

0-8101401

RINGTESTER FOR KJEMISKE VANNANALYSER

Ringtest 8113: Permanganattall, kjemisk oksygenforbruk (COD_{Cr}) og biokjemisk oksygenforbruk (BOD)

31. mars 1981

Saksbehandler:	Håvard Hovind
Medarbeider:	Kari Ormerod
Leder for referanseaktivitetene:	Ingvar Dahl
Instituttssjef:	Kjell Baalsrud

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer: 0-81014-01
Undernummer:
Løpenummer: 1271
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: RINGTESTER FOR KJEMISKE VANNANALYSER Ringtest 8113: Permanganattall, kjemisk oksygenforbruk (COD _{Cr}) og biokjemisk oksygenforbruk (BOD)	Dato: 31. mars 1981
	Prosjektnummer: 0-8101401
Forfatter(e): Hovind, Håvard	Faggruppe:
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 38

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
---	----------------------------------

Ekstrakt:

I februar-mars 1981 deltok 111 laboratorier i en ringtest som omfattet bestemmelse av permanganattall, kjemisk oksygenforbruk (COD_{Cr}) og biokjemisk oksygenforbruk (BOD) i syntetiske vannprøver. Ut fra absolutte nøyaktighetskrav ble 64 % av analyseresultatene klassifisert som akseptable.

4 emneord, norske:
1. ringtest
2. permanganattall
3. kjemisk oksygenforbruk
4. biokjemisk oksygenforbruk

4 emneord, engelske:
1. intercalibration
2. permanganate value
3. chemical oxygen demand
4. biochemical oxygen demand

Håvard Hovind
Prosjektleders sign.:

Rolf Tore Jensen
Seksjonsleders sign.:

Kjell Bealrud
Instituttstjefers sign.:

ISBN 82-577-0358-3

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1. INNLEDNING	4
2. GJENNOMFØRING	4
2.1 Analyseparametre og metoder	4
2.2 Vannprøver og kontrollanalyser	5
2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering	6
2.4 Presentasjon og tolking av analysedata	6
3. RESULTATER	13
3.1 Permanganattall	15
3.2 Kjemisk oksygenforbruk (COD _{Cr})	16
3.3 Biokjemisk oksygenforbruk (BOD)	16
4. KLASSIFISERING AV RESULTATENE	18
5. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	19
LITTERATURHENVISNINGER	21
TILLEGG	
Deltagernes analyseresultater og statistiske beregninger	22

FIGURER

1. Permanganattall,	prøvepar A,B	7
2. Permanganattall,	prøvepar C,D	8
3. Kjemisk oksygenforbruk,	prøvepar A,B	9
4. Kjemisk oksygenforbruk,	prøvepar C,D	10
5. Biokjemisk oksygenforbruk,	prøvepar A,B	11
6. Biokjemisk oksygenforbruk,	prøvepar C,D	12

TABELLER

	Side
1. Oversikt over resultatene ved ringtest 8113	14
2. Klassifisering av analyseresultatene	18
3. De enkelte deltageres analyseresultater	24
4. Statistikk, permanganattall, prøvepar A,B	27
5. Statistikk, permanganattall, prøvepar C,D	29
6. Statistikk, kjemisk oksygenforbruk, prøvepar A,B	31
7. Statistikk, kjemisk oksygenforbruk, prøvepar C,D	33
8. Statistikk, biokjemisk oksygenforbruk, prøvepar A,B	35
9. Statistikk, biokjemisk oksygenforbruk, prøvepar C,D	37

1. INNLEDNING

I forbindelse med etablering av kontrollordninger for utslipp fra industri og kommunale rensanlegg tilbyr Statens forurensningstilsyn (SFT) industribedrifter, institusjoner og frittstående laboratorier å delta i et løpende ringtestsamarbeid for kjemiske vannanalyser. Hovedformålet er å høyne det analysefaglige nivå ved laboratoriene og sette bedrifter og kommuner i stand til å utøve en forsvarlig utslippskontroll (egenkontroll).

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) har på oppdrag av SFT stått for planlegging og organisering av ringtestene. Fra 1981 fungerer NIVA som nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser. Ringtestsamarbeidet vil bli videreført i referanselaboratoriets regi.

Siden høsten 1976 er det gjennomført 12 ringtester. Den foreliggende ringtest (8113) omfatter bestemmelse av permanganattall, kjemisk oksygenforbruk (COD_{Cr}) og biokjemisk oksygenforbruk (BOD).

2. GJENNOMFØRING

2.1 Analyseparametre og metoder

Etter samråd med SFT ble det besluttet at ringtest 8113 skulle omfatte bestemmelse av permanganattall, kjemisk oksygenforbruk (COD_{Cr}) og biokjemisk oksygenforbruk (BOD).

For alle tre parametrene foreligger Norsk Standard (1-3), og disse ble forutsatt benyttet ved ringtesten. Norsk Standard for biokjemisk oksygenforbruk gjelder bruk av fortynningsmetoden. Men ettersom enkelte av ringtestdeltagerne benytter en manometrisk metode rutinemessig, ble disse stilt fritt om de ønsket å benytte denne metoden istedenfor fortynningsmetoden. Det ble påpekt at de i så fall måtte regne med noe avvikende resultater, særlig i det laveste området.

Ved bestemmelse av biokjemisk oksygenforbruk foreskriver NS 4749 bruk av Norsk Standard ved bestemmelse av pH og ved oksygenanalysen (4,5).

Angående Norsk Standard for bestemmelse av oppløst oksygen, ble det i forbindelse med denne ringtesten knyttet en kommentar til punkt 3.8. Reagenskontroll, der det blant annet står:

"Om en svak färg uppstår kan ett korrektionsvärde fastlägges genom att titrera med tiosulfat tills lösningen är färglös. Om dette värde överskrider 0,1 ml skall nya reagenslösningar beredas. Natriumjodiden eller mangan(II)sulfatet är vanligen orsak till besvären."

Erfaringen ved NIVA er at disse kjemikaliene alltid gir en viss blåfarging. Dette problemet kan reduseres ved å sørge for at beholdningen av reagensløsninger er så stor at de samme løsninger kan brukes ved bestemmelse av oksygeninnholdet både ved starten av BOD-analysen, og etter syv døgn.

Det er nå vedtatt en revidert utgave av Norsk Standard for bestemmelse av permanganattall, og i overensstemmelse med den internasjonale betegnelsen blir denne parameteren kalt "kjemisk oksygenforbruk, COD_{Mn} ". Enheten ved angivelse av analyseresultater er mg O/l.

2.2 Vannprøver og kontrollanalyser

Det ble laget fire syntetiske prøver ved å løse nøyaktig innveide mengder av organiske forbindelser (pro analysi kvalitet) i destillert vann. 10,00 ml av disse løsningene ble overført til glassampuller som deretter ble smeltet igjen og autoklavert ved 120 °C i 10 minutter.

Før analyse skulle innholdet i disse ampullene fortynnes til 1000 ml med destillert vann, og alle tre parametre bestemmes i alle fire prøvene. Ved en serie på ti innveininger ble det funnet at mengden av overført prøve til ampullene varierte innenfor yttergrensene $\pm 0,10$ %. Variasjoner i mengden av tilsendt prøve skulle derfor ikke gi noe vesentlig bidrag til usikkerheten i analyseresultatene. Både før og etter tidspunktet for utsendelse ble det tatt ut ampuller til kontrollanalyse ved NIVA. Disse analysene viste at løsningene var stabile i hele ringtestperioden så lenge ampullene var uåpnet.

2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering

Prøvene ble sendt fra NIVA tirsdag 17. februar 1981 og nådde med få unntagelser frem til adressatene i løpet av uken. Tidsfristen for retur av analyseresultater var satt til tirsdag 10. mars. De siste resultatene ble mottatt ved NIVA tirsdag 17. mars, og de statistiske beregninger ble foretatt samme dag. Av 115 påmeldte laboratorier var det ialt 111 som returnerte analyseresultater. Ett laboratorium sendte inn resultatene etterat de statistiske beregningene var fullført, og er derfor ikke tatt med i rapporten.

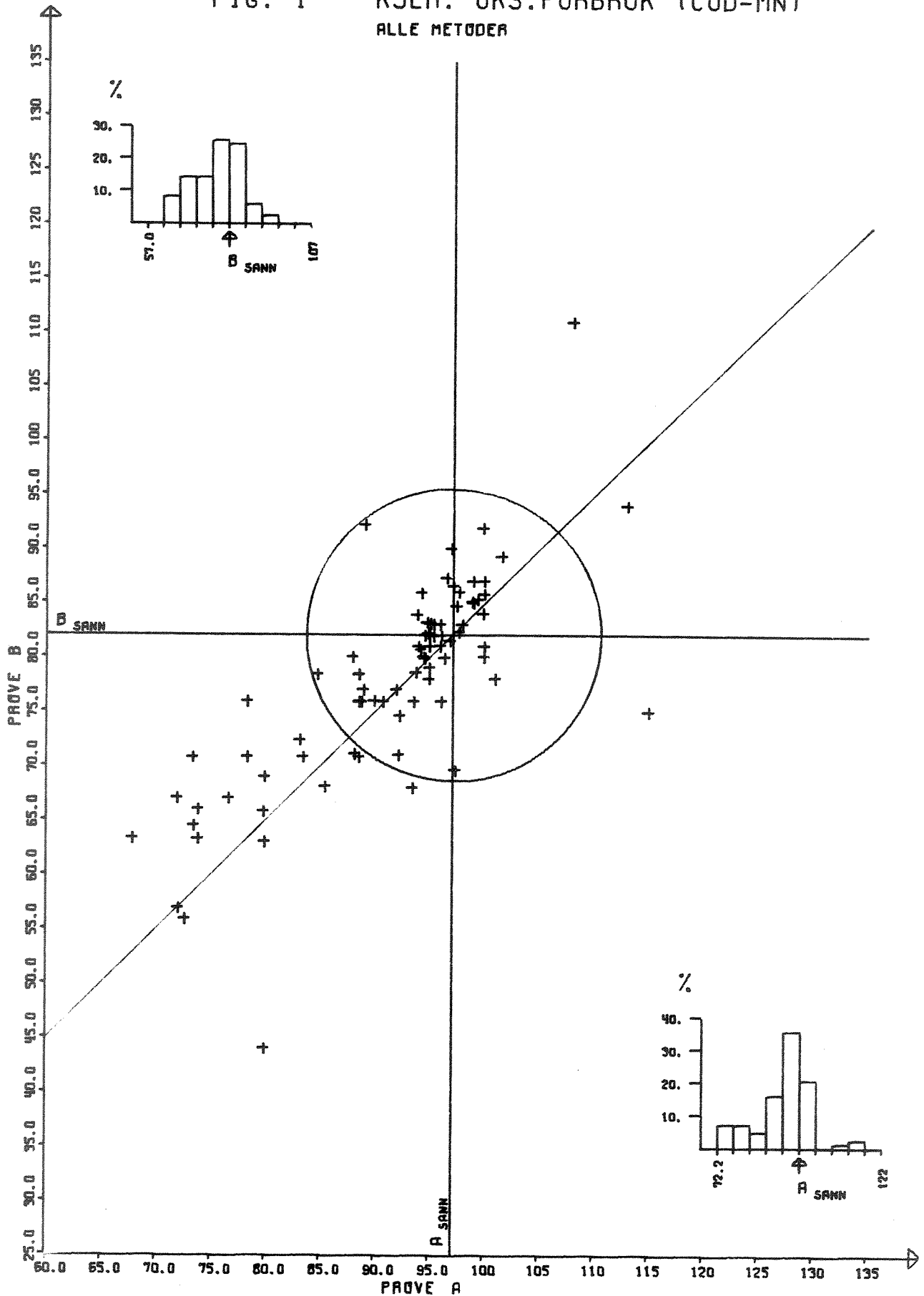
2.4 Presentasjon og tolkning av analysedata

Ringtesten ble gjennomført etter Youdens metode, som er inngående beskrevet tidligere (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 rettvisklet koordinatsystem. Alle resultatparene markeres i diagrammet med et symbol, f.eks. et lite kors (kfr. figurene 1-6).

