

NILU  
OPPDRAGSRAPPORT NR: 26/79  
REFERANSE: 24476  
DATO: AUGUST 1979

FØRSTE INTERKALIBRERING 1979 I  
FORBINDELSE MED "OVERVÅKING AV LUFT-  
FORURENSNINGSTILSTANDEN I NORGE"

AV

JAN ERIK HANSSEN

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM  
NORGE

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1 INNLEDNING .....	3
2 TILBEREDNING OG FORSENDELSE AV PRØVER .....	3
3 BEARBEIDING AV DATA .....	4
4 RESULTATER .....	5
5 KONKLUSJON .....	7
6 REFERANSER .....	8

## FØRSTE INTERKALIBRERING 1979 I FORBINDELSE MED "OVERVÅKING AV LUFTFORURENSNINGSTILSTANDEN I NORGE"

### 1 INNLEDNING

I forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge" utfører 29 laboratorier analyser av svoveldioksyd i luft. Av disse benytter 28 laboratorier Thorinmetoden (1).

Med denne metoden bestemmes svoveldioksyd som er oksydert til sulfat i en absorpsjonsløsning ved at det tilsettes barium som feller ut sulfat. Overskudd av barium bestemmes deretter kolorimetrisk etter tilsetning av Thorin som danner et farget kompleks med barium.

For å kunne konstatere at analyseresultatene fra de forskjellige laboratorier er sammenlignbare, blir det to ganger i året arrangert interkalibreringer. Disse vil også kunne forbedre kvaliteten av analysearbeidet ved de enkelte laboratorier.

Det ble i 1978 arrangert to interkalibreringer (2, 3) som viste at de fleste av laboratoriene oppnådde tilfredsstillende resultater. Interkalibreringene arrangeres av Norsk institutt for luftforskning (NILU). Denne rapport beskriver resultatene av den første interkalibrering foretatt i 1979.

### 2 TILBEREDNING OG FORSENDELSE AV PRØVER

Det ble laget 4 syntetiske prøver av absorpsjonsløsning (0.3% hydrogenperoksyd tilsatt perklorsyre til pH 4-4.5) tilsatt kjente mengder sulfat i form av svovelsyre. Prøvene inneholdt dermed ingen komponenter som interfererer med Thorin-

metoden. De beregnede konsentrasjoner av sulfat uttrykt som mikrogram svoveldioksyd pr milliliter, finnes i tabell 1.

Ca 50 ml løsning i polyetylenflasker ble sendt til laboratoriene 7. mai 1979, med frist for innsending av resultater 1.juni 1979. En liste over deltagerne finnes i (2). Oslo Helseråd benytter en annen analysemetode for  $\text{SO}_2$ , og deltok derfor ikke i interkalibreringen. Prøvene ble analysert i tiden 8-30 mai for 27 av laboratoriene. Et laboratorium sendte inn resultatene etter 1. juni, men er likevel tatt med i bedømmelsen.

### 3 BEARBEIDING AV DATA

Den statistiske bearbeidingen av analyseresultatene er den samme som i 2. interkalibrering 1979 (3). Aritmetisk middelværdi, median og standardavvik er beregnet to ganger for hver av prøvene. Ved første gangs beregning er alle analyseresultater tatt med, mens resultater som er mer enn to standardavvik forskjellig fra den aritmetiske middelværdien er utelatt ved annen gangs beregning.

Prøvene er også denne gang laget slik at analyseresultatene kan presenteres etter Youdens metode (4,5) som gir en grafisk fremstilling av resultatene i interkalibreringen. Resultatene fra to og to prøver vurderes sammen. Det bør ikke være stor forskjell mellom konsentrasjonene i disse to prøver.

Analyseresultatene fra hvert par av prøver angis som et kryss i et rettvinklet koordinatsystem hvor aksene representerer prøvenes beregnede verdi. Aksenes skjæringspunkt er beregnet verdi for begge prøver. Dersom alle analysefeil er tilfeldige vil kryssene være jevnt fordelt omkring skjæringspunktet, mens de vil være samlet langs en  $45^\circ$ -linje som går gjennom skjæringspunktet fra nedre venstre kvadrant til øvre høyre, dersom det bare var systematiske feil. Som regel vil det være en blanding av tilfeldige og systematiske feil.

Avstanden fra skjæringspunktet til et kryss i koordinat-systemet er et mål for det enkelte laboratoriums totale analysefeil. Størrelsen av den systematiske feil er avstanden fra skjæringspunktet til kryssets projeksjon på  $45^{\circ}$ -linjen, mens avstanden fra krysset til projeksjonen gir den tilfeldige feil.

