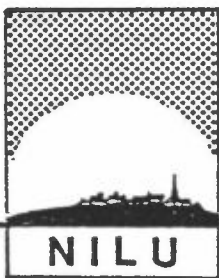


NILU OR : 10/84  
REFERANSE: O-8246  
DATO : FEBRUAR 1984

**RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING  
INTERKALIBRERING AV SVOVELDIOKSIDANALYSER 1982**

J.E. Hanssen og N.E. Ladegård



**NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING**

POSTBOKS 130.- 2001 LILLESTRØM

NILU OR : 10/84  
REFERANSE: O-8246  
DATO : FEBRUAR 1984

**RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING  
INTERKALIBRERING AV SVOVELDIOKSIDANALYSER 1982**

J.E. Hanssen og N.E. Ladegård

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORURENSNING  
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM  
NORGE

ISBN 82-7247-468-9

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1 INNLEDNING .....	5
2 TILBEREDNING OG FORSENDING AV PRØVER .....	5
3 BEARBEIDING AV DATA .....	6
4 RESULTATER .....	7
5 KONKLUSJON .....	9
6 REFERANSER .....	9

## RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING INTERKALIBRERING AV SVOVELDIOKSIDANALYSER 1982

### 1 INNLEDNING

I forbindelse med SFT-prosjektet Statlig program for forurensningsovervåking "Rutineovervåking av luftforurensning" utfører 27 laboratorier måling av svoveldioksid i luft med prøvetaking i absorpsjonsoppløsning (1). Thorin-metoden brukes for å bestemme konsentrasjonen av sulfat i oppløsningen (2).

For å undersøke om resultatene fra de forskjellige laboratorier er sammenlignbare, blir det regelmessig arrangert interkalibreringer. Dette vil også bidra til å forbedre kvaliteten av analysearbeidet ved de enkelte laboratorier.

Det er hittil arrangert ni interkalibreringer. Resultatene fra sju av disse finnes i rapportform (3,4,5,6,7,8,9). Interkalibreringene arrangeres av Norsk institutt for luftforskning (NILU) på oppdrag fra Statens forurensningstilsyn (SFT). Denne rapporten beskriver resultatene av interkalibreringer foretatt i 1982.

### 2 TILBEREDNING OG FORSENDING AV PRØVER

Det ble laget 4 syntetiske prøver av absorpsjonsløsning (0.3% hydrogenperoksid med perklorsyre til pH 4-4.5) tilsatt kjente mengder sulfat i form av fortynnet svovelsyre. Prøvene inneholdt dermed ingen komponenter som interfererer med Thorin-metoden. Slik vil det også normalt være i en eksponert absorpsjonsløsning.

De beregnede konsentrasjoner av sulfat, uttrykt som mikrogram svoveldioksid pr milliliter, finnes i tabell 1. Ca 50 ml av hver av prøvene ble sendt til laboratoriene ca 1. desember 1982 med frist for innsending av resultatene 3. januar 1983.

### 3 BEARBEIDING AV DATA

Den statistiske bearbeidingen av analyseresultatene er den samme som beskrevet i rapporten fra 2.interkalibrering 1978 (4). Aritmetisk middelvei, 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 middelveidien er utelatt ved annen gangs beregning.

Prøvene er også denne gang laget slik at analyseresultatene kan presenteres etter en modifisert Youdens metode (10,11) som gir en grafisk framstilling 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  $45^0$ -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 koordinatsystemet er et mål for det enkelte laboratoriums totale analysefeil.

Størrelsen av den systematiske feil er avstanden fra skjæringspunktet til kryssets projeksjon på  $45^0$ -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 middelværdi for de innsendte resultater, median og standardavvik. Den statistiske bearbeiding er først foretatt med samtlige data for hver prøve og deretter for de analyseresultater som er innenfor to standardavvik fra middelværdien.

Analyseresultatene er også vist i figurene 1 og 2 der hvert laboratorium er representert med et kryss i koordinatsystemet. Om skjæringspunktet som markerer de beregnede verdier er det trukket to sirkler for hvert av prøveparene. Radius i disse sirklene er 20 og 30% av den beregnede middelværdi for prøveparet 1 og 4, og 5 og 10% av middelværdien for prøveparet 2 og 3. Forskjellen i radiene for de to prøveparene illustrerer den ventede større spredningen av resultatene for prøveparet med relativt lave konsentrasjoner.

