

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

0-70/75

RINGTESTSAMARBEID FOR KJEMISKE VANNANALYSER

Ringtest 7702: Totalfosfor, totalnitrogen  
og kjemisk oksygenforbruk ( $KOF_{dokr}$ )

20. april 1977

Saksbehandler: Ingvar Dahl

Medarbeidere: Ole K. Gulbrandsen  
Arne Kjellsen

Instituttetsjef: Kjell Baalsrud

## INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1. INNLEDNING	4
2. GJENNOMFØRING	4
2.1 Analyseparametre og -metoder	5
2.2 Vannprøver og kontrollanalyser	5
2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering	6
2.4 Presentasjon og tolking av analysedata	6
3. RESULTATER	7
3.1 Totalfosfor	11
3.2 Totalnitrogen	12
3.3 Kjemisk oksygenforbruk, $KOF_{dikr}$	14
4. VURDERING AV RESULTATENE	15
5. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	16
LITTERATURHENVISNINGER	18
TILLEGG	19

## FIGURER

1. Totalfosfor	8
2. Totalnitrogen	9
3. Kjemisk oksygenforbruk ( $KOF_{dikr}$ )	10

TABELLER

	Side
1. Sammensetning av syntetiske vannprøver	6
2. Oversikt over ringtestresultatene	11
3. Klassifisering av analyseresultater	17
4. Deltagernes analyseresultater	21
5. Statistikk for Tot-P, Prøve A	23
6. Statistikk for Tot-P, Prøve B	24
7. Statistikk for Tot-P, differanse mellom prøver	25
8. Statistikk for Tot-N, Prøve C	26
9. Statistikk for Tot-N, Prøve D	27
10. Statistikk for Tot-N, differanse mellom prøver	28
11. Statistikk for $KOF_{digr}$ , prøve C	29
12. Statistikk for $KOF_{digr}$ , prøve D	30
13. Statistikk for $KOF_{digr}$ , differanse mellom prøver	31

## 1. INNLEDNING

I sammenheng med oppbygging av en kontrollvirksomhet for industriutslipp og kommunale avløp innbød Statens forurensningstilsyn (SFT) i juni 1976 bedrifter, laboratorier og institusjoner til et ringtestsam- arbeid for kjemiske vannanalyser. Det praktiske arbeid i forbindelse med gjennomføring av ringtestene forestås av Norsk institutt for vann- forskning (NIVA) etter oppdrag fra SFT.

Formålet med ringtestene er å høyne kvaliteten av analysearbeidet og derved bidra til at resultater oppnådd ved ulike laboratorier blir sammenlignbare. Dette vil gjøre det mulig for bedrifter og kommuner å utøve en forsvarlig kontroll med egne utslipp. For laboratorier som ønsker å påta seg analyseoppdrag for andre, tas sikte på at ringtestene skal inngå som ledd i en fremtidig, offentlig autorisasjonsordning.

Den første ringtesten (7601) ble gjennomført høsten 1976 med 143 del- tagende laboratorier. Hensikten var primært å gjøre deltagerne kjent med arbeidsopplegget, og i ringtesten inngikk derfor bare to enkle parametre av almen interesse, nemlig pH og konduktivitet. Den forelig- gende ringtest (7702) omfatter bestemmelse av totalfosfor, totalnitro- gen og kjemisk oksygenforbruk ( $KOF_{dikr}$ ).

## 2. GJENNOMFØRING

Ved NIVA er det pr. 20. februar 1977 registrert 193 laboratorier av ulike slag som har uttrykt interesse for å være med på ringtestsam- arbeidet. På forespørsel svarte 112 laboratorier at de ønsket å delta i ringtest 7702, og ble tilsendt vannprøver. 93 laboratorier retur- nerte analyseresultater for én eller flere av de parametre som inngikk i ringtesten. Av deltagerne var det 40 som bestemte alle tre parametre.

## 2.1 Analyseparametre og -metoder

Etter samråd med SFT ble det besluttet at ringtesten skulle omfatte bestemmelse av totalfosfor, totalnitrogen og kjemisk oksygenforbruk ved dikromatmetoden. En av forutsetningene for ringtestsamarbeidet er at deltagerne benytter standardiserte analyseforskrifter, hvis slike finnes. For totalfosfor og totalnitrogen er utgitt Norsk Standard (1, 2).

Det foreligger ennå ikke Norsk Standard til bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk,  $KOF_{dikr}$ , i vann. Deltagerne ble i stedet bedt om å følge den fremgangsmåte som er angitt i "Standard methods for the examination of water and wastewater" (3). Med utgangspunkt i denne laget NIVA en modifisert, norskspråklig versjon (4), som ble distribuert til deltagerne. Ved utarbeidelse av forskriften ble det fra NIVAs side tatt hensyn til et metodeutkast til en KOF-standard, som for tiden er under behandling i en internordisk standardiseringsgruppe.

## 2.2 Vannprøver og kontrollanalyser

Til ringtesten ble anvendt fire syntetiske prøver, fremstilt ved å løse kjente mengder av forskjellige kjemiske forbindelser i destillert vann. Prøver merket A og B, beregnet på bestemmelse av totalfosfor, var konservert med svovelsyre. Prøver betegnet C og D, til bestemmelse av totalnitrogen og kjemisk oksygenforbruk, inneholdt ikke konserveringsmiddel. Prøvenes sammensetning er gitt i tabell 1. "Sanne" verdier for de enkelte parametre fremgår av tabell 2.

Prøvene ble fremstilt i beholdere av polyetylen. Før distribusjon til deltagerne ble prøvene fordelt på 250 ml polyetylenflasker. Både før og etter tidspunktet for utsendelse ble det tatt ut delprøver til kontrollanalyser ved NIVA. Resultatene av disse viste at prøvene var stabile over en periode på ca. 4 ukers lagring i kjøleskap.

Tabell 1. Sammensetning av syntetiske vannprøver

Prøvermerket	Analyseparameter	Tilsatte forbindelser	Konserveringsmiddel
A og B	Tot-P	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ $\text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1 ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 mol/l, pr. 100 ml prøve
C og D	Tot-N  KOF <sub>dikr</sub>	$\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{KNO}_3$  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	-

### 2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering

Prøvene ble sendt fra NIVA 2. mars 1977 og nådde med få unntagelser frem til adressatene i løpet av dagene 3. - 7. mars. Deltagerne ble bedt om å utføre bestemmelsene snarest og oppbevare prøvene mørkt og kjølig (4°C) i tiden mellom ankomst og analyse.

Tidsfristen for retur av analyseresultater var satt til 18. mars. De nødvendige statistiske beregningene ved NIVA ble avsluttet 25. mars. Det ble ikke mottatt resultater etter denne dato.

### 2.4 Presentasjon og tolking av analysedata

Ringtesten ble gjennomført etter Youdens metode, som er beskrevet i detalj tidligere (5, 6). Metoden forutsetter at det analyseres to prøver pr. parameter, og at den enkelte deltager bare oppgir ett analyseresultat pr. prøve. For hver parameter avsettes samtlige deltageres resultater i et rettvinklet koordinatsystem, kfr. fig. 1-3. Et bestemt laboratoriums resultater vil fremkomme i diagrammet i form av et punkt, som eventuelt merkes med et identifikasjonsnummer.