Den grafiske presentasjonsformen gjør det mulig å skjelne mellom systematiske og tilfeldige analysefeil hos deltagerne. De to linjene i diagrammet som representerer prøvenes sanne verdier, deler dette i fire kvadranter. I et tenkt tilfelle hvor analysen utelukkende påvirkes av tilfeldige feil, vil resultatparene (korsene) fordele seg jevnt over de fire kvadrantene. I praksis derimot har korsene en tendens til å samle seg i nedre venstre og øvre høyre kvadrant, og danner ofte et karakteristisk ellipseformet mønster langs 45° -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.

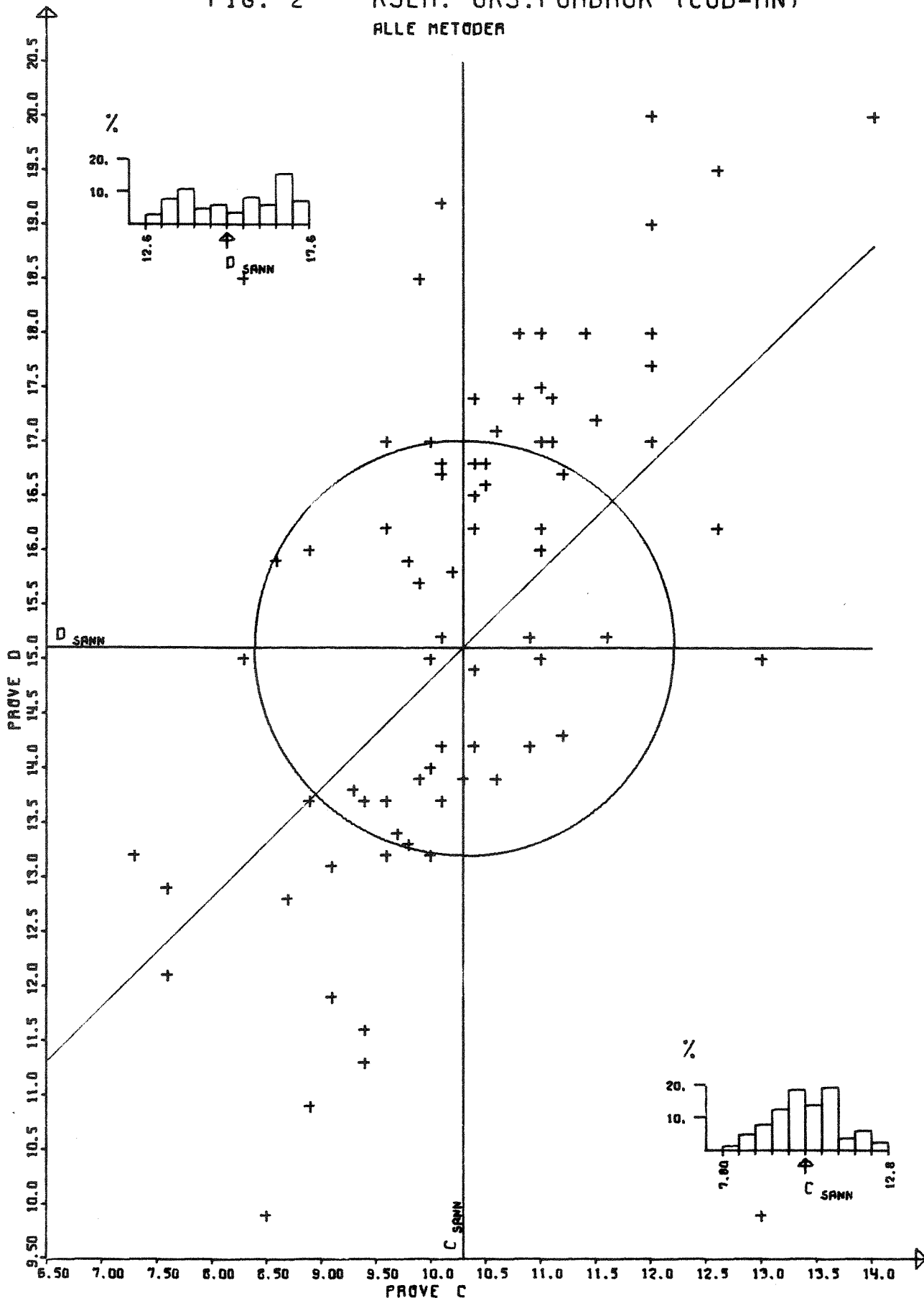
Grensen for akseptable resultater er angitt som en sirkel med sentrum i skjæringspunktet mellom linjene som markerer de sanne verdier. Avstanden fra sirkelens sentrum til det enkelte kors i diagrammet er et mål for laboratoriets totale analysefeil. Avstanden langs 45° -linjen gir et uttrykk for størrelsen av de systematiske feil, mens avstanden vinkelrett på denne linjen antyder bidraget fra de tilfeldige feil. Labora-

FIG. 1 KJEM. ØKS.FØRBRUK (COD-MN)
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-01014
DATO: 81-3 -31

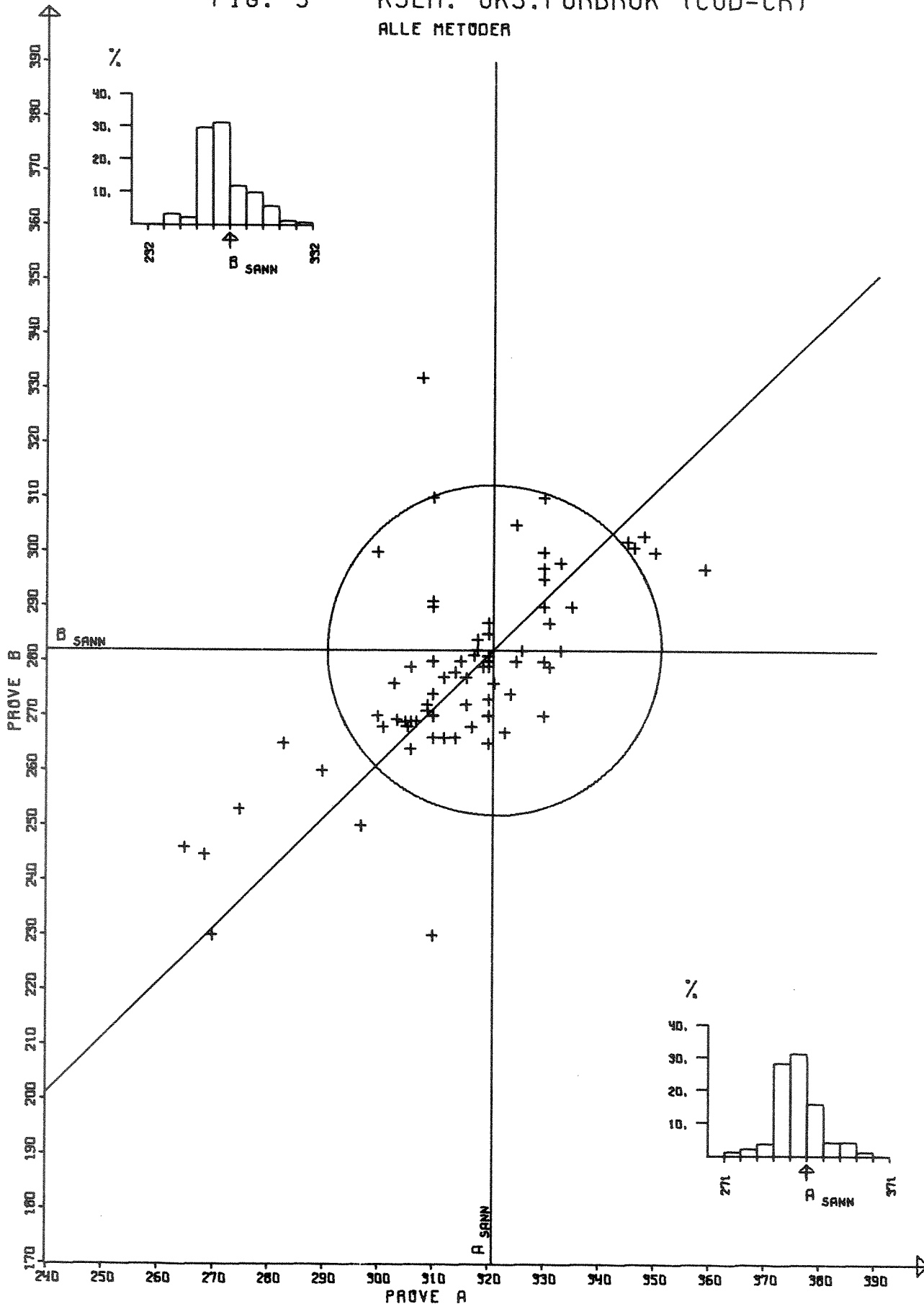
FIG. 2 KJEM. ØKS.FØRBRUK (COD-MN)
ALLE METODER



