

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser

0-8101402

MINIRINGTESTER FOR OVERVÅKINGSFORMÅL

Miniringtest 8101:

Ortofosfat, totalfosfor, nitrat og totalnitrogen

25. juni 1981

Saksbehandler: Håvard Hovind

Leder for
referanse-

aktivitetene: Ingvar Dahl

Instituttetsjef: 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
Undernummer:	-02
Løpenummer:	1289
Begrenset distribusjon:	

Rapportens tittel: MINIRINGTESTER FOR OVERVAKINGSFORMÅL Miniringtest 8101: Ortofosfat, totalfosfor, nitrat og totalnitrogen	Dato: 25. juni 1981
	Prosjektnummer: 0-8101402
Forfatter(e): Hovind, Håvard	Faggruppe: SEKK01
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 58


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

Ekstrakt:

Som ett av flere tiltak for å oppnå pålitelige og sammenlignbare overvåkingsdata deltok 19 regionale laboratorier i en miniringtest. Denne omfattet bestemmelse av ortofosfat, totalfosfor, nitrat og totalnitrogen i syntetiske og naturlige vannprøver. Ut fra foreløpige nøyaktighetskriterier ble bare 35% av analyseresultatene vurdert som akseptable.

4 emneord, norske:
1. ringtest
2. overvåking
3. ortofosfat
4. totalfosfor
5. nitrat
6. totalnitrogen

4 emneord, engelske:
1. intercalibration
2. monitoring
3. orthophosphate
4. total phosphorus
5. nitrate
6. total nitrogen


Prosjektleders sign.:

Seksjonsleders sign.:


Instituttstjefers sign.:

ISBN 82-577-0387-7

INNHOOLD

	Side:
1. INNLEDNING	4
2. GJENNOMFØRING	5
2.1 Analyseparametre og metoder	5
2.2 Vannprøver og kontrollanalyser	5
2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering	7
2.4 Presentasjon og tolking av analysedata	7
3. RESULTATER	8
3.1 Ortofosfat	23
3.2 Totalfosfor	23
3.3 Nitrat	24
3.4 Totalnitrogen	24
3.5 Avsluttende bemerkninger	25
4. VURDERING AV RESULTATENE	26
5. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	29
LITTERATUR	30
TILLEGG	31
Deltagernes analyseresultater og statistiske beregninger	

FIGURER

1. Ortofosfat-fosfor, prøvepar AB	11
2. Ortofosfat-fosfor, prøvepar CD	12
3. Ortofosfat-fosfor, prøvepar EF	13
4. Totalt fosforinnhold, prøvepar AB	14
5. Totalt fosforinnhold, prøvepar CD	15
6. Totalt fosforinnhold, prøvepar EF	16
7. Nitrat-nitrogen, prøvepar AB	17
8. Nitrat-nitrogen, prøvepar CD	18
9. Nitrat-nitrogen, prøvepar EF	19
10. Totalt nitrogeninnhold, prøvepar AB	20
11. Totalt nitrogeninnhold, prøvepar CD	21
12. Totalt nitrogeninnhold, prøvepar EF	22

TABELLER

Side:

1.	Beregnete konsentrasjoner og konsentrasjonsdifferanser i prøvene	6
2.	Oversikt over resultatene ved miniringtest 8101	9
3.	Konsentrasjonsdifferanser mellom prøvene i et prøvepar	25
4.	Vurdering av resultatene ved miniringtest 8101	27
5.	Oversikt over akseptable resultater ved de enkelte laboratorier	28
6.	De enkelte deltageres analyseresultater	33
7.	Statistikk, ortofosfat-fosfor, prøvepar AB	35
8.	Statistikk, ortofosfat-fosfor, prøvepar CD	37
9.	Statistikk, ortofosfat-fosfor, prøvepar EF	39
10.	Statistikk, totalt fosforinnhold, prøvepar AB	41
11.	Statistikk, totalt fosforinnhold, prøvepar CD	43
12.	Statistikk, totalt fosforinnhold, prøvepar EF	45
13.	Statistikk, nitrat-nitrogen, prøvepar AB	47
14.	Statistikk, nitrat-nitrogen, prøvepar CD	49
15.	Statistikk, nitrat-nitrogen, prøvepar EF	51
16.	Statistikk, totalt nitrogeninnhold, prøvepar AB	53
17.	Statistikk, totalt nitrogeninnhold, prøvepar CD	55
18.	Statistikk, totalt nitrogeninnhold, prøvepar EF	57

1. INNLEDNING

Statens forurensningstilsyn (SFT) har siden 1976 tilbudt industribedrifter, institusjoner og frittstående laboratorier å delta i et løpende ringtestsamarbeid for kjemiske vannanalyser. Norsk institutt for vannforskning (NIVA) har stått for planlegging og organisering av ringtestene. Etter at NIVA fra 1981 er utpekt til nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser blir ringtestsamarbeidet videreført i referanselaboratoriets regi.