Den grafiske presentasjonsformen gjør det mulig å skjelle mellom systematiske og tilfeldige analysefeil hos deltagerne. De to linjer i

diagrammet som representerer prøvenes sanne verdier, deler dette i fire kvadranter. I et tenkt tilfelle hvor analysen utelukkende påvirkes av tilfeldige feil, vil punktene fordele seg jevnt over de fire kvadrantene. I praksis derimot har punktene en tendens til å samle seg i nedre venstre og øvre høyre kvadrant, ofte som en ellipseformet sky langs  $45^{\circ}$ -linjen som angir konsentrasjonsdifferansen mellom prøvene. Dette gjenspeiler det forhold at et betydelig antall laboratorier - på grunn av systematiske feil - har fått for lave eller for høye verdier på begge prøver.

Grensen for akseptable resultater er angitt som en sirkel med sentrum i skjæringspunktet som markerer de sanne verdier. Avstanden fra sirkelens sentrum til det enkelte punkt i diagrammet er et mål for laboratoriets totale analysefeil. Avstanden langs  $45^{\circ}$ -linjen gir et uttrykk for størrelsen av de systematiske feil, mens avstanden vinkelrett på denne linjen antyder bidraget fra de tilfeldige feil. Laboratoriets plassering i diagrammet gir altså direkte opplysninger om analysefeilens art og størrelse, slik at man lettere kan finne frem til årsakene.

### 3. RESULTATER

En oversikt over resultatene ved ringtest 7702 finnes i tabell 2. For hver parameter og prøvepar, samt differansen (d) mellom prøvene, er oppført sann verdi og et utdrag av de statistiske beregningene.

De enkelte laboratoriers analyseresultater er gjengitt i et tillegg til rapporten, sammen med et mer fullstendig statistisk materiale. Resultatpar hvor én eller begge verdier avviker betydelig fra de sanne verdier, er utelatt fra beregningene etter bestemte kriterier. Slike resultater er merket med bokstaven R.

Analyseresultatene er illustrert i fig. 1-3, der hvert laboratorium er representert med et punkt. Det tildelte identifikasjonsnummer er endret siden forrige ringtest. Resultater som ikke er tatt med ved de statistiske beregningene, er markert med en ring rundt identifikasjonsnummeret.