NIVÅ PROSJEKT: 0-01014
DATO: 01-3 -31

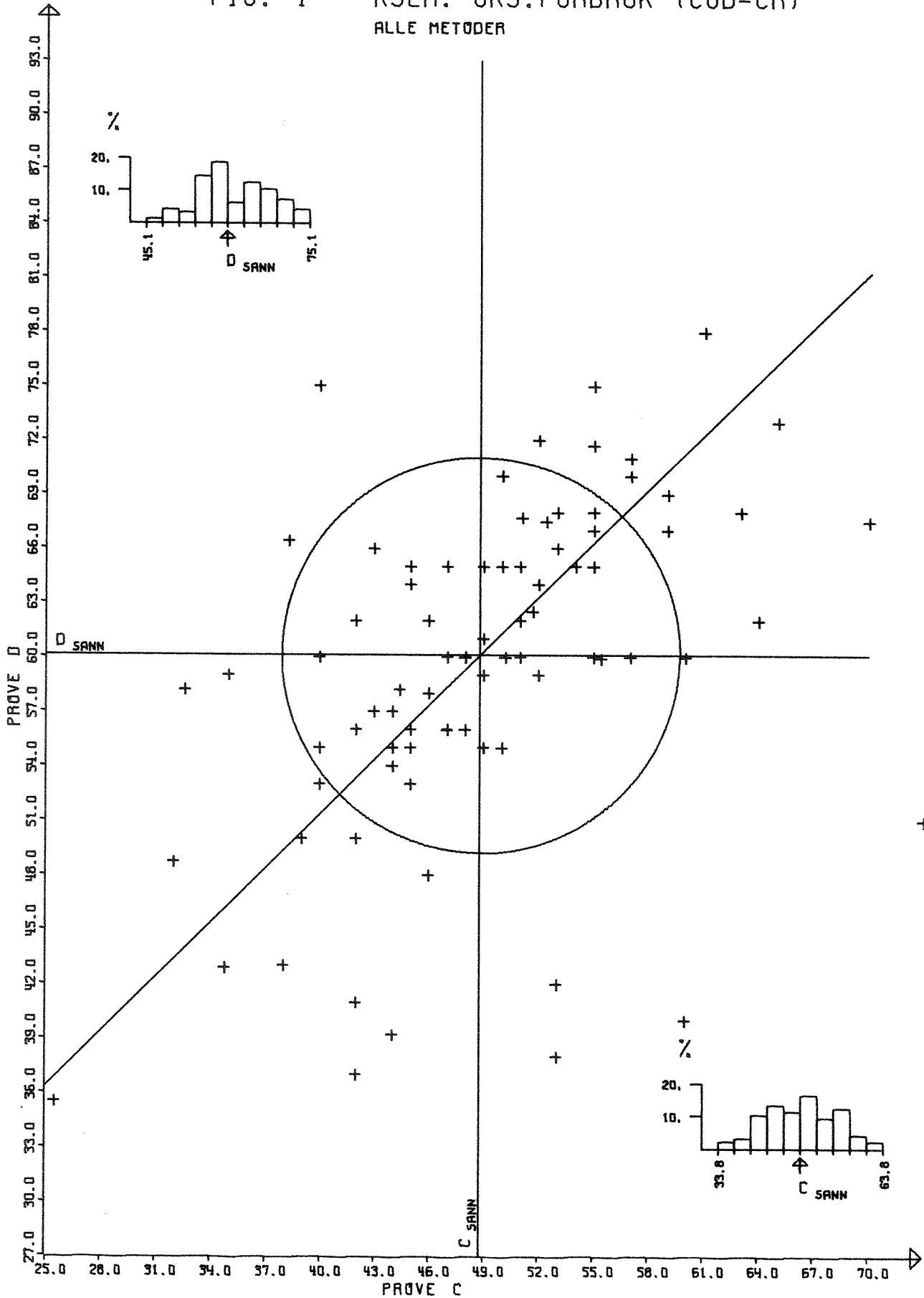
FIG. 3

KJEM. ØKS.FØRBRUK (COD-CR)
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-01014
DATO: 01-9-31

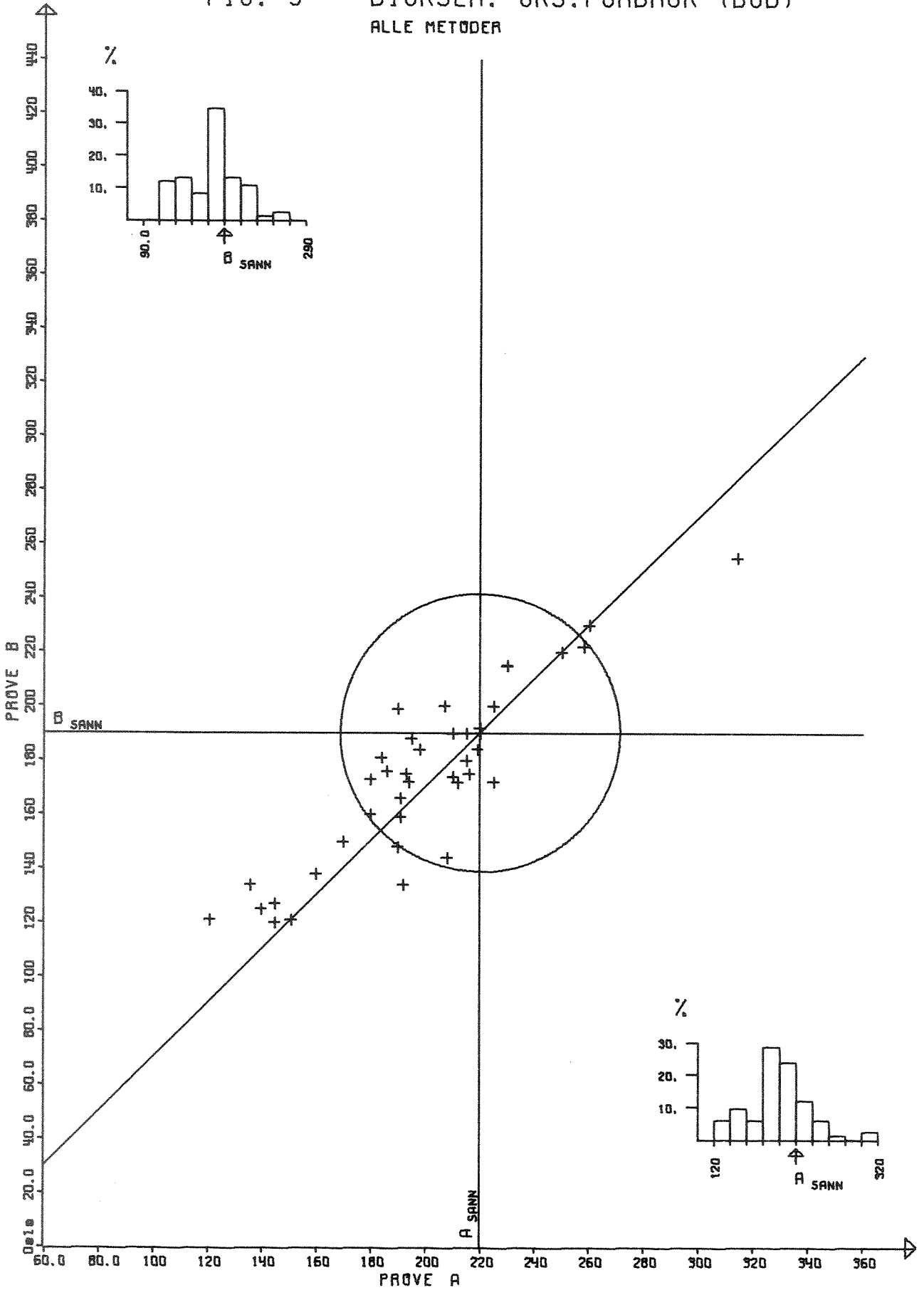
FIG. 4 KJEM. ØKS.FØRBRUK (COD-CR)
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 81-3 -31

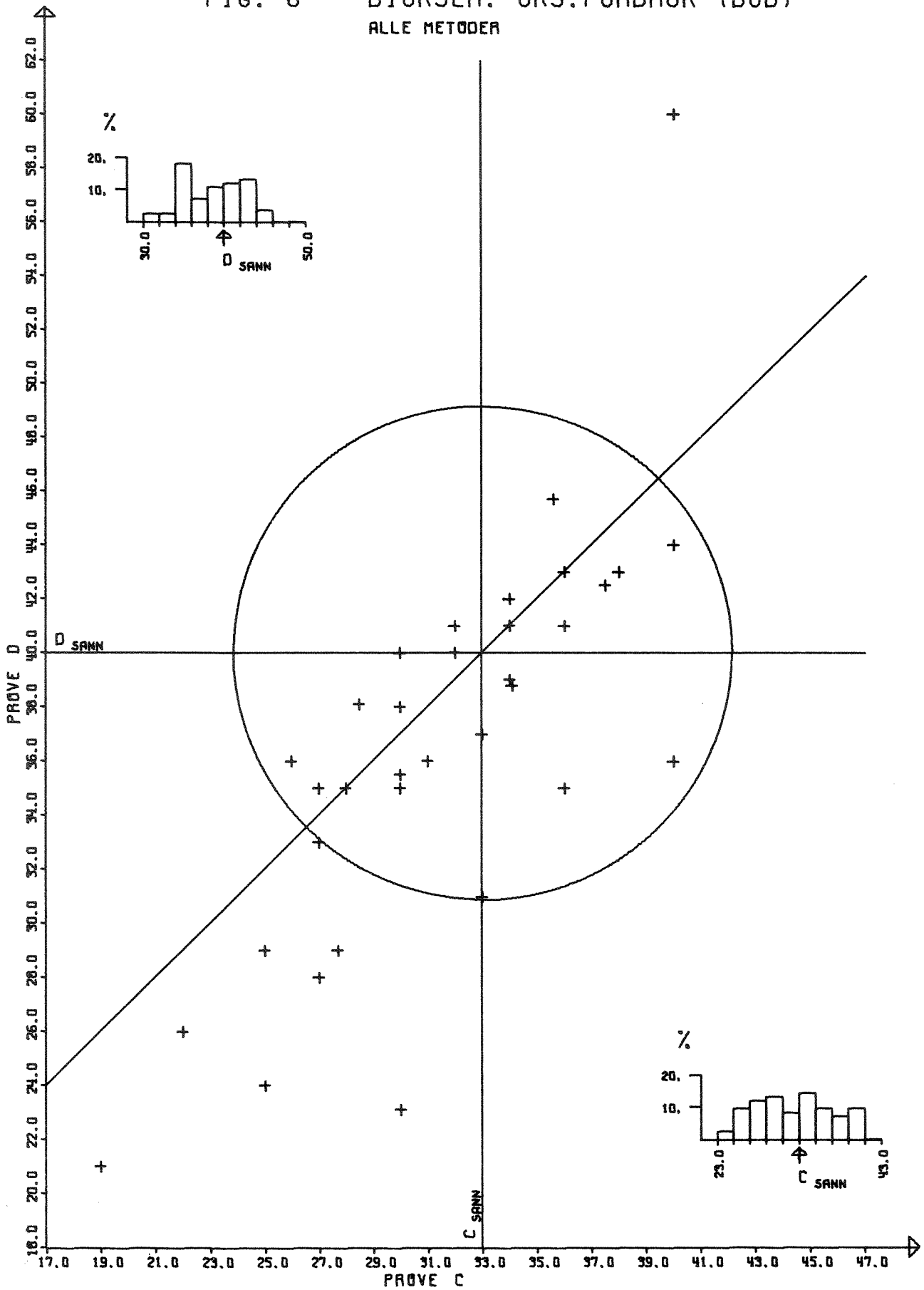
FIG. 5

BLOKJEM. ØKS.FØRBRUK (BØD)
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-01014
DATO: 81-3-31

FIG. 6 BIØKJEM. ØKS.FØRBRUK (BØD)
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-01014
DATO: 01-3 -31

toriets plassering i diagrammet gir altså direkte opplysninger om analysefeilens art og størrelse, slik at man lettere kan finne frem til årsakene.

