

NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR 29 /78
REFERANSE: 24476
DATO: JUNI 1978

RAPPORT FRA FØRSTE INTERKALIBRERING 1978 I
FORBINDELSE MED PROSJEKTET
"OVERVÅKING AV LUFTFORURENSNINGS-
TILSTANDEN I NORGE".

AV
KARIN E. THRANE

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1 INNLEDNING	3
2 PRØVER	3
3 FORSENDELSE AV PRØVER OG RAPPORTERING AV RESULTATER	4
4 RESULTATER	6
5 KONKLUSJONER	8

RAPPORT FRA FØRSTE INTERKALIBRERING 1978 I
FORBINDELSE MED PROSJEKTET "OVERVÅKING AV LUFT-
FORURENSNINGSTILSTANDEN I NORGE".

1 INNLEDNING

I forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensnings-tilstanden i Norge" utfører 29 laboratorier analyser av svoveldioksyd i døgnprøver av luft. Det er meget viktig at resultatene fra laboratoriene er sammenlignbare, og derfor arrangeres interkalibreringer to ganger i året for de laboratorier som utfører disse analysene. Interkalibreringer bidrar også til å høyne kvaliteten av analysearbeidet ved de enkelte laboratorier.

Samtlige av de 29 laboratorier har utstyr til å utføre analysene etter "Thorin-metoden". (NILU forskrift nr FUG 1.71 revidert 21.4.75.) Ved denne metoden oksyderes svoveldioksyd til sulfat i en absorpsjonsløsning, og sulfatløsningen tilsettes en kjent mengde bariumperklorat som feller ut sulfationene. Overskuddet av barium i løsningen bestemmes kolorimetrisk etter tilsetning av indikatoren Thorin.

2 PRØVER

Det ble laget 8 syntetiske prøver av sulfat i absorpsjonsløsning og i vann. Prøvene inneholdt forskjellige konsentrasjoner av sulfat og de inneholdt ingen forbindelse som vil interferere med Thorin-metoden. De beregnede konsentrasjoner av sulfat uttrykt som mikrogram svoveldioksyd pr milliliter, i hver av de 8 prøvene er vist i tabell 1.

Tabell 1: Prøver som inngikk i første interkalibrering 1978.

Prøve	$\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	
A	0.4	} i absorpsjonsløsning
B	1.6	
C	3.0	
D	10.0	
E	0.6	} i vann
F	2.0	
G	4.5	
H	15.0	

3 FORSENDELSE AV PRØVER OG RAPPORTERING AV RESULTATER

Fire prøver med forskjellige konsentrasjoner ble sendt til laboratoriene for analyse. Prøvene ble fordelt slik at tre av prøvene kunne analyseres uten forbehandling, mens én prøve måtte fortynnes før analysen. Laboratoriene ble bedt om å analysere tre paralleller fra hver prøve, og oppgi både enkeltresultatene og gjennomsnittsverdiene. Analyseresultatene skulle rapporteres som mikrogram svoveldioksyd pr milliliter, $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$. Prøvene ble sendt ut ca 12.4.1978. En liste over deltakere i interkalibreringen, samt dato for utførelse av analysen finnes i tabell 2.

Tabell 2: Deltakere i interkalibrering nr 1, 1978 og dato for utførelse av analysene.

DELTAKER	ANALYSEDATO
Arendal Smelteverk A/S, Eydehavn	18.4
Bergen ingeniørhøgskole, Bergen	22.5
A/S Bjølvefossen, Ålvik	17.4
A/S Borregaard, Sarpsborg	20.4
Bremanger Smelteverk, Svelgen	18.4
Drammen, Byveterinæren	20.4
Fredrikstad, Byveterinæren	19.4
Gjøvik, Byveterinæren	14.4
Halden, Byveterinæren	14.4
Hamar, Byveterinæren	27.4
Kristiansand S, Byveterinæren	19.4
Larvik, Byveterinæren	20.4
Lillehammer, Byveterinæren	14.4
Moss, Byveterinæren	Mottatt resultater pr telefon 6.6
Narvik, Byveterinæren	25.4
NILU	25.4
A/S Norsk Jernverk, Rana	24.4
Norzink A/S, Odde	18.4
Notodden, Byveterinæren	19.4
Oslo, Helserådet	Ikke mottatt resultater
Sarpsborg, Byveterinæren	28.4
Sauda Smelteverk A/S, Sauda	19.4
Skedsmo, Kommuneveterinæren	3.5
Statens forurensningstilsyn, Telemark	Mottatt resultater pr telefon 2.6.
Stavanger, Byveterinæren	24.4
A/S Sydvaranger, Kirkenes	21.4
Tromsø, Byveterinæren	17.4
Trondheim, Byveterinæren	21.4 Mottatt resultater pr telefon 2.6
A/S Årdal og Sunndal Verk, Årdalstangen	28.4

