



Statlig program for forurensningsovervåking

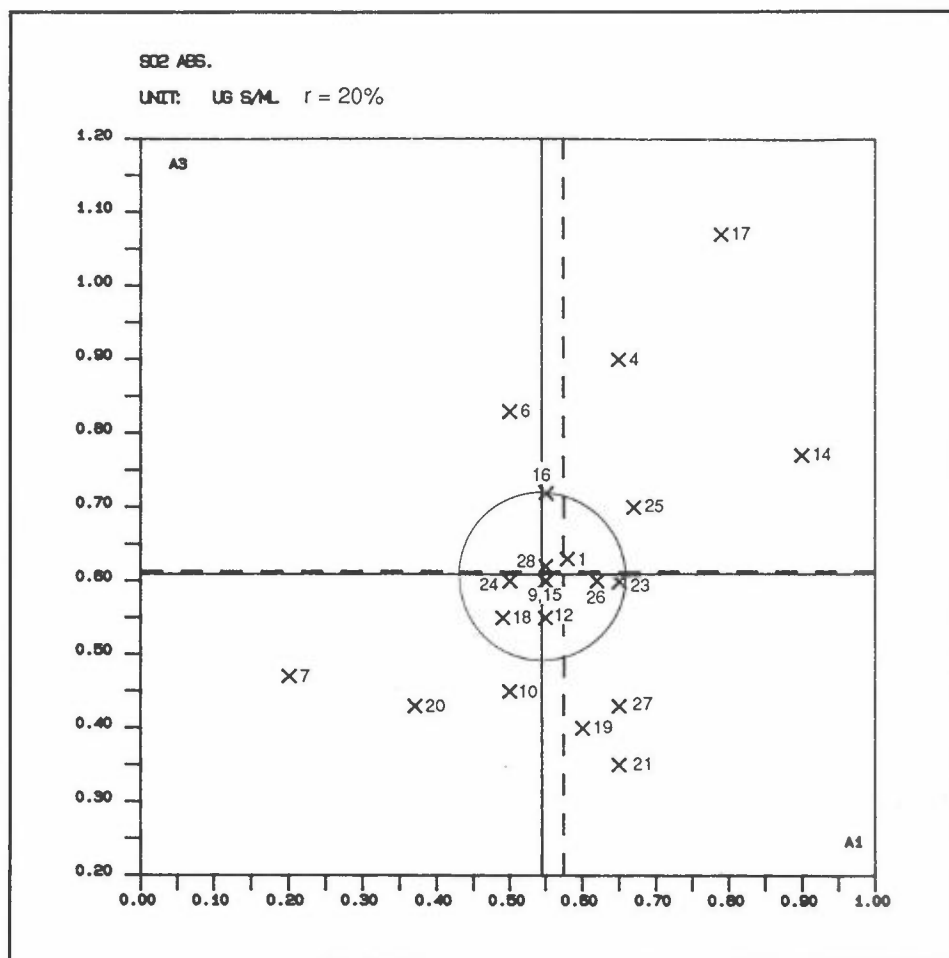
Rapport nr.: 499/92

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn

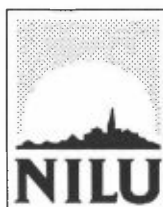
Deltakende institusjon: NILU

Rutineovervåking av luftforurensning

Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1991



TA 885/1992



Norsk institutt for luftforskning



Statlig program for forurensningsovervåking

Det statlige programmet omfatter overvåking av forurensningsforholdene i

luft og nedbør
grunnvann
vassdrag og fjorder
havområder
skog

Overvåkingen består i langsiktige undersøkelser av de fysiske, kjemiske og biologiske forhold.

Hovedmålsettingen med overvåkingsprogrammet er å dekke myndighetenes behov for informasjon om forurensningsforholdene med sikte på best mulig forvaltning av naturressursene.

Hovedmålet spenner over en rekke delmål der overvåkingen bl.a. skal:

gi informasjon om tilstand og utvikling av forurensningssituasjonen på kort og lang sikt.

registrere virkningen av iverksatte tiltak og danne grunnlag for vurdering av nye forurensningsbegrensende tiltak.

påvise eventuell uheldig utvikling i resipienten på et tidlig tidspunkt.

over tid gi bedre kunnskaper om de enkelte vannforekomsters naturlige forhold.

