



Statlig program for forurensingsovervåking

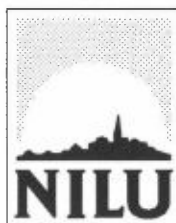
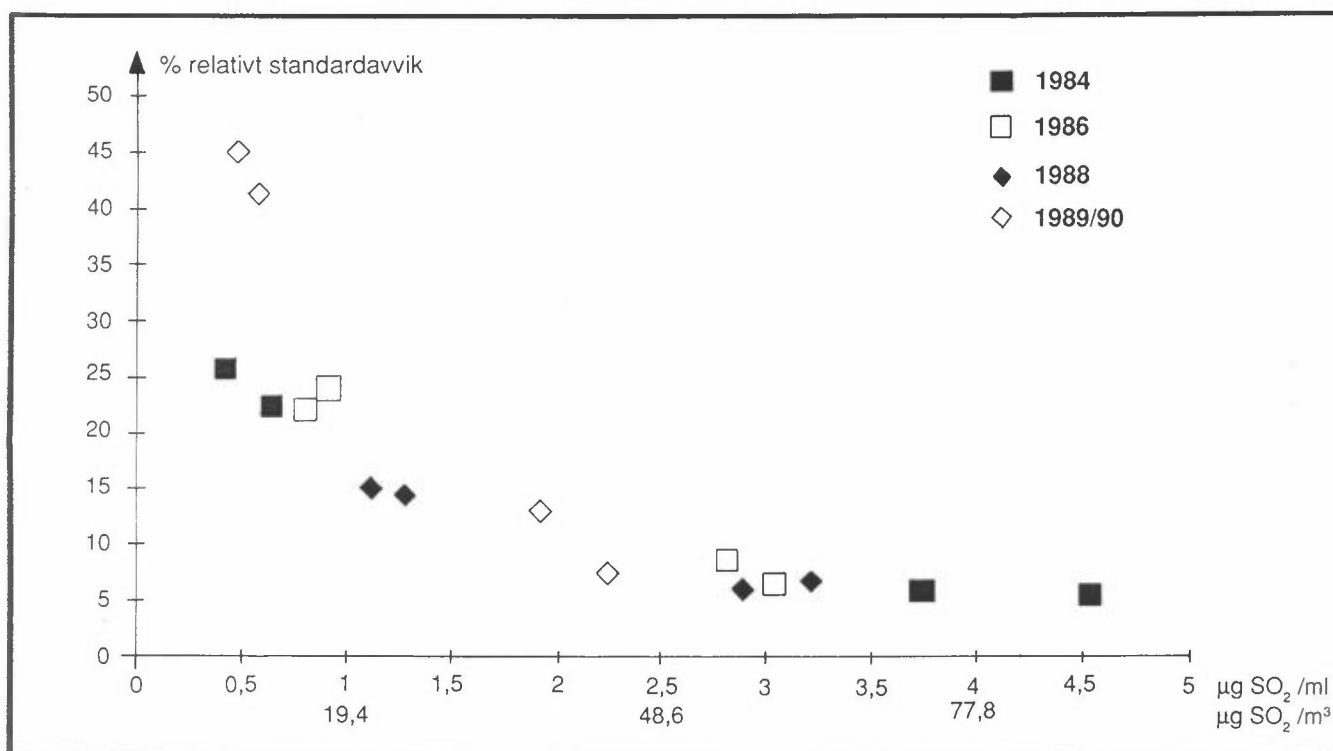
Rapport nr.: 441/91

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn

Deltakende institusjon: NILU

Rutineovervåking av luftforurensing

Interkalibrering av svovel-
dioksidanalyser 1989/90



Norsk institutt for luftforskning

NILU OR : 16/91
REFERANSE: O-7644
DATO : MARS 1991
ISBN : 82-425-0236-6

RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING

INTERKALIBRERING AV
SVOVELDIOKSIDANALYSER 1989/90

J.E. Hanssen

Utført etter oppdrag fra
Statens forurensningstilsyn

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 64, 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 1989/90 deltok 22 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 resultater lå fra 0 til 9,5% fra den beregnede teoretiske verdi for de fire prøver.

