

NILU  
OPPDRAGSRAPPORT NR: 35 /79  
REFERANSE: 24476  
DATO: SEPTEMBER 1979

ANDRE INTERKALIBRERING 1979 I FOR-  
BINDELSE MED OVERVÅKING AV LUFTFOR-  
URENSNINGSTILSTANDEN I NORGE

AV  
KARIN E. THRANE

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM  
NORGE

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1    INNLEDNING .....	3
2    TILBEREDNING OG FORSENDELSE AV PRØVER .....	4
3    BEARBEIDELSE AV DATA .....	4
4    DISKUSJON AV RESULTATENE .....	5
5    KONKLUSJON .....	6
6    LITTERATUR .....	8

## ANDRE INTERKALIBRERING 1979 I FORBINDELSE MED OVERVÅKING AV LUFTFORURENSNINGSTILSTANDEN I NORGE

### 1 INNLEDNING

I forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge" utfører 29 laboratorier analyser av svoveldioksyd i luft.

For å oppnå en jevn kvalitet av analysearbeidet og dermed pålitelige resultater arrangerer Norsk institutt for luftforskning (NILU) interkalibreringer mellom laboratoriene. Interkalibreringene foretas to ganger i året, og de første ble utført i 1977.

Syntetiske prøver av svoveldioksyd sendes laboratoriene for analyse, og resultatene fra de enkelte sammenlignes og bearbeides etter kjente statistiske metoder. 28 laboratorier analyserer prøvene ved Thorin-metoden (NILU forskrift nr. FUG 1.71 revidert -75), manuell eller automatisert, mens et laboratorium benytter en annen metode.

Laboratorier som rapporterer resultater langt utenfor de forventede verdier og som åpenbart har store problemer med analysene kontaktes av NILU. Det er forøvrig meningen at de enkelte deltagere skal vurdere sine egne prestasjoner ut i fra resultatene fra interkalibreringen, og selv ta initiativet til å forbedre sin analyseteknikk om det er nødvendig.

## 2 TILBEREDNING OG FORSENDELSE AV PRØVER

Det ble laget 4 syntetiske prøver av svovelsyre i absorpsjonsløsning. Prøvene inneholdt ingen komponenter som interfererer med Thorin-metoden. De beregnede konsentrasjoner av sulfat uttrykt som mikrogram svoveldioksyd pr milliliter, finnes i tabell 1. Konsentrasjonene i to av prøvene (nr. 1 og nr. 2) var så lave at de kunne analyseres direkte. Prøve nr. 3 måtte muligens fortynnes hos enkelte, mens det var nødvendig for de fleste å fortynne prøve nr. 4.

Ca 50 ml løsning i polyetylenflasker ble sendt til laboratoriene 5. august 1979. En liste over deltagerne finnes i tidligere rapport (NILU OR 29/78).

## 3 BEARBEIDELSE AV DATA

Den statistiske bearbeidelse av analyseresultatene er den samme som i 2. interkalibrering 1978 (NILU OR 1/79). Aritmetisk middelvei, median og standardavvik er beregnet to ganger for hver av prøvene.

Prøvene er også denne gang laget slik at analyseresultatene kan presenteres etter Youdens metode 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 beregnende 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 feil er avstanden fra skjæringspunktet til kryssets projeksjon på  $45^{\circ}$ -linjen, mens avstanden fra krysset til projeksjonen gir den tilfeldige feil.

Et teknisk mål for presisjonen er gitt ved en sirkel med sentrum i skjæringspunktet, og hvor radius er bestemt av spredningen (standardavvik) for differansen mellom resultatene fra de to prøver. Dersom det kun hadde vært tilfeldige feil ville en kunne forvente at et bestemt antall av resultatene, f.eks. 95%, ville være innenfor sirkelen, men fordi de systematiske feil dominerer er det i praksis langt færre.

#### 4 DISKUSJON AV RESULTATENE

Prøvene ble analysert av 26 laboratorier i løpet av tidsrommet fra 13. august til 5. september som var frist for innlevering av resultatene. Resultatene er gitt i tabell 1 og figurene 1 og 2.

Statens forurensningstilsyn's (SFT) laboratorium i Porsgrunn, Oslo Helseråds laboratorium og laboratoriet hos byveterinæren i Moss hadde ikke rapportert resultater innen denne dato. Oslo Helseråd benytter en analysemetode som ikke kan anvendes på de utsendte prøver, og ved byveterinærens laboratorium i Moss er instrumentet i ustand. Resultater fra SFT's laboratorium ble mottatt 14.9. Fylkeslaboratoriet i Telemark, som vanligvis ikke deltar i programmet, har analysert prøvene, og disse resultater ble også mottatt etter fristens utløp.

