

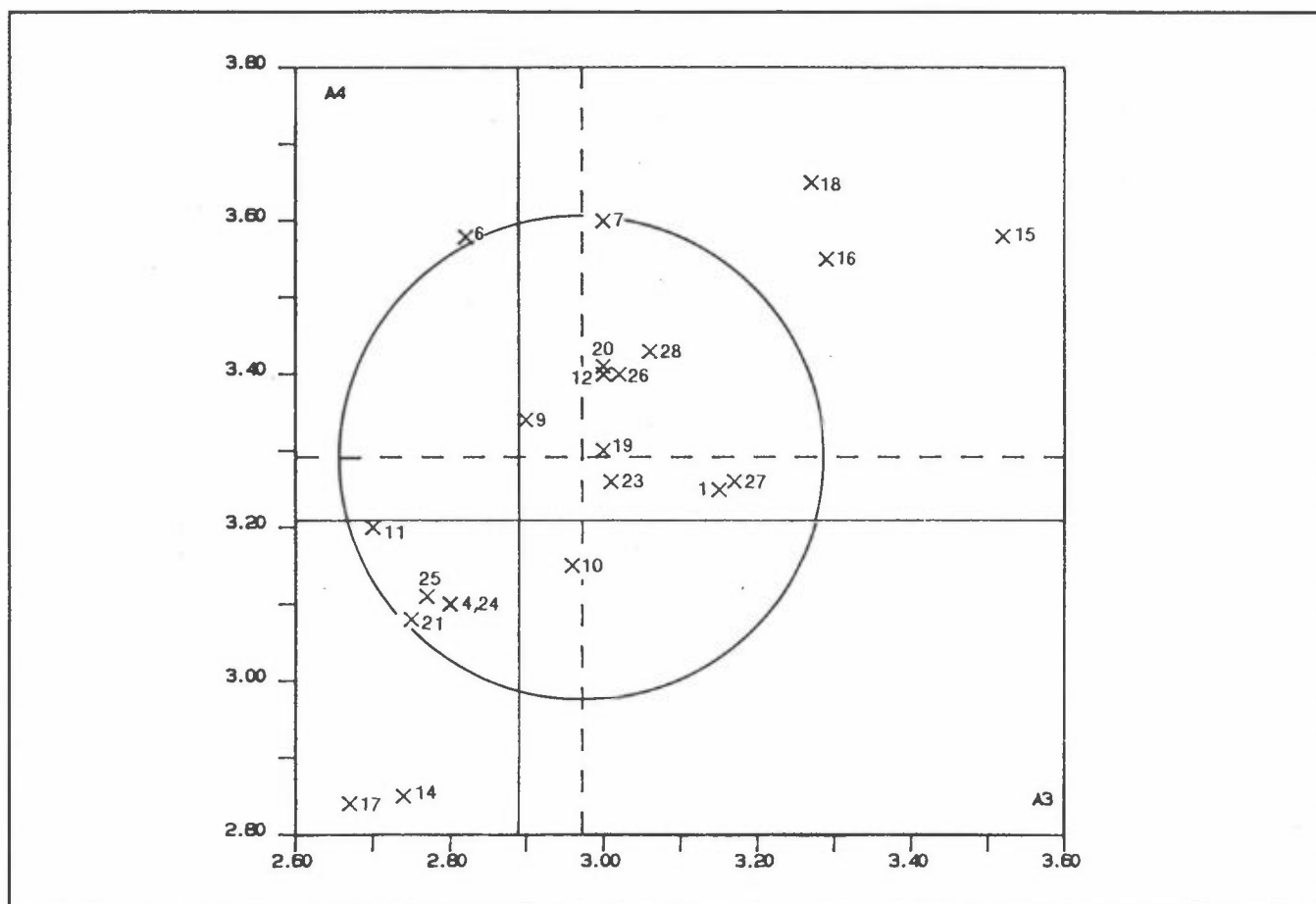


Rapport nr.: 383/89

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn

Deltakende institusjon: NILU

## Rutineovervåking av luftforurensning. Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1988



NILU OR : 77/89  
REFERANSE: O-8246  
DATO : DESEMBER 1989  
ISBN : 82-425-0093-2

## RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING

INTERKALIBRERING AV  
SVOVELDIOKSIDANALYSER 1988

J.E. Hanssen

Utført etter oppdrag av  
Statens forurensningstilsyn

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 64, 2001 LILLESTRØM  
NORGE

## SAMMENDRAG

I forbindelse med prosjektet "Rutineovervåking av luftforurensning" som er en del av "Statlig program for forurensningsovervåking" har det siden 1978 vært foretatt interkalibreringer (laboratoriesammenlikninger) av svoveldioksidanalyser.