Spredningen i resultatene var størst for prøvene med lavt sulfatinnhold. Relativt standardavvik for disse prøver var hele 47% og 54% når alle resultater er tatt med. De tilsvarende relative standardavvik for prøvene med høyt sulfatinnhold var 10% og 15%. Dette er en større spredning enn det var ved tilsvarende interkalibrering i 1988.

For hver av prøvene var det et laboratorium som rapporterte en verdi som lå mer enn to standardavvik fra middelveien. Hele 17 laboratorier rapporterte resultater som lå mer enn 20% fra den teoretiske verdi for minst en av prøvene med lavt sulfatinnhold, mens 10 laboratorier rapporterte resultater mer enn 10% fra den teoretiske verdien for minst en av prøvene med relativt høyt sulfatinnhold.

Det er anbefalt at laboratoriene jevnlig kontrollerer sine kalibreringsløsninger ved hjelp av stabile kontrolløsninger og undersøker sin egen repeterbarhet.

RUTINEOVERVÅKING AV LUFTFORURENSNING

INTERKALIBRERING AV SVOVELDIOKSIDANALYSER 1989/90

1 INNLEDNING

I forbindelse med prosjektet "Rutineovervåking av luftforurensning" som er en del av "Statlig program for forurensningsovervåking", utfører 21 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). To 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 tretten interkalibreringer. Resultatene fra elleve av disse er rapportert (Hanssen, 1979, 1980, 1981, 1989, 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 1989/90. (Analysene ble stort sett utført i januar 1990).

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 slutten av desember 1989 med frist for innsending av resultatene 15. februar 1990. De beregnede konsentrasjonene ble sendt laboratoriene 28. mars 1990.

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 utliggere.

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 middelverdiene fra nedre venstre til øvre høyre kvadrant. Normalt vil det være en blanding av tilfeldige og systematiske feil. Avstanden fra skjæringspunktet for middelverdiene 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 deltagende laboratorier er oppført i tabell 2. Rekkefølgen her er ikke den samme som nummereringen.

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

Laboratorium nr. 1 leverte ikke inn resultater for prøve nr. 2 og nr. 3 da gjentatte analyser ga meget forskjellige verdier.

Tabell 1 viser også beregnet verdi, aritmetisk middelværdi 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 middelværdien.

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 middelværdiene er det tegnet sirkler. Radius i disse sirklene er henholdsvis 10 og 20% av middelværdien for de aritmetiske middelværdier for prøveparet 1 og 4, og prøveparet 2 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 ett laboratorium ligger utenfor to standardavvik fra middelværdien for hver av prøvene nr. 1, 2 og 4, mens et annet laboratorium ligger utenfor denne grense for prøve nr. 3.

Laboratorium nr. 7 og nr. 23 fant svært høye konsentrasjoner for prøve nr. 2 og 3. Dette er prøver med forholdsvis lav konsentrasjon. Laboratorium nr. 27 fant en svært høy verdi for prøve nr. 2 men var nær teoretisk verdi for prøve nr. 3.

Laboratorium nr. 7 og nr. 23 fant også for høye verdier for prøveparet med relativt høy konsentrasjon. For dette prøveparet fant laboratorium nr. 27 en for høy og en for lav verdi, noe som igjen tyder på dårlig reproduserbarhet. Det kan nevnes at laboratorium nr. 23 ba om nye prøver etter at resultatet forelå. Analysen av de nye prøver ga meget bedre resultater.

Spredningen av resultatene var for denne interkalibreringen en god del større enn det som har vært vanlig ved tidligere interkalibreringer. Relativt standardavvik var 7,5% og 13% for prøvene med høyt sulfatinhold og hele 41,3% og 45,1% for prøvene med lav konsentrasjon når resultater mer enn to

standardavvik fra middelveiden er utelatt. Vanligvis øker relativt standardavvik når konsentrasjonen er relativt lav. Konsentrasjonen i prøvene med lavt svovelinnhold svarer til en svoveldioksidkonsentrasjon på ca. $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, når en regner med 70 ml absorpsjonsløsning og $3,6 \text{ m}^3$ luft. Dette er lave luftkonsentrasjoner, men mange norske kommuner har flere av månedsmiddelveidene 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 1 og 4. Hele femten laboratorier ligger utenfor sirkelen for 20% avvik for prøveparet 2 og 3.