Tabell 1 viser at ett laboratorium ligger utenfor to standardavvik fra middelværdien for prøve 1 og 2, mens to laboratorier ligger utenfor tilsvarende avvik for prøve 3 og 4.

Laboratorium nr. 27 ligger utenfor to standardavvik for prøve 2 og 3 med for høye verdier. Resultatene for prøve 1 og 4 fra dette laboratoriet ligger også forholdsvis høyt. Dette viser at en systematisk feil er tilstede, og kalibreringskurven bør kontrolleres.

Laboratorium nr. 23 ligger utenfor to standardavvik for prøve 3 og 4, men her har prøve 3 fått for høy verdi, mens prøve 4 har for lav verdi. Dette tyder på at tilfeldige feil dominerer, og reproduserbarheten bør kontrolleres.

Laboratorium nr. 14 ligger utenfor to standardavvik for prøve 1 og 4 med for lave verdier. Resultatene for prøve 2 og 3 er derimot relativt riktige. I dette tilfellet ser det ut til at de lave konsentrasjonene volder problemer.

Spredningen av resultatene er denne gang omtrent som ved tidligere interkalibreringer. Det relative standardavvik er ca 6% for prøvene 2 og 3 og 20-30% for prøvene 1 og 4. Denne forskjellen i relativt standardavvik illustrerer den økning en får i usikkerheten når konsentrasjonene er relativt lave. Sulfatkonsentrasjonen i prøve 1 og 4 tilsvarer en svoveldioksidkonsentrasjon i luft på henholdsvis ca 13 og 9  $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$  hvis en regner med 60 ml absorpsjonsløsning og 3.6  $\text{m}^3$  luftprøve. Det vil si at en på dette nivå må regne med 20-30% usikkerhet når en betrakter de målte konsentrasjoner på landsbasis.

Konsentrasjonen i prøve 2 og 3 tilsvarer på samme måte ca 47 og 60  $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ . Ved dette nivå er altså analysens bidrag til usikkerheten bare på ca 6%.

Figurene 1 og 2 viser at det som vanlig er de systematiske avvik som dominerer i og med de fleste kryss ligger i nederste venstre og øverste høyre kvadrant. Noen laboratorier har som nevnt tidligere også tilfeldige feil.

Figurene viser ellers at de fleste laboratorier ligger innenfor sirkelen som angir 10% avvik for prøvepar 2 og 3, mens nesten halvparten av laboratoriene ligger utenfor sirkelen som angir 30% avvik for prøvepar 1 og 4. Dette viser igjen den store spredning en får når en nærmer seg deteksjonsgrensen for en analysemetode.



5 KONKLUSJON

Resultatene fra de fleste laboratorier var tilfredsstillende, og spredningen var normal sammenlignet med tidligere interkalibreringer. Noen laboratorier har levert svært avvikende verdier. Stadig kontroll av kalibreringskurven og med standardløsningene vil utvilsomt bedre både presisjon og nøyaktighet. Den relativt store spredningen en får ved lave konsentrasjoner vises tydelig, men nøyaktigheten er tilfredsstillende ved konsentrasjoner som tilsvarer de grenseverdier for svoveldioksid som er gitt av SFT.