I interkalibreringen i 1988 deltok 22 laboratorier. Disse laboratoriene foretar daglige målinger av svoveldioksidkonsentrasjonen i norske byer og tettsteder.

Det ble sendt ut fire prøver med forskjellig innhold av sulfat i absorpsjonsløsning for svoveldioksid.

Den aritmetiske middelvei for de innsendte resultater lå fra 3 til 8% fra den beregnede teoretiske verdi for de fire prøver.

Spredningen i resultatene var størst for prøvene med lavt sulfatinhold. Relativt standardavvik for disse prøver var 16,8% og 20,8% når alle resultater er tatt med. De tilsvarende relative standardavvik for prøvene med høyt sulfatinhold var 7,2% og 6,9%. Dette er en mindre spredning enn det var ved tilsvarende interkalibrering i 1986.

Tre laboratorier rapporterte resultater som lå mer enn to standardavvik fra den aritmetiske middelvei for en av prøvene. Sju laboratorier rapporterte resultater som lå mer enn 20% fra den teoretiske verdi for minst en av prøvene med lavt sulfatinhold, mens fem laboratorier rapporterte resultater mer enn 10% fra den teoretiske verdien for minst en av prøvene med relativt høyt sulfatinhold.

Det er anbefalt at laboratoriene kontrollerer sine kalibreringsløsninger og undersøker sin egen repeterbarhet.

## INNHOLD

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

# RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING

## INTERKALIBRERING AV SVOVELDIOKSIDANALYSER 1988

### 1 INNLEDNING

I forbindelse med prosjektet "Rutineovervåking av luftforurensning" som er en del av "Statlig program for forurensningsovervåking", utfører 23 laboratorier måling av svoveldioksid i luft med prøvetaking i absorpsjonsoppløsning (Norges Standardiseringsforbund, 1980a). Thorin-metoden brukes for å bestemme konsentrasjonen av sulfat i oppløsningen (Norges Standardiseringsforbund, 1980b).

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 tolv interkalibreringer. Resultatene fra ti av disse er rapportert (Hanssen, 1980, 1981; Hanssen, og Ladegård, 1982, 1984, 1985; 1988; Thrane, 1978, 1979a, 1979b, 1979c). Interkalibreringene arrangeres av Norsk institutt for luftforskning (NILU) på oppdrag fra Statens forurensningstilsyn (SFT). Denne rapporten gir resultatene av interkalibreringen i 1988.

### 2 TILLAGING OG FORSENDELSER 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 eksponert absorpsjonsløsning.

De beregnede konsentrasjonene av sulfat, uttrykt som mikrogram svoveldioksid pr. milliliter, er gitt i tabell 1. Ca. 50 ml av hver prøve

ble sendt til laboratoriene i slutten av desember 1988 med frist for innsending av resultatene 15. februar 1989. De beregnede konsentrasjonene ble sendt laboratoriene 2. mars 1989.

Laboratoriene ble også bedt om å angi hvilket løsningsmiddel som ble brukt i bariumklorat-løsningen som inngår i Thorin-metoden.

### 3 BEARBEIDING AV DATA

Den statistiske bearbeidingen av analyseresultatene er den samme som beskrevet i tidligere rapporter. 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 fra den aritmetiske middelveien, er utelatt ved annen gangs beregning, da disse anses som utliggere.

Prøvene er laget slik at analyseresultatene kan presenteres grafisk etter Youdons metode (Youden, 1967; Bauer, 1971). Resultatene fra to og to prøver vurderes sammen, og det bør ikke være stor forskjell mellom konsentrasjonene i disse to prøvene.

