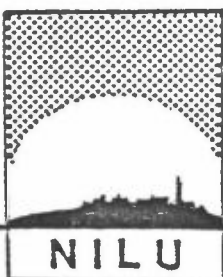


NILU OR : 37/85  
REFERANSE: 0-8246  
DATO : JULI 1985

**RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING  
INTERKALIBRERING AV SVOVELDIOKSIDANALYSER 1984**

J.E. Hanssen og N.E. Ladegård

Utført etter oppdrag fra  
Statens forurensningstilsyn



**NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING**

Postboks 130 - 2001 Lillestrøm

NILU OR : 37/85  
REFERANSE: 0-8246  
DATO : JULI 1985

**RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING  
INTERKALIBRERING AV SVOVELDIOKSIDANALYSER 1984**

J.E. Hanssen og N.E. Ladegård

Utført etter oppdrag fra  
Statens forurensningstilsyn

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM  
NORGE

ISBN 82-7247-599-5

**INNHALDSFORTEGNELSE**

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

## **RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING INTERKALIBRERING AV SVOVELDIOKSIDANALYSER 1984**

### **1 INNLEDNING**

I forbindelse med prosjektet "Rutineovervåking av luftforurensning" som er en del av Statlig program for forurensningsovervåking, 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 laboratoriene er sammenlignbare, blir det regelmessig arrangert interkalibreringer. Dette vil bidra til å forbedre kvaliteten av analysearbeidet ved de enkelte laboratoriene.

Det er hittil arrangert ti interkalibreringer. Resultatene fra åtte av disse er rapportert (3,4,5,6,7,8,9,10). Interkalibreringene arrangeres av Norsk institutt for luftforskning (NILU) på oppdrag fra Statens forurensningstilsyn (SFT). Denne rapporten gir resultatene av interkalibreringen i 1984.

### **2 TILLAGING 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 konsentrasjonene av sulfat, uttrykt som mikrogram svoveldioksid pr milliliter, er gitt i tabell 1. Ca 50 ml av hver av prøvene ble sendt til laboratoriene 7 mai 1984 med frist for innsending av resultatene 15 juni 1984. De beregnede konsentrasjonene ble sendt laboratoriene i slutten av juli 1984.

Laboratoriene ble bedt om å svare på om Norsk Standard NS 4851: "Bestemmelse

av svoveldioksid", var benyttet og å angi hvilket løsningsmiddel som ble brukt i bariumperklorat-løsningen som inngår i Thorin-metoden.

### 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 analyseresultatene tatt med, mens resultater som er mer enn to standardavvik forskjellig fra den aritmetiske middelveien er utelatt ved annen gangs beregning.

Prøvene er laget slik at analyseresultatene kan presenteres etter en modifisert Youdens metode (11,12) 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 prøvene.

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 koordinatsystemet er et mål for det enkelte laboratoriums totale analysefeil.

Størrelsen av den systematiske feilen er avstanden fra aksenes skjæringspunktet til kryssets projeksjon på  $45^{\circ}$ -linjen, mens avstanden fra krysset til projeksjonen gir den tilfeldige feilen.

#### 4 RESULTATER

Analyseresultatene fra de enkelte laboratoriene 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 resultatene, median og standardavvik. Den statistiske bearbeidingen er først foretatt med samtlige data for hver prøve og deretter for de analyseresultatene 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 verdiene 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 lave konsentrasjoner.

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

Laboratorium nr 4 ligger utenfor to standardavvik for prøve 2 og 4 med for lave verdier, men ligger utenfor tilsvarende avvik for prøve 3 med for høy verdi. Resultatet for prøve 1 ligger også lavt for dette laboratoriet. Dette viser at både systematiske og tilfeldige feil foreligger. Det kan forøvrig nevnes at dette laboratoriet har tatt kontakt med NILU, og etter endel modifikasjoner har det oppnådd gode resultater i parallellanalyser med NILU.

Laboratorium 2 ligger utenfor to standardavvik både for prøve 1, 3 og 4, alle med for lave verdier. Også resultatet for prøve 2 er lavt, så her dominerer en systematisk feil.