6 REFERANSER

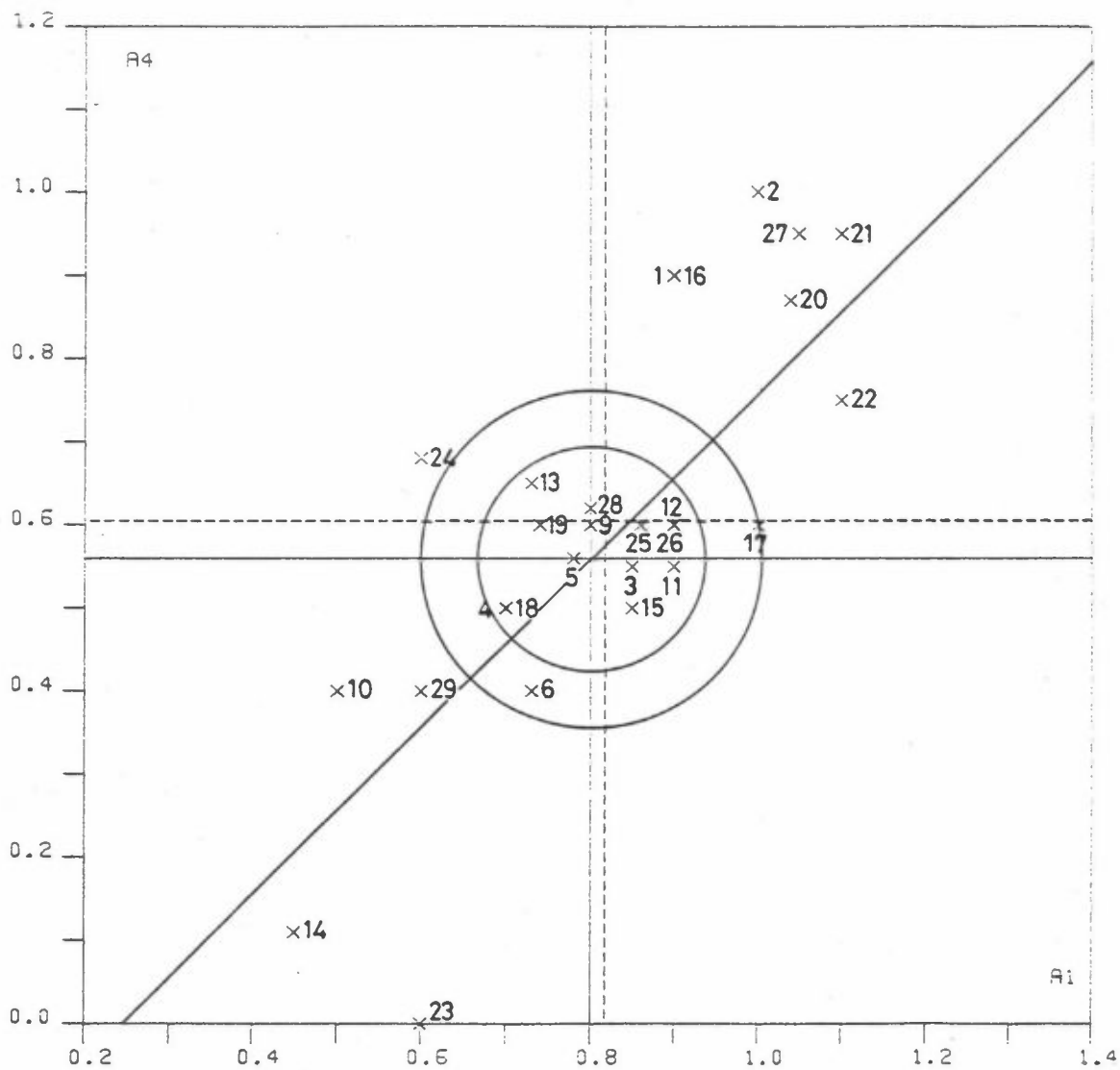
- |     |                                |   |
|-----|--------------------------------|---|
| (1) | Norges Standardiseringsforbund | Norsk standard NS 4850. Luftundersøkelser. Uteluft. Prøvetakingsutstyr for bestemmelse av gassformige svovelforbindelser. 1 utg. 1980.                          |
| (2) | Norges Standardiseringsforbund | Norsk standard NS 4851. Luftundersøkelser. Uteluft. Bestemmelse av svoveldioksid. 1.utg. 1980.  |
| (3) | Thrane, K.E.                   | Rapport fra første interkalibrering 1978 i forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge".<br>Lillestrøm 1978. (NILU OR 29/78.) |
| (4) | Thrane, K.E.                   | Andre interkalibrering 1978 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge".<br>Lillestrøm 1979. (NILU OR 1/79.)                          |
| (5) | Thrane, K.E.                   | Første interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge".<br>Lillestrøm 1979. (NILU OR 26/79.)                        |
| (6) | Thrane, K.E.                   | Andre interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge".<br>Lillestrøm 1979. (NILU OR 35/79.)                         |
| ^PG | (7)                            | Thrane, K.E.  |
|     |                                | Første interkalibrering 1980 i for-   |

bindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge".  
Lillestrøm 1980. (NILU OR 21/80.)

