

NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 15/82
REFERANSE: 24476
DATO: MARS 1982

INTERKALIBRERING 1981 I FORBINDELSE
MED "OVERVÅKING AV LUFTFORURENSNINGS-
TILSTANDEN I NORGE"

AV

J.E. HANSEN OG N.E. LADEGÅRD

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

ISBN-82-7247-304-6

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1 INNLEDNING	3
2 TILBEREDNING OG FORSENDING AV PRØVER	3
3 BEARBEIDING AV DATA	4
4 RESULTATER	5
5 KONKLUSJON	6
6 REFERANSER	7

INTERKALIBRERING 1981 I FORBINDELSE MED
"OVERVÅKING AV LUFTFORURENSNINGSTILSTANDEN I NORGE"

1 INNLEDNING

I forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge" og andre måleprosjekter utfører 29 laboratorier analyser av svoveldioksyd i luft. Av disse benytter 28 laboratorier Thorin-metoden (1).

For å finne ut om resultatene fra de forskjellige laboratorier er sammenlignbare, blir det vanligvis arrangert interkalibreringer to ganger i året. Disse vil også bidra til å forbedre kvaliteten av analysearbeidet ved de enkelte laboratorier.

Det er hittil arrangert åtte interkalibreringer. Resultatene fra seks av disse finnes i rapportform (2,3,4,5,6,7). Interkalibreringene viste at de fleste av laboratoriene oppnådde tilfredsstillende resultater. Interkalibreringene arrangeres av Norsk institutt for luftforskning (NILU). Denne rapporten beskriver resultatene av interkalibreringen foretatt i 1981.

2 TILBEREDNING OG FORSENDING AV PRØVER

Som tidligere ble det laget 4 syntetiske prøver av absorpsjonsløsning (0.3% hydrogenperoksyd 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.

De beregnete konsentrasjoner av sulfat, uttrykt som mikrogram svoveldioksyd pr milliliter, finnes i tabell 1.

Ca 50 ml løsning i polyetylenflasker ble sendt til laboratoriene 8.september 1981 med frist for innsending av resultater 15.oktober 1981. Prøvene ble analysert i tiden 10.september til 15.oktober 1981.

3 BEARBEIDING AV DATA

Den statistiske bearbeidingen av analyseresultatene er den samme som i 2.interkalibrering 1978 (3). Aritmetisk middelværdi, median og standardavvik er beregnet to ganger for hver av prøvene. Ved første gangs beregning er alle analyseresultater tatt med, mens resultater som er mer enn to standardavvik forskjellig fra den aritmetiske middelværdien er utelatt ved annen gangs beregning.

Prøvene er også denne gang laget slik at analyseresultatene kan presenteres etter en modifisert Youdens metode (8,9) 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 beregnede 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° -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° -linjen, mens avstanden fra krysset til projeksjonen gir den tilfeldige feil.

4 RESULTATER

Analyseresultatene fra de enkelte laboratorier 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.

Tabell 1 viser også beregnet verdi, aritmetisk middelvei for de innsendte resultater, median og standardavvik. Den statistiske bearbeiding er først foretatt med samtlige data for hver prøve og deretter for de analyseresultater som er innenfor to standardavvik fra middelveien.

Analyseresultatene er også vist i figurene 1 og 2 der hvert laboratorium er representert med et kryss i koordinatsystemet. Om origo er det trukket to sirkler for hvert av prøveparene. Radius i disse sirklene er henholdsvis 10 og 15% av den beregnede middelvei for hvert av parene.

Tabell 1 viser at to laboratorier ligger utenfor to standardavvik fra middelveien for prøve 1, for prøvene 2, 3 og 4 er antallet henholdsvis ett, to og ett laboratorium.

Laboratorium nr. 2 og nr. 14 ligger utenfor to standardavvik for to av prøvene med henholdsvis for høye og for lave verdier, mens resultatene for de to andre prøvene ligger i nærheten av teoretisk verdi. Dette viser at tilfeldige avvik dominerer. Disse to laboratorier bør kontrollere reproduserbarheten av sine analyser. Laboratorium nr. 21 ligger mer enn to standardavvik for lavt for prøve 4, mens laboratorium nr. 24 ligger tilsvarende lavt for prøve 2. Begge laboratoriene ligger generelt for lavt på alle prøver bortsett fra prøve 1, så avvikene kan skyldes en uriktig kalibreringskurve.