5 KONKLUSJON

Den aritmetiske middelveidi av de rapporterte resultater som lå innenfor ± 2 standardavvik fra denne, er akseptabelt nær forventet verdi. Største avvik er ca. 3%.

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

Spredning, spesielt for prøvene med lav konsentrasjon, var større enn ved tidligere interkalibreringer. Figur 3 viser relativt standardavvik framstilt mot konsentrasjonen i prøvene for de fire siste interkalibreringene. Det er relativt standardavvik etter forkasting av utliggere som er benyttet. En ser tydelig hvordan spredningen øker når sulfatinholdet nærmer seg deteksjonsgrensen for analysemetoden. På X-aksen i figur 3 er også tilsvarende luftkonsentrasjon angitt. Her er det antatt 70 ml absorpsjonsløsning og $3,6 \text{ m}^3$ luft.

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 reproduserbarheten 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. 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 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) 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.

VEDLEGG 1

Tabeller

Tabell 1: Resultater fra interkalibreringen 1989/90 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.

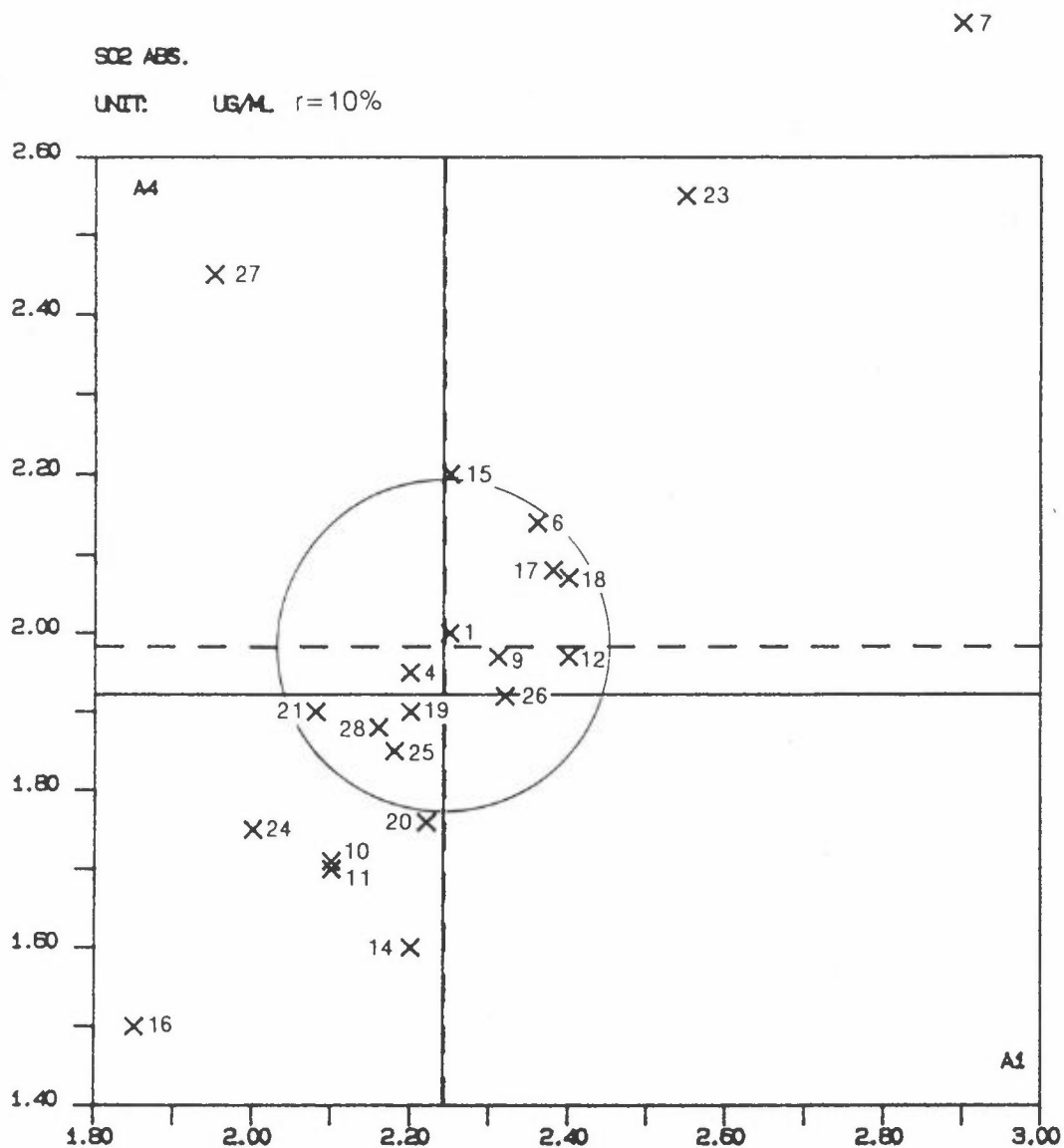
Prøve nr.	1.89	2.89	3.89	4.89	
Beregnet $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	2,24	0,577	0,480	1,92	
	Lab.nr. Resultat	Lab.nr. Resultat	Lab.nr. Resultat	Lab.nr. Resultat	
