

NILU
OPPDRAKSRAFFORT NR. 1/79
REFERANSE: 24476
DATO: JANUAR 1979

ANDRE INTERKALIBRERING 1978 I
FORBINDELSE MED "OVERVAKING AV LUFT-
FORURENSNINGSTILSTANDEN I NORGE "

AV
KARIN E. THRANE

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1 INNLEDNING	3
2 BEARBEIDELSE AV DATA	4
3 TILBEREDNING OG FORSENDELSE AV PRØVER	5
4 RESULTATER	5
5 KONKLUSJON	7
6 LITTERATUR	8

ANDRE INTERKALIBRERING 1978 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. Samtlige laboratorier utfører analysen etter Thorin-metoden (NILU forskrift nr. FUG 1.71, revidert 75). Ved denne metoden oksyderes svoveldioksyd til sulfat i en absorpsjonsløsning, og sulfatløsningen tilsettes en kjent mengde bariumperklorat som feller ut sulfationene. Overskudd av barium i løsningen bestemmes kolorimetrisk etter tilsetning av indikatoren Thorin.

Det er meget viktig for resultatene av den statistiske bearbeidelse av måledata innen prosjektet at alle analyse-resultatene som inngår er pålitelige. To ganger i året arrangeres det derfor interkalibreringer mellom laboratoriene. Interkalibreringene bidrar også til å forbedre kvaliteten av analysearbeidet ved de enkelte laboratorier.

Syntetiske prøver av svovelsyre i vann eller absorpsjonsløsning brukes for interkalibreringene. Konsentrasjonene av svovelsyre er i overensstemmelse med de en vanligvis finner i luftprøver. Prøvene lages ved NILU og sendes deltagerne i interkalibreringen for analyse. Det er viktig at analysene utføres så raskt som mulig, og at resultatene returneres omgående slik at en sammenstilling og vurdering kan foreligge innen rimelig tid. På grunnlag av resultatene fra interkalibreringene vil de enkelte deltagere kunne bedømme sine egne prestasjoner og om nødvendig forbedre sin analysteknikk.

2 BEARBEIDELSE AV DATA

Den statistiske bearbeidelse av analyseresultatene er for denne interkalibrering noe forskjellig fra de foregående. Aritmetisk middelvei, median og standard avvik er beregnet to ganger for hver av prøvene. Ved første gangs beregning er alle analyse-resultater tatt med, mens resultater som er mer enn to standard avvik forskjellig fra den aritmetiske middelveiden er utelatt ved annen gangs beregning.

Prøvene ble denne gang laget slik at analyseresultatene kunne presenteres etter Youdens metode som gir en grafisk fremstilling av resultatene i interkalibreringen. Deltagerne foretar kun én bestemmelse av hver parameter i prøvene, men metoden gjør det likevel mulig å skille mellom systematiske og tilfeldige feil. Resultatene fra 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 målt langs 45° -linjen, mens avstanden vinkelrett på denne linjen gir den tilfeldige feil.

Et teoretisk mål for presisjonen er gitt ved en sirkel med sentrum i skjæringspunktet, hvor radius er bestemt av spredningen (standard avvik) 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.

3 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 var lavere enn $5 \mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ og det skulle derfor ikke være nødvendig å fortynne noen av prøvene før analysen.

Ca 50 ml løsning i polyetylenflasker ble sendt til laboratoriene omkring 1. november 1978. En liste over deltagerne finnes i rapport fra foregående test (NILU OR 29/78). Prøvene ble analysert av 28 laboratorier i løpet av tidsrommet 2-23 november. Noen få laboratorier ble av forskjellige grunner forsinket med rapportering av resultater. Ett laboratorium har ikke rapportert resultater.