Spredningen av resultatene er også nå omtrent som ved tidligere interkalibreringer med relativt standardavvik ca 6% for de prøvene som hadde høyt sulfatinnhold (prøve 2 og 4) og ca 25% for prøvene med lavt sulfatinnhold (prøve 1 og 3).

Dette er illustrert i fig.3 hvor relativt standardavvik er framstilt mot konsentrasjonene i prøvene fra de fire siste interkalibreringene. Relativt standardavvik etter at resultater utenfor to standardavvik er utelatt er benyttet i figuren. En ser tydelig hvordan spredningen øker når svovelinholdet nærmer seg deteksjonsgrensen for analysemetoden.

I figur 1 og 2 er resultatene framstilt som forklart i kap.3. Som vanlig ligger de fleste kryssene i nederste venstre eller øverste høyre kvadrant, som betyr at systematiske feil dominerer.

Ellers viser figuren at 6 laboratorier ligger utenfor sirkelen som angir 10% avvik for prøvene 2 og 4, mens 10 laboratorier ligger utenfor sirkelen som angir 30% avvik for prøvene 1 og 3.

Som nevnt ble laboratoriene spurt om Norsk Standard NS 4851 (2) ble benyttet for svoveldioksid. Her svarte 17 av 27 laboratorier at denne metoden ble benyttet. Fire laboratorier benyttet automatisert Thorin-metode (auto-analyser).

Fjorten av laboratoriene brukte fortsatt dioxan som løsningsmiddel, fem brukte denaturert etanol og fire brukte isopropanol. Fire hadde misforstått spørsmålet. Som det framgår av NS 4851 kan dioxan være helsefarlig, men samtidig gir dette løsningsmidlet den steileste kalibreringskurven. De laboratoriene som ikke benyttet dioxan hadde ikke dårligere analyse-resultater enn de andre.

## 5 KONKLUSJON

Til tross for at enkelte laboratorier har levert svært avvikende verdier, er resultatene fra de fleste laboratoriene tilfredsstillende. Spredningen er normal sammenlignet med tidligere interkalibreringer.



Det er forskjellige laboratorier ved hver interkalibrering som gir avvikende resultater.