Sammen med overvåkingen vil det føres kontroll med forurensende utslipp og andre aktiviteter.

Overvåkingsprogrammet finansieres i hovedsak over statsbudsjettet. Statens forurensningstilsyn er ansvarlig for gjennomføring av programmet.

Resultater fra de enkelte overvåkingsprosjekter publiseres i årlige rapporter.

Henvendelser vedrørende programmet kan i tillegg til de aktuelle institutter rettes til Statens forurensningstilsyn, Postboks 8100 Dep, 0032 Oslo 1, tlf. 22 57 34 00.

NILU OR : 69/92
REFERANSE: O-7644
DATO : OKTOBER 1992
ISBN : 82-425-0411-3

RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING

INTERKALIBRERING AV
SVOVELDIOKSIDANALYSER 1991

J.E. Hanssen

Utført etter oppdrag fra
Statens forurensningstilsyn

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 64, N-2001 LILLESTRØM
NORGE

INNHOOLD

	Side
SAMMENDRAG	2
1 INNLEDNING	3
2 TILLAGING OG FORSENDELSE AV PRØVER	4
3 BEARBEIDING AV DATA	4
4 RESULTATER.....	5
5 KONKLUSJON	7
6 REFERANSER	8
VEDLEGG 1: Tabeller	10
VEDLEGG 2: Figurer	13

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 1991 deltok 21 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 resultatene lå fra 1 til 6% fra den beregnede teoretiske verdien for de fire prøver.

Spredningen i resultatene var som vanlig størst for prøvene med lavt sulfatinnhold. Relativt standardavvik for disse to prøver var 24 og 29% når alle resultater er tatt med. De tilsvarende relative standardavvik for prøvene med høyt sulfatinnhold var 11 og 16%. Dette er en mindre spredning for prøvene med lavt innhold enn det var ved tilsvarende interkalibrering i 1989/90.

For en av prøvene var det to laboratorier som rapporterte en verdi som lå mer enn to standardavvik fra middelveien. For de andre prøvene var det et laboratorium som rapporterte en slik verdi. 10 laboratorier rapporterte resultater som lå mer enn 20% fra den teoretiske verdien for minst en av prøvene med lavt sulfatinnhold, mens 5 laboratorier rapporterte resultater mer enn 10% fra den teoretiske verdien for minst en av prøvene med relativt høyt sulfatinnhold. Dette var færre enn i 1989/90.

Det anbefales at laboratoriene jevnlig kontrollerer sine analyser ved hjelp av stabile kontrolløsninger og undersøker sin egen repeterbarhet.

RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING

INTERKALIBRERING AV SVOVELDIOKSIDANALYSER 1991

1 INNLEDNING

I forbindelse med prosjektet "Rutineovervåking av luftforurensning", som er en del av "Statlig program for forurensningsovervåking", utfører 20 laboratorier måling av svoveldioksid i luft. Målingene utføres med prøvetaking i absorpsjonsoppløsning (Norges Standardiseringsforbund, 1980a). Thorin-metoden brukes av de fleste for å bestemme konsentrasjonen av sulfat i oppløsningen (Norges Standardiseringsforbund, 1980b). Tre laboratorier har benyttet ionekromatografi (Small et.al, 1975).

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. Et industri-laboratorium som utfører målinger av SO₂ som ikke inngår i "Statlig program for forurensningsovervåking" har også deltatt i interkalibreringen.

Det er hittil arrangert fjorten interkalibreringer. Resultatene fra elleve av disse er rapportert (Hanssen, 1979, 1980, 1981, 1989, 1991, Hanssen og Ladegård, 1982, 1984, 1985, 1988; Thrane, 1978, 1979a, 1979b). Interkalibreringene arrangeres av Norsk institutt for luftforskning (NILU) på oppdrag fra Statens forurensningstilsyn (SFT). Denne rapporten gir resultatene av interkalibreringen i 1991.

