

NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 23/81
REFERANSE: 24476
DATO: MAI 1981

ANDRE INTERKALIBRERING 1980 I
FORBINDELSE MED "OVERVÅKING AV
LUFTFORURENSNINGSTILSTANDEN I NORGE"

AV
JAN ERIK HANSEN

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

ISBN-82-7247-245-7

INNHOLDSFORTEGNELSE

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

ANDRE INTERKALIBRERING 1980 I FORBINDELSE MED
"OVERVÅKING AV LUFTFORURENSNINGSTILSTANDEN I NORGE"

1 INNLEDNING

I forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensnings-tilstanden i Norge" og andre måleprosjekter utfører 29 laboratorier analyser av svoveldioksyd i luft. Av disse benytter 28 laboratorier Thorin-metoden (1).

For å finne ut om resultatene fra de forskjellige laboratorier er sammenlignbare, blir det to ganger i året arrangert interkalibreringer. Disse vil også bidra til å forbedre kvaliteten av analysearbeidet ved de enkelte laboratorier.

Det er hittil arrangert sju interkalibreringer. Resultatene fra fem av disse finnes i rapportform (2,3,4,5,6). Interkalibreringene viste at de fleste av laboratoriene oppnådde tilfredsstillende resultater. Interkalibreringene arrangeres av Norsk institutt for luftforskning (NILU). Denne rapporten beskriver resultatene av den andre interkalibrering foretatt i 1980.

2 TILBEREDNING OG FORSENDING AV PRØVER

Som tidligere ble det laget 4 syntetiske prøver av absorpsjons-løsning (0.3% hydrogenperoksyd 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.

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 8. desember 1980, med frist for innsending av resultater 15. januar 1981. Prøvene ble analysert i tiden 10. desember 1980 til 14. januar 1981.

3 BEARBEIDING AV DATA

Den statistiske bearbeidningen av analyseresultatene er den samme som i 2. interkalibrering 1978 (3). 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 middelveien er utelatt ved annen gangs beregning.

Prøvene er også denne gang laget slik at analyseresultatene kan presenteres etter en modifisert Youdens metode (7,8) 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° -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° -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 bearbeiding 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. Radius i disse sirklene er henholdsvis 10 og 15% av den beregnede middelvei for hvert av parene.

Tabell 1 viser at tre laboratorier ligger utenfor to standardavvik fra middelveien for prøve 1, for prøvene 2, 3 og 4 er antallet henholdsvis to, et og to laboratorier.

Laboratorium nr 27 ligger utenfor to standardavvik for alle fire prøver, og hver gang med for høye resultater. Dette viser et systematisk avvik som trolig skyldes en gal kalibreringskurve. Laboratorium nr. 16 ligger utenfor to standardavvik for prøve 1 og 2 og i begge tilfelle for lavt. Siden resultatene for prøve 3 og 4 også ligger lavt for laboratorium nr. 16, er det også her snakk om et systematisk avvik, som også muligens skyldes en

uriktig kalibreringskurve. Laboratorium nr. 23 ligger utenfor to standardavvik for prøve 1 og 4. Også her er resultatene i begge tilfelle for lave.

Spredningen av resultatene er denne gang endel større enn i første interkalibrering 1980, selv om en dengang måtte fortynne iallfall en av prøvene før analyse. Det relative standardavvik er noe over 10% for prøvene 1 og 2 og noe over 5% for prøvene 3 og 4 etterat de som var mer enn to standardavvik fra middelverdien er utelatt.

Figurene 1 og 2 viser at det er de systematiske avvik som dominerer også denne gang i og med de fleste punkter ligger i nederste venstre eller øverste høyre kvadrant. Noen laboratorier ligger også forholdsvis langt fra origo i de andre kvadrantene. Disse bør kontrollere reproduserbarheten av sine analyser.