4 RESULTATER

Resultatene fra interkalibreringen er vist i tabell 3. Deltakerne er identifisert med et nummer. Hver deltaker har fått beskjed om sitt eget identifikasjonsnummer. De kan derved finne igjen sine egne resultater og sammenligne dem med resultatene fra andre laboratorier.

Uten at det som tidligere er satt et mål (± 2 standardavvik) for hvor gode resultatene er, kan en antyde at 10-15 av deltakerne har rapportert akseptable analyseresultater for samtlige av de fire prøvene de har mottatt. Sammenlignet med forrige interkalibrering (nr 2 1977) er resultatene denne gang noe dårligere. Standardavvikene varierer og er spesielt høye for prøvene D og H som måtte fortynnes før analysen. De er også høyere enn ventet for prøvene B og C. Grensen på 2 standardavvik som ble brukt forrige gang er derfor ikke lagt til grunn for vurdering av disse data. De rapporterte resultater fra de fleste av prøvene (A,C,D,E og H) varierer med en faktor på 2 eller mer, fra den laveste til den høyeste verdi.

Enkelte laboratorier har rapportert for lave eller for høye resultater på flere av prøvene. Dette tyder på systematiske feil, f.eks. ved standardløsningene eller kalibreringskurver. Løsningene bør skiftes ut og kalibreringskurven bør kontrolleres og fornyes. Som eksempler kan nevnes laboratoriene nr 1, 15, 18, og 26 som har lave verdier for minst tre av prøvene, og laboratoriene nr 5, 14, 16 og 17 hvor resultatene for flere av prøvene er høye. Andre laboratorier har rapportert resultater som er høye i forhold til den beregnede verdi for noen av prøvene, mens resultatene fra andre prøver kan være for lave. Dette kan ha de samme årsaker som er nevnt ovenfor med feil i løsninger eller kalibreringskurve, men kan også skyldes tilfeldige feil. Eksempler er resultatene fra deltaker nr 2 og nr 7.

Spredningen av de tre paralleller oppgitt fra hvert laboratorium er vist i tabell 3 som differensen ($\Delta \mu\text{gSO}_2/\text{ml}$) mellom høyeste og laveste tall. Gjennomsnittet av spredningen fra alle laboratoriene er også inkludert i tabellen. De store spredninger som er rapportert fra enkelte laboratorier tyder på unøyaktighet og manglende konsentrasjon under analysearbeidet.

Det er vanskelig å trekke konklusjoner ut fra resultatene for prøvene D og H. Det var meningen at tre parallelle prøver skulle tas ut og fortynnes og analyseres, men det kan se ut som om noen har fortynnet bare én prøve, og at denne ene prøven er analysert tre ganger. Flere av de laboratorier som har stor spredning i resultatene fra de to prøvene som måtte fortynnes (D og H), har imidlertid også forholdsvis stor spredning i parallellene fra andre prøver.

Enkelte deltakere har rapportert kun én eller to paralleller fra prøvene D og H, mens én deltaker (18) har oppgitt kun ett resultat for hver av prøvene.

Fire av prøvene E, F, G og H ble også brukt i første trinn i en internasjonal interkalibrering hvor 15 nasjonale laboratorier deltok. Denne interkalibrering ble foretatt i forbindelse med prosjektet "Co-operative program for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe", hvor NILU er ansvarlig for den kjemiske del av arbeidet. Resultater fra den internasjonale interkalibrering er gitt i tabell 4 for informasjon. Det er benyttet ulike analysemetoder for bestemmelse av sulfatkonsentrasjonene. Resultatene er derfor ikke direkte sammenlignbare med resultatene fra denne interkalibrering hvor alle deltakere bruker samme analysemetode.

De fire prøvene A, B, C og D er brukt i annet trinn i den internasjonale interkalibrering, men analyseresultatene av disse er ikke bearbeidet enda.