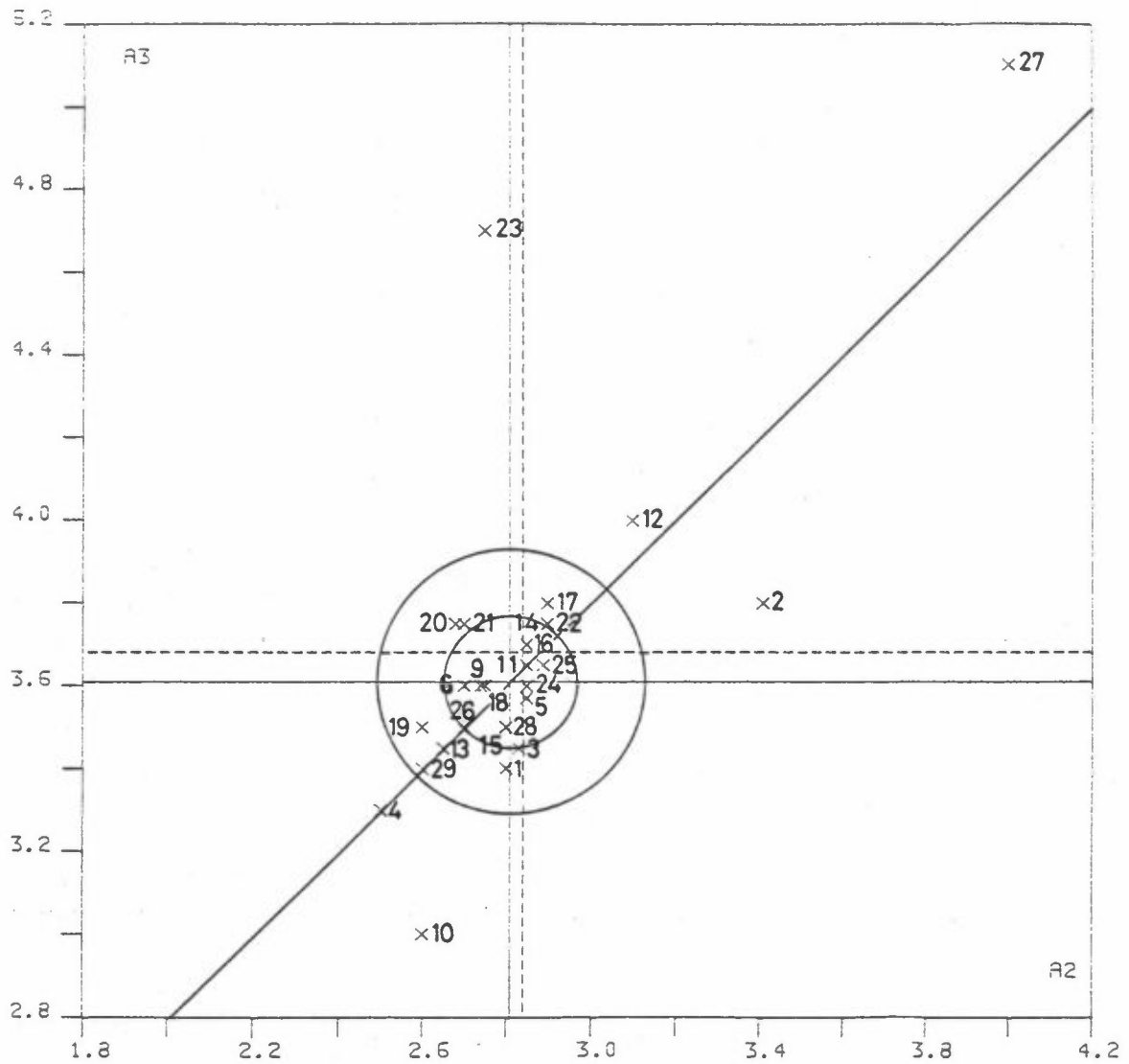
- (8) Thrane, K.E. Andre interkalibrering 1980 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge".  
Lillestrøm 1981. (NILU OR 23/81.)
- (9) Hanssen, J.E.  
Ladegård, N.E. Interkalibrering 1981 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge".  
Lillestrøm 1982. (NILU OR 15/82.)
- (10) Youden, W.J. Statistical techniques for collaborative tests, Washington D.C., The Association of Official Analytical Chemistry, 1967.
- (11) Bauer, E.L. A statistical manual for chemists  
2.ed. New York, Academic Press, 1971.