Den grafiske framstillingen består i et rettvinklet koordinatsystem hvor aksene representerer prøvenes konsentrasjon. Analyseresultatene fra hvert laboratorium angis som et kryss i koordinatsystemet. De teoretiske verdiene er merket med heltrukne linjer, mens de stiplede linjene viser det aritmetiske middelet etter at utliggerne er fjernet. Et punkt regnes som utligger når minst et av resultatene i prøveparet har falt utenfor grensen på to standardavvik. Begge resultatene som utgjør prøveparet blir da forkastet.

Dersom alle analysefeil er tilfeldige, vil punktene være jevnt fordelt omkring skjæringspunktet mellom linjene for de aritmetiske middelene for prøveparet. Skulle derimot systematiske feil være enerådende, vil kryssene ligge fordelt langs en  $45^{\circ}$ -linje gjennom skjæringspunktet for middelverdiene fra nedre venstre til øvre høyre kvadrant. Normalt vil det være en blanding av tilfeldige og systematiske feil. Avstanden fra skjæringspunktet for middelverdiene til et kryss er et mål for det

enkelte laboratoriums totale analysefeil. Likeledes er avstanden fra et punkt ned på  $45^{\circ}$ -linjen direkte relatert til 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.

Ni av laboratoriene brukte fortsatt dioksan som løsningsmiddel. Som det framgår av NS 4851 kan dioksan være helsefarlig.

Tabell 1 viser også beregnet verdi, aritmetisk middelværdi for de innsendte resultatene, median, standardavvik og relativt 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 tegnet sirkler. Radius i disse sirklene er henholdsvis 20 og 10% av den beregnede middelværdi for prøveparet 1 og 2, og prøveparet 3 og 4. 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 hver av prøvene nr. 1, 2 og 3, mens ingen laboratorier ligger utenfor denne grense for prøve nr. 4.

Laboratorium nr. 1 og nr. 20 fant svært høye konsentrasjoner for prøve nr. 1 og 2. Dette er prøver med forholdsvis lav konsentrasjon. Laboratorium nr. 6 fant en meget høy verdi for prøve nr. 2 men var nær teoretisk verdi for prøve nr. 1.

Spredningen av resultatene er for denne interkalibreringen noe mindre enn det som har vært vanlig ved tidligere interkalibreringer. Relativt standardavvik er 6,2% og 6,9% for prøvene med høyt sulfatinhold og 15,1% og 14,5% for prøvene med lav konsentrasjon når resultater mer enn to standardavvik fra middelverdien er utelatt. Vanligvis øker relativt standardavvik når konsentrasjonen er relativt lav. Konsentrasjonen i prøvene med lavt svovelinhold svarer imidlertid til en svoveldioksidkonsentrasjon på ca.  $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$  til  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , når en regner med 70 ml absorpsjonsløsning og  $3,6 \text{ m}^3$  luft. Mange norske kommuner har mange av månedsmiddelverdiene i eller under dette området.

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

Åtte laboratorier ligger utenfor sirkelen som angir 20% avvik for prøveparet 1 og 2. Seks laboratorier ligger utenfor sirkelen for 10% avvik for prøveparet 3 og 4.

## 5 KONKLUSJON

Den aritmetiske middelvei av de rapporterte resultater som lå innenfor  $\pm 2$  standardavvik fra denne, er akseptabelt nær forventet verdi. Avviket er mindre enn 4%.

I likhet med tidligere interkalibreringer har enkelte av de deltagende laboratorier levert resultater som avviker meget fra den teoretiske beregnede verdi og den aritmetiske middelvei.

Som vanlig synes de systematiske feil å dominere. Uriktige kalibreringsløsninger eller måling av kalibreringsløsningene ved andre betingelser enn prøvene kan være årsak til dette. Det anbefales at laboratoriene undersøker sin egen repeterbarhet. Særlig vil en unøyaktighet i 0-punktet for kalibreringskurven slå mye ut for Thorin-metoden, som er en indirekte bestemmelse av sulfat.



## 6 REFERANSER

Bauer, E.L. (1971) A statistical manual for chemists, 2. ed. New York, Academic Press.

Hanssen, J.E. (1980) Første interkalibrering 1980 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm (NILU OR 21/80).

Hanssen, J.E. (1981) Andre interkalibrering 1980 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm (NILU OR 23/81).