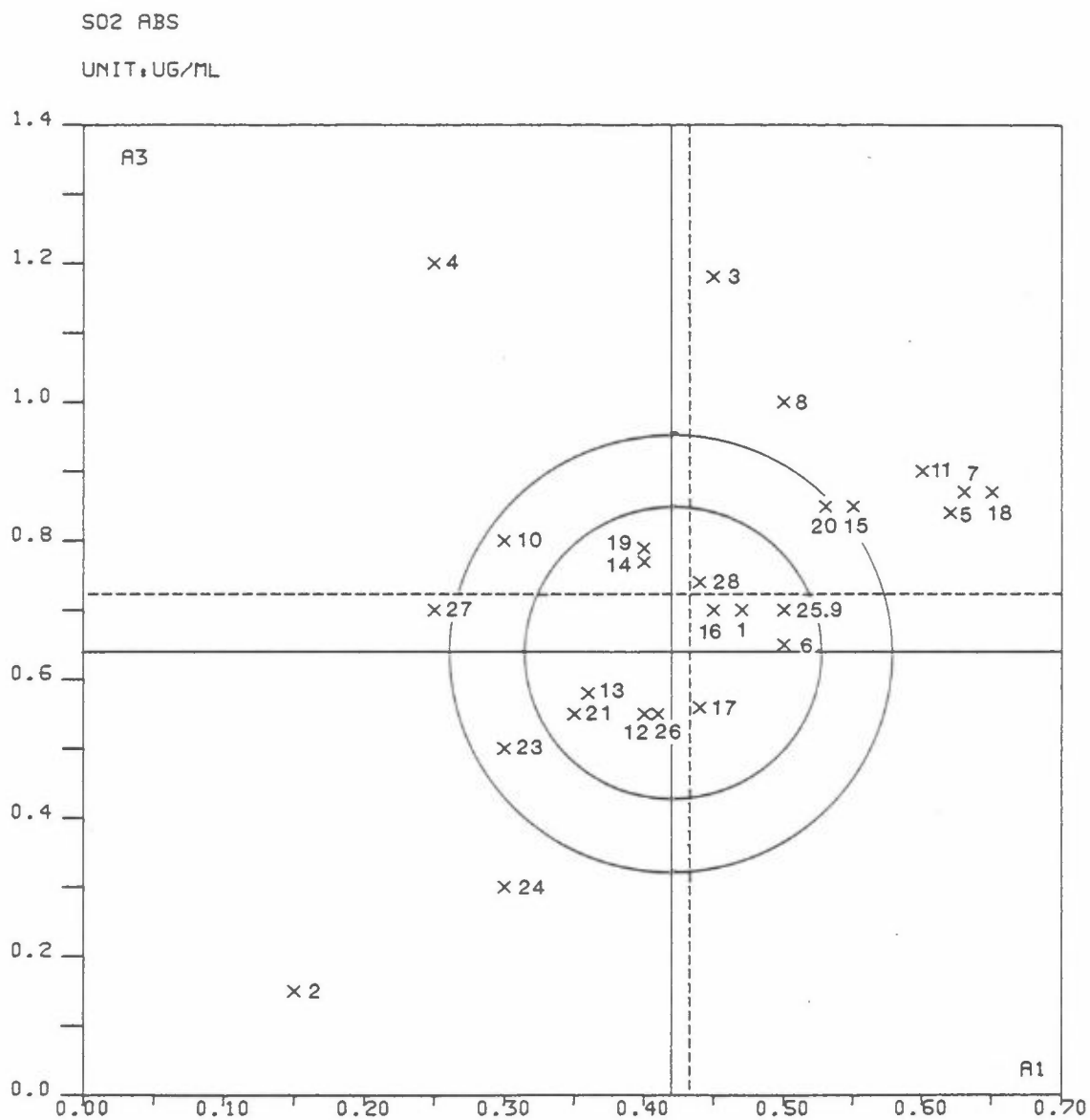
Det anbefales å kontrollere kalibreringskurven hver gang analyser utføres.