Analyseresulater gitt i $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ fra de enkelte laboratoriene	7 2,90*	7 1,39*	23 1,29*	7 2,77*	
	23 2,55	23 1,12	7 1,04	23 2,55	
	12 2,40	27 1,07	20 0,66	27 2,45	
	18 2,40	20 0,84	15 0,62	15 2,20	
	17 2,38	4 0,80	18 0,60	6 2,14	
	6 2,36	17 0,80	19 0,60	17 2,08	
	26 2,32	26 0,71	26 0,58	18 2,07	
	9 2,31	6 0,62	9 0,55	1 2,00	
	1 2,25	9 0,61	17 0,55	9 1,97	
	15 2,25	18 0,60	27 0,53	12 1,97	
	20 2,22	28 0,60	28 0,50	4 1,95	
	4 2,20	12 0,57	12 0,47	26 1,92	
	14 2,20	25 0,57	4 0,45	19 1,90	
	19 2,20	15 0,55	25 0,41	21 1,90	
	25 2,18	11 0,50	24 0,40	28 1,88	
	28 2,16	24 0,40	16 0,37	25 1,85	
	10 2,10	21 0,38	6 0,25	20 1,76	
	11 2,10	10 0,35	11 0,25	24 1,75	
	21 2,08	14 0,30	21 0,24	10 1,71	
	24 2,00	19 0,30	19 0,17	11 1,70	
27 1,95	16 0,20	14 0,10	14 1,60		
16 1,85			16 1,50		
1	n \bar{x} $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ median $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ SD $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ SD %	22 2,244 2,21 0,218 9,7	21 0,632 0,60 0,296 46,8	21 0,506 0,50 0,273 53,9	22 1,983 1,935 0,303 15,3
2	n \bar{x} $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ median $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ SD $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ SD %	21 2,212 2,20 0,166 7,5	20 0,595 0,585 0,246 41,3	20 0,467 0,458 0,211 45,1	21 1,945 1,92 0,253 13,0

Tabell 2: Deltakende laboratorier i interkalibreringen 1989/90.

