

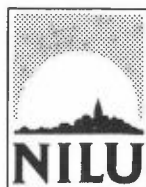
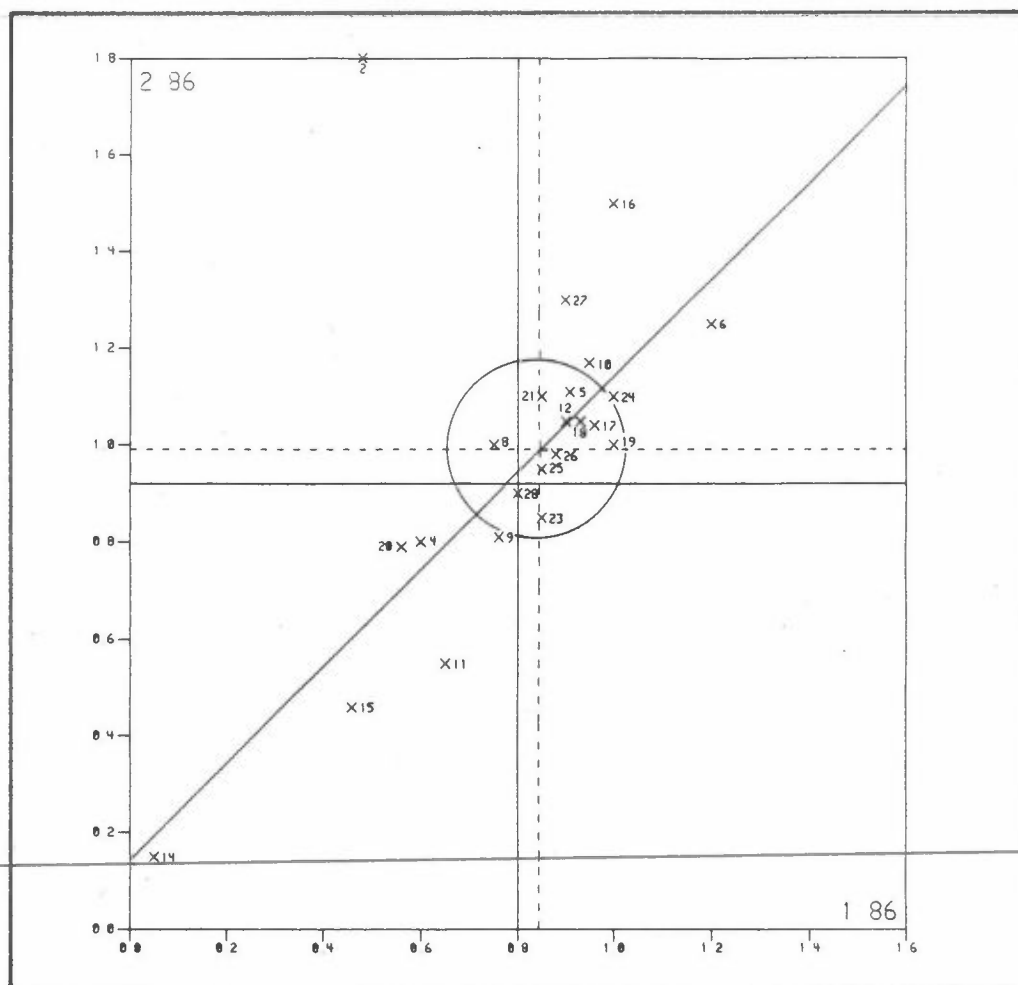


Rapport nr.: 340/88

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn

Deltakende institusjon: NILU

## Rutineovervåking av luftforurensning Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1986



NILU OR : 84/88  
REFERANSE: O-8246  
DATO : DESEMBER 1988  
ISBN : 82-7247-993-1

RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING  
INTERKALIBRERING AV SVOVELDIOKSIDANALYSER 1986

J.E. Hanssen og N.E. Ladegård

Utført etter oppdrag fra  
Statens forurensningstilsyn

---

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 64, 2001 LILLESTRØM  
NORGE

## SAMMENDRAG

Siden 1978 har det vært arrangert ti interkalibreringer av svoveldioksidanalyser i forbindelse med prosjektet "Rutineovervåking av luftforurensning" som er en del av "Statlig program for forurensningsovervåking".