Figuren viser ellers at de fleste laboratorier ligger innenfor sirklene som angir 15% avvik. For prøvepar 3 og 4 ligger de fleste også innenfor sirkelen som angir 10% avvik, men for prøvepar 1 og 2 er det færre enn tidligere som ligger innenfor denne sirkelen. Dette viser tydelig at det midlere relative avvik øker når konsentrasjonen nærmer seg 1 $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$.

5 KONKLUSJON

Alle analyseresultater ble innsendt innen utløpet av den fastsatte frist.

Resultatene var for de fleste laboratorier tilfredsstillende, men spredningen var noe større enn ved første interkalibrering 1980. Dette gjelder spesielt for prøvene med lavest konsentrasjon.

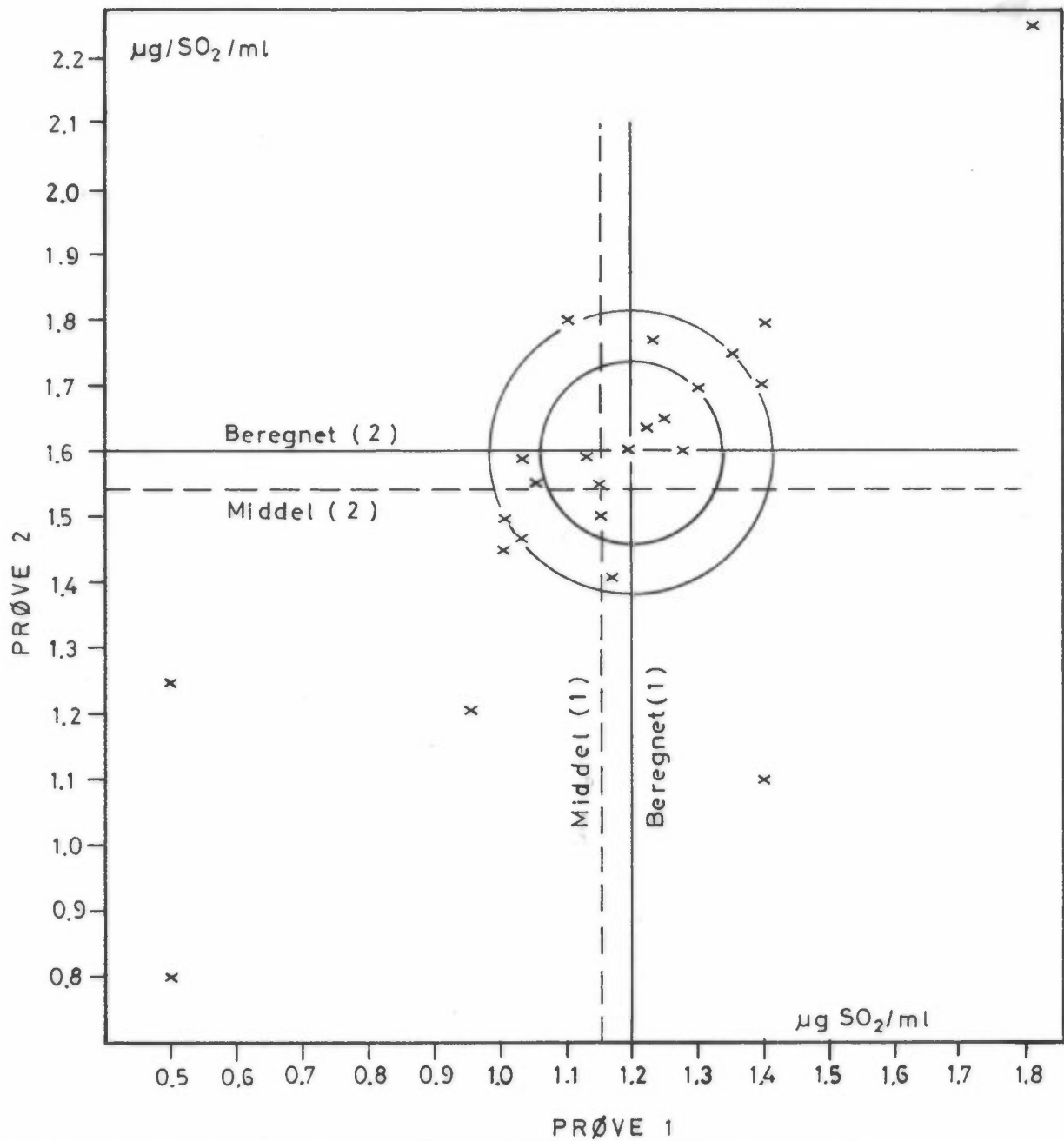
Som vanlig er det de systematiske avvik som dominerer, noe som f.eks. kan skyldes gale kalibreringskurver. Det anbefales stadig å kontrollere disse.