Den statistiske bearbeidelsen av data var avsluttet da resultatene fra de sistnevnte laboratorier ankom, og de er derfor ikke tatt med i beregningene, men de er inkludert i listen i tabell 1 og i figurene 1 og 2. Tabell 1 viser beregnet verdi, aritmetisk middelvei, median og standardavvik, samt resultater fra de enkelte laboratorier. Den statistiske beregning er foretatt to ganger. Første gangs beregning inkluderer alle data, mens bare data som avviker mindre enn to standardavvik fra middelveien er tatt med andre gangen. De resultater man kommer frem til ved å utelate de ekstreme verdier viser hvilke mål man bør kunne sette seg for de fremtidige interkalibreringer.

For alle fire prøver er det rapportert resultater som er mer enn to standardavvik forskjellig fra middelveien. De avvikende resultater er imidlertid rapportert fra forskjellige deltagere for hver prøve, og kan tyde på ujevn kvalitet i analysearbeidet ved flere laboratorier.

I figur 1 og 2 er det gitt en grafisk fremstilling av analyse-resultatene. Resultatene er merket av med et kryss i koordinat-systemet, samt laboratoriets identifikasjonsnummer. Det er få laboratorier som har bare systematiske eller tilfeldige feil for samtlige prøver, dvs som befinner seg i samme kvadrant i begge figurene, og dette kan igjen tyde på en noe ujevn kvalitet.

På grunnlag av data fra de seks interkalibreringer som har vært foretatt hittil, er det i figur 3 vist en kurve som antyder standardavvikets variasjon med konsentrasjonen i løsningen. Kurven er noe usikker i området over 5  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  hvor det finnes få data. Beregnede standardavvik fra den nasjonale interkalibrering og fra interkalibrering innen det europeiske måleprogram (EMEP) er tatt med i figuren, men det gjøres oppmerksom på at flere forskjellige analysemetoder har vært benyttet i sistnevnte program. Resultatene er derfor ikke direkte sammenlignbare. Hvert av standardavvikene er beregnet på grunnlag av 10-25 analyseresultater.

En del mangler og feil ble oppdaget ved denne interkalibreringen: Ved laboratorium nr. 6 ble hver prøve analysert flere ganger. Spredningen mellom parallellene var større enn ventet, og dessuten var de fleste analyseresultatene for lave. Alle løsninger ble kontrollert uten at årsaken til den store spredningen og de lave verdiene ble funnet. Feilen kan ligge i selve spektrofotometret, og det er derfor sendt til ettersyn.

Feil ved bariumløsningen var årsaken til at de første resultater fra laboratorium nr. 19 avvek sterkt fra de teoretiske verdier. Laboratoriet fikk tilsendt et nytt sett med prøver som, etter at bariumløsningen var skiftet ut, ga tilfredsstillende resultater.

Teksten i det brevet som var vedlagt prøvene har denne gang forårsaket misforståelse. Laboratorium nr. 21 har tatt det bokstavelig at prøven skulle analyseres kun én gang, og har derfor ikke gått videre med å fortynne prøven. Heldigvis har de øvrige deltagere forstått at fortynning inngår i analysen når det viser seg at det er nødvendig. (Neste gang skal teksten i brevet forandres.)

## 5 KONKLUSJON

Resultatene fra de fleste laboratoriene er meget tilfredsstillende. Kvaliteten er noe ujevn for enkelte, og denne interkalibreringen viser at det er nødvendig med gjentatte kontroller. Det ble funnet og rettet på feil som ellers ville ha vært vanskelig å oppdage.

Det er også denne gang nødvendig å minne om at hvert enkelt laboratorium regelmessig kontrollerer sine instrumenter, sitt laboratoriestyr, samt reagenser og arbeidsmetoder. Dette gjelder såvel de laboratorier som har rapportert tilfredsstillende resultater som de som har kommet mindre heldig fra interkalibreringen.