5 KONKLUSJON

Resultatene fra denne første interkalibrering 1978 viser at det er rom for forbedringer både når det gjelder analyseteknikk og når det gjelder gjennomføring av interkalibreringer. Interkalibreringene foretas blant annet for at eventuelle feil ved analyseresultatene skal kunne oppdages og rettes på. Det er derfor viktig at resultatene fra interkalibreringen kan bearbeides så snart som mulig for at en ikke skal risikere å miste store mengder med verdifullt datamateriale. Ved denne interkalibrering oppsto det betydelige forsinkelser fordi det har vært nødvendig å vente på resultatene fra en del av laboratoriene. Analysene utføres rutinemessig ved de deltagende laboratorier og det skulle være mulig ved fremtidige interkalibreringer å analysere prøvene innen 2 uker etter at de er mottatt. Dette viser også listen over analysedatoer i tabell 2.

Resultatene fra de prøvene som måtte fortynnes er meget spredt og det ser ut til at de har skapt problemer for mange. Ved fortynning av prøvene må en være meget påpasselig med å blande prøve og destillert vann skikkelig før en går videre med analysen.

For å få pålitelige resultater er det nødvendig at løsninger og kalibreringskurve kontrolleres ofte, og at en ser etter at nye standardløsninger som tilberedes er i overenstemmelse med de gamle. Arbeidsmåte og analyseresultater må kontrolleres daglig. Laboratoriene bør selv foreta parallelle analyser på et utvalg av sine rutineprøver. I tabell 3 er det flere eksempler på hvor god overenstemmelse det er mulig å oppnå på paralleller i de forskjellige konsentrasjonsområder, og dette er et godt grunnlag for sammenligning av egne resultater. Dersom en finner stor spredning i parallellene må alle trinn i analysearbeidet kontrolleres nøye.

En ny interkalibrering skal gjennomføres senere i år, og det er ønskelig at flere deltakere enn ca halvparten kan rapportere akseptable resultater for samtlige prøver.

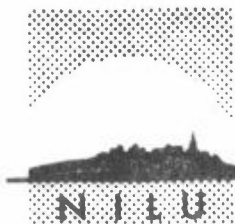
Tabell 3: Resultater fra interkalibrering nr 1. 1978

PRØVE	A			B			C			D		
Beregnet konsentrasjon $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	0.4			1.6			3.0			10.0		
Antall data	15		15	15		14	14		14	14		13
	Lab nr	X $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Δ $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Lab nr	X $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Δ $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Lab nr	X $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Δ $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Lab nr	X $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Δ $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$
Middelverdi X av tre paralleller rapportert fra hvert av laboratoriene, ordnet i rekkefølge etter stigende verdi, samt spredningen Δ , dvs. forskjellen mellom høyeste og laveste verdi av de tre paralleller.	10	0.23	0.02	1	0.82	0.1	1	1.58	0.05	1	6.60	0.15
	11	0.23	0.10	15	1.0	0	2	2.32	0.05	15	8.55	0
	9	0.31	0.14	18	1.2	-	26	2.61	0.12	18	9.1	-
	12	0.33	0.1	2	1.23	0.1	3	2.80	0.1	2	9.23	0.1
	1	0.35	0.1	19	1.53	0.1	24	2.85	0.22	23	9.23	0.8
	28	0.36	0.05	28	1.55	0	23	2.90	0.75	22	9.30	2.10
	14	0.37	0.1	4	1.57	0.1	22	2.92	0.05	11	9.55	0.3
	3	0.38	0.05	6	1.60	0.19	28	2.93	0.1	10	9.63	0.52
	13	0.38	0.08	20	1.60	0.07	25	3.04	0.03	3	9.96	0.40
	4	0.48	0.05	3	1.72	0.05	27	3.05	0.20	24	10.05	0.20
	8	0.52	0.15	21	1.80	0.35	5	3.07	0.11	9	10.06	0.3
	5	0.57	0.4	7	1.90	0.3	4	3.35	0.1	28	10.33	0.25
	6	0.59	0.23	17	2.00	0	5	3.63	0.1	16	11.13	0.7
	2	0.70	0.15	16	2.13	0.2	7	3.70	0.3	17	12.70	0.5
7	0.87	0.1	5	2.23	0.4				8	(76)	-	
Gjennomsnittsverdi $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	0.44		0.12	1.60		0.13	2.91		0.16	9.67		0.49
Standard avvik "	0.17		0.09	0.40		0.13	0.51		0.18	1.30		0.52