#### 4 RESULTATER

Analyseresultatene fra de enkelte laboratorier er ordnet i rekkefølge etter avtagende verdi i tabell 1. Deltagerne er gitt hvert sitt identifikasjonsnummer som er gjort kjent for de enkelte, og de kan derved selv finne sin plassering i listene over resultatene.

Tabell 1 viser også beregnet verdi, aritmetisk middelvei for de innsendte resultater, median og standardavvik. Den statistiske bearbeidningen er først foretatt med samtlige data for hver prøve og deretter for de analyseresultater som er innenfor to standardavvik fra middelveien.

Analyseresultatene er også vist i figurene 1 og 2 der hvert laboratorium er representert med et kryss i koordinatsystemet. Om origo er det trukket to sirkler for hvert av prøveparene. Disse angir grenser for prosent avvik fra de beregnede middelveiene for de to prøvene. For prøve 1 og 2 er radiene 20% og 30%, for prøve 3 og 4 10% og 20%.

Tabell 1 viser at bare ett eller to laboratorier ligger utenfor to standardavvik fra middelveien. Laboratorium nr. 8 ligger utenfor for tre av prøvene, og har også funnet den laveste verdi for den fjerde prøven. Dette viser at dette laboratorium får systematisk lavere resultater enn de andre. Dette er til en viss grad også tilfelle for andre laboratorier, f.eks. nr 22, mens andre laboratorier viser systematisk for lavt eller for høyt for et av prøveparene, men har tilfredsstillende resultater for det andre. Dette gjelder f.eks. laboratorium 1 og 5. De systematiske feil forårsakes ofte av en forskyvning

av kalibreringskurvene som igjen kan skyldes feil ved kalibreringsløsningen og reagenser, eller unøyaktig innstilling av spektrofotometeret.

Verdiene for standardavvik er stort sett noe høyere enn ved forrige interkalibring (3). En ser også at det relative standardavvik er meget større for de to prøvene med minst innhold av sulfat enn for de to andre.

Figurene 1 og 2 viser at de systematiske feil er mest dominerende idet de fleste punkter ligger i kvadranter der  $45^{\circ}$ -linjen er trukket, men endel laboratorier har også gjort tilfeldige feil. Et ekstremt punkt for laboratorium nr. 23 for prøve 1 og 2 viser dette tydeligst. Figuren viser ellers at flere laboratorier er innenfor 10%-sirkelen for prøvepar 3 og 4 enn innenfor 20%-sirkelen for prøvepar 1 og 2, mens bare 5 ligger utenfor 20%-sirkelen for prøvepar 3 og 4. Dette er en direkte følge av den nevnte forskjellen i det relative standardavvik for de to prøveparene.

Laboratoriene 18 og 19 oppga resultater som ligger i origo for prøvepar 3 og 4 og har resultater nær origo for prøvepar 1 og 2. Foruten disse ligger laboratoriene 2, 9, 11, 12, 24, 25 og 28 innenfor innerste sirkel for begge prøvepar, noe som må sies å være meget tilfredsstillende. Laboratoriene 8, 14 og 17 ligger derimot utenfor ytre sirkel for begge prøvepar, og bør kontrollere sin kalibreringskurve. Også andre laboratorier med en eller flere prøver langt fra middelveiden bør undersøke analysenes reproduserbarhet.

## 5 KONKLUSJON

Bortsett fra i et tilfelle ble analyseresultatene innsendt innen utløpet av den fastsatte frist. Dette er tilfredsstillende, men burde også være fullt mulig siden de fleste laboratorier utfører slike analyser en gang pr uke.

Analyseresultatene var stort sett tilfredsstillende, men standardavvik var noe større enn i forrige interkalibrering, og endel resultater var tydelig påvirket av tildels store systematiske feil.

Ved å se på sitt laboratoriums plassering på figurene, skulle det være mulig for de enkelte laboratorier å finne årsaker til avvikende resultater. Dette bør gjøres for endel laboratoriers vedkommende. Et mål for neste interkalibrering som arrangeres høsten 1979 bør være at alle laboratorier kommer innenfor 20-30% av beregnet verdi for samtlige prøver.

6 REFERANSER

- (1) Larsen, J.B.                      Spektrofotometrisk bestemmelse av sulfat ved Thorin-metoden. Lillestrøm 1975. (NILU Forskrift FUG 1.71).
  