## 6 REFERANSER

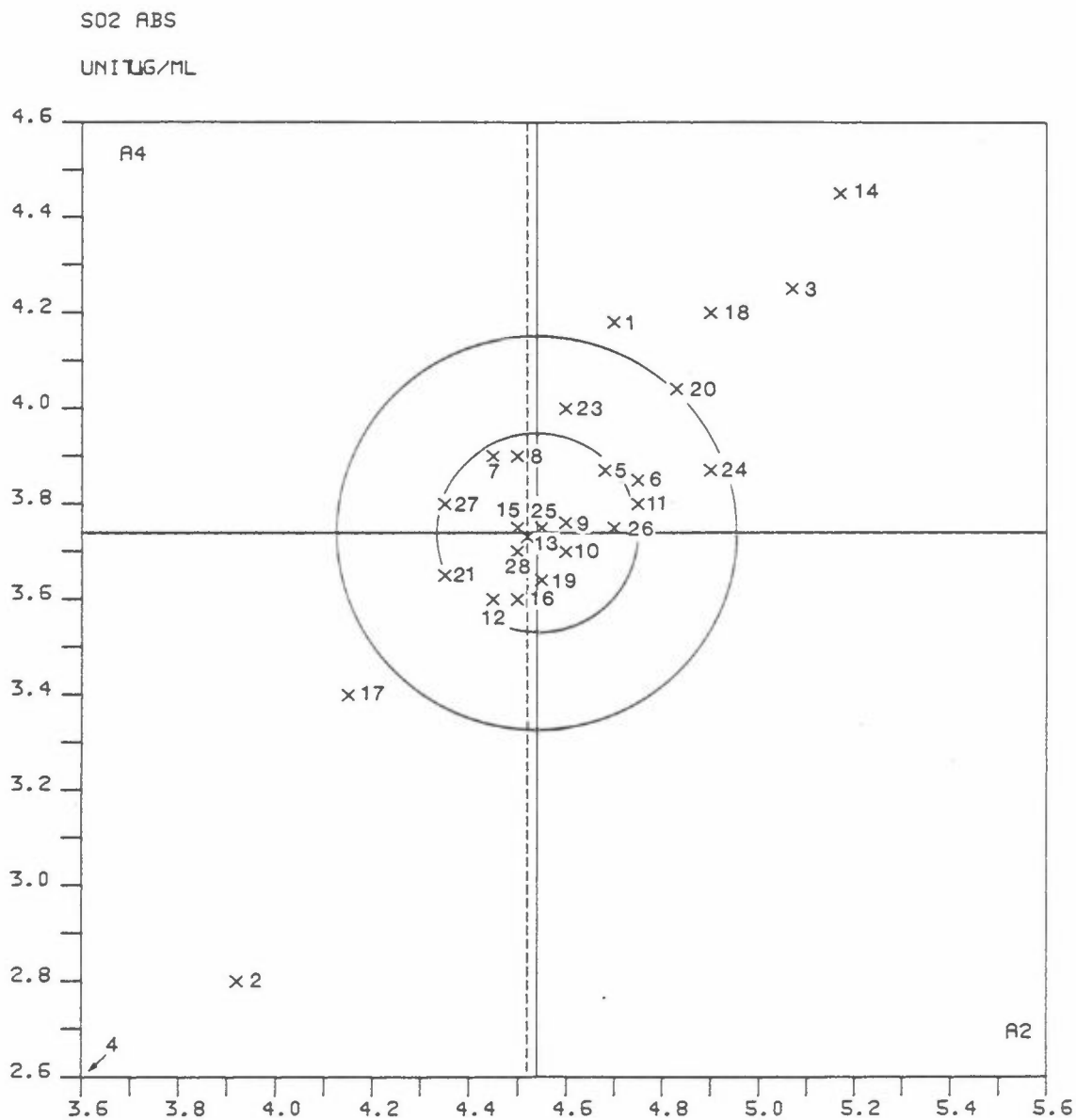
- (1) Norges Standardiseringsforbund      Norsk standard NS 4850. Luftundersøkelser. Uteluft. Prøvetakingsutstyr for bestemmelse av gassformige svovelforbindelser. 1.utg. 1980.
- (2) Norges Standardiseringsforbund      Norsk standard NS 4851. Luftundersøkelser. Uteluft. Bestemmelse av svoveldioksid. 1.utg. 1980.
- (3) Thrane, K.E.      Rapport fra første interkalibrering 1978 i forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1978. (NILU OR 29/78.)
- (4) Thrane, K.E.      Andre interkalibrering 1978 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1979. (NILU OR 1/79.)
- (5) Thrane, K.E.      Første interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1979. (NILU OR 26/79.)
- (6) Thrane, K.E.      Andre interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1979. (NILU OR 35/79.)
- (7) Hanssen, J.E.      Første interkalibrering 1980 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1980. (NILU OR 21/80.)
- (8) Hanssen, J.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) Hanssen, J.E.  
Ladegård, N.E.      Rutineovervåking av luftforurensning. Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1982. Lillestrøm 1984. (NILU OR 10/84.)
- (11) Youden, W.J.      Statistical techniques for collaborative tests, Washington D.C., The Association of Official Analytical Chemistry, 1967.
- (12) Bauer, E.L.      A statistical manual for chemists, 2.ed. New York, Academic Press, 1971.

Tabell 1: Resultater fra interkalibreringen 1984 for 4 prøver med ulike konsentrasjoner av svovelsyre i absorpsjonsløsning. Analyseresultatene fra de enkelte laboratoriene er ordnet i rekkefølge etter avtagende verdi. Den statistiske analysen viser aritmetisk middelværdi ( $\bar{x}$ ), median, standardavvik (SD), og relativt standardavvik og er foretatt to ganger. Ved annen analyse (2) er data som er mer enn to standardavvik forskjellig fra middelværdien utelatt (\*). Antall analysedata (n) som er tatt med i den statistiske bearbeidelsen er angitt.