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 resultater. Noen laboratorier som f.eks. nr. 1, 3, 5 og 6

er å finne enten øverst eller blant de nederste på alle fire listene. Dette skulle tyde på systematiske feil ved analysen. De systematiske feil forårsakes ofte av en forskyvning av kalibreringskurven som igjen kan skyldes feil ved kalibreringsløsninger og reagenser, eller unøyaktig innstilling av spektrofotometret. Dersom man har misforstått analyseprosedyren vil dette også kunne vise seg som systematiske feil. For andre laboratorier som nr. 4, 7, 26 og 27 varierer plasseringen i listene for de fire prøvene. Dette kan skyldes tilfeldige feil som ofte oppstår ved unøyaktighet i arbeidet, som f.eks. regnefeil.

Tabell 1 viser også beregnet verdi, aritmetisk middelværdi, median og standard avvik. Den statistiske bearbeidelsen er først foretatt for alle data innen hver prøve, og deretter for de analyseresultater som ikke er mer enn to standard avvik forskjellig fra middelværdien. De resultater man kommer frem til ved å utelate de ekstreme verdier viser hva man bør kunne forvente i fremtidige interkalibreringer. Sammenlignet med resultater fra foregående interkalibreringer er det noe mindre spredning av resultatene i det lave konsentrasjonsområdet ($0.4-2 \mu\text{g SO}_2/\text{ml}$) denne gang, selv når alle data er tatt med.

Analyseresultatene er også vist i figurene 1 og 2 der hvert laboratorium er representert med et kryss i koordinatsystemet. Spredningen av kryssene tyder på at både tilfeldige og systematiske feil gjør seg gjeldende, men at de systematiske feil dominerer. Av resultatene fra prøve 1 og 2 som er vist i figur 1, ser en at to laboratorier har rapportert resultater som ligger utenfor den sirkel som teoretisk skulle omfatte 95% av prøvene. Data fra det ene laboratorium, nr 3, er utenfor vesentlig på grunn av systematiske feil, mens de avvikende resultatene fra det andre laboratorium, nr. 7, hovedsakelig skyldes tilfeldige feil. Resultatene fra laboratorium nr. 9, 13, 25 og 28 faller sammen med de beregnede verdier og derfor også med skjæringspunktet i koordinatsystemet.

Figur 2 viser at fire av laboratoriene faller utenfor sirkelen som teoretisk skulle omfatte 95% av resultatene for prøvene nr. 3 og 4. Imidlertid er de øvrige resultater innenfor en sirkel som teoretisk skulle omfatte 70%. Ser en bort fra de fire prøvene må disse resultatene betegnes som meget bra. Laboratorium nr. 10, 11, 13 og 22 har rapportert verdier som faller sammen med skjæringspunktet i koordinatsystemet, det vil si de beregnede verdier.

5 KONKLUSJON

Denne interkalibrering har vist at det er mulig å analysere prøvene raskt slik at man kan foreta bearbeidelsen av resultatene uten vesentlig forsinkelse. De fleste resultater ble rapportert omgående, men noen få resultater kom inn etter tidsfristen på tross av at prøvene forlengst hadde vært analysert.

Resultatene er meget tilfredsstillende for mange av laboratoriene, men det er nødvendig at enkelte prøver å finne årsaken til sine analysefeil snarest mulig. Hvert enkelt laboratorium må på grunnlag av resultatene i denne interkalibrering vurdere sine data og prestasjoner. Ut fra denne presentasjon av resultatene vil en kunne bedømme om det er systematiske eller tilfeldige feil som er mest fremtredende ved hvert enkelt laboratorium. Dette vil lette arbeidet for de som må finne årsak til sine **avvikende resultater**, og de vil snarere kunne rette på feilene. Dersom det likevel skulle oppstå problemer med å forbedre analyseresultatene er det ønskelig at NILU får beskjed om dette så snart som mulig.