- (2) Thrane, K.E.                      Rapport fra første interkalibrering 1978 i forbindelse med prosjektet "Overvåkning av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1978. (NILU OR 29/78.)
  
- (3) Thrane, K.E.                      Andre interkalibrering 1978 i forbindelse med "Overvåkning av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1979. (NILU OR 1/79.)
  
- (4) Youden, W.J.                      Statistical techniques for collaborative tests. Washington D.C., The Association of Official Analytical Chemistry, 1967.
  
- (5) Bauer, E.L.                      A statistical manual for chemists. 2 ed. New York, Academic Press, 1971.

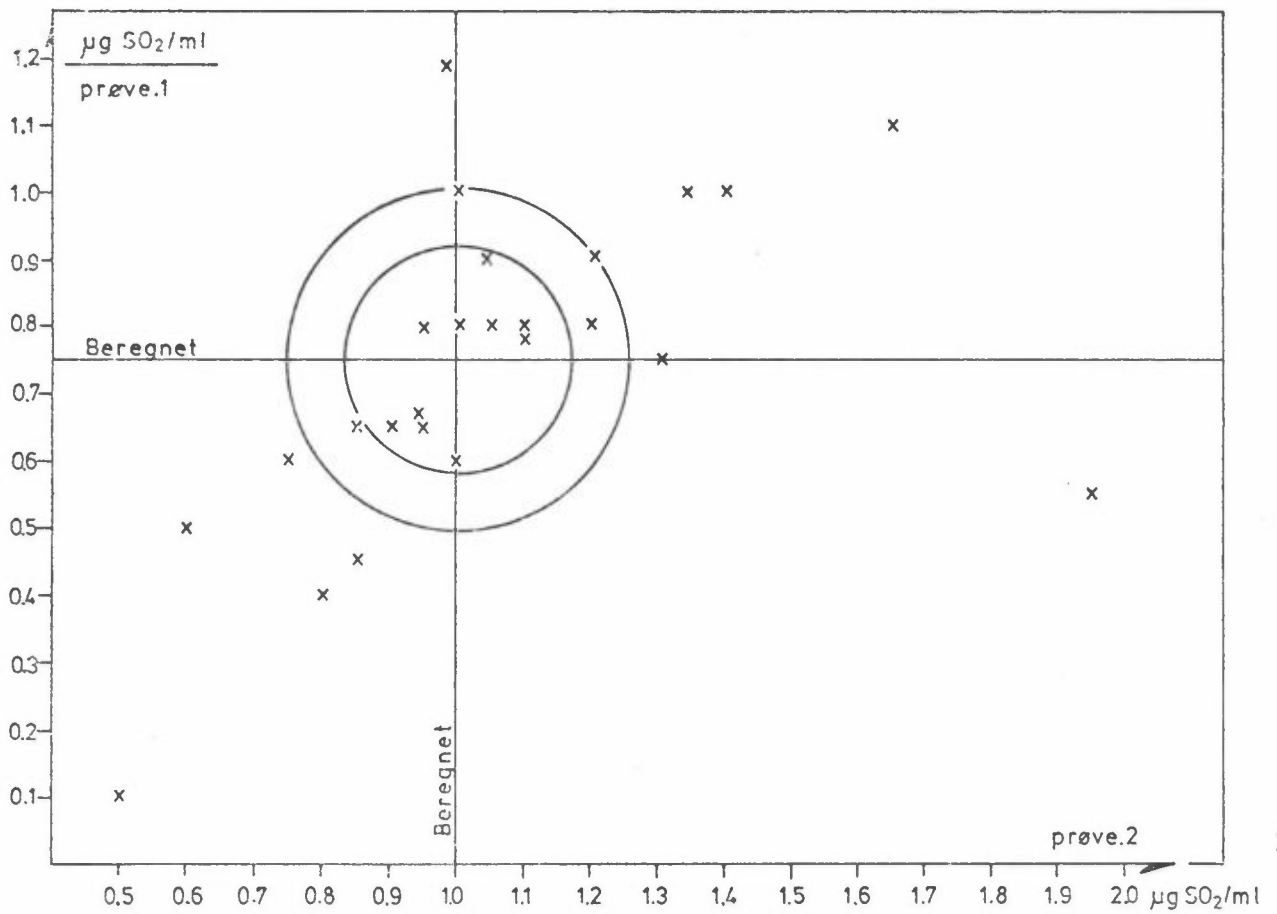


Tabell 1: Resultater fra interkalibrering nr. 1 1979 for 4 prøver med ulike konsentrasjoner av svovelsyre i absorpsjonsløsning. Tabellen viser lister av analysedata ordnet i rekkefølge etter avtagende verdi, samt teoretisk verdi, antall laboratorier, aritmetisk middelvei, median og standardavvik. Den statistiske analyse er foretatt to ganger. Samtlige data er inkludert ved første analyse (1). Ved annen analyse (2) er alle data som er mer enn to standardavvik forskjellig fra middelveien utelatt (u).