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 midten av april 1991 med frist for innsending av resultatene 15. mai 1991. De beregnede konsentrasjonene ble sendt laboratoriene 17. juni 1991.

Laboratoriene ble også bedt om å 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 middelværdi, 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 middelværdien, er utelatt ved annen gangs beregning, da disse anses som "uteliggere".

Prøvene er laget slik at analyseresultatene kan presenteres grafisk etter Youdens 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 av et rettvinklet koordinat-system 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.

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° -linje gjennom skjæringspunktet for middelveidene fra nedre venstre til øvre høyre kvadrant. Normalt vil det være en blanding av tilfeldige og systematiske feil. Avstanden fra skjæringspunktet for middelveidene til et kryss er et mål for det enkelte laboratoriums totale analysefeil. Likeledes er avstanden fra et punkt ned på 45° -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.

De deltakende laboratorier er oppført i tabell 2. Rekkefølgen her er ikke den samme som nummereringen.

Seks av laboratoriene som oppga hvilket løsningsmiddel som ble brukt, brukte fortsatt dioksan som løsningsmiddel. Som det framgår av NS 4851 kan dioksan være helsefarlig.

Tabell 1 viser også beregnet verdi, aritmetisk middelveid 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 analyse-resultatene som er innenfor to standardavvik fra middelveidien.

Analyseresultatene er også vist i figurene 1 og 2 der hvert laboratorium er representert med et kryss i koordinatsystemet. Om skjæringspunktet som markerer de aritmetiske middelveidene er det tegnet sirkler. Radius i disse sirklene er henholdsvis 10 og 20% av middelveidien for de aritmetiske middelveidier for prøveparet 2 og 4, og prøveparet 1 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 to laboratorier ligger utenfor to standardavvik fra middelveidien for prøve nr. 1, mens et laboratorium ligger utenfor denne grense for prøvene nr. 2, 3 og 4. Ingen laboratorier rapporterte mer enn en slik "uteligger".

Laboratorium nr. 17 fant svært høye konsentrasjoner for prøve nr. 1 og 3. Dette er prøver med forholdsvis lav konsentrasjon.

Laboratorium nr. 16 fant for høy verdi for en av prøvene i prøveparet med relativt høy konsentrasjon. For dette prøveparet fant laboratorium nr. 27 en for høy og en for lav verdi, noe som tyder på dårlig reproduserbarhet. Det samme var tilfellet for laboratorium nr. 27 ved siste interkalibrering.

Spredningen av resultatene var for denne interkalibreringen en del mindre enn det som har vært vanlig ved tidligere interkalibreringer. Relativt standardavvik var 8,5% og 4,4% for prøvene med høyt sulfatinhold og hele 15,8% og 24,6% for prøvene med lav konsentrasjon når resultater mer enn to standardavvik fra middelveidien er utelatt. Vanligvis øker relativt standardavvik når konsentrasjonen er relativt lav. Konsentrasjonen i prøvene med lavt svovelinhold svarer til en svoveldioksidkonsentrasjon på ca. $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, når en regner med 70 ml absorp-

sjonsløsning og $3,6 \text{ m}^3$ luft. Dette er lave luftkonsentrasjoner, men mange norske kommuner har flere 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 10% avvik for prøveparet 2 og 4. Hele elleve laboratorier ligger utenfor sirkelen for 20% avvik for prøveparet 1 og 3.

5 KONKLUSJON

Den aritmetiske middelvei av de rapporterte resultater som lå innenfor ± 2 standardavvik fra denne, er akseptabelt nær forventet verdi. Største avvik er ca. 6%.

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

Spredning, spesielt for prøvene med lav konsentrasjon, var mindre enn ved tidligere interkalibreringer.

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. Nøyaktigheten bør kontrolleres ved hjelp av stabile kontrolløsninger. Særlig vil en unøyaktighet i 0-punktet for kalibreringskurven slå mye ut for Thorin-metoden, som er en indirekte bestemmelse av sulfat. Bruk av en autoanalysator bedrer reproducerbarheten for en metode som Thorin-metoden. Ionekromatografi er også et alternativ som gir stabile resultater.