Systematiske feil kan f.eks. skyldes unøyaktige kalibreringsløsninger, dårlig instrumentkalibrering, feilaktig arbeidsteknikk eller mangler ved analysemetoden. Årsaken til de tilfeldige feil kan være ukontrollerbare variasjoner i analysebetingelsene - bl.a. som følge av ustabilitet hos instrumenter og forskjeller i mengden av tilsatte reagenser - eller menneskelig svikt (fortynningsfeil, avlesningefeil, regne- og skrivefeil).

For hver enkelt prøve er dessuten analyseresultatene fremstilt i et histogram som er plassert langs den tilhørende akse i Youdendiagrammet. Det aktuelle måleområde er delt inn i ti intervaller. Sann verdi, eventuelt medianverdien, er markert mellom de to midtre stolpene i histogrammet. Prosentvis andel av resultatene i hvert intervall kan leses av på ordinaten.

3. RESULTATER

Deltagernes analyseresultater er bearbeidet statistisk og illustrert grafisk ved hjelp av EDB-programmer utarbeidet ved NIVA. Fremgangsmåten ved behandlingen av tallmaterialet er nærmere omtalt i tillegget til rapporten.

En oversikt over analyseresultatene er gjengitt i tabell 1. I de tilfeller der deltagerne har angitt resultatene med mer enn tre gjeldende sifre, er avrunding foretatt av NIVA. For permanganattallet skulle resultatet angis i mg O/l, selv om den gjeldende utgave av Norsk Standard foreskriver at resultatet angis i mg KMnO_4 /l. Enkelte av deltagerne har derfor angitt resultatene i henhold til Norsk Standard, og disse er av NIVA omregnet til mg O/l ved å multiplisere med faktoren 0,253 (i forslaget til ny utgave av Norsk Standard for bestemmelse av permanganattall er det foreslått at resultatet angis i mg O/l).

TABELL 1. OVERSIKT OVER RESULTATENE VED RINGTEST 8113

PARAMETER METODE	PRØVE- PAR	SAMME VERDIER		ANTALL		MEDIAN		GJENNOMSNIT/STANDARDVARIASJON		RELATIVT STAVVIK		RELATIV FEIL			
		1	2	TOT	U	1	2	SNITT	STD	1	2	1	2		
KJEM. OKS.FORBRUK (COD-MN) ALLE METODER NS 4732 AVVIKENDE METODER	AB	97.20	82.00	84	3	94.50	79.90	91.46	9.14	77.93	7.97	9.99	10.22	-5.01	-4.06
				82	3	94.30	79.00	91.08	8.87	77.61	7.79	9.73	10.03	-6.30	-5.35
				2	0	106.50	90.50	106.50			90.50				9.57
KJEM. OKS.FORBRUK (COD-MN) ALLE METODER NS 4732 AVVIKENDE METODER	CO	10.30	15.10	84	3	10.30	15.90	10.32	1.25	15.40	2.36	12.10	15.32	0.18	1.96
				82	3	10.20	15.00	10.29	1.25	15.35	2.33	12.11	15.16	-0.14	1.67
				2	0	11.60	17.15	11.60		17.15					12.62
KJEM. OKS.FORBRUK (COD-CR) ALLE METODER NS 4748 AVVIKENDE METODER	AB	321.00	282.00	98	7	317.00	279.00	315.62	15.88	277.89	15.98	5.03	5.75	-1.68	-1.46
				91	6	317.00	277.00	315.28	15.90	277.34	16.04	5.04	5.78	-1.78	-1.65
				7	0	325.00	280.00	342.46	60.31	289.13	15.81	17.61	5.47	6.68	2.53
KJEM. OKS.FORBRUK (COD-CR) ALLE METODER NS 4748 AVVIKENDE METODER	CO	48.80	60.10	98	10	49.00	60.00	48.86	8.14	59.54	9.17	16.65	15.41	0.12	-0.02
				91	11	48.50	60.00	48.34	7.64	59.03	9.15	15.81	15.51	-0.94	-1.78
				7	0	50.00	67.50	51.20	9.11	66.64	6.56	17.75	9.85	5.09	10.89
BIOKJEM. OKS.FORBRUK (BOD) ALLE METODER FORTYNINGSMETODE, NS 4749 FORTYNINGSMETODE, ANDRE MANOMETRISKE METODER	AB	220.00	190.00	42	3	195.00	175.00	196.45	32.86	172.20	30.10	16.72	17.53	-10.70	-9.37
				27	1	191.50	171.85	193.76	33.12	167.99	31.30	17.09	18.63	-11.93	-11.59
				2	0	214.50	179.00	214.50		179.00					-2.50
BIOKJEM. OKS.FORBRUK (BOD) ALLE METODER FORTYNINGSMETODE, NS 4749 FORTYNINGSMETODE, ANDRE MANOMETRISKE METODER	CO	33.00	40.00	42	3	32.00	37.00	31.39	5.67	37.15	8.23	18.07	22.14	-4.86	-7.13
				27	2	30.00	37.00	30.36	4.98	36.51	8.08	16.41	22.14	-8.01	-8.73
				2	0	31.50	38.50	31.50		38.50					-4.55
			13	1	36.00	38.00	33.54	7.04	38.25	9.36	20.98	24.46	1.64	-4.38	

U = UTELATTE RESULTATER

For hver parameter og analysemetode er gjengitt den sanne verdi og noen utvalgte statistiske størrelser. Sann verdi for kjemisk oksygenforbruk ble beregnet ut fra de innveide stoffmengder. For permanganattall og biokjemisk oksygenforbruk ble sann verdi satt lik middelverdien av resultatene fra kontrollanalysene ved NIVA.

Analyseresultatene er illustrert i figurene 1-6 der hvert laboratorium er representert med et kors. Noen resultater som avviker betydelig fra de sanne verdier er ikke kommet med i diagrammene. De enkelte laboratoriers resultater - ordnet etter tildelte identifikasjonsnumre - fremgår av tabell 3, se tillegget.

Et mer fullstendig statistisk materiale er samlet i de øvrige tabellene i tillegget. Enkeltresultater som er utelatt ved beregningene, er merket med bokstaven U.

3.1 Permanganattall

84 laboratorier returnerte resultater for bestemmelse av permanganattall, og av disse fulgte 82 Norsk Standard. Resultatene er presentert i figurene 1 og 2, og i tabellene 4 og 5.

Laboratorium nr. 11 har bare angitt resultatet for løsning C i prøvepar C,D, og er derfor utelatt ved de statistiske beregninger. Et laboratorium (nr. 60) har muligens forbyttet resultatene for prøve C og D.

Ellers er de systematiske feil fremtredende ved bestemmelsen av permanganattall, og disse gjør seg særlig gjeldende i negativ retning for prøvepar A,B der innholdet av organisk stoff er høyest. Den samme tendens gjør seg ikke gjeldende ved bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk (COD_{Cr}) hos de samme laboratorier, og feilen må derfor være av metodisk art. Denne tendensen er heller ikke utpreget for prøvepar C,D, men her er innholdet av organisk stoff i prøve D såvidt høyt at denne prøven bør fortynnes. Gjennom forsøk har det vist seg at man etter fortykning gjerne får noe høyere resultater enn i ufortynnede prøver.

Resultatene ved denne analysen er utpreget avhengig av reaksjonsbetingelsene, og det er derfor viktig at analysene utføres i henhold til forskriften.

Det stilles store krav til nøyaktighet ved denne analysen, og det er viktig med en nøyaktig dosering av kaliumpermanganat og en nøyaktig utført innstilling av natriumtiosulfatløsningen, samt en nøye utført titrering. De laboratorier som har relativt store bidrag av tilfeldige feil bør derfor kontrollere selve analyserutinen. Laboratorier med store systematiske feil bør kontrollere kaliumpermanganat- og natriumtiosulfatløsningene, og hvis mulig undersøke om blindprøvekorreksjonen er riktig.

3.2 Kjemisk oksygenforbruk (COD_{Cr})

98 av de 111 deltagende laboratorier returnerte resultater for kjemisk oksygenforbruk. Av disse benyttet 91 Norsk Standard, eller NIVAs forskrift datert 27-01-77 (7) som er i overensstemmelse med Norsk Standard. Resultatene er presentert i figurene 3 og 4 og i tabellene 6 og 7.

To laboratorier (nr. 11 og 64) har sendt inn resultatet bare for den ene prøven i prøvepar C,D, og er derfor utelatt ved de statistiske beregninger. Laboratorium nr. 91 har sannsynligvis gjort en regnefeil for prøvepar C,D. Som det fremgår av figurene er relativt mange av analyseresultatene i det laveste konsentrasjonsområdet tildels sterkt påvirket av tilfeldige feil. Det store relative standardavviket for prøvepar C,D må ses i sammenheng med at analyseresultatene ligger i den lavere del av det konsentrasjonsområde som metoden er beregnet for.

Ellers blir bildet dominert av de systematiske feil. I denne sammenheng kan det være grunn til å understreke at analyseresultatene er avhengig av reaksjonsbetingelsene, f.eks. oppvarmingstemperatur og -tid, mengde og type av organisk stoff, samt konsentrasjonen av oksydasjonsmiddel, katalysator og syre. Ved store systematiske feil bør derfor reagensløsningene og titrervæsken samt blindprøvebestemmelsen kontrolleres.