Fig.1 Totalfosfor

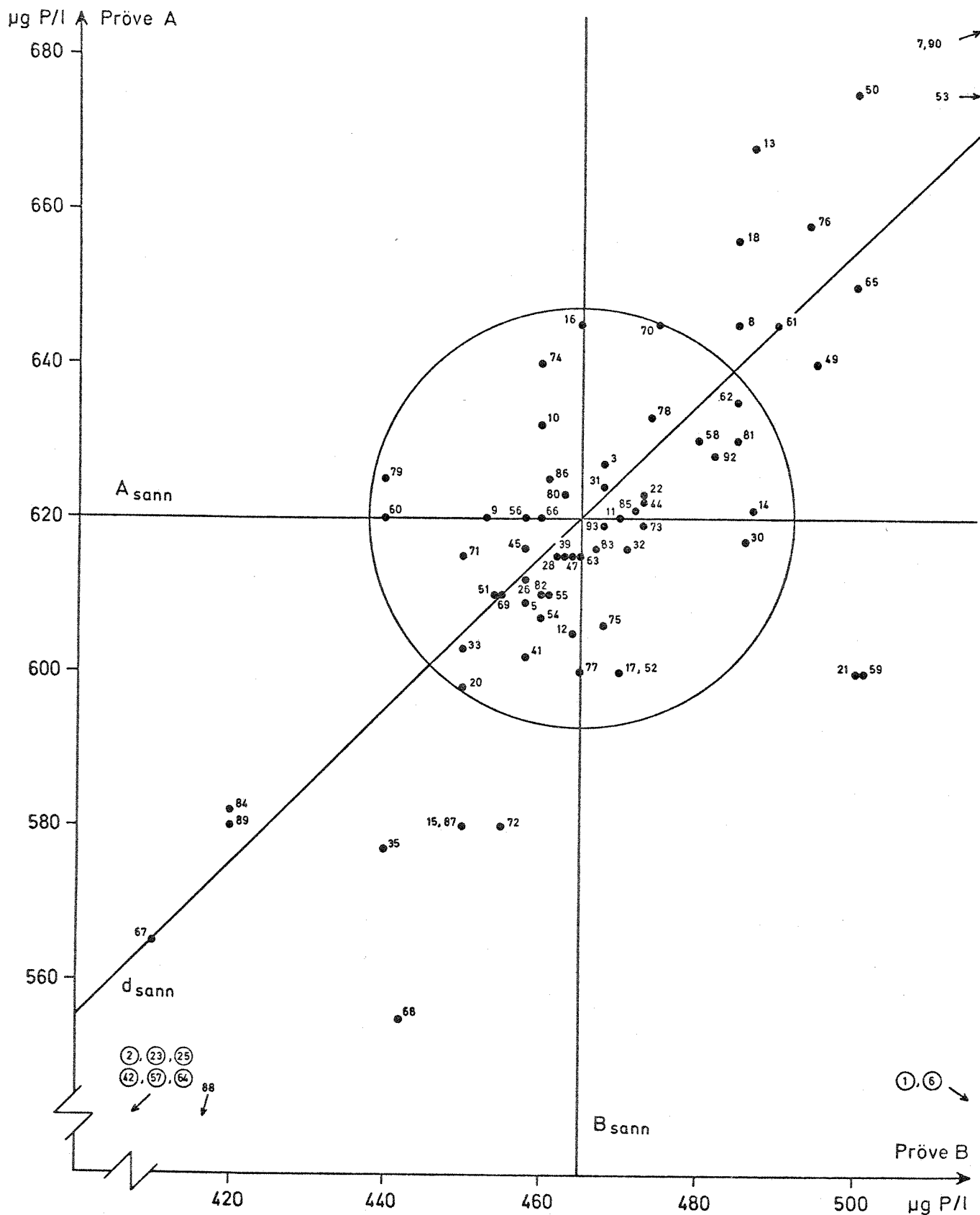




Fig.2 Totalnitrogen

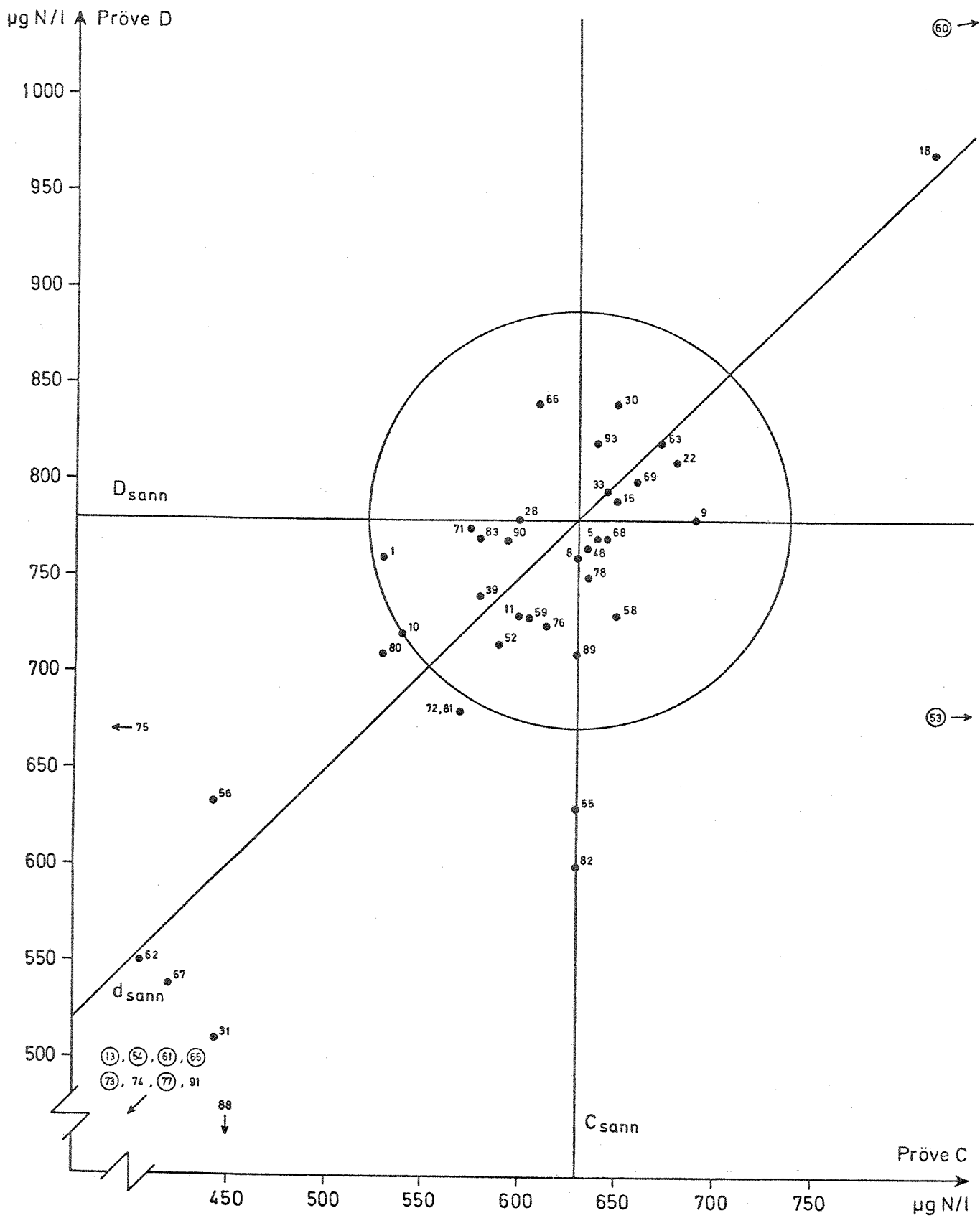
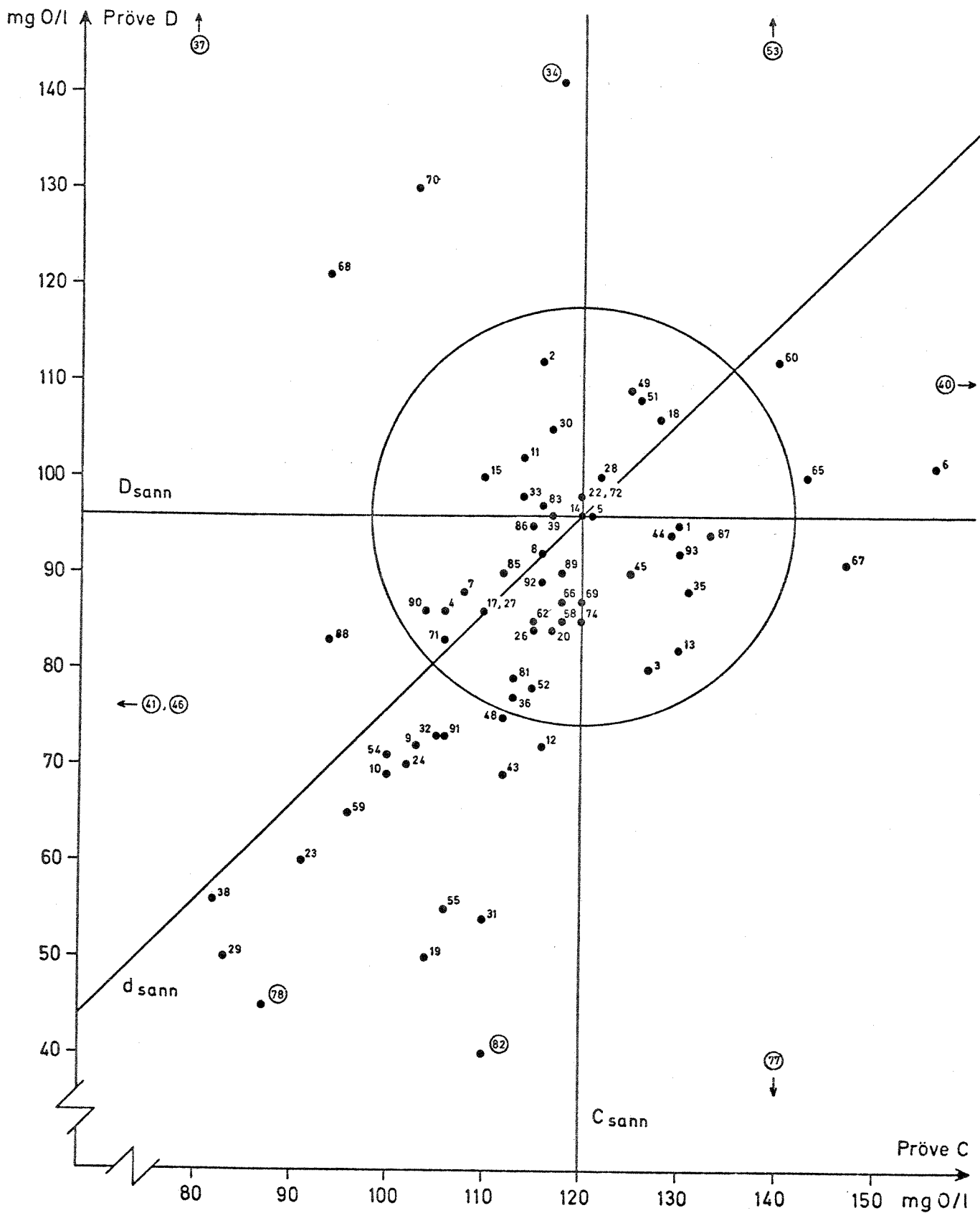


Fig.3 Kjemisk oksygenforbruk (KOF<sub>dikr</sub>)



Tabell 2. Oversikt over ringtestresultatene

Statistiske variable	Tot-P, µg/l		Tot-N, µg/l		KOF <sub>dikr</sub> , mg O/l	
	A	B	C	D	C	D
Sann verdi	620,0	465,0	630,0	780,0	120,0	96,0
Middelverdi	618,0	468,0	581,1	713,0	115,1	86,7
Standardavvik	29,2	25,0	96,5	117,7	13,5	16,2
Rel. stand.avvik (%)	4,7	5,3	16,6	16,5	11,7	18,7
Relativ feil (%)	- 0,3	0,7	- 7,8	- 8,6	- 4,1	- 9,7
Sann differanse	155,0		150,0		24,0	
Middeldifferanse	150,0		135,8		30,0	
Standardavvik	12,8		40,5		8,0	
Rel. stand.avvik (%)	8,5		29,8		26,8	
Relativ feil (%)	- 3,2		- 9,5		24,8	
Antall resultater	79		49		76	
Utelatte verdier	8		8		9	

### 3.1 Totalfosfor

Resultatene er presentert i fig. 1. Samlet sett er nøyaktigheten og presisjonen ved analysen meget god. Avvikende resultater ved en del laboratorier bærer i de fleste tilfelle preg av systematiske feil. Disse laboratoriene bør gå grundig gjennom egne arbeidsrutiner, lage nye reagensløsninger og kontrollere kalibreringen.

Av 79 laboratorier som sendte inn resultater for totalfosfor var det 77 som benyttet NS 4725 ved analysen. De resterende 2 laboratorier fulgte standardens fremgangsmåte ved oppslutning av prøvene, men utførte den avsluttende fotometriske bestemmelsen ved hjelp av autoanalysator.