Hanssen, J.E. og Ladegård, N.E. (1982) Interkalibrering 1981 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm (NILU OR 15/82).

Hanssen, J.E. og Ladegård, N.E. (1984) Rutineovervåking av luftforurensning. Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1982. Lillestrøm (NILU OR 10/84).

Hanssen, J.E. og Ladegård, N.E. (1985) Rutineovervåking av luftforurensning. Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1984. Lillestrøm (NILU OR 37/85).

Hanssen, J.E. og Ladegård, N.E. (1988) Rutineovervåking av luftforurensning. Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1988. Lillestrøm (NILU OR 84/88).

Norges Standardiseringsforbund (1980a) Luftundersøkelser. Uteluft. Prøvetakingsutstyr for bestemmelse av gassformige svovelforbindelser. 1. utg. Oslo (Norsk Standard NS 4850).

Norges Standardiseringsforbund (1980b) Luftundersøkelser. Uteluft. Bestemmelse av svoveldioksid. 1. utg. Oslo (Norsk Standard NS 4851).

Thrane, K.E. (1978) Rapport for første interkalibrering 1978 i forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm (NILU OR 29/78).

Thrane, K.E. (1979a) Andre interkalibrering 1978 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm (NILU OR 1/79).

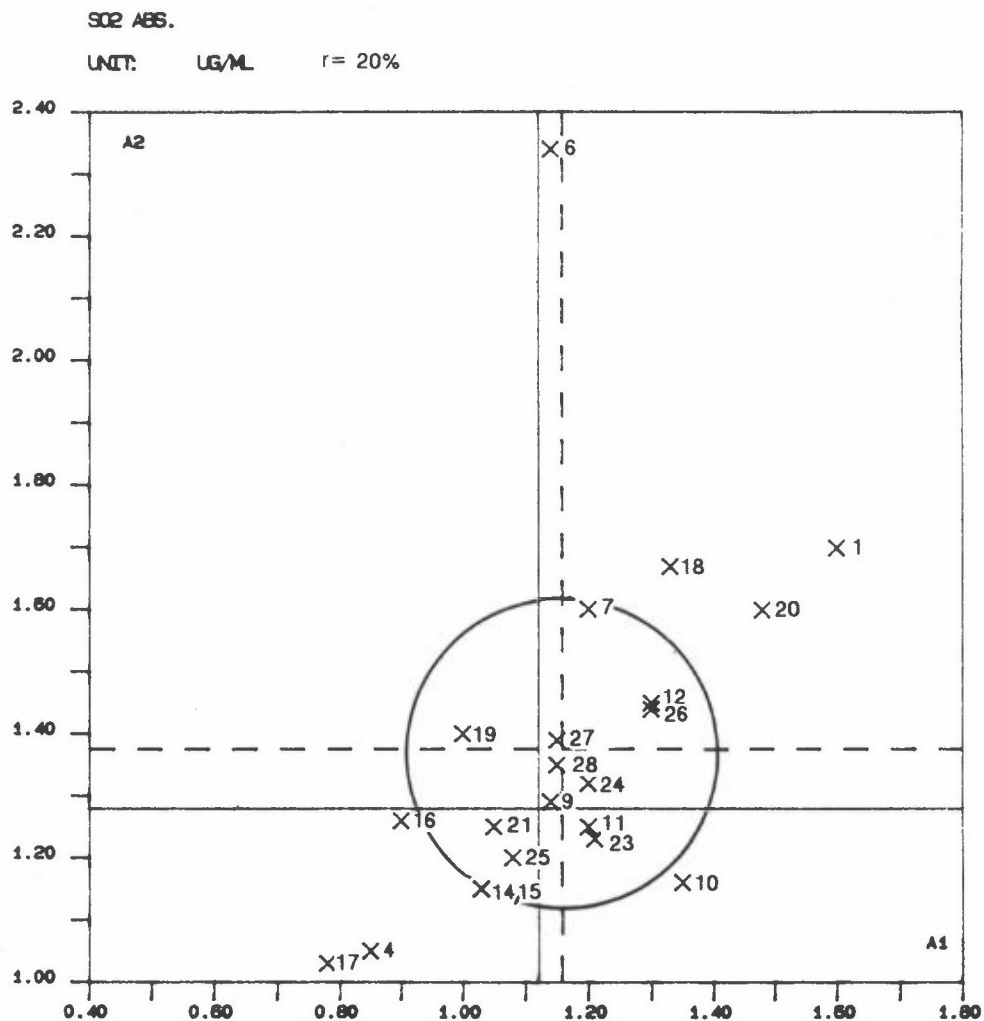
Thrane, K.E. (1979b) Første interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm (NILU OR 26/79).