3.3 Biokjemisk oksygenforbruk (BOD)

Ialt 42 av deltagerne returnerte resultater for biokjemisk oksygenforbruk. Av disse benyttet 27 laboratorier fortynningsmetoden i henhold til Norsk Standard, mens 13 laboratorier benyttet manometriske metoder. Resultatene er presentert i figurene 5 og 6, og i tabellene 8 og 9.

Som det fremgår av figurene er resultatene ved denne analysen beheftet med tildels store feil. Det er de systematiske feil som dominerer, men i det laveste konsentrasjonsområdet gjør de tilfeldige feil seg sterkere gjeldende. Laboratorium nr. 67 har systematisk for høye verdier for prøvepar A,B, men systematisk for lave verdier for prøvepar C,D.

Gjennomgående er det systematisk for lave resultater for begge prøvepar, og de laboratorier som har sendt inn slike resultater bør søke etter årsaken til dette. En systematisk for lav verdi kan for alle metoders vedkommende skyldes feil ved podematerialet, f.eks. for lavt bakterieinnhold eller inaktiverede bakterier. Her må det også understrekes at det ved denne ringtesten ble benyttet syntetiske prøver som ikke inneholdt næringssalter. Det var derfor av vesentlig betydning at tilstrekkelige mengder av disse ble tilsatt før selve bestemmelsen. Andre feilkilder kan også komme inn, f.eks. at teststoffet er blitt stående ved værelsestemperatur i lengre tid før analysestart.

For fortynningsmetoden er det viktig å passe på at luft ikke kan trenge inn i flaskene via slip-proppen i inkuberingsperioden, da dette vil føre til for lavt registrert oksygenforbruk. Slipet må være dekket av vann, slik det står angitt i NS 4749. Eventuelle fortynninger må dessuten lages slik at oksygenforbruket etter endt inkubering ligger innen det godkjente området ifølge NS 4749.

For manometrisk apparatur er det viktig å unngå svingninger i lufttemperaturen i flaskenes omgivelser før avlesning. Det er også viktig at væsken i flaskene har samme temperatur som luften i flaskenes omgivelser, og at trykket inne i flasken er i likevekt med lufttrykket ved analysestart. Siden må både flaske- og manometerlokk skrus tett igjen. Lekkasje her kan føre til alle de nevnte typer feil.

Det relative standardavvik for alle metodene sett under ett ligger på 18-22 % for prøveparet med lavest oksygenforbruk, og på ca. 17 % for prøveparet med høyest oksygenforbruk. Dette er i overensstemmelse med at man for rutinemessig utførte BOD-analyser regner med et standardavvik på 20 %.

4. KLASSIFISERING AV RESULTATENE

Bedømmelsen av om et analyseresultat er akseptabelt eller ikke, må ses i sammenheng med hvordan det er tenkt benyttet. Som nevnt innledningsvis i denne rapporten er hovedformålet med ringtestsamarbeidet å sette deltagerne i stand til å utøve en forsvarlig utslippskontroll (egenkontroll).

Med dette som utgangspunkt er det funnet hensiktsmessig å vurdere deltagerens analyseresultater på basis av absolutte krav som fastsettes for den enkelte ringtest. Det tas hensyn til hvilke prestasjoner som kan anses å være rimelige ved bruk av moderne metoder og egnet utstyr. Videre legges det vekt på analysenes vanskelighetsgrad, størrelsen av de komponenter som skal bestemmes og prøvenes sammensetning for øvrig.

Ved denne ringtesten ble det analysert stabile, syntetiske løsninger uten innhold av forstyrrende forbindelser.

I figurene 1-6 er avsatt en sirkel med sentrum i skjæringspunktet mellom de to rette linjene som markerer prøvenes sanne verdier, og med en radius som svarer til nøyaktighetsgrensen for vedkommende parameter. Analyseresultater som ligger innenfor denne sirkelen anses som akseptable. En oversikt over deltagerens prestasjoner ved ringtest 8113 er vist i tabell 2.

Tabell 2. Klassifisering av resultatene

Parameter	Prøvepar	Analyseresultater						
		Akseptable		Uakseptable		Ikke bedømt		Totalt antall
		Antall	%	Antall	%	Antall	%	
Permanganattall	A,B	59	70	25	30	0	0	84
	C,D	37	44	46	55	1	1	84
Kjemisk oksygenforbruk (COD _{Cr})	A,B	77	79	20	20	1	1	98
	C,D	56	57	41	42	1	1	98
Biokjemisk oksygenforbruk (BOD)	A,B	28	67	14	33	0	0	42
	C,D	28	67	14	33	0	0	42
S U M		285	64	160	36	3	0	448

Grensen for akseptable resultater ved bestemmelse av permanganattall ble satt til $\pm 15\%$ av de midlere sanne verdier. Dette må anses for å være et rimelig krav til nøyaktighet når man tar hensyn til det aktuelle måleområde. Dette er da også en analysemetode som er relativt godt innarbeidet ved mange laboratorier.

Ettersom oksydasjonen med kaliumdikromat ikke er kvantitativ (utbytte 98-99 % i dette tilfelle), ble det funnet å være riktig ikke å skjerpe kravene til analysenøyaktighet ytterligere for prøvepar C,D, selv om innholdet av organiske forbindelser var noe høyere enn ved tidligere ringtester. Det ble derfor valgt å sette grensen for akseptable resultater til $\pm 10\%$ av de midlere sanne verdier. For prøvepar A,B ble grensen satt til $\pm 20\%$ av de midlere sanne verdier. Den relativt vide grensen for dette prøveparet ble valgt på grunn av det forholdsvis lave oksygenforbruk disse prøvene representerer. Dette er de samme grenser som ble benyttet ved ringtest 7909 (8).

For biokjemisk oksygenforbruk ble det valgt å benytte $\pm 25\%$ av de midlere sanne verdier som grenser for akseptable resultater. Det er da tatt hensyn til det relativt lave oksygenforbruk i prøvepar C,D.

5. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Som et ledd i det løpende ringtestsamarbeid for kjemiske vannanalyser ble ringtest 8113 gjennomført i februar-mars 1981. Planlegging og organisering ble foretatt av NIVA etter oppdrag fra SFT. Ringtesten omfattet bestemmelse av permanganattall, kjemisk oksygenforbruk (COD_{Cr}) og biokjemisk oksygenforbruk (BOD) i syntetiske vannprøver etter normerte metoder.

Av 185 registrerte, aktive laboratorier i ringtestsamarbeidet deltok 111 i denne ringtesten. Analyseresultatene ble bearbeidet statistisk og bedømt ut fra absolutte krav til nøyaktigheten, fastlagt blant annet på grunnlag av prøvenes sammensetning og de anvendte metoder. En tallmessig fremstilling av laboratorienes prestasjoner ved ringtesten finnes i tabell 2, der det er foretatt en inndeling i akseptable og uakseptable resultater.

Hovedinntrykket av ringtesten er at bestemmelsen av organisk stoff ved kjemiske metoder gjennomgående gir relativt bra resultater med tilfredsstillende nøyaktighet og presisjon, så lenge konsentrasjonen i prøvene svarer til analysemetodens optimale måleområde. Hovedinntrykket er imidlertid preget av at systematiske feil gir til dels betydelige avvik mellom deltageres resultater. Ved lavere konsentrasjoner blir resultatene i sterkere grad preget av tilfeldige feil.

For biokjemisk oksygenforbruk derimot er resultatene vesentlig dårligere, og er preget av at svært mange faktorer gjør seg gjeldende ved bestemmelse av denne parameteren.

LITTERATURHENVISNINGER

1. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4732 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av permanganattall. 1. utg., september 1973, 4 s.
2. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4748 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk, COD_{Cr} . Oksydasjon med dikromat. 1. utg., mai 1979, 6 s.
3. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4749 - Vannundersøkelse. Biokjemisk oksygenforbruk, BOD. Fortynningsmetode. 1. utg., juni 1979, 11 s.
4. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4720 - Vannundersøkelse. Måling av pH. 2. utg., februar 1979, 4 s.
5. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4734 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av oppløst oksygen. 1. utg., mai 1975, 7 s.
6. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Notat, 0-70/75 - Sammenligning av analyseresultater ved ringtester. Blindern, 1976-03-20, 8 s.
7. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Analyseforskrift 0-70/75 - Bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk, KOF_{dikr} i vann. Blindern, 1977-01-27, 8 s.
8. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Rapport 0-75070 - Ringtest-samarbeid for kjemiske vannanalyser. Ringtest 7909: Permanganattall (PERM), kjemisk oksygenforbruk (KOF_{dikr}), biokjemisk oksygenforbruk (BOD), totalt organisk karbon (TOC). Blindern, 1979-11-19, 49 s.

T I L L E G G

Deltagernes analyseresultater og statistiske beregninger

De enkelte laboratoriers analyseresultater, ordnet etter stigende identifikasjonsnumre, er vist i tabell 4.

Den statistiske bearbeidelsen av analyseresultatene følger disse retningslinjer: Resultatpar hvor den ene eller begge verdier ligger utenfor sann verdi $\pm 50\%$ forkastes. Av de gjenstående resultater beregnes middelværdi (\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. Tallmaterialet fra den avsluttende beregningsomgangen er gjengitt i tabellene.

Statistiske begreper som er anvendt i tabellene og rapporten for øvrig er kort definert i det følgende:

Sann verdi	Konsentrasjonen av vedkommende komponent (parameter) i prøven, beregnet ut fra tilsatte stoffmengder; eventuelt middelværdien av kontrollanalysene ved NIVA.
Middelværdi	Det aritmetiske middel (gjennomsnitt) av enkeltresultatene.
Median	Den midterste verdi av enkeltresultatene når disse rangeres i stigende orden fra den laveste til den høyeste.
Variasjonsbredde	Differansen mellom høyeste og laveste enkeltresultat.
Varians	Kvadratet av standardavviket.
Standardavvik	Mål for spredning av enkeltresultatene rundt middelværdien.
Relativt standardavvik	Standardavviket uttrykt i prosent av middelværdien.
Relativ feil	Differanse (positiv eller negativ) mellom middelværdi og sann verdi, uttrykt i prosent av sann verdi.