I NS 4725 er beskrevet to alternativer for oksydasjonen med peroksidulfat, enten koking i åpen kolbe eller i lukket flaske under trykk. Trykkoppslutning, som generelt må anses å gi mindre risiko for kontaminering og tap av prøve, ble anvendt av ca. 2/3 av ringtestdeltagerne.

Det er imidlertid ingen signifikant forskjell mellom resultatene som ble oppnådd ved de to oppslutningsmåter.

To av deltagerne gav uttrykk for at fargeutviklingen tok adskillig lenger tid enn de 5 minutter som er anført i standarden. Dette skyldes uten tvil at sluttkonsentrasjonen av svovelsyre i prøvene var for høy. Av kommentarene til standarden fremgår at dersom prøvene er konservert med svovelsyre - som ved denne ringtesten - bør syrekonsentrasjonen i reagens A reduseres tilsvarende.

Seks laboratorier (nr. 2, 23, 25, 42, 57 og 64) har oppgitt ekstremt lave resultater for begge prøver. Ved et av laboratoriene var åpenbart syrekonsentrasjonen i prøvene for stor (se ovenfor). Det kan derfor tenkes at de lave fosforverdiene til denne gruppen skyldes nedsatt eller forsinket fargeutvikling som følge av for høy syrestyrke hos prøvene. På den annen side kan det ikke ses bort fra at forklaringen på de lave resultatene er feil av mer tilfeldig karakter, f.eks. fortynnings- eller regnefeil.

Laboratorium nr. 1 og 6 har sannsynligvis forbyttet analyseresultatene for de to prøvene.

### 3.2 Totalnitrogen

Resultatene fremgår av fig. 2. En gruppe på ca. 30 av 49 deltagende laboratorier har oppnådd relativt tilfredsstillende nøyaktighet ved analysen. Resultatene til de gjenstående deltagere ligger stort sett for lavt på begge prøver, slik at laboratorienes middelveidier er ca. 8 % lavere enn de sanne verdier.

Analyse av totalnitrogen etter NS 4743 er basert på oppslutning med alkalisk peroksoedisulfat i lukket flaske under trykk, fulgt av reduksjon med kadmiumamalgam til nitritt og fotometrisk bestemmelse av dette. 46 laboratorier fulgte standarden fullt ut, mens de 3 øvrige lot både reduksjonen (ved bruk av kobberbelagt kadmium) og fargefremkallingen foregå i autoanalysator. Et av de sistnevnte laboratoriene (nr. 13) utførte oppslutningen i åpent kar. Dette kan føre til lavere

utbytte ved at ammonium-nitrogen forsvinner som ammoniakk, og er muligens en medvirkende årsak til at laboratoriet har fått for lave nitrogenverdier.

Nitrogenbestemmelsen er en forholdsvis komplisert analyse som stiller strenge krav til arbeidsmetodikken ved laboratoriet. Det er ikke mulig her å drøfte i detalj feilkildene ved bestemmelsen. Følgende analyse-trinn synes imidlertid å være kritiske, og bør ha analytikerens spesielle oppmerksomhet: Preparering og stell av reduktoren, nøytralisering av prøvene etter oppslutning og prøvenes oppholdstid i reduktoren. En annen vesentlig feilkilde er kontaminering av destillert vann, prøver og oksydasjonsløsning.

En rekke av deltagerne hadde problemer med sterkt varierende blindprøveverdier ved bestemmelsen, hvilket gav usikre resultater. Årsaken synes i første rekke å være vekslende innhold av nitrogen i det destillerte vannet som ble benyttet ved analysen. Det er absolutt nødvendig å forhindre at vannet blir påvirket av ammoniakkdamp eller nitrose gasser under og etter destillasjonen. Destillasjonsapparatets hetekolbe og -elementer må rengjøres grundig med jevne mellomrom, særlig hvis fødevannet er humusholdig. Bl.a. som følge av peroksoedisulfatets nitrogeninnhold vil blindprøvens nettoabsorbans, målt i 1 cm kyvette, normalt ligge mellom 0,1 og 0,2.

Laboratorier som har fått altfor lave nitrogenverdier på begge prøver, bør gå kritisk gjennom alle arbeidsoperasjoner for å eliminere eventuelle systematiske feil. Som en kontroll på kvaliteten av eget arbeid anbefales å analysere kjente mengder av en organisk nitrogenforbindelse, f.eks. EDTA. I tillegg til den ordinære kalibreringen (pkt. 6 i standarden) kan det være fordelaktig å oppslutte kalibreringsløsninger og analysere dem på samme måte som prøvene.

Utrekningen av resultatene bør også kontrolleres. Som et eksempel nevnes at ved vanlig prøveuttak (20 ml) må de avleste nitrogenkonsentrasjoner på kalibreringskurven multipliseres med fortynningsfaktoren 2,5 (kfr. pkt. 8.1). Dette ble glemt i det minste av én av deltagerne i ringtesten.

### 3.3 Kjemisk oksygenforbruk, KOF dikr

Resultatene er presentert i fig. 3. Diagrammet viser et spredningsbilde preget av at mange av enkeltresultatene er sterkt beheftet med systematiske eller tilfeldige analysefeil. For begge prøver ligger laboratorienes middelerverdier under de respektive sanne verdier, med prøve D som den forholdsmessig laveste. Som det ses av tabell 2, er den relative feil -4,1 og -9,7 % for henholdsvis prøve C og D. Til sammenligning gav en tilsvarende amerikansk ringtest (7) - med omtrent samme antall deltagere - en relativ feil på -4,7 % for en syntetisk prøve med beregnet KOF-verdi 270 mg O/1.

Ved den foreliggende ringtest fulgte flesteparten av de 76 deltagerne "Standard methods" (3), NIVAs analyseforskrift av 27. januar 1977 (4) eller varianter av disse. Oksydasjonen ble gjennomgående foretatt i rundkolbe eller flatbunnet kolbe, utstyrt med vann- eller luftkjøler. Som varmekilde ble anvendt ulike typer kokeplater, hetemantler og oppslutningsovner (Kjeldahl). 9 laboratorier benyttet en spesiell oppslutningsenhet (Tecator), bestående av en termostatregulert varmeblokk med plass for sylindriske prøverør påsatt luftkjølere.

En noe avvikende fremgangsmåte ble benyttet av fire laboratorier, nemlig nr. 12 og 41 (koking i 1 t, endrede reagenskonsentrasjoner), nr. 51 (koking i autoklav) og nr. 59 (oppvarming i 3 t på kokende vannbad). Det kan i denne sammenheng være grunn til å understreke at bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk er helt og holdent metodebetinget (8). Analyse-resultatet avhenger av reaksjonsbetingelsene, f.eks. konsentrasjonen av oksydasjonsmiddel og katalysator, syrestyrke, oppvarmingstemperatur og -tid, mengde og type organisk stoff i prøven og tilstedeværelse av forstyrrende forbindelser. Skal det oppnås sammenlignbare KOF-verdier, kreves derfor bruk av identisk metodikk. Det må advares mot at laboratorier på eget initiativ foretar vesentlige forandringer ved den hevdvunne analysemetode som finnes i "Standard methods", og som nå i en lettere omarbeidet utgave vil bli anbefalt vedtatt som felles nasjonal standard i de nordiske land.