6 REFERANSER

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

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

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. (1989) Rutineovervåking av luftforurensning. Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1988. Lillestrøm (NILU OR 77/89).

Hanssen, J.E. (1991) Rutineovervåking og luftforurensning. Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1989/90. Lillestrøm (NILU OR 16/91).

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. Ute-luft. Prøvetakingsutstyr for bestemmelse av gassformige svovelforbindelser. 1. utg. Oslo (Norsk Standard NS 4850).

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

Small, et.al, (1975) Novel Ion Exchange Chromatographic Method
Using Conductimetric Detection. Anal.Chem. 47, 1801.

Thrane, K.E. (1978) Rapport for første interkalibrering 1978 i
forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensnings-
tilstanden 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) 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 Analyti-
cal Chemistry.

VEDLEGG 1

Tabeller

Tabell 1: Resultater fra interkalibreringen 1991 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.

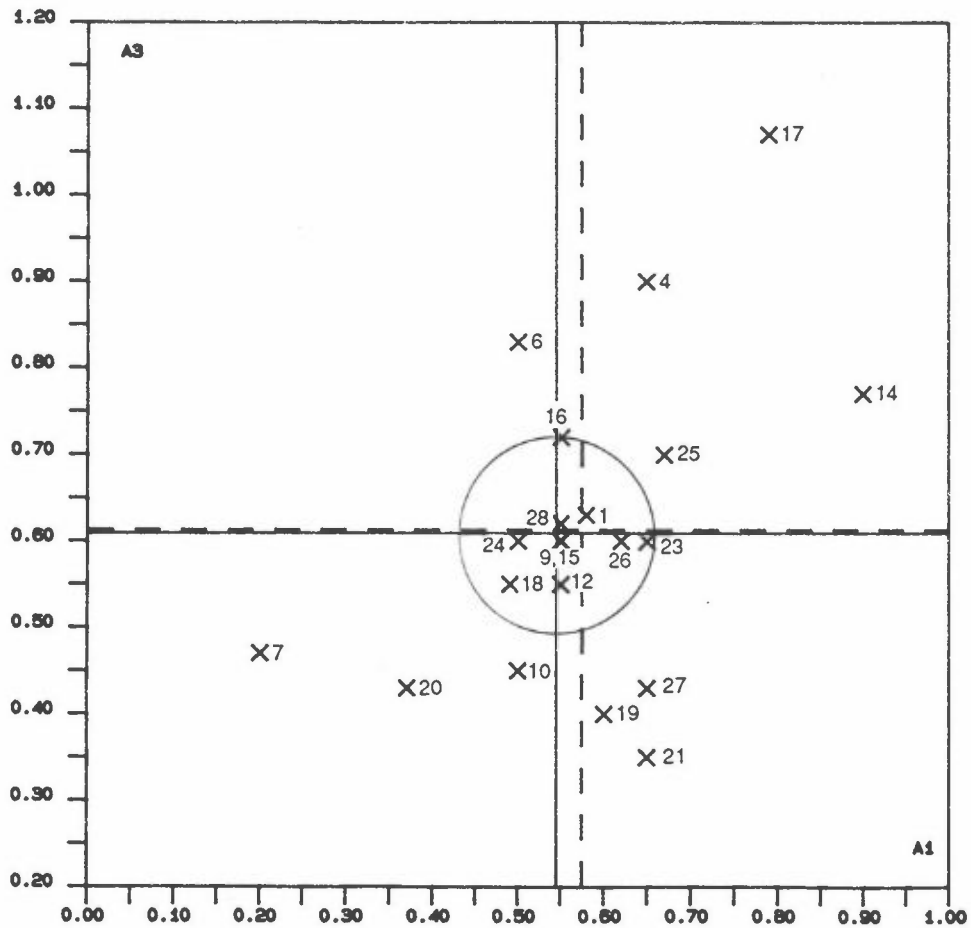