6 REFERANSER

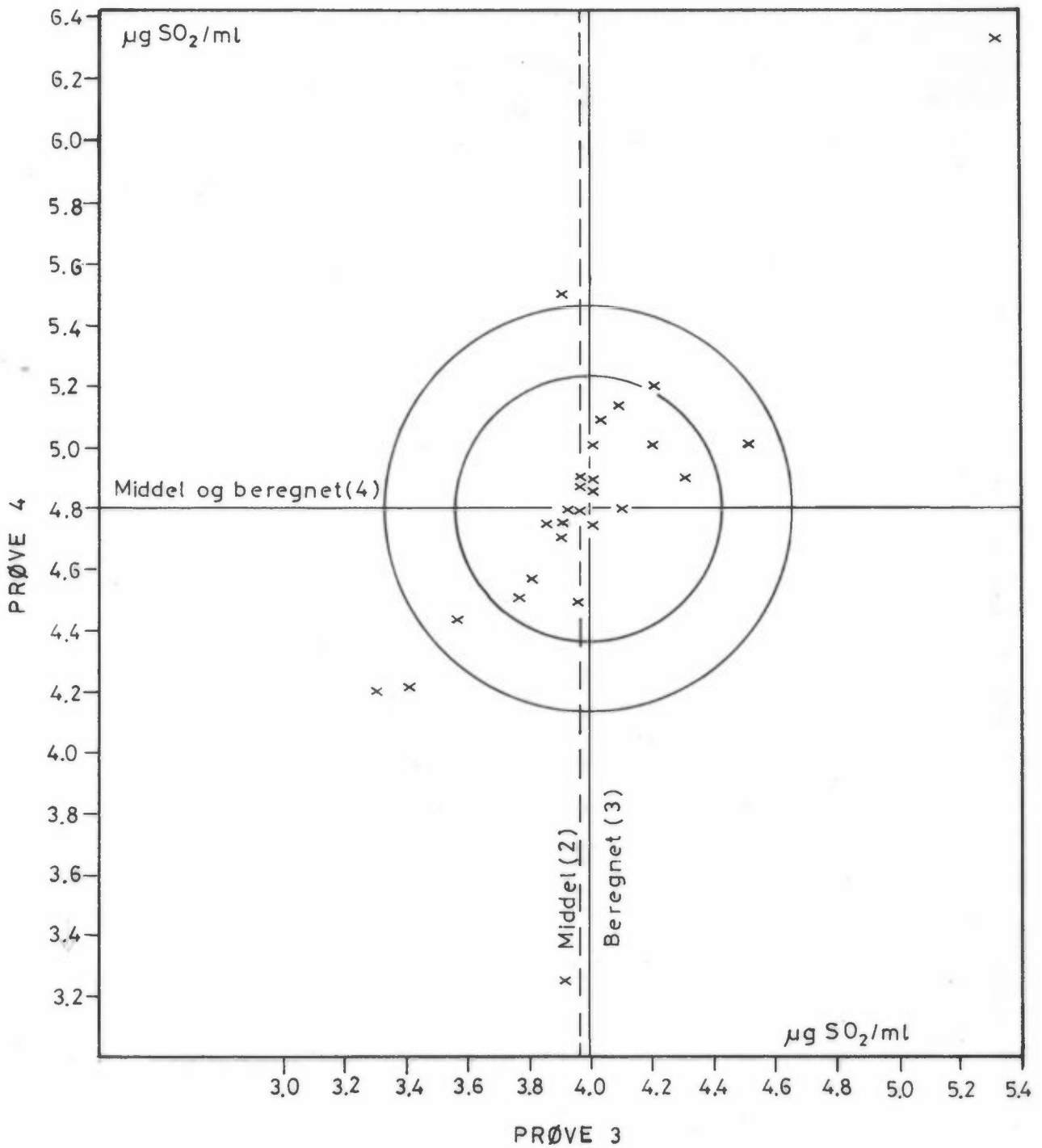
- (1) Norges Standardiseringsforbund Norsk standard NS 4851 - Luftundersøkelser. Uteluft. Bestemmelse av svoveldioksyd. 1. utg. 1980.
- (2) Thrane, K.E. Rapport fra første interkalibrering 1978 i forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1978. (NILU OR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