Prøvene ved ringtesten inneholdt kjente mengder kaliumhydrogenftalat ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) i destillert vann, men var ikke tilsatt konserveringsmiddel. Dette av hensyn til at det skulle bestemmes totalnitrogen i de samme prøver. (NIVA har ingen oversikt over hvor mange av deltagerne som konserverte med svovelsyre etter at de mottok prøvene). Det var nærliggende å anta at de lave KOF-verdiene ved en rekke laboratorier kunne skyldes lagringseffekter. Resultatene til 16 laboratorier som utførte analysen i dagene umiddelbart før tidsfristens utløp (16. - 18. mars) avvok imidlertid ikke signifikant fra de øvrige. NIVAs kontrollanalyser indikerte også at prøvene var stabile i det aktuelle tidsrom ved lagring i kjøleskap uten konservering.

Resultatene til gruppen av laboratorier som befinner seg langs  $45^\circ$ -linjen i diagrammets nedre venstre kvadrant forteller om betydelige systematiske analysefeil. Laboratoriene bør foreta en omhyggelig gjennomgåelse av sin arbeidsmåte, lage nye reagensløsninger og kontrollere titrervæskens molaritet.

Andre laboratorier (særlig nr. 34, 37, 41, 46, 53, 77 og 82) har fått resultater som tyder på vesentlige bidrag fra tilfeldige feil. Disse bør innøve metoden ytterligere og kontrollere reproduserbarheten av egne bestemmelser. Hos laboratorium nr. 68 og 70 har det antagelig skjedd en forbygging av de to prøveresultatene.

#### 4. VURDERING AV RESULTATENE

Bedømmelsen av om et analyseresultat er akseptabelt eller ikke må ses i sammenheng med hvorledes det er tenkt benyttet. Som nevnt innledningsvis i denne rapporten er formålet med ringtestsamarbeidet dels å sette deltagerne i stand til å utøve kontroll med egne utslipp, dels å danne grunnlag for offentlig autorisasjon av laboratorier.

Med dette som utgangspunkt er det funnet hensiktsmessig å vurdere deltagerens analyseresultater på basis av absolutte krav som fastlegges for den enkelte ringtest. Det tas hensyn til hvilke prestasjoner som kan anses å være rimelige ved bruk av normerte metoder og egnet utstyr.

Videre legges vekt på analysens vanskelighetsgrad, konsentrasjonene av den parameter som skal bestemmes og prøvenes sammensetning for øvrig. Ved denne ringtesten ble det analysert stabile, syntetiske prøver uten tilsetning av forstyrrende stoffer.

Bestemmelse av totalfosfor er grunnet på et enkelt og vel etablert analyseprinsipp (molybdenblåttreaksjonen), og metoden synes å være i rutinemessig bruk ved de fleste laboratoriene. Forholdet tilsier at det bør stilles relativt strenge krav ved vurderingen av ringtestresultatene. I henhold til dette ble det valgt en nøyaktighetsgrense på  $\pm 5\%$  av de to prøvenes middelvei. En sirkel med motsvarende radius og sentrum i skjæringspunktet som angir de sanne verdier, er avsatt i fig. 1. Analyseresultater som ligger innenfor denne sirkelen, anses som akseptable.

Bestemmelse av totalnitrogen og kjemisk oksygenforbruk er analyser med større vanskelighetsgrad og var dessuten betydelig mindre kjent blant ringtestdeltagerne. Som følge av vanskeligheter med å skaffe nødvendig utstyr og kjemikalier fikk mange av laboratoriene liten tid til innøving av metodene. Av de nevnte grunner ble det funnet riktig å sette meget liberale krav til resultatene ved denne ringtesten, med en midlere nøyaktighetsgrense til prøveverdiene på henholdsvis  $\pm 15\%$  og  $\pm 20\%$  for totalnitrogen og kjemisk oksygenforbruk. De tilsvarende sirkler er lagt inn i fig. 2 og 3. Det presiseres at ved fremtidige ringtester vil kravet til nøyaktigheten av disse analyser bli vesentlig skjerpet.

## 5. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

I forbindelse med oppbygging av en kontrollvirksomhet for industriutslipp og kommunale avløp har SFT etablert et ringtestsamarbeid for kjemiske vannanalyser. Det praktiske arbeid med ringtestene, som kom i gang høsten 1976, organiseres av NIVA. For tiden er 193 laboratorier med på samarbeidet. Av disse deltok 93 i den andre ringtesten (7702), som ble gjennomført i mars 1977. Ringtesten omfattet bestemmelse av totalfosfor, totalnitrogen og kjemisk oksygenforbruk,  $KOF_{dikr}$ , i syntetiske vannprøver. Praktisk talt samtlige laboratorier anvendte normerte analysemetoder.



Deltagernes analyseresultater ble behandlet statistisk og vurdert ut fra absolutte krav til nøyaktigheten, fastlagt på basis av hva som kan regnes å være rimelige prestasjoner når det bl.a. tas hensyn til analysenes vanskelighetsgrad og prøvenes sammensetning. En tallmessig karakteristik av ringtesten fremkommer i tabell 3, hvor det er foretatt en inndeling i akseptable og uakseptable resultater.

Tabell 3. Klassifisering av analyseresultater

Analyse- resultater	Tot-P	Tot-N	KOF <sub>dikr</sub>	Totalt
	ant. %	ant. %	ant. %	ant. %
Akseptable	49 62	27 55	44 58	120 59
Uakseptable	30 38	22 45	32 42	84 41
Sum	79 100	49 100	76 100	204 100

Bestemmelsen av totalfosfor gav samlet sett meget god nøyaktighet og presisjon. Da analysen anses enkel å utføre og i stor utstrekning benyttes rutinemessig av ringtestdeltagerne, ble det satt et relativt strengt nøyaktighetskrav ( $\pm 5\%$ ) ved bedømmelsen av resultatene. Ved bestemmelsene av totalnitrogen og kjemisk oksygenforbruk førte systematiske feil hos en rekke laboratorier til at middelveidene lå betydelig lavere enn prøvenes sanne verdier. Analysenes vanskelighetsgrad tatt i betraktning har det åpenbart ikke vært tilstrekkelig tid for deltagerne til innøving av metodikken. Det er derfor stilt beskjedne nøyaktighetskrav ( $\pm 15\%$  for totalnitrogen og  $\pm 20\%$  for kjemisk oksygenforbruk) ved denne ringtesten.

Sentrale utslippsparametre som totalfosfor, totalnitrogen og kjemisk oksygenforbruk vil komme til å inngå også i etterfølgende ringtester. Innen den tid bør laboratoriene sørge for å eliminere systematiske feil ved å gjennomgå alle analysetrinn, kalibreringsoperasjoner og rutiner. Reproduserbarheten av egne bestemmelser bør kontrolleres og sikkerheten i analysearbeidet høynes ved at metodene tas i bruk på rutinebasis. Derved kan helt trivielle feil, som ombytting av analyseresultater og regnefeil, lettere unngås.

LITTERATURHENVISNINGER

1. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4725 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av totalt fosforinnhold. 2. utg., august 1974, 4 s.
2. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4743 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av nitrogeninnhold etter oksydasjon med perokso-disulfat. 1. utg., august 1975, 8 s.
3. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION: Standard methods for the examination of water and wastewater. New York, 12. - 14. utg.
4. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Analyseforskrift, 0-70/75 - Bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk, KOF<sub>dikr</sub>, i vann. Blindern, 27/1 1977, 8 s.
5. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Notat, 0-70/75 - Sammenlikning av analyseresultater ved ringtester. Blindern, 20/3 1976, 8 s.
6. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Rapport, 0-70/75 - Ringtest-samarbeid for kjemiske vannanalyser. Ringtest 7601: pH og konduktivitet. Blindern, 27/12 1976, 19 s.
7. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: Method research study 3, demand analysis - An evaluation of analytical methods for water and wastewater. Cincinnati, 1971, ix + 32 s.
8. Ekedahl, G.: Bestämning av organisk substans i vatten - Några synspunkter. Vatten, vol. 32, 1976, s. 328 -336.