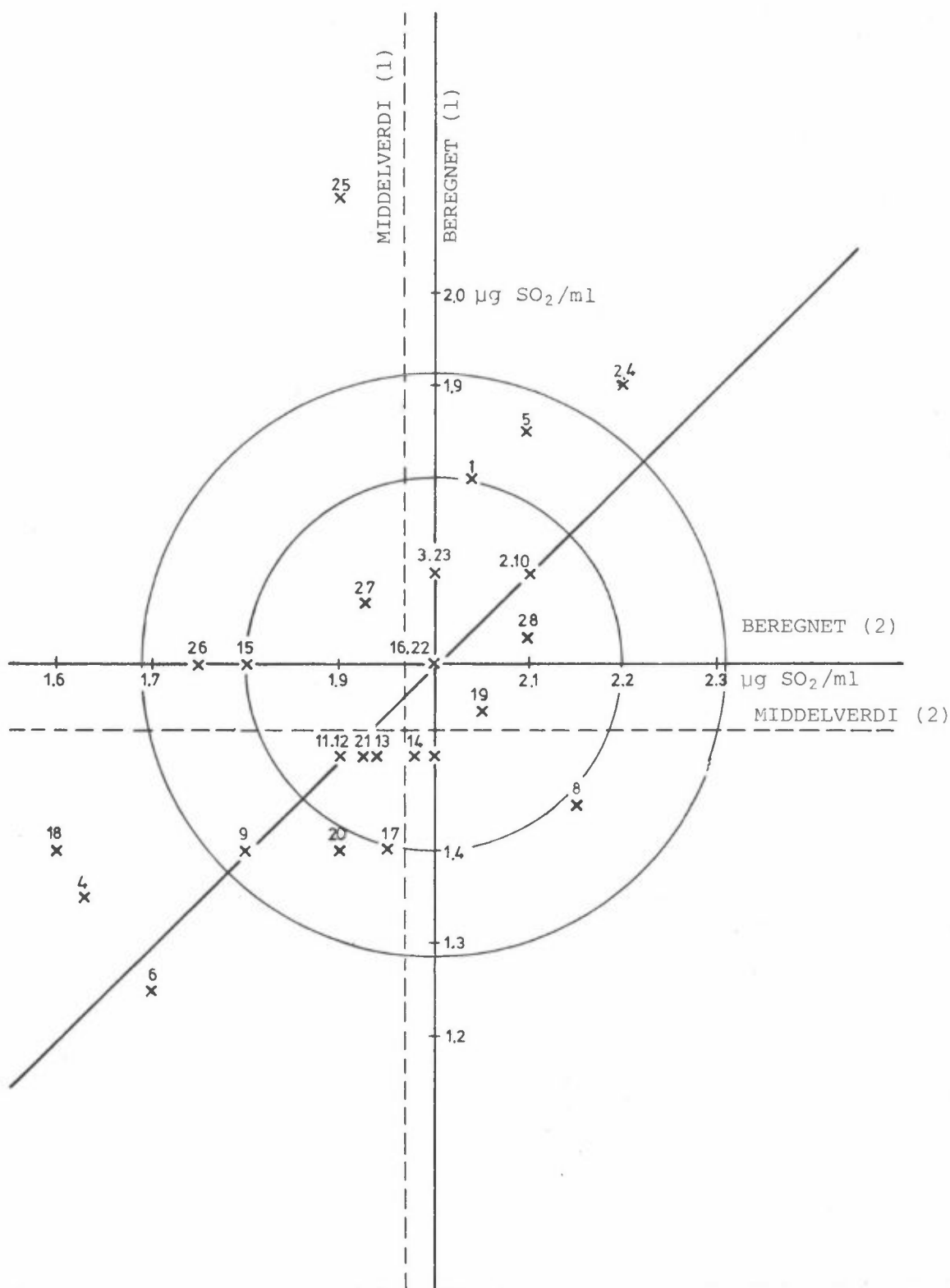
6 LITTERATUR

- Bauer, E.L. A statistical manual for chemists.  
2.ed.  
New York, Academic Press, 1971.
- Dahl, I. Sammenlikning av analyseresultater  
ved ringtester. Notat O-70/75.  
Oslo, Norsk institutt for vann-  
forskning, 1975.
- Youden, W.J.  
Steiner, E.H. Statistical manual of the Asso-  
ciation of Official Analytical  
Chemists (AOAC).  
Washington D.C., AOAC, 1975.