I interkalibreringen i 1986 deltok 23 laboratorier. Disse laboratorier 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 i området 1 til 7% fra den beregnede teoretiske verdi. Spredningen i resultatene var størst for prøvene med lavt sulfatinnhold. Relativt standardavvik for disse prøver var 30,5% og 34% når alle resultater er tatt med. De tilsvarende relative standardavvik for prøvene med høy sulfatkonsentrasjon var 7,9% og 13,9%.

Tre laboratorier leverte resultater som lå mer enn to standardavvik fra den aritmetiske middelveien for to av prøvene. Ni laboratorier rapporterte resultater som lå mer enn 20% fra den teoretiske verdi for prøvene med lavt sulfatinnhold mens tre henholdsvis åtte laboratorier rapporterte resultater mer enn 10% fra den teoretiske verdien for de to andre prøvene. Det er anbefalt at laboratoriene kontrollerer sine kalibreringssløsninger 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 .....                         | 7    |
| 6 REFERANSER .....                         | 7    |
| TABELL .....                               | 9    |
| FIGURER .....                              | 10   |

---

## RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING INTERKALIBRERING AV SVOVELDIOKSIDANALYSER 1986

### 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 elleve interkalibreringer. Resultatene fra ni av disse er rapportert (Hanssen, 1980, 1981; Hanssen, og Ladegård, 1982, 1984, 1985; 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 1986.

### 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 14. mars 1986 med frist for innsending av

resultatene 1. mai 1986. De beregnede konsentrasjonene ble sendt laboratoriene 23. mai 1986.

Laboratoriene ble også bedt om å svare på om Norsk Standard NS 4851: "Bestemmelse av svoveldioksid" var benyttet og 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 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 middelveidene 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.

De fleste av laboratoriene brukte Norsk Standard NS 4851 (Thorin-metoden) som analysemetode. Fire laboratorier benyttet en automatisert versjon (autoanalyser). Tretten av laboratoriene 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 analyseresultatene som er innenfor to standardavvik fra middelveiden.

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 middelveid 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 middelveiden for prøve nr. 1 og 3, mens to laboratorier ligger utenfor denne grense for prøve nr. 2 og 4.

Laboratorium nr. 14 fant svært lave konsentrasjoner for prøve nr. 1 og 2 som er prøver med forholdsvis lav konsentrasjon. Relativt sett er

dette laboratoriums resultater meget bedre for prøvene med høyere konsentrasjoner, selv om disse også er for lave. Dette illustrerer problemet med en forskjøvet kalibreringskurve, spesielt nær null-punktet.

Laboratorium nr. 27 fant på sin side altfor høye verdier for prøvene med høy konsentrasjon. Dette laboratoriet rapporterte også relativt høye verdier for det andre prøveparet, men for disse prøvene var ikke resultatene så forskjellige fra de andre.

Laboratorium nr. 2 rapporterte høye verdier for prøve nr. 2 og 4. Hos dette laboratorium har det forekommet usystematiske feil, siden resultatet for prøve nr. 1 var lavere for dette laboratoriet enn fra de fleste andre.

Spredningen av resultatene er for denne interkalibreringen svært nær det som har vært vanlig ved tidligere interkalibreringer. Relativt standardavvik er 6,5% og 8,6% for prøvene med høyt sulfatinhold og 22,2% og 23,9% for prøvene med lav konsentrasjon. Som vist tidligere (se figur 3 i ref. 11) øker relativt standardavvik når konsentrasjonen er relativt lav. Konsentrasjonen i prøvene med lavt svovelinnhold svarer imidlertid til en svoveldioksidkonsentrasjon på ca.  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  til  $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , når en regner med 70 ml absorpsjonsløsning og  $3,6 \text{ m}^3$  luft. Mange norske kommuner har mange av månedsmiddelverdiene i 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.

Tolv laboratorier ligger utenfor sirkelen som angir 20% avvik for prøveparet 1 og 2. Imidlertid rapporterte både laboratorium nr. 9, 10 og 24 verdier mindre enn 20% fra middelverdien for hver av prøvene.

---

Elleve laboratorier ligger utenfor sirkelen for 10% avvik for prøveparet 3 og 4. For disse prøvene har imidlertid laboratorium nr. 9 rapportert verdier mindre enn 10% fra middelverdier for begge prøver.



## 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% for prøvene 1, 3 og 4. Middelveien for prøve 2 ligger imidlertid 7,5% høyere enn forventet verdi.

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).

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).