Prøve nr.	Prøve nr.	1.91		2.91		3.91		4.91	
Beregnet	ug SO ₂ /ml	0.545		2.084		0.609		1.764	
		Lab.nr.	Resultat	Lab.nr.	Resultat	Lab.nr.	Resultat	Lab.nr.	Resultat
Analyseresultater		14	0.9	16	2.83	17	1.07	19	2.1
gitt i ug SO ₂ /ml		17	0.79	27	2.55	4	0.9	17	2.09
fra de enkelte		25	0.67	19	2.5	6	0.83	1	1.95
laboratoriene		4	0.65	4	2.25	14	0.77	14	1.92
		21	0.65	17	2.23	16	0.72	25	1.92
		23	0.65	1	2.2	25	0.7	6	1.85
		27	0.65	9	2.16	1	0.63	15	1.85
		26	0.62	25	2.16	28	0.62	21	1.85
		19	0.6	6	2.15	9	0.6	16	1.83
		1	0.58	14	2.15	15	0.6	28	1.82
		9	0.55	28	2.14	23	0.6	9	1.78
		12	0.55	12	2.07	24	0.6	10	1.77
		15	0.55	15	2.05	26	0.6	4	1.75
		16	0.55	21	2.05	12	0.55	7	1.75
		28	0.55	24	2.05	18	0.55	24	1.75
		6	0.5	10	1.96	7	0.47	20	1.74
		10	0.5	18	1.95	10	0.45	12	1.73
		24	0.5	20	1.95	20	0.43	26	1.62
		18	0.49	23	1.93	27	0.43	18	1.61
		20	0.37	26	1.9	19	0.4	23	1.33
		7	0.2	7	1.89	21	0.35	27	0.8
n		21		21		21		21	
\bar{x} ug SO ₂ /ml		0.575		2.149		0.613		1.753	
median ug SO ₂ /ml		0.55		2.14		0.6		1.78	
SD ug SO ₂ /ml		0.141		0.234		0.176		0.273	
SD %		24.5		10.9		28.7		15.6	
n		19		20		20		20	
\bar{x} ug SO ₂ /ml		0.577		2.115		0.59		1.801	
median ug SO ₂ /ml		0.55		2.105		0.6		1.8	
SD ug SO ₂ /ml		0.091		0.179		0.145		0.169	
SD %		15.8		8.5		24.6		9.4	