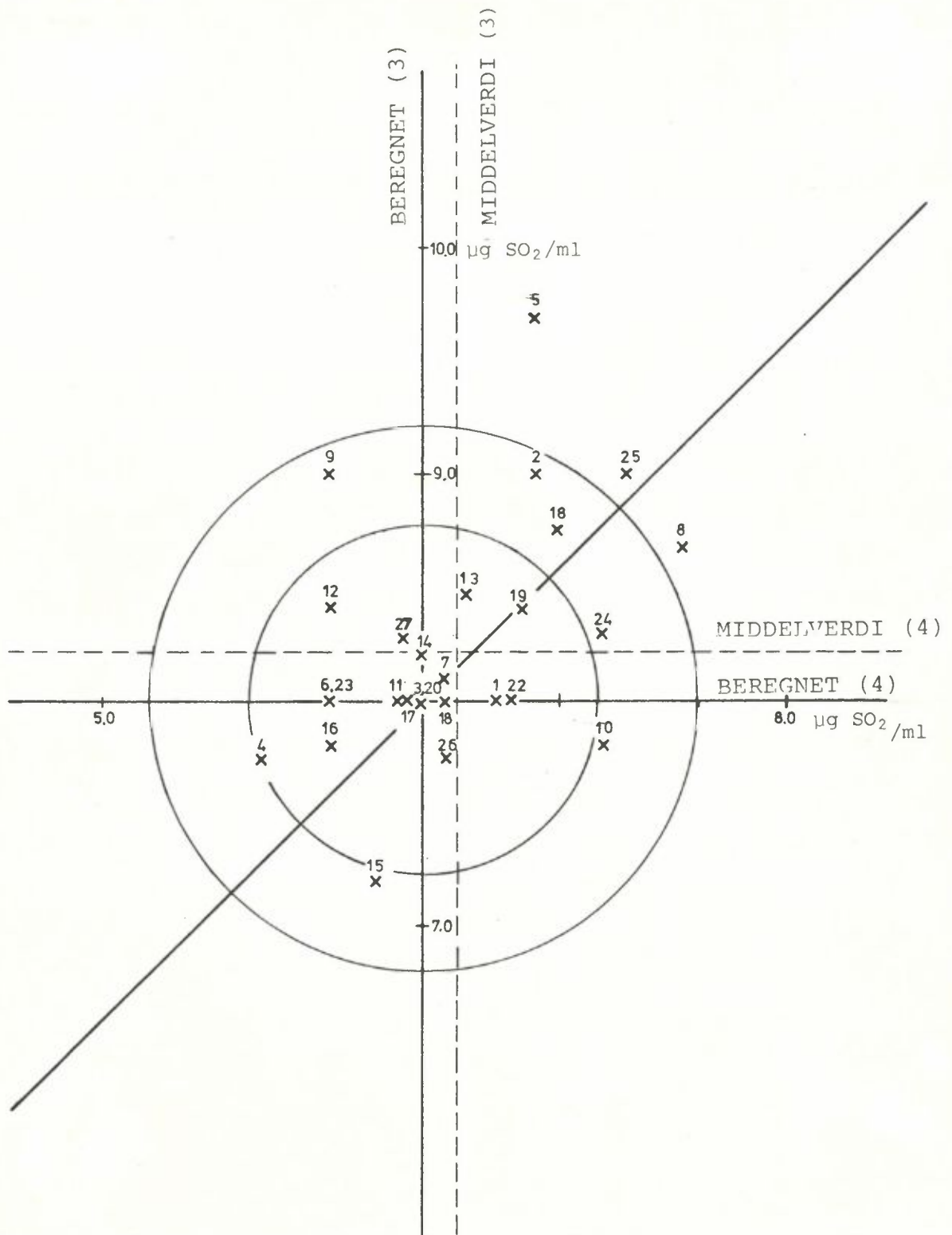


Tabell 1: Resultater fra andre interkalibrering 1979 for 4 prøver med ulike konsentrasjoner av svovelsyre i absorpsjonsløsning. Analyseresultater fra de enkelte laboratorier er ordnet i rekkefølge etter avtagende verdi. Den statistiske analyse viser aritmetisk middelværdi ( $\bar{x}$ ), median samt standardavvik (SD), og er foretatt to ganger. Samtlige data, bortsett fra resultater fra laboratorium nr. 21 for prøve 4 er inkludert i den første analysen (1). Ved annen analyse (2) er data som er mer enn to standard avvik forskjellig fra middelværdien utelatt (\*). Antall analysedata (n) som er tatt med i den statistiske bearbeidelse er angitt.