T I L L E G G

Deltagernes analyseresultater og statistiske beregninger

## TILLEGG

De enkelte laboratoriers analyseresultater, ordnet etter stigende identifikasjonsnumre, er gjengitt i tabell 4. I noen få tilfelle er verdiene avrundet av NIVA. At resultatene er oppført med to nuller etter komma skyldes EDB-utskriften (se nedenfor) og er ikke uttrykk for nøyaktigheten ved bestemmelsene.

Den statistiske behandlingen av analysedataene fulgte disse retningslinjer: Resultatpar hvor den ene eller begge verdier ligger utenfor sann verdi  $\pm 50\%$  forkastes. Av de gjenstående resultater beregnes middelerdi ( $\bar{x}$ ) og standardavvik ( $s$ ). Resultatpar hvor én eller begge verdier faller utenfor  $\bar{x} \pm 3s$  utelates. Av de resterende resultater beregnes de forskjellige statistiske variable.

Resultatene av den avsluttende statistiske beregningen for hver parameter og prøvepar, samt differansen ( $d$ ) mellom prøvene, er listet i tabell 5 - 13. Utelatte verdier er merket med bokstaven R ("rejected").

Tabellene i dette vedlegget er produsert ved hjelp av datamaskin og printer. Utviklingen av et databehandlingsopplegg for ringtestene har pågått en tid, men er ennå ikke fullført. Av den grunn inneholder dessverre tabell 5 - 13 en del engelsk tekst. Dette vil bli rettet på ved kommende ringtester.

Statistiske begreper som er anvendt i tabellene og rapporten for øvrig er definert i det følgende. De tilsvarende engelske termer er satt i parentes:

Middelerdi: ("mean")	Det aritmetiske middel (gjennomsnitt) av enkeltresultatene
Medianverdi: ("median")	Den midlere verdi av enkeltresultatene når disse rangeres i stigende orden fra den laveste til den høyeste

Sann verdi: ("true value")	Konsentrasjonen av vedkommende parameter i prøven, beregnet ut fra tilsatte stoff- mengder
Variasjonsbredde: ("range")	Differansen mellom høyeste og laveste enkeltresultat
Varians: ("variance")	Kvadratet av standardavviket
Standardavvik: ("standard deviation")	Mål for spredningen av enkeltresul- tatene rundt middelverdien
Relativt standardavvik: ("relative standard deviation")	Standardavviket uttrykt i prosent av middelverdien
Relativ feil ("accuracy", "bias")	Differanse (positiv eller negativ) mellom middelverdi og sann verdi, uttrykt i prosent av sann verdi

IDA/KEN

20/4 1977

Tabell 4. Deltagernes analyseresultater

Lab. nr.	KOF <sub>dikr</sub> , mg O/l		Tot-P, µg/l		Tot-N, µg/l	
	C	D	A	B	C	D
1	130.00	95.00	443.00	624.00	530.00	760.00
2	116.00	112.00	32.00	24.00		
3	127.00	80.00	627.00	468.00		
4	106.00	86.00				
5	121.00	96.00	609.00	458.00	640.00	770.00
6	156.00	101.00	480.00	613.00		
7	108.00	88.00	693.00	542.00		
8	116.00	92.00	645.00	485.00	630.00	760.00
9	103.00	72.00	620.00	453.00	690.00	780.00
10	100.00	69.00	632.00	460.00	540.00	720.00
11	114.00	102.00	620.00	470.00	600.00	730.00
12	116.00	72.00	605.00	464.00		
13	130.00	82.00	668.00	487.00	152.00	352.00
14	120.00	96.00	621.00	487.00		
15	110.00	100.00	580.00	450.00	650.00	790.00
16			645.00	465.00		
17	110.00	86.00	600.00	470.00		
18	128.00	106.00	656.00	485.00	810.00	970.00
19	104.00	50.00				
20	117.00	84.00	598.00	450.00		
21			600.00	500.00		
22	120.00	98.00	623.00	473.00	680.00	810.00
23	91.00	60.00	35.00	19.00		
24	102.00	70.00				
25			45.00	58.00		
26	115.00	84.00	612.00	458.00		
27	110.00	86.00				
28	122.00	100.00	615.00	462.00	600.00	780.00
29	83.00	50.00				
30	117.00	105.00	617.00	486.00	650.00	840.00
31	110.00	54.00	624.00	468.00	444.00	510.00
32	105.00	73.00	616.00	471.00		
33	114.00	98.00	603.00	450.00	645.00	795.00
34	118.00	141.00				
35	131.00	88.00	577.00	440.00		
36	113.00	77.00				
37	80.00	160.00				
38	82.00	56.00				
39	117.00	96.00	615.00	463.00	580.00	740.00
40	165.00	110.00				
41	49.00	76.00	602.00	458.00		
42			25.00	19.00		
43	112.00	69.00				
44	129.00	94.00	622.00	473.00		
45	125.00	90.00	616.00	458.00		
46	57.00	76.00				
47			615.00	464.00		

Tabell 4. (forts.)

Lab. nr.	KOF <sub>dikr</sub> , mg O/l		Tot-P, µg/l		Tot-N, µg/l	
	C	D	A	B	C	D
48	112.00	75.00			635.00	765.00
49	125.00	109.00	640.00	495.00		
50			675.00	500.00		
51	126.00	108.00	610.00	454.00		
52	115.00	78.00	600.00	470.00	590.00	715.00
53	139.00	149.00	675.00	560.00	1110.00	680.00
54	100.00	71.00	607.00	460.00	210.00	275.00
55	106.00	55.00	610.00	461.00	630.00	630.00
56			620.00	458.00	443.00	633.00
57			49.00	26.00		
58	118.00	85.00	630.00	480.00	650.00	730.00
59	96.00	65.00	600.00	501.00	605.00	729.00
60	140.00	112.00	620.00	440.00	1220.00	1120.00
61			645.00	490.00	270.00	340.00
62	115.00	85.00	635.00	485.00	405.00	550.00
63			615.00	465.00	672.00	820.00
64			39.00	29.00		
65	143.00	100.00	650.00	500.00	46.00	62.00
66	118.00	87.00	620.00	460.00	610.00	840.00
67	145.00	91.00	565.00	410.00	420.00	538.00
68	94.00	121.00	555.00	442.00	645.00	770.00
69	120.00	87.00	610.00	455.00	660.00	800.00
70	103.00	130.00	645.00	475.00		
71	106.00	83.00	615.00	450.00	575.00	775.00
72	120.00	98.00	580.00	455.00	570.00	680.00
73			619.00	473.00	130.00	167.00
74	120.00	85.00	640.00	460.00	385.00	475.00
75			606.00	468.00	380.00	670.00
76			658.00	494.00	614.00	725.00
77	140.00	34.00	600.00	465.00	210.00	260.00
78	87.00	45.00	633.00	474.00	635.00	750.00
79			625.00	440.00		
80			623.00	463.00	530.00	710.00
81	113.00	79.00	630.00	485.00	570.00	680.00
82	110.00	40.00	610.00	460.00	630.00	600.00
83	116.00	97.00	616.00	467.00	580.00	770.00
84			582.00	420.00		
85	112.00	90.00	621.00	472.00		
86	115.00	95.00	625.00	461.00		
87	133.00	94.00	580.00	450.00		
88	94.00	83.00	505.00	405.00	450.00	400.00
89	118.00	90.00	580.00	420.00	630.00	710.00
90	104.00	86.00	682.00	518.00	594.00	769.00
91	106.00	73.00			387.00	423.00
92	116.00	89.00	628.00	484.00		
93	130.00	92.00	619.00	468.00	640.00	820.00