Tabell 1: Resultater fra interkalibreringen 1982 for 4 prøver med ulike konsentrasjoner av svovelsyre i absorpsjonsløsning. Analyseresultater fra de enkelte laboratorier er ordnet i rekkefølge etter avtagende verdi. Den statistiske analyse viser aritmetisk middelværdi ( $\bar{x}$ ), median samt standardavvik (SD), og er foretatt to ganger. Ved annen analyse (2) er data som er mer enn to standardavvik forskjellig fra middelværdien utelatt (\*). Antall analyse-data (n) som er tatt med i den statistiske bearbeidelse er angitt.

Prøve nr.	1				2				3				4			
Beregnet $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$	0.80				2.81				3.61				0.56			
	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.		
Analyse- resultater i $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ fra de enkelte labora- torier	21	1.10	9	0.80	27	4.00*	28	2.80	27	5.10*	18	3.60	2	1.00	25	0.60
	22	1.10	28	0.80	2	3.41	18	2.75	23	4.70*	24	3.60	21	0.95	26	0.60
	27	1.05	5	0.78	12	3.10	23	2.75	12	4.00	5	3.57	27	0.95	5	0.56
	20	1.04	19	0.74	14	2.90	9	2.74	2	3.80	15	3.50	1	0.90	3	0.55
	2	1.00	6	0.73	17	2.90	6	2.70	17	3.80	19	3.50	16	0.90	11	0.55
	17	1.00	13	0.73	22	2.90	21	2.70	14	3.75	26	3.50	20	0.87	4	0.50
	1	0.90	4	0.70	25	2.89	26	2.70	20	3.75	28	3.50	22	0.75	15	0.50
	11	0.90	18	0.70	5	2.85	20	2.68	21	3.75	3	3.45	24	0.68	18	0.50
	12	0.90	8	0.60	11	2.85	13	2.65	22	3.75	13	3.45	13	0.65	6	0.40
	16	0.90	23	0.60	16	2.85	8	2.60	16	3.70	1	3.40	28	0.62	8	0.40
	26	0.90	24	0.60	24	2.85	10	2.60	11	3.65	8	3.40	9	0.60	10	0.40
	25	0.86	10	0.50	3	2.83	19	2.60	25	3.65	4	3.30	12	0.60	14	0.11*
	3	0.85	14	0.45*	1	2.80	4	2.50	6	3.60	10	3.00	17	0.60	23	0.0*
	15	0.85			15	2.80			9	3.60			19	0.60		
	1: n	27				27				27				27		
$\bar{x}$ , $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	0.818				2.841				3.600				0.605			
median	0.85				2.80				3.60				0.60			
SD	0.175				0.290				0.404				0.236			
SD I	21.4				10.2				11.0				39.0			
2: n	26				26				25				25			
$\bar{x}$ , $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	0.832				2.796				3.583				0.649			
median	0.85				2.80				3.60				0.60			
SD	0.162				0.178				0.199				0.181			
SD I	19.5				6.4				5.6				27.9			

SO<sub>2</sub> ABSUNIT: UGSO<sub>2</sub>/ML

Figur 1: Analyseresultater ( $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ) for prøve nr 1 og 4. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Den indre sirkel angir 20% avvik fra middelverdien av prøve 1 og 4. Den ytre sirkel angir 30% avvik. Teoretiske verdier er markert med heltrukne linjer, mens de aritmetiske middelverdiene er angitt med stiplede linjer.

SO<sub>2</sub> ABSUNIT: UGSC<sub>2</sub>/ML

Figur 2: Analyseresultater ( $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ) for prøve nr 2 og 3. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Den indre sirkel angir 5% avvik fra middelveiden av prøve 2 og 3. Den ytre sirkel angir 10% avvik. Teoretiske verdier er markert med heltrukne linjer, mens de aritmetiske middelveidene er angitt med stiplede linjer.