Tabell 1: Resultater fra andre interkalibrering 1980 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 analysedata (n) som er tatt med i den statistiske bearbeidelse er angitt.

Prøve nr.	1				2				3				4			
Beregnet $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	1.2				1.6				4.0				4.8			
	Lab nr.	Res.	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 laboratorier	27	1.80*	11	1.15	27	2.25*	21	1.55	27	5.30*	24	3.95	27*	6.35	10	4.80
	2	1.40	25	1.15	12	1.80	4	1.50	2	4.30	25	3.95	4	5.50	11	4.80
	12	1.40	13	1.13	19	1.80	11	1.50	12	4.20	10	3.92	12	5.20	8	4.75
	14	1.40	18	1.13	10	1.77	22	1.50	17	4.20	4	3.90	6	5.14	9	4.75
	17	1.35	19	1.10	17	1.75	25	1.50	11	4.10	18	3.90	28	5.10	26	4.75
	20	1.30	21	1.05	14	1.70	18	1.47	6	4.09	23	3.90	17	5.00	18	4.70
	6	1.27	4	1.00	20	1.70	8	1.45	28	4.02	26	3.90	22	5.00	13	4.57
	24	1.27	8	1.00	9	1.65	15	1.45	9	4.00	8	3.85	2	4.90	21	4.50
	9	1.25	15	1.00	28	1.64	3	1.41	15	4.00	13	3.80	19	4.90	25	4.50
	10	1.23	22	1.00	6	1.60	23	1.25	19	4.00	21	3.75	20	4.90	3	4.44
	28	1.22	1	0.95	24	1.60	1	1.20	22	4.00	3	3.56	14	4.87	1	4.20
	26	1.20	16	0.50*	26	1.60	2	1.10	5	3.95	1	3.40	24	4.87	16	4.20
	3	1.16	23	0.50*	13	1.59	16	0.80*	14	3.95	16	3.30	15	4.85	23	3.25*
	5	1.15			5	1.55			20	3.95			5	4.80		
1: n	27				27				27				27			
\bar{x} , $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	1.150				1.544				3.968				4.800			
median "	1.150				1.550				3.950				4.800			
SD "	0.257				0.264				0.344				0.515			
SD%	22.3				17.1				8.7				10.7			
2: n	24				25				26				25			
\bar{x} $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	1.178				1.545				3.917				4.800			
median "	1.155				1.550				3.95				4.800			
SD "	0.136				0.177				0.222				0.294			
SD %	11.6				11.5				5.7				6.1			



Figur 1: Analyseresultater ($\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$) for prøve nr. 1 og 2. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Den indre sirkel angir 10% avvik fra middelverdier av prøve 1 og 2. Den ytre sirkel angir 15% avvik.



Figur 2: Analyseresultater ($\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$) for prøve 3 og 4. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Den indre sirkel angir 10% avvik fra middelverdier av prøve 3 og 4. Den ytre sirkel angir 15% avvik.