TABELL 3

DE ENKELTE DELTAGERES ANALYSERESULTATER:

	COD-MN MG/L				COD-CR MG/L				COD-MN MG/L				COD-CR MG/L				ROD MG/L							
	A	B			A	B			C	D			C	D			A	B			C	D		
1	98.6	78.4			330.	270.			10.1	13.7			44.0	55.0			151.	121.			34.0	42.0		
2	95.4	81.9			326.	282.			12.6	19.5			51.1	67.7			145.	120.			22.0	26.9		
3	92.4	85.3			301.	268.			8.60	15.9			45.0	56.0										
4					317.	268.							44.0	57.0							25.0	24.0		
5	94.6	79.9			306.	269.			10.4	14.2			52.0	59.0			215.	180.			30.0	35.0		
6	88.6	79.8			310.	290.			9.60	16.2			55.0	60.0										
7	115.	75.0			320.	281.			12.0	19.0			51.0	65.0										
8	73.9	66.0			330.	280.			13.0	15.0			50.0	70.0										
9	88.8	75.9			309.	271.			10.1	16.7			47.0	56.0			191.	166.			33.0	37.0		
10	80.0	69.0			307.	269.			8.30	15.0			40.0	53.0			219.	184.			31.0	36.0		
11	30.0	63.0			317.4	281.1			4.60				54.0											
12	93.6	75.9							8.30	18.5			63.0	68.0										
13	97.5	84.7			331.	287.			10.4	17.4			63.0	68.0										
14	88.6	75.0			320.	280.			10.1	15.2			50.0	70.0			260.	230.			40.0	60.0		
15	100.	87.0			310.	270.			12.0	20.0			47.0	56.0										
16	95.1	83.1			320.	279.			12.6	16.2			55.0	71.7			145.	127.			30.0	23.1		
17	73.5	64.5			320.	285.			9.80	13.3			51.7	62.5			230.	215.			37.5	42.5		
18	95.0	81.0			310.	270.			11.0	17.0			44.0	55.0			250.	220.			40.0	44.0		
19	93.3	74.6			330.	290.			10.4	16.2			45.0	53.0			121.	121.			16.0	6.30		
20	92.0	77.0			325.	280.			10.2	15.8			55.0	67.0			207.	200.			34.0	39.0		
21	94.2	80.7			310.	274.			10.3	13.9			40.0	65.0										
22	190.	85.8			314.	278.			12.0	17.7			50.2	60.0			258.	222.			35.6	45.7		
23	80.0	77.0			300.	270.			9.80	15.9			44.0	54.0										
24	84.8	78.4			324.	274.			9.60	13.7			40.0	60.0			140.	125.			3.00	5.00		
25	101.	78.0			330.	300.			12.0	17.0			55.0	65.0			192.	134.			27.0	35.0		
26					310.	280.							48.0	56.0			191.	159.			28.0	35.0		
27	101.6	89.3							10.8	18.0														
28	96.1	82.0			310.	266.			11.0	16.2			46.0	62.0										
29	100.	81.0			320.	280.			11.0	16.0			45.0	55.0										
30	98.6	75.9			320.	270.			9.40	11.6			55.0	65.0										
31	78.4	70.8							9.60	13.2														
32	94.0	82.2			335.	290.			10.6	13.0			60.0	60.0			215.	190.			40.0	60.0		
33	67.9	63.3			319.	279.			9.10	13.1			46.0	48.0										
34	93.5	68.0							11.0	15.0														
35	95.9	82.0			318.	282.			10.0	17.0			48.0	60.0			180.	160.			36.0	43.0		
36	94.5	80.0			359.	297.			10.4	14.9			64.0	62.0										
37	88.0	80.0							11.0	16.0														
38	96.4	79.9			306.	264.			11.1	17.0			53.0	66.0			314.	255.						
39	93.1	83.1			310.	280.			10.5	16.6			50.0	70.0			211.7	171.7			28.5	38.1		
40	94.8	83.2			330.	310.			10.6	17.1			47.0	65.0			195.	188.			38.0	43.0		
41	72.0	67.0			330.	300.			10.0	15.0			48.0	60.0										
42	90.8	75.9			310.	230.			9.90	18.5			12.0	83.0										
43	93.8	78.6			314.	266.			10.5	16.8			44.4	58.2										
44	91.2	71.0							9.90	13.9														
45	96.0	83.0			320.	287.			10.4	16.5			52.4	67.5			190.	199.			34.1	38.8		
46	96.6	87.3			319.	291.			10.1	19.2			21.0	30.0			193.	175.			27.0	35.0		
47	94.6	82.0			315.	280.			11.0	17.0			48.0	60.0										
48	93.9	83.9			303.5	269.3			10.0	13.2			44.0	39.2			216.	175.			40.0	36.0		
49	76.7	67.0			437.	401.			10.1	14.2			65.0	73.0			186.	176.			27.0	28.0		
50	97.2	86.5			319.	280.			10.9	14.2			40.0	55.0			208.	144.			25.0	29.0		

TABELL 3 (FORTS.)

DE FORTSÆTTE OBTAGETES ANALYSERESULTATER:

	COD-MN MG/L		COD-CR MG/L		COD-MN MG/L		COD-CR MG/L		COD-CR MG/L		BOD MG/L	
	A	B	A	B	C	D	C	D	A	B	A	B
51	101.	111.	530.	320.	40.0	50.0	105.	235.	170.	150.	30.0	38.0
52	94.0	87.0	290.	260.	11.0	18.0	51.0	62.0	136.	134.	36.0	41.0
53	36.2	71.1	320.	265.	9.30	13.8	42.0	62.0	210.	190.	30.0	40.0
54	94.0	81.0	315.	280.	11.5	17.2	49.0	55.0				
55	109.	89.0			9.60	17.0						
56			325.	280.			43.0	66.0				
57	96.9	81.5			11.0	17.5						
58			316.	272.			39.0	50.0				
59	77.0	92.0	331.	279.	14.0	20.0	57.0	71.0				
60	94.3	85.0	333.	282.	13.0	9.90	55.0	59.0				
61			339.	295.			35.0	59.0	108.	184.	32.0	40.0
62	82.5	70.8	350.	300.	9.40	13.7	75.0	90.0	104.	172.	36.0	35.0
63							52.0	64.0				
64			130.	172.5			25.5	35.5	180.	173.	26.0	36.0
65			323.	267.	10.4	16.8	50.0	67.0				
66	95.0	78.0	65.0	280.	9.10	9.10	300.	310.	550.	480.	10.0	21.0
67	73.4	75.9			9.60	13.2						
68	52.7	64.8			8.50	9.90	38.3	66.4				
69	97.4	69.6	304.	332.	10.9	15.2	55.0	75.0				
70	90.0	82.0	330.	297.			42.0	56.0				
71			309.	272.			42.0	50.0				
72	98.9	85.1	303.	276.	10.8	17.4	61.0	78.0	225.	172.	51.0	61.0
73			345.	302.			40.0	75.0				
74	99.9	91.9	475.	310.	11.6	15.2	40.0	65.0				
75	33.0	44.0	329.	285.	7.30	13.2	54.0	65.0				
76	73.4	79.8	320.	280.	7.60	12.9	47.0	60.0				
77			310.	270.			40.0	60.0				
78	113.	94.0	349.	303.	11.2	14.3	32.0	48.7				
79			312.	277.			50.0	55.0				
80			283.	265.			42.0	37.0				
81			305.	269.			49.0	61.0				
82	7.1	56.9	325.	305.	7.60	12.1	50.0	65.0				
83			268.6	244.7								
84			306.	279.			52.0	72.0				
85			245.	246.			53.0	42.0				
86			305.4	268.2			32.6	58.2	210.	174.	32.0	41.0
87	73.9	63.3	333.	298.	8.90	13.7	85.0	85.0				
88			320.	273.			53.0	68.0				
89			346.2	300.0			70.0	67.5				
90			270.	230.			60.0	40.0				
91			314.	397.			565.	622.				
92	83.2	72.4	321.	276.	9.40	11.3	45.0	64.0				
93	3.6	78.4			9.00	15.7						
94	98.0	83.0	310.	270.	11.0	17.0	43.0	67.0				
95	77.7	55.9			8.70	12.8						
96			320.	270.			38.0	43.0				
97	93.0	76.0	318.	284.	10.1	16.8	50.0	62.0	220.	192.	38.0	43.0
98			297.	250.			52.0	39.0				
99	95.5	68.1	300.	300.	9.10	11.0	42.0	41.0				
100	97.7	86.0	320.	270.	11.4	18.0	49.0	59.0				

TABELL 3 (FORTS.)

DE ENKELTE DEFTAGERES ANALYSERESULTATER:

	COD-MN MG/L		COD-CR MG/L		COD-MN MG/L		COD-CR MG/L		BOD MG/L		BOD MG/L	
	A	B	A	B	C	D	C	D	A	B	C	D
101	95.0	79.0	320.	270.	10.0	14.0	49.0	55.0	190.			
102	89.1	92.2			9.70	13.4						
103	95.0	81.0	312.	266.	8.90	16.0	46.0	58.0			27.0	33.0
104	96.1	75.9	310.	270.	15.2	19.0	45.0	65.0				
105	95.4	83.0	329.	281.	11.2	16.7	34.8	42.0	160.	138.	27.7	29.0
106			310.	310.			18.0	75.0	184.	181.	33.0	31.0
107	79.9	65.8	316.	277.	8.90	10.9	55.0	68.0	230.	215.	34.0	42.0
108	99.0	85.0	310.	270.	12.0	18.0	57.0	70.0	220.	190.	34.0	41.0
109	97.7	82.3	320.	281.	11.1	17.4	51.0	60.0	225.	200.	30.0	35.5
110			310.	270.	57.0	60.0	57.0	60.0	55.0	80.0	17.0	27.0
111			275.	253.	73.0	51.0	73.0	51.0				

TABELL 4

=====
STATISTIKK, KJEM. OKS.FORBRUK (000-MN)
=====

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MG/L

ANTALL DELTAGERE:	84	VARIASJONSBREIDDE:	47.1
ANTALL UJEFLETTE RES.:	3	VARIANS:	83.5
SANN VERDI:	97.2	STANDARDAVVIK:	9.14
MIDDELVERDI:	91.46	RELATIVT STANDARDAVVIK:	0.00 %
MEDIAN:	94.5	RELATIV FEIL:	-5.01 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

68	53.7	U	:	23	89.0	:	103	96.0
33	67.9		:	102	89.1	:	28	96.1
41	72.0		:	97	90.0	:	104	96.1
82	72.1		:	42	90.8	:	38	96.4
95	72.7		:	20	92.0	:	46	96.6
76	73.4		:	44	92.2	:	57	96.9
17	73.5		:	19	92.3	:	59	97.0
87	73.9		:	34	93.5	:	50	97.2
8	73.9		:	12	93.6	:	69	97.4
49	76.7		:	43	93.8	:	13	97.5
67	73.4		:	48	93.9	:	100	97.7
31	73.4		:	54	94.0	:	109	97.7
107	79.9		:	21	94.2	:	94	98.0
75	80.0	U	:	60	94.3	:	72	98.9
10	80.0		:	36	94.5	:	108	99.0
11	80.0		:	47	94.6	:	52	99.0
92	83.2		:	5	94.6	:	3	99.4
62	83.5		:	40	94.8	:	74	99.9
24	84.8		:	32	94.9	:	70	99.9
99	85.5		:	18	95.0	:	22	100.
37	83.0		:	101	95.0	:	15	100.
53	83.2		:	66	95.0	:	29	100.
1	83.6		:	35	95.0	:	55	100.
93	83.6		:	39	95.1	:	25	101.
14	83.6		:	16	95.1	:	27	101.6
30	83.6		:	105	95.4	:	51	108. U
6	83.6		:	2	95.4	:	78	113.
2	83.3		:	45	96.0	:	7	115.

U = UJEFLETTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-31014
DATO: 31-03-18

TABELL 4 (forts.)

=====

STATISTIKK, KJEM. OKS.FORBRUK (COD-MN)

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MG/L

ANTALL DELTAGERE:	84	VARIASJONSBREDDE:	38.1
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	63.48
SANN VERDI:	82.0	STANDARDAVVIK:	7.97
MIDDELVERDI:	77.93	RELATIVT STANDARDAVVIK:	10.22 %
MEDIAN:	79.9	RELATIV FEIL:	-4.96 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

75	44.0	U	:	14	75.0	:	47	82.0
95	55.9		:	12	75.9	:	32	82.2
82	56.9		:	104	75.9	:	109	82.3
11	63.0		:	42	75.9	:	105	83.0
87	63.3		:	97	76.0	:	45	83.0
33	63.3		:	23	77.0	:	94	83.0
17	64.5		:	20	77.0	:	16	83.1
107	65.3		:	66	78.0	:	39	83.1
8	66.0		:	25	78.0	:	40	83.2
41	67.0		:	93	78.4	:	48	83.9
49	67.0		:	24	78.4	:	70	84.0
34	68.0		:	1	78.4	:	13	84.7
99	68.1		:	43	78.6	:	108	85.0
68	68.8	U	:	101	79.0	:	72	85.1
10	69.0		:	38	79.9	:	3	85.3
69	69.6		:	5	79.9	:	22	85.8
6	70.3		:	37	80.0	:	60	85.9
62	70.8		:	36	80.0	:	100	86.0
76	70.8		:	55	80.0	:	50	86.5
31	70.8		:	21	80.7	:	52	87.0
44	71.0		:	29	81.0	:	15	87.0
53	71.1		:	103	81.0	:	46	87.3
92	72.4		:	18	81.0	:	27	89.3
19	74.6		:	54	81.0	:	59	90.0
7	75.0		:	57	81.5	:	74	91.9
30	75.9		:	2	81.9	:	102	92.2
67	75.9		:	28	82.0	:	78	94.0
9	75.9		:	35	82.0	:	51	111. U

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA. PROSJEKT: 0-81014
 DATO: 81-03-18

TABELL 5

=====

STATISTIKK, KJEM. ØKS.FORBRUK (COD-MN)

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MG/L

ANTALL DELTAGERE:	84	VARIASJONSBREDDEN:	6.70
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	1.56
SANN VERDI:	10.3	STANDARDAVVIK:	1.25
MIDDELVERDI:	10.32	RELATIVT STANDARDAVVIK:	12.1 %
MEDIAN:	10.3	RELATIV FEIL:	0.18 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

11	4.60	U	:	44	9.90	:	52	11.0
75	7.30		:	42	9.90	:	94	11.0
76	7.60		:	101	10.0	:	47	11.0
82	7.60		:	35	10.0	:	34	11.0
10	8.30		:	43	10.0	:	57	11.0
12	8.30		:	41	10.0	:	29	11.0
69	8.50		:	97	10.1	:	28	11.0
3	8.60		:	9	10.1	:	18	11.0
95	8.70		:	49	10.1	:	37	11.0
87	8.90		:	46	10.1	:	38	11.1
103	8.90		:	1	10.1	:	109	11.1
107	8.90		:	14	10.1	:	78	11.2
99	9.10		:	20	10.2	:	105	11.2
33	9.10		:	21	10.3	:	100	11.4
67	9.10		:	13	10.4	:	54	11.5
53	9.30		:	66	10.4	:	74	11.6
62	9.40		:	19	10.4	:	7	12.0
92	9.40		:	5	10.4	:	22	12.0
30	9.40		:	45	10.4	:	25	12.0
6	9.60		:	36	10.4	:	108	12.0
31	9.60		:	39	10.5	:	15	12.0
55	9.60		:	43	10.5	:	2	12.6
24	9.60		:	40	10.6	:	16	12.6
68	9.60		:	32	10.6	:	60	13.0
102	9.70		:	72	10.8	:	8	13.0
17	9.80		:	27	10.8	:	59	14.0
23	9.80		:	50	10.9	:	104	15.2 U
93	9.90		:	70	10.9	:	51	40.0 U

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 9-81014
 DATO: 81-03-18

TABELL 5 (forts.)

=====

STATISTIKK, KJEM. ØKS.FORBRUK (COD-MN)

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MG/L

ANTALL DELTAGERE:	84	VARIASJONSBREDDE:	10.9
ANTALL UTFLETTE RES.:	3	VARIANS:	5.56
SANN VERDI:	15.1	STANDARDAVIK:	2.36
MIDDELVERDI:	15.4	RELATIVT STANDARDAVIK:	15.32 %
MEDIAN:	15.9	RELATIV FEIL:	1.96 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

11	-	U	:	5	14.2	:	97	16.8
67	9.10		:	50	14.2	:	55	17.0
60	9.90		:	78	14.3	:	25	17.0
69	9.90		:	36	14.9	:	18	17.0
107	10.9		:	10	15.0	:	35	17.0
92	11.3		:	8	15.0	:	38	17.0
30	11.6		:	41	15.0	:	94	17.0
99	11.9		:	34	15.0	:	47	17.0
82	12.1		:	74	15.2	:	40	17.1
95	12.8		:	14	15.2	:	54	17.2
76	12.9		:	70	15.2	:	72	17.4
33	13.1		:	93	15.7	:	13	17.4
48	13.2		:	20	15.8	:	109	17.4
75	13.2		:	23	15.9	:	57	17.5
31	13.2		:	3	15.9	:	22	17.7
68	13.2		:	29	16.0	:	27	18.0
17	13.3		:	103	16.0	:	52	18.0
102	13.4		:	37	16.0	:	108	18.0
24	13.7		:	6	16.2	:	100	18.0
62	13.7		:	28	16.2	:	12	18.5
87	13.7		:	16	16.2	:	42	18.5
1	13.7		:	19	16.2	:	7	19.0
53	13.8		:	45	16.5	:	104	19.0 U
21	13.9		:	39	16.6	:	46	19.2
32	13.9		:	105	16.7	:	2	19.5
44	13.9		:	9	16.7	:	59	20.0
101	14.0		:	66	16.8	:	15	20.0
49	14.2		:	43	16.8	:	51	50.0 U

U = UTFLETTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014
 DATO: 81-03-18

TABELL 6

=====
STATISTIKK, KJEM. OKS.FORBRUK (COD-CR)
=====

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MG/L

ANTALL DELTAGERE:	93	VARIASJONSBREDDEN:	94.0
ANTALL UTELATTE RES.:	7	VARIANS:	252.33
SANN VERDI:	321.	STANDARDVARIANS:	15.88
MIDDELVERDI:	315.62	RELATIVT STANDARDVARIANS:	5.03 %
MEDIAN:	317.	RELATIVT FEIL:	-1.68 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

64		U	:	13	310.	:	88	320.	
67	65.0	U	:	15	310.	:	109	320.	
65	180.	U	:	104	310.	:	75	320.	
85	265.		:	106	310.	:	76	320.	
83	263.6		:	108	310.	:	92	321.	
90	270.		:	110	310.	:	66	323.	
111	275.		:	42	310.	:	24	324.	
80	283.		:	103	312.	:	20	325.	
52	290.		:	79	312.	:	56	325.	
98	297.		:	22	314.	:	82	325.	
99	300.		:	43	314.	:	2	326.	
23	300.		:	91	314.	U	:	61	330.
3	301.		:	54	315.		:	19	330.
72	303.		:	47	315.		:	8	330.
48	303.5		:	107	316.		:	25	330.
81	305.		:	58	316.		:	1	330.
86	305.4		:	4	317.		:	41	330.
38	305.		:	11	317.4		:	70	330.
5	305.		:	97	318.		:	40	330.
84	306.		:	35	318.		:	13	331.
10	307.		:	33	319.		:	59	331.
69	308.		:	14	320.		:	60	333.
71	309.		:	96	320.		:	87	333.
9	309.		:	29	320.		:	32	335.
77	310.		:	53	320.		:	73	345.
39	310.		:	45	320.		:	89	346.2
6	310.		:	100	320.		:	78	348.
50	310.		:	101	320.		:	62	350.
28	310.		:	7	320.		:	36	359.
26	310.		:	17	320.		:	49	437. U
46	310.		:	105	320.		:	74	475. U
21	310.		:	16	320.		:	51	530. U
94	310.		:	30	320.		:		

U = UTELATTE RESULTATER

TABELL 6 (forts.)