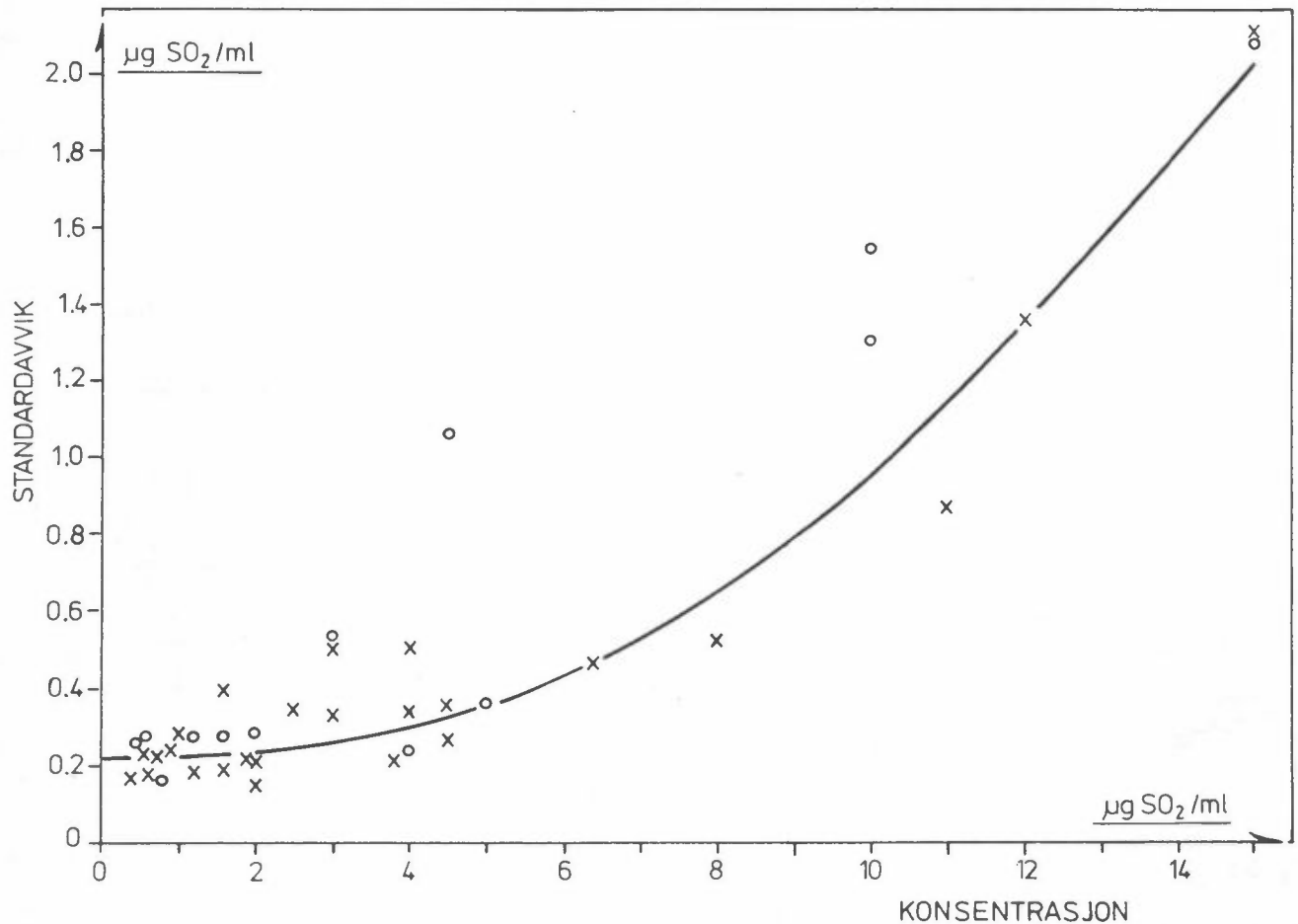
Prøve nr	1				2				3				4			
Beregnet $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	2.0				1.6				6.4				8.0			
	Lab no.	Res	Lab no.	Res	Lab no.	Res	Lab no.	Res	Lab no.	Res	Lab no.	Res	Lab no.	Res	Lab no.	Res
Analyse- resultater i $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ fra de enkelte laboratorier	24	2.2	17	1.95	25	2.1*	12	1.50	8	7.55*	26	6.50	5	9.70*	3	8.00
	8	2.15	13	1.94	24	1.9	7	1.50	25	7.3	3	6.40	2	9.0	6	8.00
	2	2.1	21	1.925	5	1.85	11	1.50	10	7.2	14	6.40	9	9.0	11	8.00
	5	2.10	11	1.90	1	1.80	13	1.50	24	7.2	20	6.4	25	9.0	17	8.00
	10	2.1	12	1.90	2	1.7	14	1.50	2	6.9	17	6.35	8	8.65	18	8.00
	19	2.05	20	1.9	3	1.70	21	1.500	5	6.90	11	6.30	13	8.45	20	8.0
	1	2.04	25	1.9	10	1.7	8	1.45	19	6.85	15	6.2	12	8.40	22	8.0
	3	2.00	9	1.8	23	1.7	9	1.4	22	6.8	6	6.00	19	8.40	23	8.00
	7	2.00	15	1.8	15	1.6	17	1.40	1	6.63	9	6.0	24	8.3	10	7.8
	16	2.0	26	1.75	16	1.6	18	1.40	13	6.59	12	6.00	14	8.20	16	7.8
	22	2.0	6	1.70	22	1.6	20	1.4	21	6.575	16	6.0	7	8.10	4	7.75
	23	2.0	4	1.63*	26	1.60	4	1.35	7	6.50	23	6.00	21	>8.0	26	7.75
	14	1.98	18	1.60*	19	1.55	6	1.25*	18	6.50	4	5.70	1	8.00	15	7.2
	1: n	26				26				26				25		
$\bar{x}, \mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	1.94				1.58				6.54				8.22			
median "	1.97				1.53				6.50				8.00			
SD "	0.15				0.19				0.46				0.52			
2: n	24				24				25				23			
$\bar{x}, \mu\text{gSO}_2/\text{ml}$	1.97				1.57				6.49				8.16			
median "	1.99				1.53				6.50				8.00			
SD, "	0.12				0.15				0.42				0.43			
Resultater mottatt etter 7/9.	Lab no.	Res			Lab no.	Res			Lab no.	Res			Lab no.	Res		
	27	1.93			27	1.67			27	6.33			27	8.27		
	28	2.10			28	1.65			28	7.00			28	8.75		