Spredningen av resultatene er denne gang litt mindre enn i andre interkalibrering 1980. Det relative standardavvik er noe over 4% for prøvene 1 og 4 og litt under 10% for prøvene 2 og 3 etter at de som var mer enn to standardavvik fra middelveidien er utelatt.

Figurene 1 og 2 viser at det er de systematiske avvik som dominerer også denne gang i og med de fleste punkter ligger i nederste venstre eller øverste høyre kvadrant. Noen laboratorier ligger også forholdsvis langt fra origo i de andre kvadrantene. Disse bør kontrollere reproduserbarheten av sine analyser.

Figuren viser ellers at de fleste laboratorier ligger innenfor sirklene som angir 15% avvik. For prøvepar 1 og 4 ligger de fleste også innenfor sirkelen som angir 10% avvik, men for prøvepar 2 og 3 er det færre som ligger innenfor denne sirkelen. Dette viser tydelig at de midlere relative avvik øker når konsentrasjonen nærmer seg 1 $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$.

5 KONKLUSJON

Alle analyseresultater ble innsendt innen utløpet av den fastsatte frist.

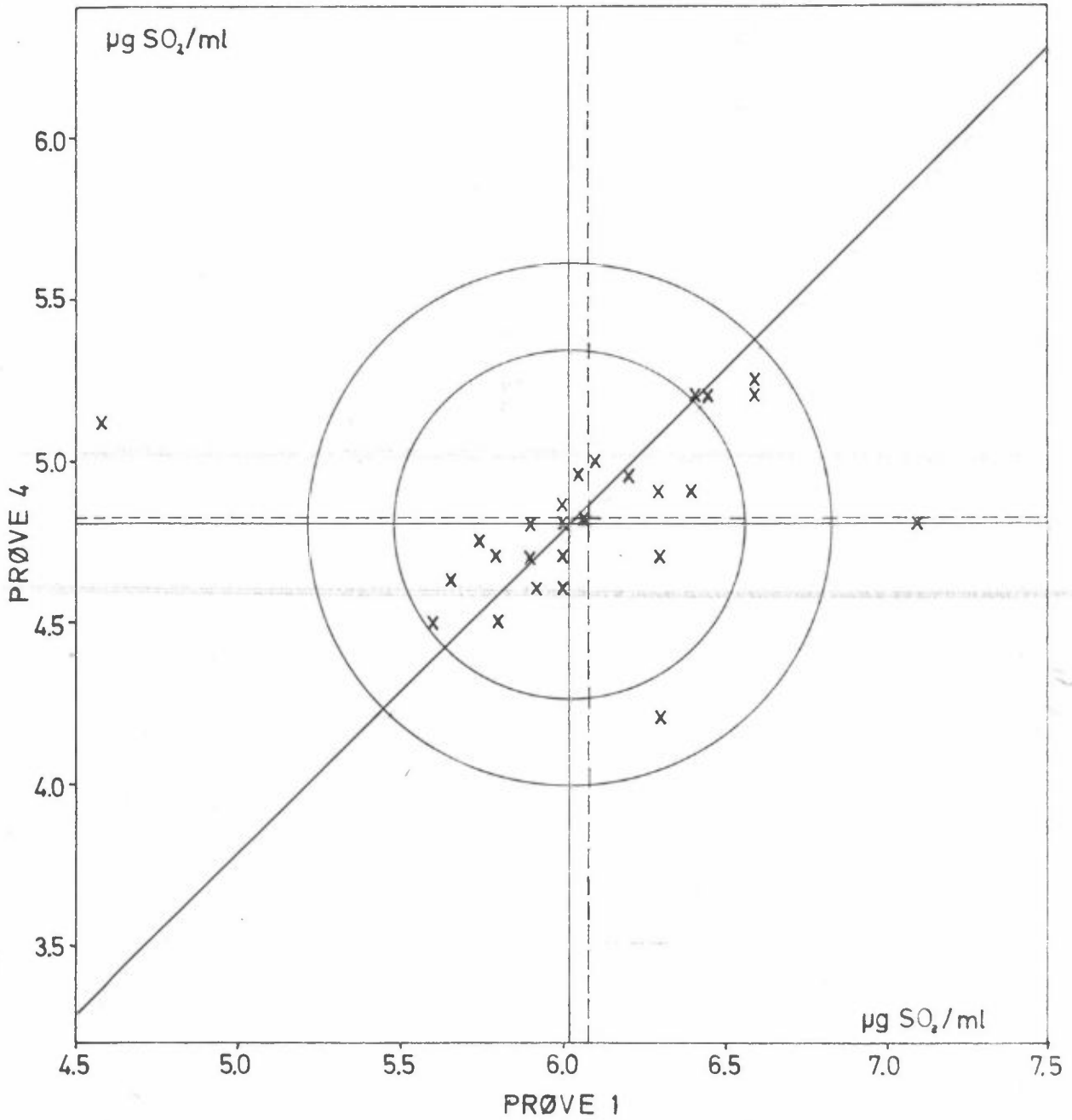
Resultatene var for de fleste laboratorier tilfredsstillende, og spredningen var noe mindre enn ved andre interkalibrering 1980. Dette gjelder spesielt for prøvene med lavest konsentrasjon. Som vanlig er det de systematiske avvik som dominerer, noe som f.eks. kan skyldes gale kalibreringskurver. Det anbefales stadig å kontrollere disse.