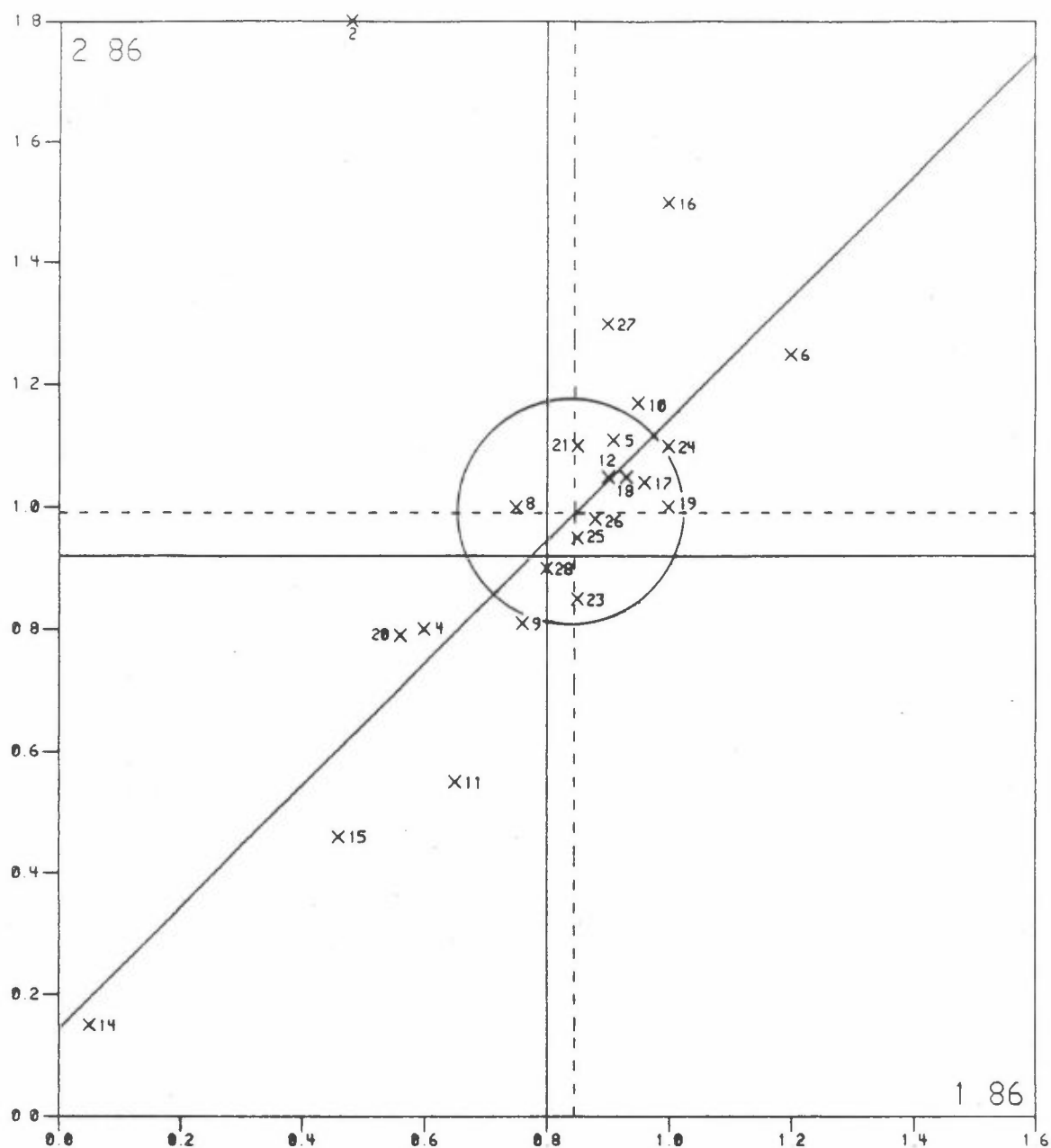
Thrane, K.E. (1979c) Andre interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm (NILU OR 35/79).