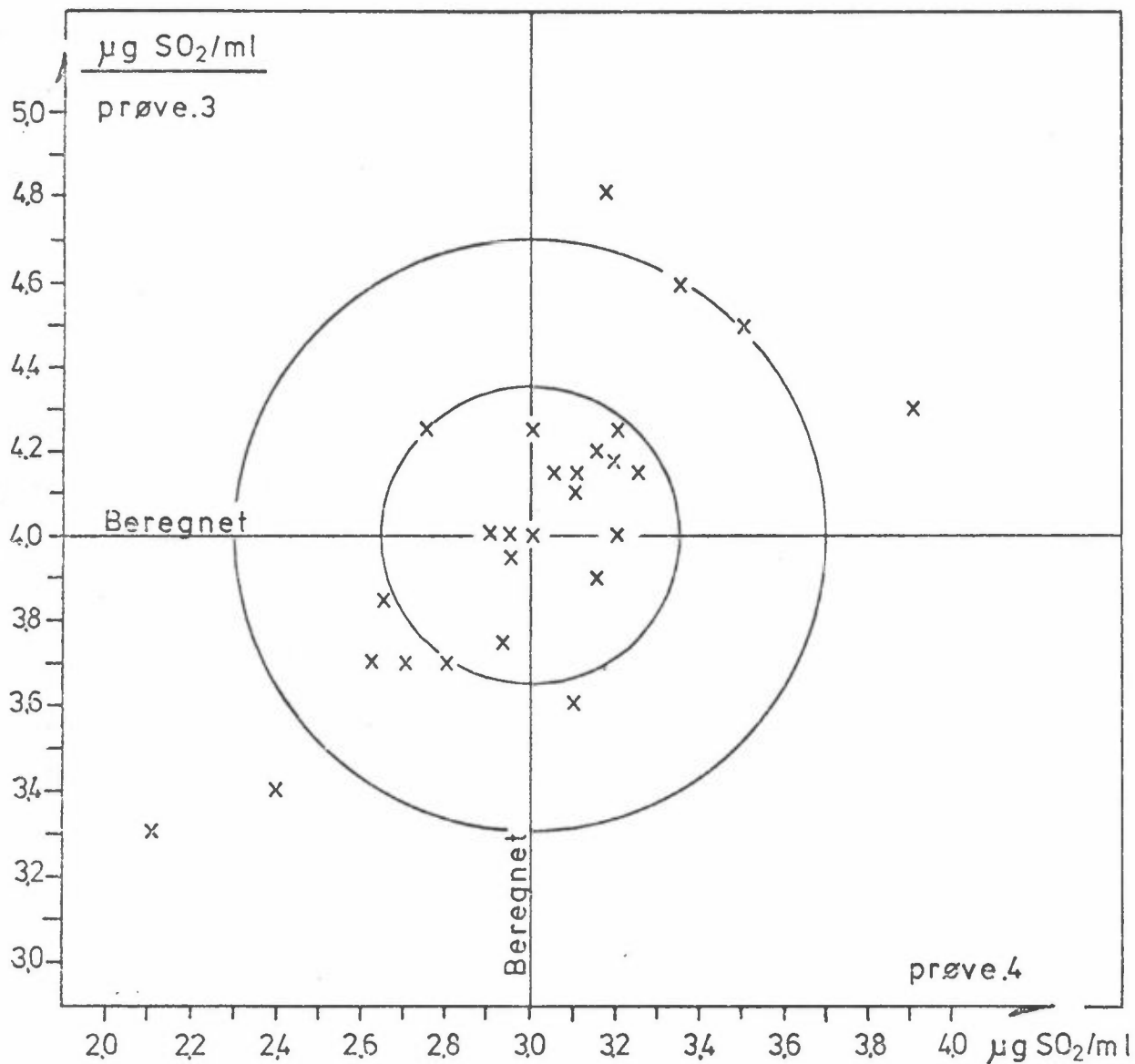
Prøve nr.	1		2		3		4	
Enhet	µg SO <sub>2</sub> /ml		µg SO <sub>2</sub> /ml		µg SO <sub>2</sub> /ml		µg SO <sub>2</sub> /ml	
Beregnet verdi	0.75		1.00		4.00		3.00	
Analyseresult. fra de enkelte laboratorier.	14 1.19	24 0.78	23 1.95*	7 1.00	14 4.81*	11 4.00	17 3.90*	18 3.00
	15 1.10	10 0.75	15 1.65*	9 1.00	5 4.60	16 4.00	4 3.50	19 3.00
	5 1.00	26 0.67	17 1.40	18 1.00	4 4.50	18 4.00	5 3.35	27 3.00
	6 1.00	2 0.65	6 1.34	14 0.98	17 4.30	19 4.00	28 3.25	13 2.95
	17 1.00	11 0.65	10 1.31	2 0.95	15 4.25	13 3.95	9 3.20	16 2.95
	4 0.90	13 0.65	4 1.20	12 0.95	23 4.25	2 3.90	15 3.20	25 2.93
	25 0.90	7 0.60	20 1.20	26 0.94	27 4.25	22 3.85	6 3.19	11 2.90
	27 0.90	9 0.60	27 1.20	11 0.90	12 4.20	25 3.75	14 3.17	21 2.80
	1 0.80	16 0.60	1 1.10	3 0.85	6 4.18	3 3.70	3 3.15	23 2.75
	12 0.80	23 0.55	24 1.10	13 0.85	10 4.15	21 3.70	12 3.15	26 2.70
	18 0.80	22 0.50	19 1.05	21 0.80	24 4.15	26 3.70	7 3.10	22 2.65
	19 0.80	3 0.45	28 1.05	16 0.75	28 4.15	7 3.60	10 3.10	3 2.62
	20 0.80	21 0.40	25 1.04	22 0.60	20 4.10	1 3.40	20 3.10	1 2.40
	28 0.80	8 0.10*	5 1.00	8 0.50	9 4.00	8 3.30*	24 3.05	8 2.10*
Resultater fra statistisk analyse 1:								
Antall lab.	28		28		28		28	
Aritmetisk middelvei	0.741		1.059		4.026		3.006	
Median	0.79		1.00		4.00		3.03	
Standard avvik	0.230		0.293		0.336		0.334	
Standard avvik %	31.0		27.7		8.3		11.1	
Resultater fra statistisk analyse 2:								
Antall lab.	27		26		26		26	
Aritmetisk middelvei	0.764		1.002		4.024		3.006	
Median	0.80		1.00		4.00		3.03	
Standard avvik	0.196		0.209		0.276		0.245	
Standard avvik %	25.7		20.9		6.9		8.1	