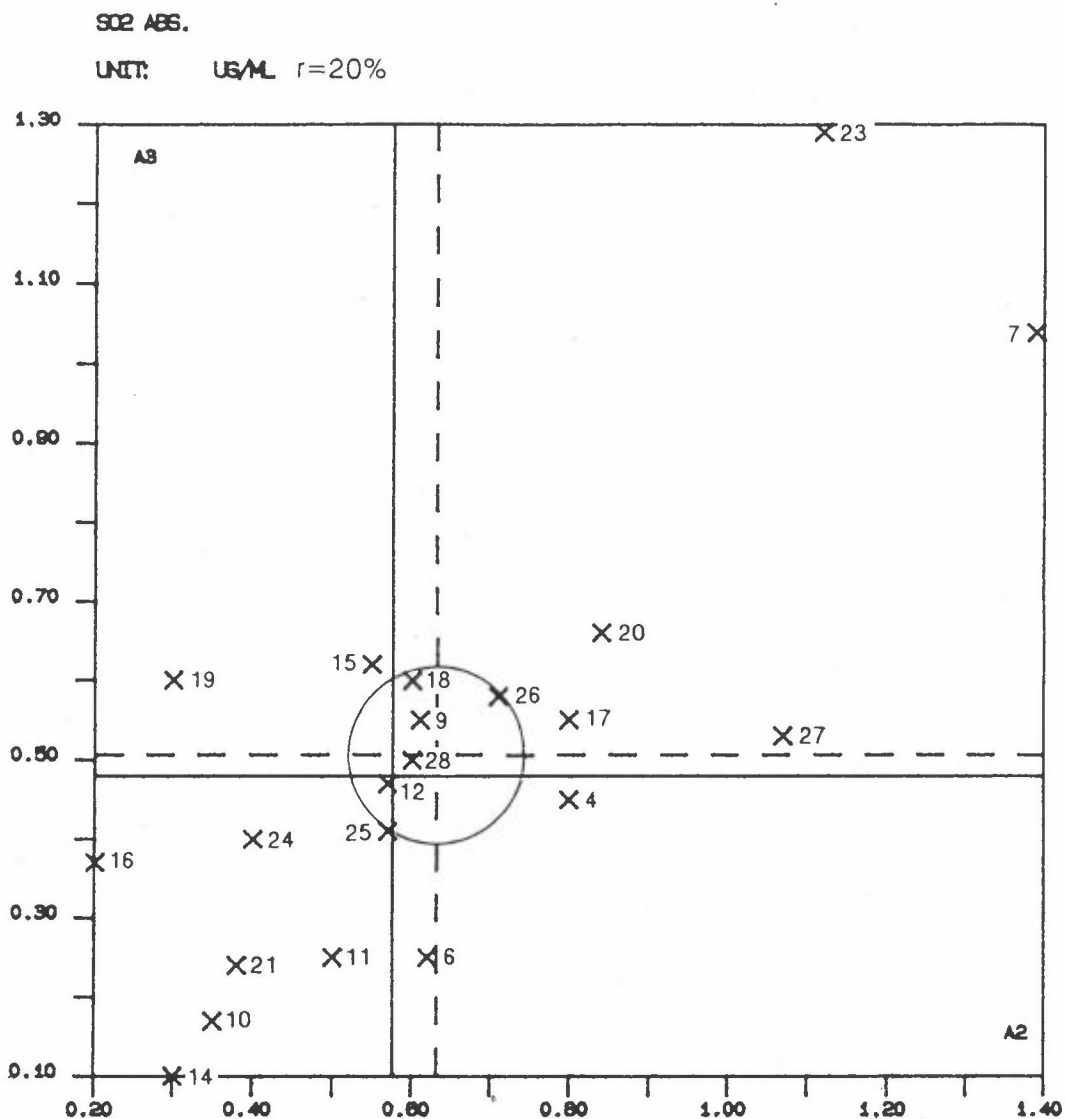
Hordaland Fylkeslaboratorium (B.I.H)
Næringsmiddeltilsynet i Drammensregionen
Næringsmiddeltilsynet i Fredrikstad
Byveterinæren i Gjøvik
Næringsmiddeltilsynet i Halden
Hedemarken interkommunale næringsmiddelkontroll
Næringsmiddeltilsynet i Vest-Agder
Næringsmiddeltilsynet for Sør-Gudbrandsdal
Næringsmiddelkontrollen i Narvik, Ballangen og Gratangen
Midtre Telemark næringsmiddelkontroll
Norzink, Miljøvernavdelingen
Miljøetaten, næringsmiddelkontrollen
Miljøetaten 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.
Næringsmiddelkontrollen i Tromsø
Næringsmiddelkontrollen i Trondheim
Hydro Aluminium, Årdal Verk
Arendal Smelteverk a/s