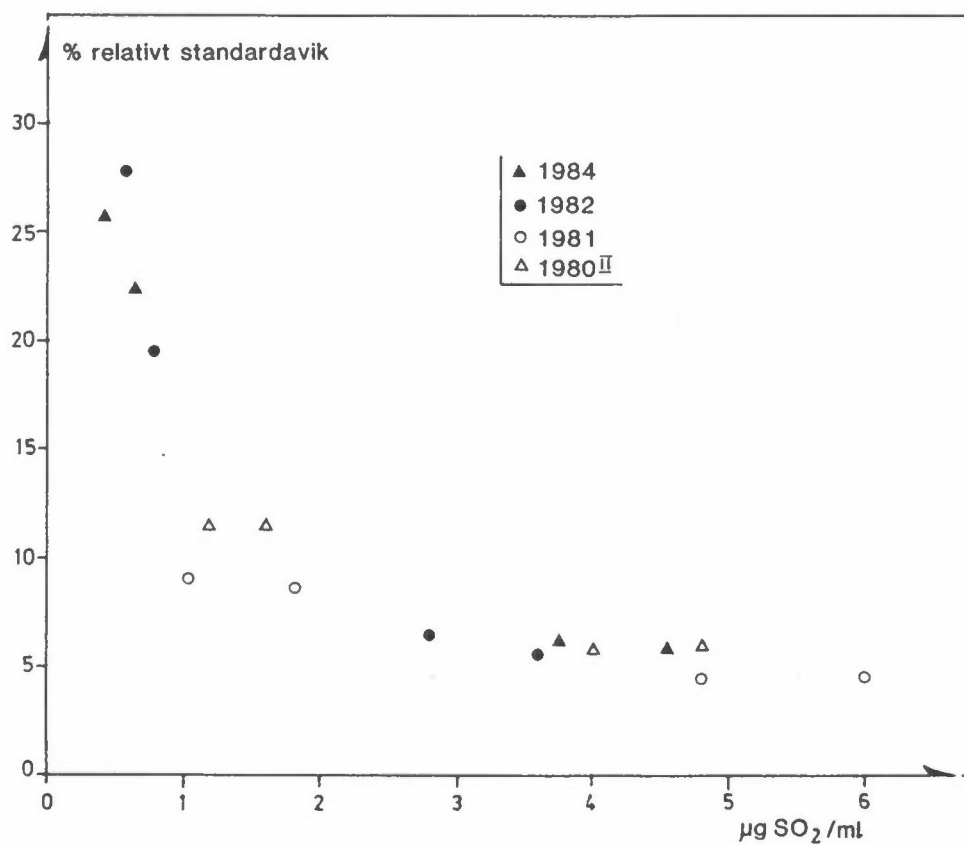
Prøve nr.	1		2		3		4									
Beregnet $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	0.42		4.54		0.64		3.74									
	Lab. nr.	Res	Lab. nr.	Res	Lab. nr.	Res	Lab. nr.	Res								
Analyse- resultater i $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ fra de enkelt- labora- toriene	18	0.65	28	0.44	14	5.17	25	4.55	4	1.20*	9	0.70	14	4.45	15	3.75
	7	0.63	26	0.41	3	5.07	13	4.52	3	1.18*	16	0.70	3	4.25	25	3.75
	5	0.62	12	0.40	18	4.90	8	4.50	8	1.00	25	0.70	18	4.20	26	3.75
	11	0.60	14	0.40	24	4.90	15	4.50	11	0.90	27	0.70	1	4.18	13	3.73
	15	0.55	19	0.40	20	4.83	16	4.50	7	0.87	6	0.65	20	4.04	10	3.70
	20	0.53	13	0.36	6	4.75	28	4.50	18	0.87	13	0.58	23	4.00	28	3.70
	6	0.50	21	0.35	11	4.75	7	4.45	15	0.85	17	0.56	7	3.90	21	3.65
	8	0.50	10	0.30	1	4.70	12	4.45	20	0.85	12	0.55	8	3.90	19	3.64
	9	0.50	23	0.30	26	4.70	21	4.35	5	0.84	21	0.55	5	3.87	12	3.60
	25	0.50	24	0.30	5	4.68	27	4.35	10	0.80	26	0.55	24	3.87	16	3.60
	1	0.47	4	0.25	9	4.60	17	4.15	19	0.79	23	0.50	6	3.85	17	3.40
	3	0.45	27	0.25	10	4.60	2	3.92	14	0.77	24	0.30	11	3.80	2	2.80*
	16	0.45	2	0.15*	23	4.60	4	2.50*	28	0.74	2	0.15*	27	3.80	4	2.00*
	17	0.44			19	4.55			1	0.70			9	3.76		
	1: n	27		27		27		27								
	$\bar{x}$ $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	0.433		4.520		0.724		3.739								
	median	0.440		4.550		0.700		3.760								
SD	0.125		0.479		0.228		0.461									
SD I	28.9		10.6		31.5		12.3									
2: n	26		26		24		25									
$\bar{x}$ $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	0.444		4.598		0.709		3.846									
median	0.445		4.575		0.700		3.800									
SD	0.114		0.264		0.159		0.235									
SD I	25.7		5.7		22.4		6.1									