Resultater merket med \* er utelatt i statistisk analyse 2.

Figur 1: Analyseresultater ( $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ) for prøve nr. 1 og 2.  
Hvert laboratorium er representert ved et kryss. Den indre sirkel angir 20% avvik fra middelverdien av prøve 1 og 2.  
Den ytre sirkel angir 30% avvik.



Figur 2: Analyseresultater ( $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ) for prøve nr 3 og 4. Den indre sirkel angir 10% avvik. Den ytre sirkel 20% avvik.





# NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

TLF. (02) 71 41 70

(NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FORSKNINGSRÅD)  
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM  
ELVEGT. 52.

RAPPORTTYPE Oppdragsrapport	RAPPORTNR. OR 26/79	ISBN--82-7247-120-5
DATO AUGUST 1979	ANSV.SIGN. O.F.Skogvold <i>089</i>	ANT.SIDER OG BILAG 11 0
TITTEL Første interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge".	PROSJEKTLEDER J.E.Hanssen	
	NILU PROSJEKT NR 24476	
FORFATTER(E) Jan Erik Hanssen	TILGJENGELIGHET **	
	OPPDRAAGSGIVERS REF.	
OPPDRAAGSGIVER Statens forurensningstilsyn		
3 STIKKORD (å maks.20 anslag)		
Interkalibrering	Analyser	Svoveldioksyd
REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Rapporten beskriver den første interkalibrering 1979 for analyse av svoveldioksyd. 28 laboratorier deltok. Resultatene er tilfredsstillende for de fleste deltagere, men sammenlignet med forrige interkalibrering forekommer det flere avvikende analyseresultater denne gang .		
TITTEL		
ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines) The first intercomparison in 1979 for determination of sulphur dioxide is described. 28 laboratories participated. The results are satisfactory for most of the participants, but compared with the previous test more deviating results occur this time.		

\*\*Kategorier: Åpen - kan bestilles fra NILU A  
Må bestilles gjennom oppdragsgiver B  
Kan ikke utleveres C