Tabell 5. Statistikk for Tot-P, prøve A

NUMBER: 71	MEAN: 618.03	RANGE: 188.00
	MEDIAN: 619.00	VARIANCE: 853.66
	TRUE VALUE: 620.00	STANDARD DEV.: 29.22
		RELATIVE DEV.: 4.73
		ACCURACY: -0.32

INPUT DATA IN ASCENDING ORDER:

42	25.00	R	I	54	607.00	I	22	623.00
2	32.00	R	I	5	609.00	I	80	623.00
23	35.00	R	I	55	610.00	I	31	624.00
64	39.00	R	I	51	610.00	I	79	625.00
25	45.00	R	I	69	610.00	I	86	625.00
57	49.00	R	I	82	610.00	I	3	627.00
1	443.00	R	I	26	612.00	I	92	628.00
6	480.00	R	I	63	615.00	I	58	630.00
88	505.00		I	71	615.00	I	81	630.00
68	555.00		I	39	615.00	I	10	632.00
67	565.00		I	28	615.00	I	78	633.00
35	577.00		I	47	615.00	I	62	635.00
72	580.00		I	32	616.00	I	49	640.00
87	580.00		I	83	616.00	I	74	640.00
15	580.00		I	45	616.00	I	8	645.00
89	580.00		I	30	617.00	I	61	645.00
84	582.00		I	73	619.00	I	16	645.00
20	598.00		I	93	619.00	I	70	645.00
77	600.00		I	11	620.00	I	65	650.00
17	600.00		I	60	620.00	I	18	656.00
52	600.00		I	56	620.00	I	76	658.00
21	600.00		I	9	620.00	I	13	668.00
59	600.00		I	66	620.00	I	50	675.00
41	602.00		I	14	621.00	I	53	675.00
33	603.00		I	85	621.00	I	90	682.00
12	605.00		I	44	622.00	I	7	693.00
75	606.00		I					



Tabell 6. Statistikk for Tot-P, prøve B

NUMBER:	71	MEAN:	468.04	RANGE:	155.00
		MEDIAN:	465.00	VARIANCE:	624.30
		TRUE VALUE:	465.00	STANDARD DEV.:	24.99
				RELATIVE DEV.:	5.34
				ACCURACY:	0.65

INPUT DATA IN ASCENDING ORDER:

42	19.00	R	I	26	458.00	I	73	473.00
23	19.00	R	I	82	460.00	I	22	473.00
2	24.00	R	I	10	460.00	I	44	473.00
57	26.00	R	I	54	460.00	I	78	474.00
64	29.00	R	I	74	460.00	I	70	475.00
25	58.00	R	I	66	460.00	I	58	480.00
88	405.00		I	86	461.00	I	92	484.00
67	410.00		I	55	461.00	I	18	485.00
84	420.00		I	28	462.00	I	81	485.00
89	420.00		I	39	463.00	I	8	485.00
35	440.00		I	80	463.00	I	62	485.00
60	440.00		I	12	464.00	I	30	486.00
79	440.00		I	47	464.00	I	13	487.00
68	442.00		I	77	465.00	I	14	487.00
33	450.00		I	16	465.00	I	61	490.00
20	450.00		I	63	465.00	I	76	494.00
87	450.00		I	83	467.00	I	49	495.00
15	450.00		I	31	468.00	I	65	500.00
71	450.00		I	75	468.00	I	21	500.00
9	453.00		I	3	468.00	I	50	500.00
51	454.00		I	93	468.00	I	59	501.00
72	455.00		I	52	470.00	I	90	518.00
69	455.00		I	11	470.00	I	7	542.00
45	458.00		I	17	470.00	I	53	560.00
56	458.00		I	32	471.00	I	6	613.00 R
41	458.00		I	85	472.00	I	1	624.00 R
5	458.00		I					

Tabell 7. Statistikk for Tot-P, differanse mellom prøvene

NUMBER: 71	MEAN: 149.99	RANGE: 86.00
	MEDIAN: 151.00	VARIANCE: 163.41
	TRUE VALUE: 155.00	STANDARD DEV.: 12.78
		RELATIVE DEV.: 8.52
		ACCURACY: -3.23

INPUT DATA IN ASCENDING ORDER:

42	6.00	R	I	81	145.00	I	51	156.00
2	8.00	R	I	73	146.00	I	31	156.00
64	10.00	R	I	54	147.00	I	45	158.00
25	13.00	R	I	20	148.00	I	3	159.00
23	16.00	R	I	85	149.00	I	78	159.00
57	23.00	R	I	55	149.00	I	80	160.00
59	99.00		I	44	149.00	I	89	160.00
21	100.00		I	83	149.00	I	8	160.00
88	100.00		I	65	150.00	I	66	160.00
68	113.00		I	82	150.00	I	56	162.00
53	115.00		I	58	150.00	I	84	162.00
72	125.00		I	22	150.00	I	90	164.00
17	130.00		I	62	150.00	I	86	164.00
52	130.00		I	63	150.00	I	76	164.00
87	130.00		I	11	150.00	I	71	165.00
15	130.00		I	5	151.00	I	9	167.00
30	131.00		I	7	151.00	I	70	170.00
6	133.00	R	I	47	151.00	I	18	171.00
14	134.00		I	93	151.00	I	10	172.00
77	135.00		I	39	152.00	I	50	175.00
35	137.00		I	33	153.00	I	74	180.00
75	138.00		I	28	153.00	I	60	180.00
12	141.00		I	26	154.00	I	16	180.00
41	144.00		I	67	155.00	I	13	181.00
92	144.00		I	61	155.00	I	1	181.00
49	145.00		I	69	155.00	I	79	185.00
32	145.00		I					

Tabell 8. Statistikk for Tot-N, prøve C

NUMBER: 41	MEAN: 581.07	RANGE: 430.00
	MEDIAN: 605.00	VARIANCE: 9312.07
	TRUE VALUE: 630.00	STANDARD DEV.: 96.50
		RELATIVE DEV.: .16.61
		ACCURACY: -7.77

INPUT DATA IN ASCENDING ORDER:

65	46.00	R	I	72	570.00	I	48	635.00
73	130.00	R	I	81	570.00	I	78	635.00
13	152.00	R	I	71	575.00	I	5	640.00
54	210.00	R	I	39	580.00	I	93	640.00
77	210.00	R	I	83	580.00	I	68	645.00
61	270.00	R	I	52	590.00	I	33	645.00
75	380.00		I	90	594.00	I	15	650.00
74	385.00		I	11	600.00	I	30	650.00
91	387.00		I	28	600.00	I	58	650.00
62	405.00		I	59	605.00	I	69	660.00
67	420.00		I	66	610.00	I	63	672.00
56	443.00		I	76	614.00	I	22	680.00
31	444.00		I	55	630.00	I	9	690.00
88	450.00		I	89	630.00	I	18	810.00
1	530.00		I	82	630.00	I	53	1110.00 R
80	530.00		I	8	630.00	I	60	1220.00 R
10	540.00		I					

Tabell 9. Statistikk for Tot-N, prøve D

NUMBER:	41	MEAN:	712.98	RANGE:	570.00
		MEDIAN:	740.00	VARIANCE:	13850.27
		TRUE VALUE:	780.00	STANDARD DEV.:	117.69
				RELATIVE DEV.:	16.51
				ACCURACY:	-8.59

INPUT DATA IN ASCENDING ORDER:

65	62.00	R	I	72	680.00	I	68	770.00
73	167.00	R	I	81	680.00	I	83	770.00
77	260.00	R	I	89	710.00	I	5	770.00
54	275.00	R	I	80	710.00	I	71	775.00
61	340.00	R	I	52	715.00	I	28	780.00
13	352.00	R	I	10	720.00	I	9	780.00
88	400.00		I	76	725.00	I	15	790.00
91	423.00		I	59	729.00	I	33	795.00
74	475.00		I	58	730.00	I	69	800.00
31	510.00		I	11	730.00	I	22	810.00
67	538.00		I	39	740.00	I	63	820.00
62	550.00		I	78	750.00	I	93	820.00
82	600.00		I	8	760.00	I	30	840.00
55	630.00		I	1	760.00	I	66	840.00
56	633.00		I	48	765.00	I	18	970.00
75	670.00		I	90	769.00	I	60	1120.00
53	680.00	R	I					

Tabell 10. Statistikk for Tot-N, differanse mellom prøver

NUMBER:	41	MEAN:	135.80	RANGE:	290.00
		MEDIAN:	130.00	VARIANCE:	1636.76
		TRUE VALUE:	150.00	STANDARD DEV.:	40.46
				RELATIVE DEV.:	29.79
				ACCURACY:	-9.46

INPUT DATA IN ASCENDING ORDER:

55	0.00	I	76	111.00	I	39	160.00
65	16.00	R	78	115.00	I	18	160.00
82	30.00	I	67	118.00	I	90	175.00
91	36.00	I	59	124.00	I	10	180.00
73	37.00	R	68	125.00	I	28	180.00
88	50.00	I	52	125.00	I	80	180.00
77	50.00	R	22	130.00	I	93	180.00
54	65.00	R	8	130.00	I	83	190.00
31	66.00	I	5	130.00	I	56	190.00
61	70.00	R	48	130.00	I	30	190.00
89	80.00	I	11	130.00	I	71	200.00
58	80.00	I	69	140.00	I	13	200.00
74	90.00	I	15	140.00	I	66	230.00
9	90.00	I	62	145.00	I	1	230.00
60	100.00	R	63	148.00	I	75	290.00
72	110.00	I	33	150.00	I	53	430.00
81	110.00	I					

Tabell 11. Statistikk for KOF<sub>dikr</sub>, prøve C

NUMBER: 67	MEAN: 115.06	RANGE: 74.00
	MEDIAN: 115.00	VARIANCE: 182.12
	TRUE VALUE: 120.00	STANDARD DEV.: 13.50
		RELATIVE DEV.: 11.73
		ACCURACY: -4.12

INPUT DATA IN ASCENDING ORDER:

41	49.00 R	I	27	110.00	I	14	120.00
46	57.00 R	I	31	110.00	I	22	120.00
37	80.00 R	I	43	112.00	I	72	120.00
38	82.00	I	48	112.00	I	74	120.00
29	83.00	I	85	112.00	I	69	120.00
78	87.00 R	I	81	113.00	I	5	121.00
23	91.00	I	36	113.00	I	28	122.00
68	94.00	I	33	114.00	I	45	125.00
88	94.00	I	11	114.00	I	49	125.00
59	96.00	I	86	115.00	I	51	126.00
10	100.00	I	26	115.00	I	3	127.00
54	100.00	I	62	115.00	I	18	128.00
24	102.00	I	52	115.00	I	44	129.00
9	103.00	I	8	116.00	I	1	130.00
70	103.00	I	2	116.00	I	13	130.00
19	104.00	I	83	116.00	I	93	130.00
90	104.00	I	12	116.00	I	35	131.00
32	105.00	I	92	116.00	I	87	133.00
55	106.00	I	30	117.00	I	53	139.00 R
4	106.00	I	39	117.00	I	77	140.00 R
71	106.00	I	20	117.00	I	60	140.00
91	106.00	I	89	118.00	I	65	143.00
7	108.00	I	58	118.00	I	67	145.00
17	110.00	I	66	118.00	I	6	156.00
82	110.00 R	I	34	118.00 R	I	40	165.00 R
15	110.00	I					

Tabell 12. Statistikk for KOF<sub>dikr</sub>, prøve D

NUMBER: 67	MEAN: 86.72	RANGE: 80.00
	MEDIAN: 87.00	VARIANCE: 263.75
	TRUE VALUE: 96.00	STANDARD DEV.: 16.24
		RELATIVE DEV.: 18.73
		ACCURACY: -9.67

INPUT DATA IN ASCENDING ORDER:

77	34.00 R	I	88	83.00	I	1	95.00
82	40.00 R	I	71	83.00	I	14	96.00
78	45.00 R	I	26	84.00	I	5	96.00
19	50.00	I	20	84.00	I	39	96.00
29	50.00	I	62	85.00	I	83	97.00
31	54.00	I	58	85.00	I	22	98.00
55	55.00	I	74	85.00	I	33	98.00
38	56.00	I	17	86.00	I	72	98.00
23	60.00	I	4	86.00	I	65	100.00
59	65.00	I	90	86.00	I	28	100.00
10	69.00	I	27	86.00	I	15	100.00
43	69.00	I	69	87.00	I	6	101.00
24	70.00	I	66	87.00	I	11	102.00
54	71.00	I	35	88.00	I	30	105.00
12	72.00	I	7	88.00	I	18	106.00
9	72.00	I	92	89.00	I	51	108.00
32	73.00	I	85	90.00	I	49	109.00
91	73.00	I	45	90.00	I	40	110.00 R
48	75.00	I	89	90.00	I	2	112.00
46	76.00 R	I	67	91.00	I	60	112.00
41	76.00 R	I	8	92.00	I	68	121.00
36	77.00	I	93	92.00	I	70	130.00
52	78.00	I	44	94.00	I	34	141.00 R
81	79.00	I	87	94.00	I	53	149.00 R
3	80.00	I	86	95.00	I	37	160.00 R
13	82.00	I					

Tabell 13. Statistikk for KOF<sub>dikr</sub>, differanse mellom prøver

NUMBER: 67	MEAN: 29.96	RANGE: 52.00
	MEDIAN: 31.00	VARIANCE: 64.55
	TRUE VALUE: 24.00	STANDARD DEV.: 8.03
		RELATIVE DEV.: 26.82
		ACCURACY: 24.81

INPUT DATA IN ASCENDING ORDER:

2	4.00	I	27	24.00	I	44	35.00
15	10.00	I	5	25.00	I	45	35.00
53	10.00 R	I	38	26.00	I	74	35.00
88	11.00	I	68	27.00	I	1	35.00
11	12.00	I	70	27.00	I	36	36.00
30	12.00	I	41	27.00 R	I	48	37.00
33	16.00	I	92	27.00	I	52	37.00
49	16.00	I	60	28.00	I	93	38.00
51	18.00	I	89	28.00	I	87	39.00
90	18.00	I	54	29.00	I	78	42.00 R
46	19.00 R	I	62	30.00	I	43	43.00
83	19.00	I	66	31.00	I	65	43.00
86	20.00	I	9	31.00	I	35	43.00
4	20.00	I	26	31.00	I	12	44.00
7	20.00	I	59	31.00	I	3	47.00
39	21.00	I	23	31.00	I	13	48.00
18	22.00	I	10	31.00	I	55	51.00
85	22.00	I	24	32.00	I	19	54.00
28	22.00	I	32	32.00	I	67	54.00
22	22.00	I	20	33.00	I	6	55.00
72	22.00	I	69	33.00	I	40	55.00 R
34	23.00 R	I	58	33.00	I	31	56.00
71	23.00	I	91	33.00	I	82	70.00 R
14	24.00	I	29	33.00	I	37	80.00 R
17	24.00	I	81	34.00	I	77	106.00 R
8	24.00	I					