6 REFERANSER

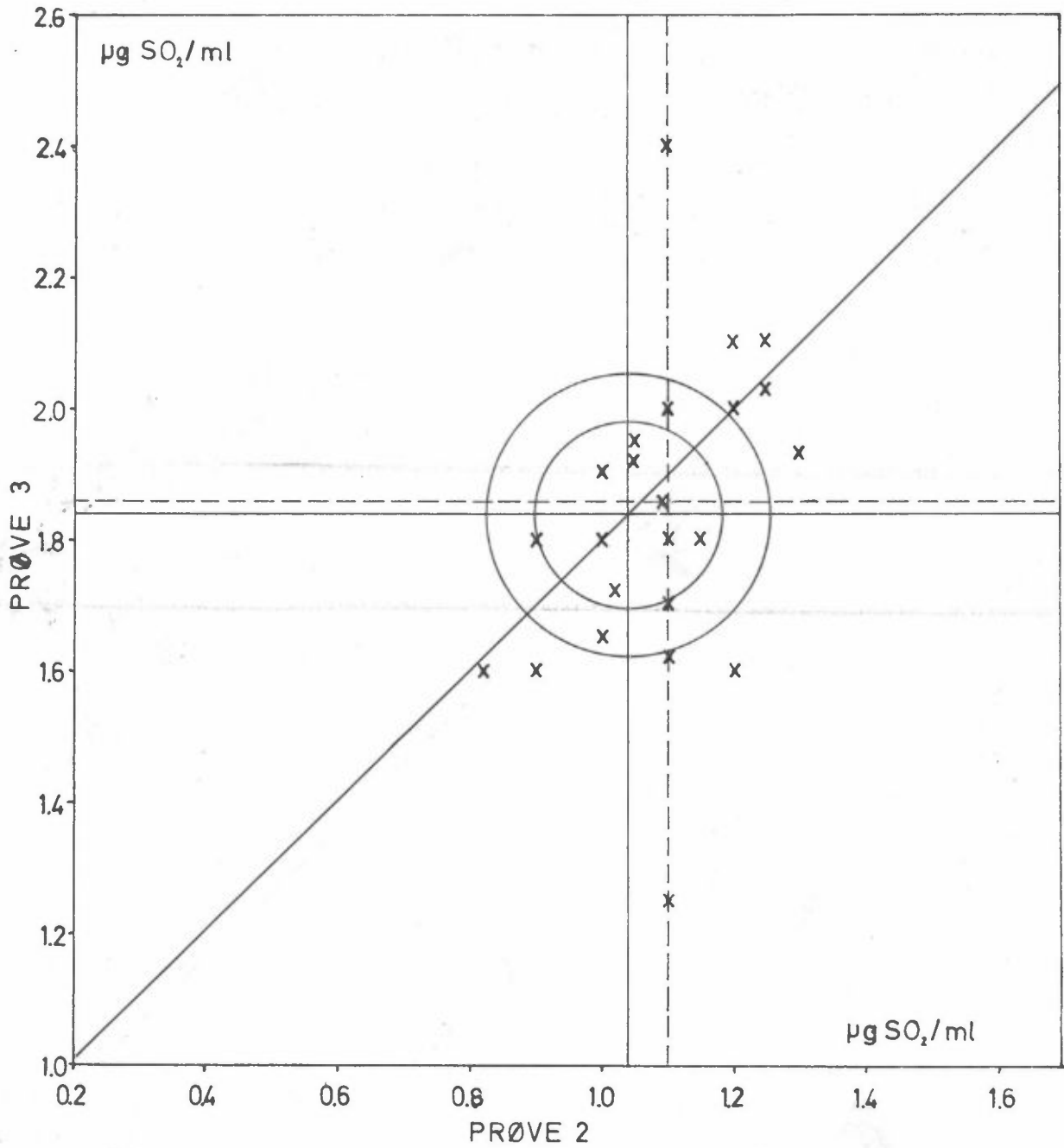
- (1) Norges Standardiseringsforbund Norsk standard NS 4851 - Luftundersøkelser. Uteluft. Bestemmelse av svoveldioksyd. 1.utg. 1980.
- (2) Thrane, K.E. Rapport fra første interkalibrering 1978 i forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1978. (NILU OR 29/78.)
- (3) Thrane, K.E. Andre interkalibrering 1978 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1979. (NILU OR 1/79.)
- (4) Hanssen, J.E. Første interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1979. (NILU OR 26/79.)
- (5) Thrane, K.E. Andre interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1979. (NILU OR 35/79.)
- (6) Hanssen, J.E. Første interkalibrering 1980 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1980. (NILU OR 21/80.)
- (7) Hanssen, J.E. Andre interkalibrering 1980 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1981. (NILU OR 23/81.)
- (8) Youden, W.J. Statistical techniques for collaborative tests, Washington D.C., The Association of Official Analytical Chemistry 1967.
- (9) Bauer, E.L. A statistical manual for chemists, 2.ed. New York, Academic Press, 1971.