Thrane, K.E. (1979c) Andre interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm (NILU OR 35/79).

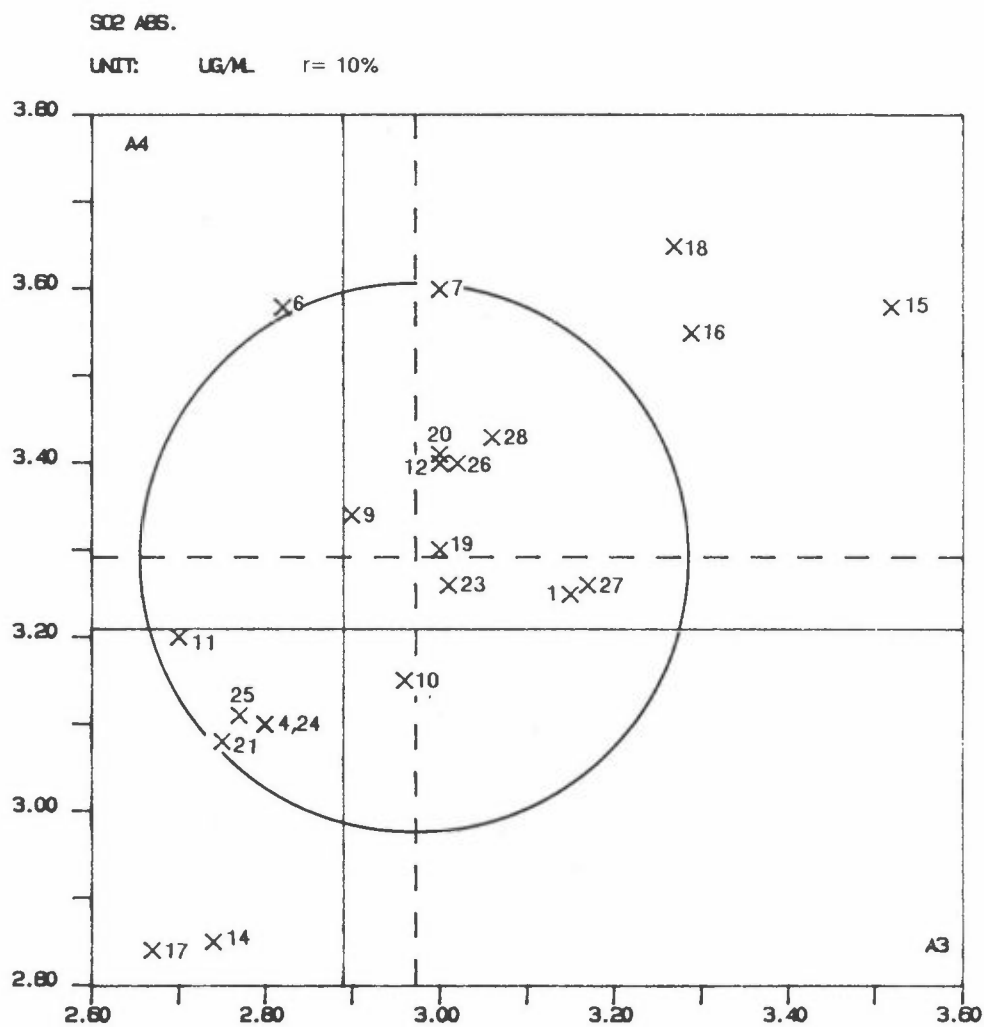
Youden, W.J. (1967) Statistical techniques for collaborative tests, Washington D.C., The Association of Official Analytical Chemistry.

Tabell 1: Resultater fra interkalibreringen 1988 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.