=====

STATISTIKK. KJEM. OKS.FORBRUK (COD-CR)

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MG/L

ANTALL DELTAGERE:	98	VARIASJONSBREDDEN:	102.
ANTALL UTELATTE RES.:	7	VARIANS:	255.44
SANN VERDI:	282.	STANDARDVITK:	15.98
MIDDELVERDI:	277.89	RELATIVT STANDARDVITK:	5.75 %
MEDIAN:	279.	RELATIV FEIL:	-1.46 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

65	172.5	U	:	110	270.	:	35	282.		
42	230.		:	1	270.	:	2	282.		
90	230.		:	9	271.	:	60	282.		
83	244.7		:	71	272.	:	97	284.		
85	245.		:	58	272.	:	17	285.		
98	250.		:	88	273.	:	75	285.		
111	253.		:	24	274.	:	45	287.		
52	260.		:	21	274.	:	13	287.		
38	264.		:	72	276.	:	64	289.	U	
80	265.		:	92	276.	:	19	290.		
53	265.		:	107	277.	:	32	290.		
28	266.		:	79	277.	:	6	290.		
103	266.		:	22	278.	:	46	291.		
43	266.		:	33	279.	:	61	295.		
66	267.		:	16	279.	:	70	297.		
3	268.		:	59	279.	:	36	297.		
4	268.		:	84	279.	:	87	298.		
86	268.2		:	29	280.	:	41	300.		
10	269.		:	76	280.	:	99	300.		
81	269.		:	20	280.	:	25	300.		
5	269.		:	39	280.	:	62	300.		
48	269.3		:	26	280.	:	89	300.9		
30	270.		:	56	280.	:	73	302.		
23	270.		:	47	280.	:	78	303.		
77	270.		:	14	280.	:	82	305.		
94	270.		:	50	280.	:	106	310.		
96	270.		:	54	280.	:	74	310.	U	
18	270.		:	67	280.	U	:	40	310.	U
100	270.		:	8	280.	:	51	320.	U	
101	270.		:	109	281.	:	69	332.		
15	270.		:	7	281.	:	91	397.	U	
104	270.		:	105	281.	:	49	401.	U	
108	270.		:	11	281.1	:				

U = UTELATTE RESULTATER

TABELL 7

=====
STATISTIKK, KJEM. ØKS.FORBRUK (OOD-CR)
=====

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MC/L

ANTALL DELTAGERE:	93	VARIASJONSBREDDE:	47.5
ANTALL UTELATTE RES.:	10	VARIANS:	66.2
SANN VERDI:	48.8	STANDARDAVVIK:	8.14
MIDDELVERDI:	48.86	RELATIVT STANDARDAVVIK:	16.65 %
MEDIAN:	49.0	RELATIV FEIL:	0.12 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

83	0.00	U	:	92	45.0	:	85	53.0
42	12.0	U	:	3	45.0	:	38	53.0
106	13.0	U	:	28	46.0	:	88	53.0
46	21.0	U	:	33	46.0	:	98	53.0
65	25.5		:	103	46.0	:	75	54.0
78	32.0		:	15	47.0	:	11	54.0
86	32.5		:	40	47.0	:	16	55.0
105	34.8		:	76	47.0	:	70	55.0
61	35.0		:	9	47.0	:	30	55.0
96	38.0		:	41	48.0	:	25	55.0
69	38.3		:	47	48.0	:	20	55.0
58	39.0		:	35	48.0	:	107	55.0
10	40.0		:	26	48.0	:	6	55.0
50	40.0		:	101	49.0	:	60	55.4
74	40.0		:	54	49.0	:	108	57.0
77	40.0		:	21	49.0	:	59	57.0
24	40.0		:	81	49.0	:	110	57.0
71	42.0		:	100	49.0	:	66	59.0
72	42.0		:	8	50.0	:	97	59.0
99	42.0		:	39	50.0	:	32	60.0
80	42.0		:	82	50.0	:	90	60.0
53	42.0		:	14	50.0	:	73	61.0
56	43.0		:	79	50.0	:	13	63.0
94	43.0		:	22	50.2	:	36	64.0
4	44.0		:	52	51.0	:	49	65.0
1	44.0		:	7	51.0	:	89	70.0
23	44.0		:	102	51.0	:	111	73.0
18	44.0		:	2	51.1	:	62	75.0
48	44.0		:	17	51.7	:	87	85.0
43	44.4		:	64	52.0	:	51	105.0
19	45.0		:	5	52.0	:	67	300.0
29	45.0		:	84	52.0	:	91	565.0
104	45.0		:	45	52.4	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 81-03-18

TABELL 7 (forts.)

=====

STATISTIKK. KJEM. OKS.FORBRUK (COD-CR)

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MG/L

ANTALL DELTAGERE:	93	VARIASJONSBREDDEN:	42.5
ANTALL UTELATTE RES.:	10	VARIANS:	84.17
SANN VERDI:	60.1	STANDARDVVIK:	9.17
MIDDELVERDI:	59.54	RELATIVT STANDARDVVIK:	15.41 %
MEDIAN:	60.0	RELATIV FEIL:	-0.92 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

11		U	:	94	57.0	:	40	65.0	
46	30.0	U	:	103	58.0	:	25	65.0	
83	34.8	U	:	86	58.2	:	38	66.0	
65	35.5		:	43	58.2	:	56	66.0	
80	37.0		:	61	59.0	:	69	66.4	
98	33.0		:	100	59.0	:	20	67.0	
48	39.2		:	5	59.0	:	66	67.0	
90	40.0		:	60	59.9	:	45	67.5	
99	41.0		:	76	60.0	:	89	67.5	
85	42.0		:	77	60.0	:	2	67.7	
105	42.9		:	24	60.0	:	13	68.0	
96	43.0		:	47	60.0	:	88	68.0	
33	43.0		:	22	60.0	:	107	68.0	
78	43.7		:	6	60.0	:	97	69.0	
72	50.0		:	32	60.0	:	108	70.0	
58	50.0		:	41	60.0	:	14	70.0	
111	51.0		:	109	60.0	:	8	70.0	
10	53.0		:	110	60.0	:	39	70.0	
19	53.0		:	35	60.0	:	59	71.0	
23	54.0		:	81	61.0	:	16	71.7	
29	55.0		:	53	62.0	:	84	72.0	
50	55.0		:	28	62.0	:	49	73.0	
79	55.0		:	52	62.0	:	106	75.0	U
1	55.0		:	36	62.0	:	70	75.0	
101	55.0		:	17	62.5	:	74	75.0	
54	55.0		:	92	64.0	:	73	78.0	
18	55.0		:	64	64.0	:	42	83.0	U
9	56.0		:	7	65.0	:	87	85.0	U
71	56.0		:	21	65.0	:	62	90.0	U
3	56.0		:	30	65.0	:	51	235.	U
26	56.0		:	104	65.0	:	67	310.	U
15	56.0		:	75	65.0	:	91	622.	U
4	57.0		:	82	65.0	:			

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-03-18

TABELL 8

=====
STATISTIKK, BIOKJEM. OKS.FØRBRUK (B09)
=====

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MG/L

ANTALL DELTAGERE:	42	VARIASJONSBREDDEN:	139.
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	1079.40
SANN VERDI:	220.	STANDARDAVVIK:	32.86
MIDDELVERDI:	196.45	RELATIVT STANDARDAVVIK:	16.72 %
MEDIAN:	195.	RELATIV FEIL:	-10.7 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

110	55.0	U	:	45	190.	:	6	215.	
19	121.		:	9	191.	:	48	216.	
53	136.		:	26	191.	:	10	219.	
24	140.		:	25	192.	:	108	220.	
2	145.		:	46	193.	:	97	220.	
16	145.		:	63	194.	:	109	225.	
1	151.		:	40	195.	:	72	225.	
105	160.		:	61	198.	:	107	230.	
52	170.		:	20	207.	:	17	230.	
35	180.		:	50	208.	:	18	250.	
65	180.		:	54	210.	:	22	258.	
106	184.		:	86	210.	:	14	260.	
49	186.		:	39	211.7	:	38	314.	U
103	190.		:	32	215.	:	67	550.	U

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 81-03-18

TABELL 8 (forts.)

=====

STATISTIKK, BIOKJEM. OKS.FORBRUK (BOD)

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MG/L

ANTALL DELTAGERE:	42	VARIASJONSBEREDDE:	110.
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	911.54
SANN VERDI:	190.	STANDARDVVIK:	30.19
MIDDELVERDI:	172.2	RELATIVT STANDARDVVIK:	17.53 %
MEDIAN:	175.	RELATIV FEIL:	-9.37 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

110	80.0	U	:	9	166.	:	32	190.
2	120.		:	39	171.7	:	108	190.
1	121.		:	72	172.	:	54	190.
19	121.		:	63	172.	:	97	192.
24	125.		:	65	173.	:	45	199.
16	127.		:	86	174.	:	109	200.
53	134.		:	46	175.	:	20	200.
25	134.		:	48	175.	:	107	215.
105	138.		:	49	176.	:	17	215.
50	144.		:	6	180.	:	18	220.
103	148.		:	106	181.	:	22	222.
52	150.		:	10	184.	:	14	230.
26	152.		:	61	184.	:	38	255.
35	160.		:	40	188.	:	67	480.

U

U

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-03-18

TABELL 9

=====
STATISTIKK, BIOKJEM. OKS.FORBRUK (800)

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MG/L

ANTALL DELTAGERE:	42	VARIASJONSBREDDEN:	23.0
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	32.19
SANN VERDI:	33.0	STANDARDVARIANS:	5.67
MIDDELVERDI:	31.39	RELATIV STANDARDVARIANS:	18.07 %
MEDIAN:	32.0	RELATIV FEIL:	-4.86 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

24	3.00 U	:	39	28.5	:	20	34.0
19	16.0 U	:	6	30.0	:	45	34.1
110	17.0	:	54	30.0	:	22	35.6
67	19.0	:	52	30.0	:	35	36.0
2	22.0	:	109	30.0	:	63	36.0
4	25.0	:	16	30.0	:	53	36.0
50	25.0	:	10	31.0	:	17	37.5
65	26.0	:	61	32.0	:	97	38.0
46	27.0	:	86	32.0	:	40	38.0
25	27.0	:	9	33.0	:	14	40.0
103	27.0	:	106	33.0	:	18	40.0
49	27.0	:	107	34.0	:	48	40.0
105	27.7	:	108	34.0	:	32	40.0
26	28.0	:	1	34.0	:	72	51.0 U

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-03-18

TABELL 9 (forts.)

=====
STATISTIKK, BIOKJEM. OKS.FORBRUK (BOD)

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MG/L

ANTALL DELTAGERE:	42	VARIASJONSBREDDE:	39.0
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	67.66
SANN VERDI:	40.0	STANDARDVVIK:	8.23
MIDDELVERDI:	37.15	RELATIVT STANDARDVVIK:	22.14 %
MEDIAN:	37.0	RELATIV FEIL:	-7.13 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

24	5.00 U	:	46	35.0	:	108	41.0
19	5.30 U	:	26	35.0	:	86	41.0
67	21.0	:	63	35.0	:	53	41.0
16	23.1	:	109	35.5	:	107	42.0
4	24.0	:	48	36.0	:	1	42.0
2	26.0	:	10	36.0	:	17	42.5
110	27.0	:	65	36.0	:	35	43.0
49	28.0	:	9	37.0	:	97	43.0
105	29.0	:	52	38.0	:	40	43.0
50	29.0	:	39	38.1	:	18	44.0
106	31.0	:	45	38.8	:	22	45.7
103	33.0	:	20	39.0	:	14	60.0
25	35.0	:	54	40.0	:	32	60.0
6	35.0	:	61	40.0	:	72	61.0 U

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 81-03-18