Analyseresultatene som inngår i overvåkingsprosjektet må være pålitelige, og derfor bør analysearbeidet som utføres ved de enkelte laboratorier være av jevnt høy kvalitet. Dette oppnås best ved at samtlige laboratorier, også de som har akseptable resultater i interkalibreringen, regelmessig kontrollerer sine instrumenter, sitt laboratorieutstyr, samt reagenser og arbeidsmetoder. Neste interkalibrering skal gjennomføres i løpet av første halvår 1979.

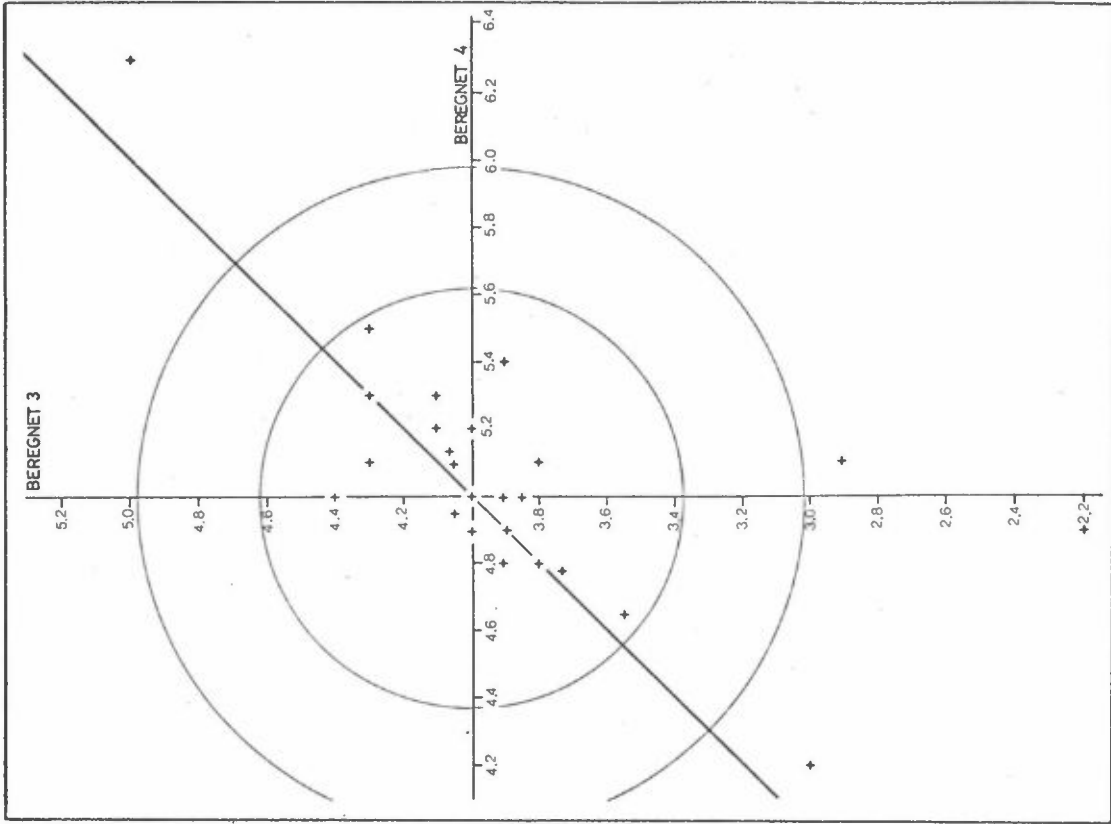
6 LITTERATUR

- (1) Youden, W.J. Statistical techniques for collaborative tests. Washington D.C., The Association of Official Analytical Chemistry, 1967.
- (2) Bauer, E.L. A statistical manual for chemists. 2.ed. New York, Academic Press, 1971.
- (3) Dahl, I. Sammenlikning av analyseresultater ved ringtester. Notat O-70/75. Oslo, Norsk institutt for vannforskning, 1975.

