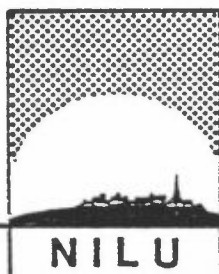


NILU OR : 17/84
REFERANSE: 0-8237
DATO : APRIL 1984

BLY OG BENZEN I BENSIN 1982

Jan Erik Hanssen og Helge Stray



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

POSTBOKS 130 - 2001 LILLESTRØM

NILU OR : 17/84
REFERANSE: 0-8237
DATO : APRIL 1984

BLY OG BENZEN I BENSIN 1982

Jan Erik Hanssen og Helge Stray

NORSK INSTITUTE FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

ISBN 82-7247-480-8

SAMMENDRAG

På oppdrag fra Statens forurensningstilsyn (SFT) har Norsk institutt for luftforskning (NILU) arrangert en interkalibrering av bly og benzenanalyser i bensin mellom NILU og fire oljeselskaper. Fem prøver av bensin ble sendt ut for analyse. Bortsett fra i ett tilfelle var overensstemmelsen mellom resultatene akseptabel med et relativt standardavvik på ca 5%.

På basis av resultatene fra interkalibreringen og oljeselskapenes egne erfaringer og vurderinger har en kommet til at en overskridelse av gjeldende grenseverdier på 0.02 g Pb/l og 0.04 g Pb/l for henholdsvis lavoktan og høyoktan bensin og 0.4 vol% for benzen må kunne aksepteres ved stikkprøvekontroll på grunn av analysemetodens usikkerhet.

NILU har videre utført en stikkprøvekontroll av bly og benzeninnholdet i bensin fra seks bensinstasjoner i Oslo- Lillestrøm området. Lavoktan-bensin fra 3 av stasjonene hadde et blyinnhold som lå 0.03 g/l høyere enn den angitte grense.

INNHOLODSFORTEGNELSE

	Side
SAMMENDRAG	3
1 INNLEDNING	7
2 PRØVETAKING OG UTSENDELSE AV PRØVER	7
3 ANALYSEMETODER	8
4 RESULTATER AV INTERKALIBRERINGEN	9
5 RESULTATER AV STIKKPRØVEKONTROLLEN	10
6 VURDERING AV ANALYSEMETODENS USIKKERHET	11
7 KONKLUSJON	13
8 REFERANSER	13

BLY OG BENZEN I BENSIN 1982

1 INNLEDNING

Statens forurensningstilsyn (SFT) har gitt Norsk institutt for luftforskning (NILU) i oppdrag å:

Arrangere en interkalibrering av bly- og benzenanalyser i bensin mellom NILU og aktuelle oljeselskaper.

Innhente opplysninger om de ulike selskapers vurdering av usikkerhetene i egne analyser.

På bakgrunn av de to foregående punkter, foreslå hvilke usikkerheter NILU/SFT skal bygge på ved vurdering av analyseresultater fra stikkprøvekontroller.

Foreta en begrenset stikkprøvemessig innsamling og analyse av bensinprøver fra bensinstasjoner i Lillestrøm/Oslo-området.

Dette er en videreføring av den stikkprøvekontroll og metodevurdering som ble foretatt i 1981 (1).

2 PRØVETAKING OG UTSENDELSE AV PRØVER

Det ble i løpet av desember 1982 tatt 12 bensinprøver, en 93 og en 98 oktan fra 6 bensinstasjoner (Esso, Fina, Mobil, Norol, Shell og Texaco) i Lillestrøm/Oslo-området. Fem av prøvene (merket A-E) ble fordelt på mindre flasker og sendt de oljeselskaper (raffinerier) som hadde mulighet for å delta i interkalibreringen. De som fikk tilsendt prøver for analyse var:

Norske Esso, Slagentangen
A/S Norske Shell, Sola
Rafinor A/S & Co., Mongstad
Skandinaviska Raffinaderi AB, Lysekil (Via Norsk
Texaco Oil A/S).

Deltakerne ble bedt om å analysere prøvene m.h.p. bly og benzen med de metoder som ellers ble brukt for kontrollprøvene som rapporteres til SFT. Frist for innlevering av resultater ble satt til 1. februar 1983.

Videre ble deltakerne bedt om å gi opplysninger om usikkerheten i egne bly- og benzenanalyser. Foruten å analysere de 5 prøvene som ble sendt ut til raffineriene, har NILU også analysert de resterende 7 prøver, slik at tilsammen 12 prøver ble å betrakte som stikkprøver. To av deltakerne rapporterte at endel av innholdet i prøvene var rent ut under forsendelsen. På tross av at dette ble undersøkt på forhånd, kan det se ut som om korkene ikke var gode nok. Det er lite sannsynlig at dette har påvirket resultatene.