Tabell 2: Deltakende laboratorier i interkalibreringen 1991.

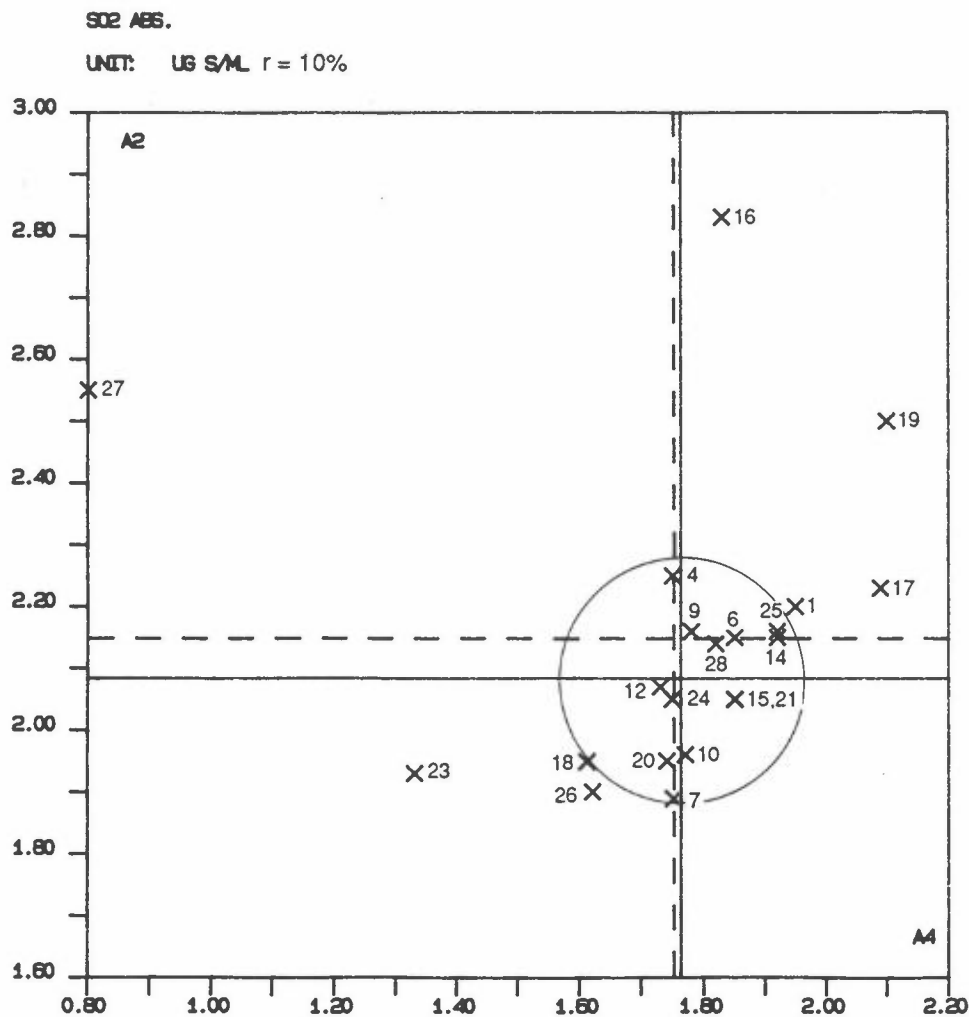
Hordaland Fylkeslaboratorium (B.I.H)
Næringsmiddeltilsynet i Drammensregionen
Næringsmiddeltilsynet i Fredrikstad-distriktet
Byveterinæren i Gjøvik
Næringsmiddeltilsynet i Halden
Hedemarken interkommunale næringsmiddelkontroll
Næringsmiddeltilsynet i Vest-Agder
Næringsmiddeltilsynet for Sør-Gudbrandsdal
Næringsmiddelkontrollen i Narvik og omland
Norzink, Odde
Miljøetaten, Næringsmiddeltilsynet i Oslo
Miljølaboratoriet i Telemark
SINTEF-MOLAB.
Næringsmiddeltilsynet i Sarpsborg
Borregaard Industries Limited, Forskn.lab.
Norsk institutt for luftforskning (NILU)
A/S Sydvaranger, Prosesstekn. avd.
Næringsmiddeltilsynet i Tromsø
Næringsmiddelkontrollen i Trondheim
Hydro Aluminium, Årdal Verk
Arendal Smelteverk a/s

VEDLEGG 2

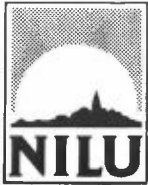
Figurer

SO₂ ABS.UNIT: $\mu\text{g S/ML}$ $r = 20\%$ 

Figur 1: Analyseresultater ($\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$) for prøve nr. 1 og 3. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Sirkelen angir 20% avvik fra middelveiden av prøve 1 og 3. Teoretiske verdier er markert med heltrukne linjer, mens de aritmetiske middelveidene er angitt med stiplede linjer.



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



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

RAPPORTTYPE OPPDRAGSRAPPORT	RAPPORTNR. OR 69/92	ISBN-82-425-0411-3	
DATO 30.10.1992	ANSV. SIGN. <i>Storland</i>	ANT. SIDER 15	PRIS Kr 30,-
TITTEL Rutineovervåking av luftforurensning Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1991		PROSJEKTLEDER L.O. Hagen	
		NILU PROSJEKT NR. O-7644	
FORFATTER(E) J.E. Hanssen		TILGJENGELIGHET A	
		OPPDRAGSGIVERS REF. M.G. Svenningsen	
OPPDRAGSGIVER Statens forurensningstilsyn Postboks 8100 Dep 0032 Oslo 1			
3 STIKKORD Interkalibrering Analysemetoder Svoveldioksid			
REFERAT Interkalibreringen i 1991 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 1991 of sulphur dioxide analysis.
ABSTRACT The interlaboratory test in 1991 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