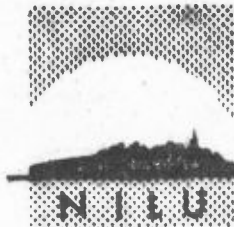
Figur 1: Analyseresultater av prøvene nr. 1 og nr. 2. Hvert laboratorium er representert med et kryss, samt laboratoriets identifikasjonsnummer. Under forutsetning av bare tilfeldige og ingen systematiske feil, skal den indre sirkel omfatte 70% av resultatene og den ytre ring 95%.



Figur 2: Analyseresultater av prøvene nr. 3 og nr. 4. Se forøvrig tekst for figur 1.



Figur 3: Beregnede standardavvik (x) for de ulike prøver som har vært analysert i interkalibreringene i årene 1977, 78 og 79. Resultater fra interkalibreringer i forbindelse med det europeiske måleprogram er også avmerket (O). Kurven antyder standardavvikets variasjon med konsentrasjonen i prøvene.



# NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

(NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FORSKNINGSRÅD)  
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM  
ELVEGT. 52.

TLF. (02) 71 41 70

RAPPORTTYPE Oppdragsrapport	RAPPORTNR. OR 35/79	ISBN--82-7247-131-0
DATO September 1979	ANSV. SIGN. O.F. Skogvold <i>O.F.</i>	ANT. SIDER OG BILAG 12                      0
TITTEL Andre interkalibrering 1979 i forbindelse med overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge.		PROSJEKTLEDER L.O. Hagen
FORFATTER(E) Karin E. Thrane		NILU PROSJEKT NR 24476
		TILGJENGELIGHET ** A
		OPPDRAAGSGIVERS REF.
OPPDRAAGSGIVER Statens forurensningstilsyn		
3 STIKKORD (å maks. 20 anslag) Interkalibrering                      Analyser		Svoveldioksyd
REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Den andre interkalibrering for bestemmelse av svoveldioksyd i luft er beskrevet. Fire ulike prøver av svovelsyre i absorpsjonsløsning ble sendt til 28 laboratorier som deltar i det nasjonale overvåkingsprogram. Aritmetisk middelværdi, median og standardavvik er beregnet, og den statistiske analyse er også utført i følge Youden's metode. Resultatene er tilfredsstillende for de fleste deltakere, men de viser at det er nødvendig å gjenta interkalibreringene under et måleprogram.		
TITTEL		
ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines) The second interlaboratory test for determination of sulphur dioxide in air is described. Four different samples of sulphuric acid in absorbing solution were distributed to the 28 laboratories participating in the national survey program. The arithmetic mean, median and standard deviation have been determined, and the statistical analysis has also been made graphically according to Youden's method. The results are quite satisfactory for most of the participants, but they show that it is necessary to repeat the exercise throughout the monitoring program.		

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