Tabell 1: Resultater fra andre interkalibrering 1980 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. 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 bearbeidelse er angitt.

Prøve nr.	1				2				3				4			
Beregnet $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	6.02				1.04				1.84				4.80			
Analyse-	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.	Lab. nr.	Res.
resultater	2	7.10*	1	6.00	25	1.30	17	1.10	2	2.40*	12	1.90	23	5.25	16	4.80
i $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	4	6.60	6	6.00	10	1.25	19	1.10	4	2.10	3	1.86	3	5.21	18	4.80
fra de	23	6.60	18	6.00	20	1.25	22	1.10	20	2.10	5	1.80	4	5.20	27	4.80
enkelte	22	6.45	25	6.00	4	1.20	26	1.10	10	2.03	9	1.80	22	5.20	19	4.75
labora-	3	6.41	27	6.00	29	1.20	3	1.09	1	2.00	19	1.80	14	5.11	1	4.70
torier	17	6.40	24	5.92	15	1.20	8	1.05	29	2.00	28	1.80	12	5.00	29	4.70
	29	6.30	9	5.90	16	1.20	27	1.05	15	2.00	13	1.72	5	4.95	9	4.70
	15	6.30	16	5.90	18	1.20	13	1.02	16	2.00	26	1.70	10	4.95	28	4.70
	20	6.30	26	5.80	23	1.20	11	1.00	17	2.00	11	1.65	15	4.90	13	4.63
	21	6.30	28	5.80	9	1.15	12	1.00	22	2.00	6	1.62	17	4.90	6	4.60
	10	6.20	19	5.75	1	1.10	28	1.00	23	2.00	18	1.60	20	4.90	24	4.60
	12	6.10	13	5.66	2	1.10	5	0.90	27	1.95	21	1.60	25	4.86	11	4.50
	8	6.07	11	5.60	6	1.10	21	0.90	25	1.93	24	1.60	8	4.82	26	4.50
	5	6.05	14	4.58*	14	1.10	24	0.82*	8	1.92	14	1.25*	2	4.80	21	4.20*
1: n	28				28				28				28			
$\bar{x}, \mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	6.075				1.099				1.862				4.822			
median "	6.025				1.100				1.910				4.800			
SD "	0.438				0.113				0.222				0.242			
SD%	7.2				10.3				11.9				5.0			
2: n	26				27				26				27			
$\bar{x}, \mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	6.093				1.110				1.865				4.846			
median "	6.025				1.100				1.910				4.800			
SD "	0.275				0.101				0.163				0.213			
SD%	4.5				9.1				8.7				4.4			



Figur 1: Analyseresultater ($\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$) for prøve nr. 1 og 4. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Den indre sirkel angir 10% avvik fra middelverdier av prøve 1 og 4. Den ytre sirkel angir 15% avvik. 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 2 og 3. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Den indre sirkel angir 10% avvik fra middelværdier av prøve 2 og 3. Den ytre sirkel angir 15% avvik. Teoretiske verdier er markert med heltrukne linjer, mens de aritmetiske middelværdiene er angitt med stiplete linjer.