VEDLEGG 2

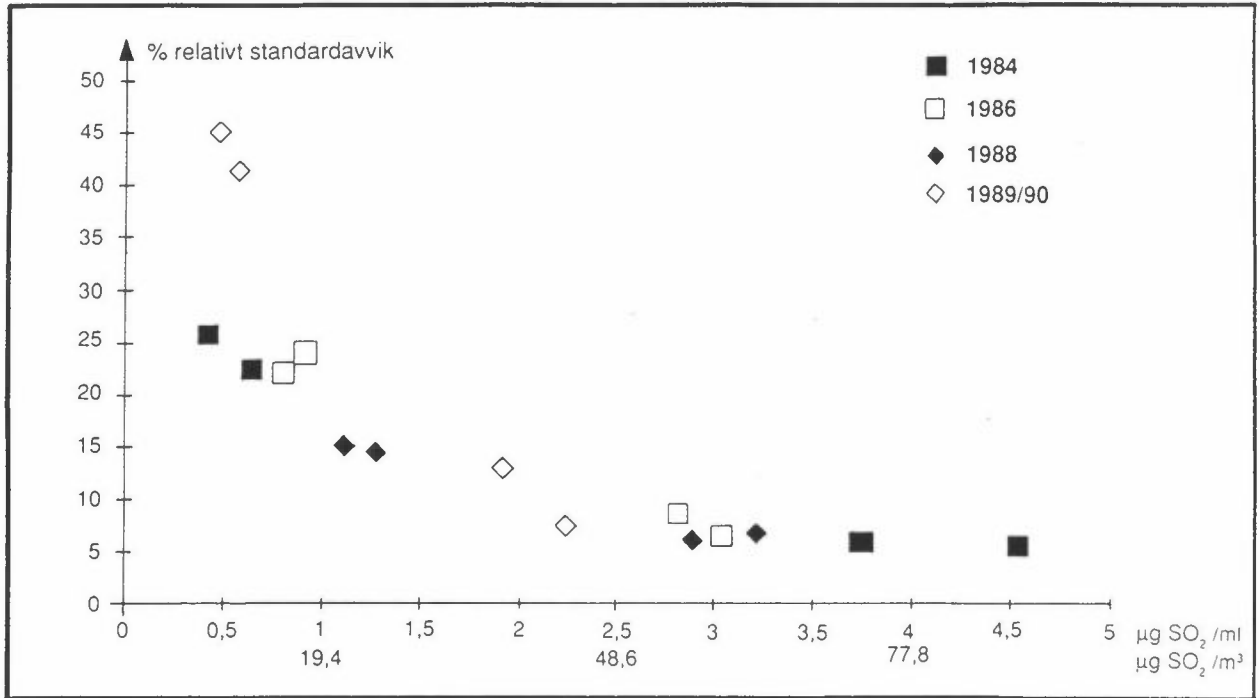
Figurer



Figur 1: Analyseresultater ($\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$) for prøve nr. 1 og 4. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Sirkelen angir 10% avvik fra middelverdien av prøve 1 og 4. 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. 2 og 3. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Sirkelen angir 20% avvik fra middelveiden av prøve 2 og 3. Teoretiske verdier er markert med heltrukne linjer, mens de aritmetiske middelveidene er angitt med stiplede linjer.



Figur 3: Relativt standardavvik framstilt som funksjon av svoveldioksidinnholdet i prøver fra de fire siste interkalibreringene.

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

RAPPORTTYPE OPPDRAGSRAPPORT	RAPPORTNR. OR 16/91	ISBN-82-425-0236-6	
DATO MARS 1991	ANSV. SIGN. 	ANT. SIDER 16	PRIS Kr. 30,-
TITTEL Rutineovervåking av luftforurensning Interkalibrering av svoveldioksidanalyser 1989/90		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 (maks. 300 anslag, 7 linjer) Interkalibreringen i 1989/90 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 deltagere analyserer tilfredsstillende. Noen laboratorier har imidlertid store systematiske avvik.			

TITLE Air quality monitoring in Norway. Intercalibration 1989/90 of sulphur dioxide analysis.

ABSTRACT

The interlaboratory test in 1989/90 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