Figur 1: Analyseresultater ( $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ) for prøve nr 1 og 3. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Den indre sirkelen angir 20% avvik fra middelveriden av prøve 1 og 4. Den ytre sirkelen angir 30% avvik. Teoretiske verdier er markert med heltrukne linjer, mens de aritmetiske middelverdiene er angitt med stiplete linjer.



Figur 2: Analyseresultater ( $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ) for prøve nr 2 og 4. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Den indre sirkelen angir 5% avvik fra middelverdien av prøve 2 og 3. Den ytre sirkelen angir 10% avvik. Teoretiske verdier er markert med heltrukne linjer, mens de aritmetiske middelverdiene er angitt med stiplete linjer.



Figur 3: Relativt standardavvik framstilt som funksjon av sulfatinholdet i prøver fra de fire siste interkalibreringene.

**NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING (NILU)  
NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH**

(NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FORSKNINGSRÅD)

POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM (ELVEGT. 52), NORGE

RAPPORTTYPE Oppdragsrapport	RAPPORTNR. OR 37/85	ISBN-82-7247-599-5	
DATO JULI 1985	ANSV. SIGN. <i>O. E. Hanssen</i>	ANT. SIDER 12	PRIS
TITTEL Rutineovervåking av luftforurensning. Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1984.		PROSJEKTLEDER J.E. Hanssen	
		NILU PROSJEKT NR. 0-8246	
FORFATTER(E) Jan Erik Hanssen Nils Einar Ladegård		TILGJENGELIGHET A	
		OPPDRAAGSGIVERS REF. T. Syversen	
OPPDRAAGSGIVER (NAVN OG ADRESSE)  Statens forurensningstilsyn			
3 STIKKORD (å maks. 20 anslag) Interkalibrering   Analysemetoder   Svoveldioksid			
REFERAT (maks. 300 anslag, 7 linjer)  Interkalibreringen i 1984 blant laboratorier som analyserer svoveldioksid i rutineovervåkingen av luftforurensninger i Statlig program for forurensningsovervåking er beskrevet. Fire ulike prøver er sendt laboratoriene til analyse. Resultatene er behandlet statistisk og viser at de fleste deltakerne analyserer tilfredsstillende, men noen har systematiske avvik.			

TITLE Air quality monitoring in Norway. Intercalibration 1984 of sulphur dioxide analysis.
ABSTRACT (max. 300 characters, 7 lines)  The interlaboratory test in 1984 for determination of sulphate in absorbing solution for sulphur dioxide is described. Four different samples were distributed to the laboratories participating in the national survey program. Statistical analysis have been performed. The results are satisfactory for most of the laboratories, but some of them have systematic errors.

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