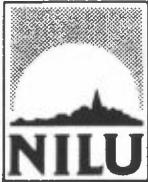
Prøve nr.		1.88	2.88	3.88	4.88
Beregnet $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$		1.12	1.28	2.89	3.21
		Lab.nr. Resultat	Lab.nr. Resultat	Lab.nr. Resultat	Lab.nr. Resultat
Analyseresultater gitt i $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ fra de enkelte laboratoriene		1 1.60*	6 2.34*	15 3.52*	18 3.65*
		20 1.48	1 1.70	16 3.29	7 3.60
		10 1.35	18 1.67	18 3.27	6 3.58
		18 1.33	7 1.60	27 3.17	15 3.58
		12 1.30	20 1.60	1 3.15	16 3.55
		26 1.30	12 1.45	28 3.06	28 3.43
		23 1.21	26 1.44	26 3.02	20 3.41
		7 1.20	19 1.40	23 3.01	12 3.40
		11 1.20	27 1.39	7 3.00	26 3.40
		24 1.20	28 1.35	12 3.00	9 3.34
		27 1.15	24 1.32	19 3.00	19 3.30
		28 1.15	9 1.29	20 3.00	23 3.26
		6 1.14	16 1.26	10 2.96	27 3.26
		9 1.14	11 1.25	9 2.90	1 3.25
		25 1.08	21 1.25	6 2.82	11 3.20
		21 1.05	23 1.23	4 2.80	10 3.15
		14 1.03	25 1.20	24 2.80	25 3.11
		15 1.03	10 1.16	25 2.77	4 3.10
		19 1.00	14 1.15	21 2.75	24 3.10
		16 0.90	15 1.15	14 2.74	21 3.08
		4 0.85	4 1.05	11 2.70	14 2.85
		17 0.78	17 1.03	17 2.67	17 2.84
1	n	22	22	22	22
	$\bar{x}$ $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	1.158	1.376	2.973	3.293
	median $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	1.150	1.305	3.000	3.280
	SD $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	0.194	0.286	0.215	0.229
	SD %	16.8	20.8	7.2	6.9
2	n	21	21	21	22
	$\bar{x}$ $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	1.137	1.390	2.947	3.293
	median $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	1.150	1.290	3.000	3.280
	SD $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	0.172	0.193	0.181	0.229
	SD %	15.1	14.5	6.2	6.9



Figur 1: Analyseresultater ( $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ) for prøve nr. 1 og 2. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Sirkelen angir 20% avvik fra middelveien av prøve 1 og 2. Teoretiske verdier er markert med heltrukne linjer, mens de aritmetiske middelveiene er angitt med stiplede linjer.



Figur 2: Analyseresultater ( $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ) for prøve nr. 3 og 4. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Sirkelen angir 10% avvik fra middelveiden av prøve 3 og 4. Teoretiske verdier er markert med heltrukne linjer, mens de aritmetiske middelveidene er angitt med stiplede linjer.



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING (NILU)  
NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH  
POSTBOKS 64, N-2001 LILLESTRØM

RAPPORTTYPE OPPDRAGSRAPPORT	RAPPORTNR. OR 77/89	ISBN-82-425-0093-2	
DATO DESEMBER 1989	ANSV. SIGN. <i>J. E. Hanssen</i>	ANT. SIDER 11	PRIS Kr. 30.-
TITTEL Rutineovervåking av luftforurensning Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1988		PROSJEKTLEDER J.E. Hanssen	
		NILU PROSJEKT NR. O-8246	
FORFATTER(E) J.E. Hanssen		TILGJENGELIGHET	
		OPPDRAGSGIVERS REF. Merethe Steen	
OPPDRAGSGIVER (NAVN OG ADRESSE) Statens forurensningstilsyn Postboks 8100 Dep 0032 Oslo 1			
3 STIKKORD (å maks. 20 anslag) Interkalibrering                      Analysemetoder                      Svoveldioksid			
REFERAT (maks. 300 anslag, 7 linjer) Interkalibreringen i 1988 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 deltakere analyserer tilfredsstillende. Noen laboratorier har imidlertid store systematiske avvik.			

TITLE Air quality monitoring in Norway. Intercalibration 1988 of sulphur dioxide analysis.
ABSTRACT (max. 300 characters, 7 lines)  The interlaboratory test in 1988 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