eventuelle uregelmæssigheder i forbindelse med prøveopsamling og den kemiske analyse af prøverne. Om nødvendigt kasseres resultaterne.

Datakontrollen baseres endvidere på:

- Vurdering af feltblind.
- Sammenligning på tværs af de målesteder, hvor NO₂ eller NH₃ er blevet målt med passiv opsamling.
- Sammenligning med måleresultater af NO₂ eller NH₃ med målinger fra samme målestationer, hvor andre målemetoder er anvendt. For NO₂ drejer det sig om måling af NO₂ med NO_x-monitorer og for NH₃ drejer det sig om målinger baseret på filterpackopsamlere eller denudere.
- Sammenligning med tidligere års måleserier.
- Meteorologiske data (for eksempel fra DMI), idet de meteorologiske forhold har stor betydning for for eksempel afdampning af ammoniak i forbindelse med forårsudbringning af gødning.

Data opbevares i excelregneark på AU's beskyttede servere.

Den konkrete fremgangsmåde

Det kontrolleres, om feltblind og laboratorieblind overholder kravene. Er dette ikke tilfældet, undersøges årsagerne hertil og der tages stilling til, om problemet udelukkende er relateret til blindprøverne eller, om det er nødvendigt at kassere resultaterne fra de opsamlede prøver. Hvis en mindre forhøjelse af blindværdierne er tilfældet, sammenlignes disse med resultaterne fra de opsamlede prøver og det vurderes om blindværdierne kan anvendes, på trods af de lettere forhøjede værdier.

Det sikres, at dobbelt- eller trippelbestemmelserne på de enkelte målesteder og opsamlingsperioder ikke afviger væsentligt. Der forventes at være mindre end 15 % forskel mellem de enkelte opsamlinger. Hvis der er større forskel, vurderes årsagerne og der tages stilling til, om resultaterne kan accepteres eller, om der skal kasseres et eller flere resultater.

Det sikres, at koncentrationerne ikke afviger væsentligt mellem stationerne. Hvis der er væsentlige afvigelser, vurderes, om de observerede forskelle er plausible og der tages stilling til, om prøverne skal kasseres.

Der foretages en visuel inspektion af grafer for analyseparametrene gennem året for de enkelte målestationer. Det er forventeligt, at koncentrationerne som hovedregel følges ad på de forskellige målestationer, fordi der for både NO₂ og NH₃ ofte er stærk korrelation mellem resultaterne på de enkelte målestationer.

Det sikres, at årsmidlerne har et niveau, som stemmer overens med tidligere års målinger. Hvis der er væsentlige forskelle, undersøges, hvad årsagerne kan være.

Det sikres endvidere, at der er overensstemmelse mellem resultaterne på samme målesteder, men med forskellige målemetoder.

I tilfælde af at resultaterne afviger fra forventningerne inddrages meteorologiske forhold i kvalitetsvurderingen, idet luftkoncentrationen i stor grad er afhængig af nedbør, vind, temperatur m.m..

Prøver, der kasseres, tildeles fejlkode og kvalitetsID i henhold til den generelle procedure.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Den afsluttende datakontrol baseres på ekspertvurderinger. Kriterierne varierer alt efter formålet med målingerne.

|

Dataemne: 14. Benzen, toluen og xylen – passiv sampling

Parametre: Benzen, toluen, ethylbenzen, o-xylen og m,p-xylen

Den overordnede strategi

Luftprøver opsamles passivt på adsorbenttrør på de Københavnske gadestationer Jagtvej (JGTV) og H.C. Andersens Boulevard (HCAB) således, at hvert adsorbenttrør eksponeres i syv døgn. Adsorbenttrørene opsættes som dobbeltbestemmelser og skiftes manuelt én gang ugentligt, således at eksponerede adsorbenttrør hjemtages og ueksponerede adsorbenttrør opsættes i sampleposition.

Den afsluttende datakontrol udføres på baggrund af logførte kommentarer fra stationspassere og teknisk personale/laboranter i forbindelse med henholdsvis prøveopsamling og prøveanalyse.

Datakontrollen baseres på en vurdering af feltblind, tidligere års måleserier, sammenligning af gadestationerne i den pågældende uge samt dobbeltbestemmelserne. Det sikres, at BTEX (benzen, toluen, xylen, o-xylen og m,p-xylen) komponenterne på gadestationerne er højere end, hvad der tilsvarende måles i bybaggrund.

Målinger af BTEX under dataemne 15 inddrages ved vurdering af koncentrationerne for de letflygtige stoffer under dette dataemne, i det der forventes en vis tidsmæssig korrelation mellem koncentrationerne målt på HCØ, Jagtvej og H.C. Andersens Boulevard,

Endvidere inddrages ekspertviden om de forventede sæson- og døgnvariationer for de målte parametre. Benzen kommer blandt andet fra brændefyring, så benzenkoncentrationen vil have en sæsonvariation, som korrelerer med temperaturen. Meteorologiske data fra for eksempel DMI inddrages også i vurdering af kvaliteten, idet temperatur, nedbør m.m. påvirker koncentrationerne i luften.

Den konkrete fremgangsmåde

Det kontrolleres, at feltblind og laboratorieblind ikke afviger væsentligt fra hinanden, hvilket kan indikere problemer med kontaminering på målestationen.