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

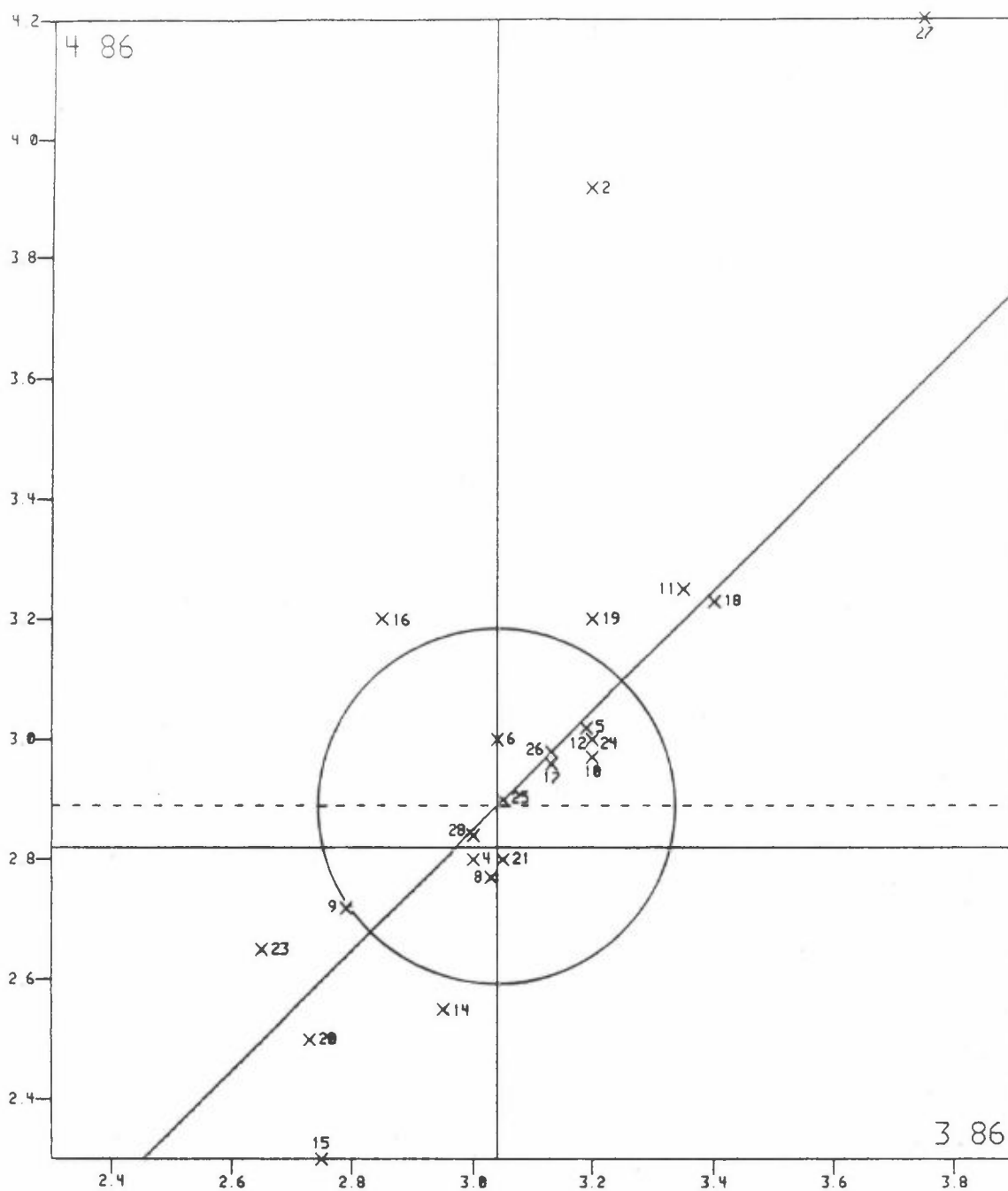
---

Tabell 1: Resultater fra interkalibreringen 1986 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.