For å redusere kontaminering fra høyoktan bensin når lavoktan bensin ble tappet fra bensinpumper med oktanvalg, ble 3 liter tappet over i en bensinkanne før prøveflasken ble fylt.

3 ANALYSEMETODER

Tabell 1 viser de analysemetoder deltakerne i interkalibreringen har benyttet.

Tabell 1: Analysemetoder benyttet av deltakerne i interkalibreringen.

Firma	Bly	Benzen
Esso	Energi dispersiv røntgen- fluorescens IP - 352	Gasskromatografi Esso Europe (David Cocker, Abingdon)
Shell	IP - 352	ASTM D-3606
Rafinor	IP - 352	ASTM D-3606 (modifisert)
Scanraff	Atomabsorpsjon* (modifisert)	SIS 155136
NILU	Atomabsorpsjon (modifisert ASTM D-3237-79)	Væskrokromatografi NILU FOG 1/81

IP = Institute of Petroleum

ASTM = American Society of Testing and Materials

SIS = Svensk standard

* Journal of the Institute of Petroleum, Vol. 53 No 518 -
februar 1967.

4 RESULTATER AV INTERKALIBRERINGEN

Tabell 2 viser de innsendte resultater for prøvene merket A til E. Det er også angitt aritmetisk middelværdi, medianverdi og standardavvik (absolutt og i %).

Tabell 2: Analyseresultater fra interkalibreringen.

Prøve Firma	A		B		C		D		E	
	Bly (g/l)	Benzen (vol %)	Bly	Benzen	Bly	Benzen	Bly	Benzen	Bly	Benzen
Esso	0.33	2.7	0.13	3.15	0.42	3.35	0.17	4.15	0.38	5.7
Shell	0.34	2.7	0.13	3.6	0.41	2.4	0.17	4.2	0.39	5.7
Rafinor	0.32	2.69	0.14	3.51	0.38	2.60	0.17	4.22	0.37	5.62
Scanraff	0.36	2.4	0.15	3.1	0.40	2.0	0.20	3.8	0.40	5.4
NILU	0.34	2.84	0.14	3.57	0.38	2.27	0.18	4.24	0.39	5.61
Middel- verdi	0.338	2.67	0.138	3.37	0.398	2.52	0.178	4.12	0.386	5.6
Median- verdi	0.34	2.7	0.14	3.51	0.40	2.40	0.17	4.2	0.39	5.62
Standard- avvik	0.015	0.15	0.008	0.23	0.018	0.51	0.013	0.18	0.011	0.12
St.av.%	4.4	5.6	5.8	6.8	4.5	20.2	7.3	4.4	2.8	2.1

5 RESULTATER AV STIKKPRØVEKONTROLLEN

Resultatene av NILUs stikkprøvekontroll er vist i tabell 3. Resultatene er her samlet etter produsent/importør og overskridelser av grensen i forskriftene om innholdet av blyforbindelser i motorbensin (MD 1980) er angitt. Overskridelser med 0.01 g bly/l er gitt i parentes da usikkerhetene for metoden ligger i dette området (se kap. 5).

Tabell 3: Bly (g/l), benzen (vol%) og overskridelser av grensene i forskriftene i stikkprøver analysert ved NILU.

Oljeselskap	Oktan	Bly (g/l)	Benzen (vol %)	Overskridelse Bly(g/l)
Esso	98	0.41	4.60	(0.01)
	93	0.18	4.24	0.03
Texaco	98	0.34	2.84	
	93	0.15	4.21	
Mobil	98	0.40	3.27	
	93	0.14	3.51	
Shell	98	0.39	5.61	
	93	0.18	4.45	0.03
Fina	98	0.38	2.27	
	93	0.15	2.90	
Norol	98	0.39	4.24	
	93	0.18	3.25	0.03

6 VURDERING AV ANALYSEMETODENES USIKKERHET

Sammen med resultatene av interkalibreringsanalysene, sendte raffineriene inn data for usikkerheten i de metodene som ble benyttet. I tabell 4 er disse opplysningene samlet. Med repetbarhet menes variasjonen i resultatet ved gjentatte analyser av samme prøve med samme instrument og personell. Med reproduserbarhet menes variasjonen når analysen utføres ved flere laboratorier etter samme forskrift.

Tabell 4: Usikkerheten i de benyttede analysemetodene (oppgitt av raffineriene).