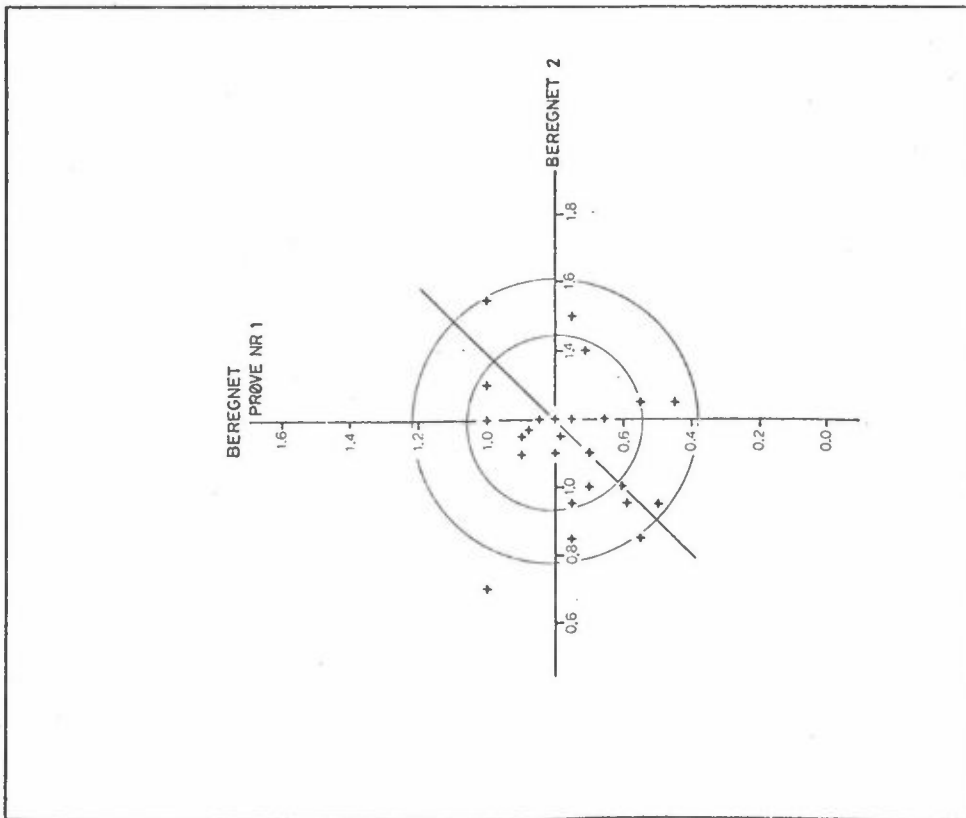
Tabell 1: Resultater fra interkalibrering nr. 2 1978 for 4 prøver med ulike konsentrasjoner av svovelsyre i absorpsjonsløsning. Tabellen viser lister av analysedata ordnet i rekkefølge etter avtagende verdi, samt teoretisk verdi, antall laboratorier, aritmetisk middelvei, median og standard avvik.

Den statistiske analyse er foretatt to ganger. Samtlige data er inkludert ved første analyse (1). Ved annen analyse (2) er alle data som er mer enn to standard avvik forskjellig fra middelveidien utelatt (u).