Det sikres, at dobbeltbestemmelserne på de enkelte målestationer i de enkelte uger ikke afviger væsentligt. Det sikres, at analyseparametrene i en given uge ikke afviger væsentligt mellem stationerne.

Der foretages en visuel inspektion af grafer for alle analyseparametrene gennem året for begge stationer. Det er forventeligt, at alle analyseparametre som hovedregel følges ad pga. de stærke lokale trafikklender. Dog kan benzen og toluen afvige fra de øvrige analyseparametre, afhængig af kildestyrkerne fra trafik og brænderøg.

Det sikres, at årsmidlerne for BTEX er højere på JGTV og HCAB end på bybaggrundsstationen HCØ.

Vurdering af om der er væsentlige afvigelser fra forventningerne baseres på ekspertviden. Endvidere inddrages meteorologiske data i vurdering af kvaliteten idet koncentrationerne afhænger af disse.

Omkørsler er ikke mulige. Potentielle outliers identificeres og tildeles fejlkode og kvalitetsID.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Den afsluttende datakontrol af BTEX-forbindelserne resulterer i en godkendelse eller forkastelse af de enkelte parametre på basis af ovennævnte undersøgelser.

Dataemne: 15. Letflygtige organiske stoffer

Parametre: 1-Pentene, n-pentane, trans-2-pentene, isoprene, 2-methylpentane, n-hexane, benzene, n-heptane, 2,2,4-trimethylpentane/isooctane, toluene, n-octane, ethylbenzene, o-xylene, m,p-xylene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,2,3-trimethylbenzene

Den overordnede strategi

Luftprøver opsamles med en automatisk opsamler på bybaggrundsstationen H.C. Ørstedsinstituttet (HCØ), således at hvert adsorbenttrør eksponeres i 24 timer. En programmeret karrusel skifter positionen, således at eksponerede adsorbenttrør føres væk og ueksponerede adsorbenttrør føres til sampleposition. Der skiftes karussel månedligt, og eksponerede adsorbenttrør hjemtages til analyse.

Den afsluttende datakontrol udføres på baggrund af logførte kommentarer fra stationspassere og teknisk personale/laboranter i forbindelse med henholdsvis prøveopsamling og prøveanalyse.

Datakontrollen baseres på en vurdering af luftvolumen, feltblind og tidligere års måleserier. BTEX komponenterne benzen, toluen, ethylbenzen, o-xylen og m,p-xylen måles også på gadestationerne Jagtvej (JGTV) og H.C. Andersens Boulevard (HCAB) i København, men da dette sker med passiv opsamling med ugentlig tidsopløsning nær kraftige lokale kilder, er det ikke muligt at sammenholde målingerne i bybaggrund med gadestationerne.

Målinger af BTEX under dataemne 14 inddrages ved vurdering af koncentrationerne for de letflygtige stoffer under dette dataemne, i det der forventes en vis tidsmæssig korrelation mellem koncentrationerne målt på HCØ, Jagtvej og H.C. Andersens Boulevard,

Endvidere inddrages ekspertviden om de forventede sæson- og døgnvariationer for de målte parametre. Isopren kommer for eksempel hovedsageligt fra afdampning fra planter, så isoprenkoncentrationen vil have en sæsonvariation, som korrelerer med solmængden og temperaturen. Meteorologiske data fra for eksempel DMI inddrages også i vurdering af kvaliteten, idet temperatur, nedbør m.m. påvirker koncentrationerne i luften.

Den konkrete fremgangsmåde

Det kontrolleres, at feltblind og laboratorieblind ikke afviger væsentligt fra hinanden, da en eventuel afvigelse kan indikere problemer med kontaminering på målestationen.

De enkelte prøveopsamlingsvolumen forudsættes kvalitetskontrollerede, men mindre afvigelse kan tolereres i tilfælde, hvor der er opsamlet $\frac{3}{4}$ af det nominelle opsamlingsvolumen. Der inspiceres visuelt plots af opsamlingsvolumen.

Der foretages en visuel inspektion af alle analyseparametrene gennem året. Det er forventeligt, at den naturligt emitterede alken isopren udviser høje sommerkoncentrationer og meget lave vinterkoncentrationer. Omvendt vil benzen, der kommer fra trafik, men i højere grad fra brænderøg, udvise lave koncentrationer om sommeren og højere koncentrationer om vinteren. Toluene kommer derimod i højere grad fra trafik end brænderøg og har derfor kun en lille sæsonvariation. Xylener og trimethylbenzener følger som regel hinanden således, at peak-koncentrationer kan forventes at ses hos alle fem forbindelser samtidigt.

Det sikres, at årsgennemsnittene for BTEX er højere på gadestationerne JGTV og HCAB end på bybaggrundsstationen HCØ.

Vurdering af om der er væsentlige afvigelser fra forventningerne baseres på ekspertviden. Endvidere inddrages meteorologiske data i vurdering af kvaliteten idet koncentrationerne afhænger af disse.

Omkørsler er ikke mulige. Potentielle outliers identificeres og tildeles fejlkode og kvalitetsID.

Kriterie for godkendelse/forkastelse

Den afsluttende datakontrol af ozonprecursorerne resulterer i en godkendelse eller forkastelse af de enkelte parametre på basis af ovennævnte undersøgelser.

5 Oversigt over revisioner

Version nr.	Dato	Ændring (afsnit og kort beskrivelse af ændring)