Firma	Bly (g/l)		Benzen (vol %)	
	Repeterbarhet	Reproduserbarhet	Repeterbarhet	Reproduserbarhet
Esso		0.017*		0.35*
Shell	0.011** 0.015***	0.039** 0.051***	0.03	0.28xmålt verdi
Rafinor	0.022 A ⁰⁴	0.074 A ⁰⁴	0.05****	
Scanraff	0.01		0.2	0.6

* Standard avvik ved test-program for Esso laboratoriene i Europa

** ved 0.2 g bly/l

*** ved 0.4 g bly/l

**** 95% konfidensnivå.

A er målt blyinnhold i g/l

Når det gjelder de oppgitte tall for usikkerheten, er det reproduserbarheten av analysen av benzen etter ASTM D-3606 som skiller seg meget fra de andre. Dette tallet, som er oppgitt i ASTM-standarden, blir for et benzeninnhold på 5 vol% hele 1.4 vol% hvilket er nesten 50 ganger større enn repeterbarheten. Rimeligvis er reproduserbarheten dårligere enn repeterbarheten siden flere laboratorier er involvert, men for andre metoder er dette forholdet langt lavere. For blybestemmelsen med røntgenfluorescens, IP-352, er forholdet mellom reproduserbarhet og repeterbarhet oppgitt til ca 3.5.

Den metode NILU har benyttet for bly er (umodifisert) angitt å ha en repeterbarhet på 0.005 g/gal og en reproduserbarhet på 0.01 g/gal ved 95% konfidensnivå. (Bare i 1 av 20 tilfelle vil forskjellen mellom analyseresultatene være større enn de angitte tall.) Ved den modifikasjon NILU har innført vil muligens presisjonen minke noe, men forsøk referert i (1) viser at repeterbarheten er 0.01 g bly/l. NILUs benzenanalyse har vist en repeterbarhet på 0.05 vol % ved et benzeninnhold på 5 vol % (1).

7 KONKLUSJON

Interkalibreringen viser stort sett meget god overensstemmelse mellom laboratoriene. Bortsett fra for en prøve ligger det relative standard avvik under 7.5%. For en av prøvene (prøve C) er spredningen for benzen større, noe som skyldes at et av laboratoriene har funnet en meget høyere verdi enn de andre. Dette er en type bensin med en noe annen sammensetning enn de andre, og den høye verdien kan skyldes interferens av andre komponenter.

Det absolutte standardavvik for bly er på 0.01-0.02 g Pb/l. For benzen varierer det fra 0.12 til 0.51 vol % benzen.

Resultatene av interkalibreringen sammenholdt med det raffineringene selv har angitt, viser at en må regne med en analyseusikkerhet på 0.02 g Pb/l for lavoktan bensin og 0.04 g Pb/l for høyoktan. For benzen er et rimelig avvik 0.4 vol %. Avvik fra grenseverdiene i forskriftene for bly og benzen mindre eller lik disse tall kan ikke regnes for signifikante.

En har ved fastsettelsen av en rimelig feilmargin for benzen valgt å ikke ta hensyn til den høye verdien for reproduserbarheten for ASTM D-3606 (se kap. 6). Resultatene fra interkalibreringen støtter dette, selvom antall prøver og laboratorier ikke er så stort som det burde være.

Stikkprøveanalysene viser en overskridelse på 0.03 g Pb/l for 3 av de 6 prøvene for 93 oktan bensin. Dette må ifølge det som er nevnt ovenfor være et signifikant avvik. En av disse prøvene er prøve D i interkalibreringen, og alle deltakerne har fått resultater høyere enn 0.15 g Pb/l for denne prøven.

8 REFERANSER

- (1) Wathne, B.M., Kontroll av bly og benzen i bensin.
Hanssen, J.E., Lillestrøm 1982. (NILU OR 26/82.)
Stray, H.



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

NILU

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

TLF. (02) 71 41 70

RAPPORTTYPE Oppdragsrapport	RAPPORT NR. OR 17/84	ISBN--82-7247-480-8
DATO APRIL 1984	ANSV.SIGN. <i>J. E. Hanssen</i>	ANT. SIDER 13
TITTEL Bly og benzen i bensin 1982	PROSJEKTLEDER J.E. Hanssen	NILU PROSJEKT NR. O-8237
FORFATTER(E) Jan Erik Hanssen Helge Stray	TILGJENGELIGHET** A	OPPDRAKSGIVERS REF.
OPPDRAKSGIVER Statens forurensningstilsyn		
3 STIKKORD (å maks. 20 anslag) Bly	Benzen	Bensin
REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Det er arrangert en interkalibrering av bly- og benzen-analyser i bensin mellom NILU og fire oljeselskaper. Overensstemmelsen var stort sett akseptabel. Basert på interkalibreringen og oljeselskaperens egne vurderinger har en kommet fram til hva som kan aksepteres av overskridelser av gjeldende grenseverdier på grunn av analysemetodenes usikkerhet.		
TITLE Lead and benzene in petrol 1982		
ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines.) An intercalibration of lead and benzene analysis in petrol have been arranged. The agreement between the participating laboratories was acceptable. The uncertainty of the analytical methods have been discussed.		

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