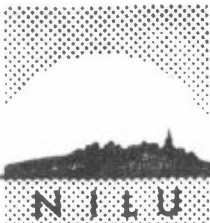
Prøve nr.	1		2		3		4	
Enhet	µg SO ₂ /ml		µg SO ₂ /ml		µg SO ₂ /ml		µg SO ₂ /ml	
Beregnet verdi	1.2		0.8		5.0		4.0	
Analyseresult. fra de enkelte laboratorier.	5 1.55	14 1.17	5 1.00	11 0.75	5 6.30	18 5.00	5 5.00	26 4.00
	18 1.50	20 1.15	7 1.00	18 0.75	4 5.50	21 5.00	15 4.40	28 4.00
	10 1.40	24 1.15	15 1.00	21 0.75	25 5.40	22 5.00	4 4.30	8 3.90
	17 1.30	2 1.10	17 1.00	23 0.75	27 5.35	10 4.99	17 4.30	21 3.90
	8 1.25	16 1.10	20 0.90	10 0.71	20 5.30	13 4.99	20 4.30	23 3.90
	27 1.25	22 1.10	22 0.90	16 0.70	19 5.20	9 4.95	19 4.10	25 3.90
	4 1.20	1 1.00	14 0.88	26 0.70	26 5.20	8 4.90	27 4.10	18 3.85
	9 1.20	26 1.00	19 0.85	4 0.65	14 5.13	16 4.90	14 4.07	7 3.80
	11 1.20	6 0.95	2 0.80	1 0.60	2 5.10	28 4.90	2 4.05	24 3.80
	15 1.20	12 0.95	9 0.80	6 0.59	7 5.10	23 4.80	9 4.05	6 3.73
	19 1.20	21 0.95	25 0.80	3 0.55	12 5.10	24 4.80	10 4.01	3 3.55
	25 1.20	3 0.85	28 0.80	27 0.55	17 5.10	6 4.78	13 4.01	1 3.00
	28 1.20	23 0.85	13 0.79	12 0.50	11 5.00	3 4.65	11 4.00	12 2.90
	13 1.19	7 0.70	24 0.80	8 0.45	15 5.00	1 4.20	22 4.00	16 2.20
Resultater fra statistisk analyse 1:								
Antall lab.	28		28		28		28	
Aritmetisk middelvei	1.14		0.76		5.06		3.90	
Median	1.19		0.78		5.00		4.00	
Standard avvik	0.188		0.153		0.348		0.510	
Resultater fra statistisk analyse 2:								
Antall lab.	26		27		26		26	
Aritmetisk middelvei	1.14		0.77		5.04		3.92	
Median	1.19		0.78		5.00		4.00	
Standard avvik	0.154		0.143		0.199		0.342	



Figur 2: Analyseresultater ($\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$) av prøvene nr 3 og nr 4. For ytterligere forklaring, se tekst for figur 1.



Figur 1: Analyseresultater ($\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$) av prøvene nr 1 og nr 2. Hvert laboratorium er representert ved et kryss. Under forutsetning av at en bare har tilfeldige feil, skulle den indre sirkel omfatte 70% av resultatene og den ytre ring 95%.



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

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

TLF. (02) 71 41 70

RAPPORTTYPE Oppdragsrapport	RAPPORTNR. OR 1/79	ISBN--82-7247-086-1
DATO Januar 1979	ANSV.SIGN. O.F.Skogvold	ANT.SIDER OG BILAG 10 0
TITTEL Andre interkalibrering 1978 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge".		PROSJEKTLEDER L.O. Hagen
FORFATTER(E) Karin E. Thrane		NILU PROSJEKT NR 24476
		TILGJENGELIGHET ** A
OPPDRAUGSGIVER Miljøverdepartementet		OPPDRAUGSGIVERS REF.
3 STIKKORD (å maks.20 anslag)		
Interkalibrering	analyser	svoveldioksyd
REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Rapporten beskriver den andre interkalibrering 1978 for analyse av svoveldioksyd, hvor 28 laboratorier deltok. En kort redegjørelse for den statistiske behandling av data er tatt med. Resultatene er tilfredsstillende for de fleste laboratorier, mens det er nødvendig at enkelte gjør en innsats for å forbedre analysearbeidet.		
TITTEL Second interlaboratory test 1978. "Air quality monitoring in Norway"		
ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines) The second interlaboratory test in 1978 for determination of sulphur dioxide where 28 laboratories participated, is described in the report. A brief description of the statistical evaluation of data is included. The results from most of the laboratories are satisfactory, but it is necessary that some of the participants make an effort in order to improve their analytical technique.		

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