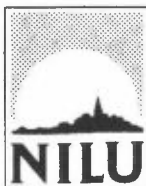
| Prøve nr.  | 1.86                                   | 2.86             | 3.86             | 4.86             |       |
|--|--|------------------|------------------|------------------|-------|
| Beregnet $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  | 0,80                                   | 0,92             | 3,04             | 2,82             |       |
|  | 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 | 6 1,20                                 | 2 1,80*          | 27 3,75*         | 27 4,20*         |       |
|  | 16 1,00                                | 16 1,50          | 18 3,40          | 2 3,92*          |       |
|  | 19 1,00                                | 27 1,30          | 11 3,35          | 11 3,25          |       |
|  | 24 1,00                                | 6 1,25           | 2 3,20           | 18 3,23          |       |
|  | 17 0,96                                | 10 1,17          | 10 3,20          | 16 3,20          |       |
|  | 10 0,95                                | 5 1,11           | 12 3,20          | 19 3,20          |       |
|  | 18 0,93                                | 21 1,10          | 19 3,20          | 5 3,02           |       |
|  | 5 0,91                                 | 24 1,10          | 24 3,20          | 6 3,00           |       |
|  | 12 0,90                                | 12 1,05          | 5 3,19           | 12 3,00          |       |
|  | 27 0,90                                | 18 1,05          | 17 3,13          | 24 3,00          |       |
|  | 26 0,88                                | 17 1,04          | 26 3,13          | 26 2,98          |       |
|  | 21 0,85                                | 8 1,00           | 21 3,05          | 10 2,97          |       |
|  | 23 0,85                                | 19 1,00          | 25 3,05          | 17 2,96          |       |
|  | 25 0,85                                | 26 0,98          | 6 3,04           | 25 2,90          |       |
|  | 28 0,80                                | 25 0,95          | 8 3,03           | 28 2,84          |       |
|  | 9 0,76                                 | 28 0,90          | 4 3,00           | 4 2,80           |       |
|  | 8 0,75                                 | 23 0,85          | 28 3,00          | 21 2,80          |       |
|  | 11 0,65                                | 9 0,81           | 14 2,95          | 8 2,77           |       |
|  | 4 0,60                                 | 4 0,80           | 16 2,85          | 9 2,72           |       |
|  | 20 0,56                                | 20 0,79          | 9 2,79           | 23 2,65          |       |
| 2 0,48   | 11 0,55                                | 15 2,75          | 14 2,55          |                  |       |
| 15 0,46  | 15 0,46                                | 20 2,73          | 20 2,50          |                  |       |
| 14 0,05*   | 14 0,15*                               | 23 2,65          | 15 2,30          |                  |       |
| 1  | n                                      | 23               | 23               | 23               | 23    |
|  | $\bar{x}$ $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ | 0,795            | 0,987            | 3,080            | 2,990 |
|  | median $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$    | 0,850            | 1,000            | 3,050            | 2,970 |
|  | SD $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$        | 0,243            | 0,336            | 0,243            | 0,415 |
|  | SD %                                   | 30,5             | 34,0             | 7,9              | 13,9  |
| 2  | n                                      | 22               | 21               | 22               | 21    |
|  | $\bar{x}$ $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ | 0,829            | 0,989            | 3,050            | 2,888 |
|  | median $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$    | 0,865            | 1,000            | 3,050            | 2,960 |
|  | SD $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$        | 0,184            | 0,236            | 0,199            | 0,250 |
|  | SD %                                   | 22,2             | 23,9             | 6,5              | 8,6   |



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 middelverdien av prøve 1 og 2. Teoretiske verdier er markert med heltrukne linjer, mens de aritmetiske middelverdiene 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 middelverdien av prøve 3 og 4. Teoretiske verdier er markert med heltrukne linjer, mens de aritmetiske middelverdiene er angitt med stiplede linjer.



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

|   |                                       |                                      |                 |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| RAPPORTTYPE<br>OPPDRAGSRAPPORT  | RAPPORTNR. 84/88                      | ISBN-82-7247-993-1                   |                 |
| DATO<br>DESEMBER 1988   | ANSV. SIGN.<br><i>J. Schjordegren</i> | ANT. SIDER<br>11                     | PRIS<br>Kr 30.- |
| TITTEL<br>Rutineovervåking av luftforurensning<br>Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1986  |                                       | PROSJEKTLEDER<br>J.E. Hanssen        |                 |
|   |                                       | NILU PROSJEKT NR.<br>0-8246          |                 |
| FORFATTER(E)<br>J.E. Hanssen og N.E. Ladegård   |                                       | TILGJENGELIGHET<br>A                 |                 |
|   |                                       | OPPDRAGSGIVERS REF.<br>Merethe Steen |                 |
| OPPDRAGSGIVER (NAVN OG ADRESSE)<br>Statens forurensningstilsyn<br>Postboks 8100 Dep<br>0032 Oslo 1  |                                       |                                      |                 |
| 3 STIKKORD (å maks. 20 anslag)<br>Interkalibrering                      Analysemetoder                      Svoveldioksid   |                                       |                                      |                 |
| REFERAT (maks. 300 anslag, 7 linjer)<br>Interkalibreringen i 1986 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 1986<br>of sulphur dioxide analysis.   |
| ABSTRACT (max. 300 characters, 7 lines)<br>The interlaboratory test in 1986 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