PRØVE	E			F			G			H			
Beregnet konsentrasjon $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	0.6			2.0			4.5			15.0			
Antall data	13		12	13		13	14		13	13		13	
	Lab nr	X $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Δ $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Lab nr	X $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Δ $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Lab nr	X $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Δ $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Lab nr	X $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	Δ $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	
Middelverdi X av tre paralleller rapportert fra hvert av laboratoriene ordnet i rekkefølge etter stigende verdi, samt spredningen Δ , dvs. forskjellen mellom høyeste og laveste verdi av de tre paralleller.	15	0.50	0.20	23	1.5	0.25	15	3.97	0.1	21	8.60	0	
	18	0.5	-	26	1.56	0.31	18	4.00	-	26	13.28	1.1	
	22	0.50	0.3	10	1.77	0.05	10	4.27	0.13	7	13.53	1.0	
	23	0.50	0	11	1.90	0	11	4.27	0.1	6	14.76	0.31	
	25	0.52	0.02	13	1.91	0.03	12	4.33	0.2	12	14.80	0.9	
	19	0.53	0.05	12	1.96	0.1	21	4.45	0.15	19	14.85	0.25	
	26	0.57	0.14	9	2.00	0.10	8	4.48	0.15	25	14.82	1.3	
	17	0.6	0	22	2.00	0.3	13	4.48	0.05	13	15.03	0.20	
	21	0.72	0.25	25	2.00	0.02	19	4.55	0	20	15.13	0.2	
	20	0.78	0.10	27	2.02	0.25	20	4.55	0	27	15.90	1.0	
	27	0.78	0.25	8	2.10	0.20	9	4.63	0.3	4	16.57	0.20	
	24	0.84	0.18	24	2.10	0.25	16	4.70	0.4	14	16.77	0.56	
	16	1.13	0.3	14	2.32	0.15	17	4.80	0	5	17.46	0.5	
							14	4.95	0.05				
	Gjennomsnittsverdi $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	0.65		0.15	1.93		0.15	4.46		0.13	14.74		0.58
	Standard avvik "	0.18		0.11	0.21		0.11	0.27		0.12	2.11		0.41

Tabell 4: Resultater fra interkalibrering innen det europeiske måleprogram.

Prøve	E	F	G	H
Beregnet konsentrasjon $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	0.6	2.0	4.5	15.0
Antall resultater	14	14	14	14
Gjennomsnittsverdi $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	0.58	1.96	4.22	13.50
Standard avvik "	0.28	0.26	0.50	3.08
Enkeltresultater i $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	0	1.28	2.54	7.94
Gjennomsnitt av tre paralleller fra hvert laboratorium	0.28	1.78	4.02	8.22
Tallene er ordnet i stigende rekkefølge	0.38	1.80	4.08	10.72
	0.42	1.86	4.18	12.34
	0.52	1.86	4.22	12.88
	0.56	1.88	4.24	13.20
	0.56	2.00	4.36	13.60
	0.56	2.00	4.40	13.98
	0.60	2.04	4.40	14.04
	0.60	2.08	4.40	14.84
	0.66	2.10	4.44	14.98
	0.68	2.24	4.50	14.98
	1.00	2.30	4.50	17.10
	1.22	2.30	4.88	20.2



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

TLF. (02) 71 41 70

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

RAPPORTTYPE OPPDRAKSRAFFORT	RAPPORTNR. 29/78	ISBN--82-7247- 034-9
DATO JUNI 1978	ANSV.SIGN. K.E. Thrane	ANT.SIDER OG BILAG 11 0
TITTEL Første interkalibrering 1978 i forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge		PROSJEKTLEDER NILU PROSJEKT NR 24476
FORFATTER(E) K.E. Thrane		TILGJENGELIGHET ** A OPPDRAKSGIVERS REF.
OPPDRAKSGIVER Miljøverndepartementet		
3 STIKKORD (å maks.20 anslag) Interkalibrering analyser svoveldioksyd		
REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Rapporten beskriver den første interkalibrering 1978 for analyse av svoveldioksyd. 29 norske laboratorier deltok. Resultatene varierte og var noe dårligere enn ventet ut fra tidligere interkalibreringer.		
TITTEL First interlaboratory test 1978		
ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines) The first interlaboratory test in 1978 for determination of sulphur dioxide is described. 29 Norwegian laboratories participated. The results varied, and they were not as good as the results from previous intercomparisons.		

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