I løpet av de siste år er det bygget opp regionale vannanalyselaboratorier i de fleste fylker. I 1980 etablerte miljøvernmyndighetene et statlig overvåkingsprogram for vassdrag og fjorder med NIVA som faglig koordinator. Utførelse av analyser som del av den rutinemessige overvåkingen vil bli desentralisert i takt med økningen i kompetanse og kapasitet ved de regionale laboratoriene.

Det avgjørende spørsmål ved bruk av analysedata som stammer fra forskjellige laboratorier er om resultatene i det hele tatt kan jevnføres. Dette er særlig viktig innenfor et overvåkingsprogram, hvor det er tale om å studere svake gradienter i tid og rom for derved å påvise utviklingstendenser.

Gjennomføring av ringtester er ett av en rekke tiltak som er nødvendige for å skaffe til veie pålitelige og sammenlignbare overvåkingsdata. Det etablerte ringtestsamarbeidet, som er omtalt innledningsvis, er imidlertid knyttet til et system for kontroll med forurensende utslipp (egenkontroll) og følgelig lite egnet som analysefaglig element i overvåkingen.

I egenskap av referanselaboratorium vil derfor NIVA arrangere såkalte "miniringtester", der analyseparametre og stoffkonsentrasjoner er tilpasset overvåkingsformål. Etter avtale med SFT blir innbydelse til å delta i miniringtester sendt fylkeslaboratoriene og enkelte andre laboratorier som er aktuelle deltagere i det statlige overvåkingsprogrammet.

All analysevirksomhet må drives planmessig og være forankret i et system som sikrer kvaliteten av arbeidet. Et viktig element i sikrings-

systemet er den daglige kontroll med metoder, rutiner og resultater ved det enkelte laboratorium. Som ledd i en oppfølging av miniringtestene vil referanselaboratoriet tilby deltagerne et praktisk opplegg for innføring av laboratorieintern kvalitetskontroll, basert på bruk av spesielle kontrolldiagrammer.

2. GJENNOMFØRING

2.1 Analyseparametre og metoder

Fosfor- og nitrogenparametre står sentralt i overvåkingsammenheng. Det ble derfor besluttet at den første miniringtesten, betegnet 8101, skulle omfatte bestemmelse av ortofosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$), totalfosfor (TOT-P), nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) og totalnitrogen (TOT-N).

For alle fire parametre foreligger Norsk Standard (1-4), som ble forutsatt benyttet ved ringtesten. Det var også anledning til å benytte automatiserte metoder ved bestemmelsene. For totalfosfor og totalnitrogen ble prøvene i alle tilfeller oppsluttet manuelt etter Norsk Standard (2,4).

2.2 Vannprøver og kontrollanalyser

Til miniringtesten ble anvendt seks vannprøver. Prøvene A og B var syntetiske og ble fremstilt ved å løse nøyaktig innveide mengder av rene salter i ionebyttet destillert vann. Til prøvepar CD ble benyttet humusholdig ferskvann og til prøvepar EF sjøvann. Både ferskvannet og sjøvannet ble filtrert gjennom membranfilter med porevidde $0,45 \mu\text{m}$ og deretter tilsatt kjente mengder av de aktuelle komponenter. Tilsetning av ortofosfat og nitrat skjedde i form av løsninger av kaliumdihydrogenfosfat og natriumnitrat. Organisk bundet fosfor og nitrogen ble tilsatt som løsninger av dinatriumadenosin-5'-monofosfat og dinatriumdihydrogenetylen-diamintetraacetat-dihydrat (EDTA). Alle prøvene ble konserverert med 1 ml svovelsyre (4 mol/l) pr. 100 ml løsning.

Beregnete konsentrasjoner av de enkelte parametre i prøvene ("sanne verdier") og konsentrasjonsdifferansene for hvert prøvepar ("sanne differanser") er gjengitt i tabell 1. For prøveparene CD og EF er de vir-

kelige konsentrasjoner egentlig ukjente, men konsentrasjonsbidraget fra de tilsatte mengder er oppført i tabellen og markert med et plusstegn.

Tabell 1. Beregnete konsentrasjoner og konsentrasjonsdifferanser i prøvene

Prøve	PO ₄ -P, µg/l kons. diff.	TOT-P, µg/l kons. diff.	NO ₃ -N, µg/l kons. diff.	TOT-N, µg/l kons. diff.
A	5.0 } 2.0	9.7 } 6.6	25.1 } 15.1	55.6 } 35.6
B	7.0 }	16.3 }	40.2 }	91.2 }
C	+8.0 } 3.0	+31.2 } 12.3	+20.1 } 20.1	92.5 } 19.2
D	+5.0 }	+18.9 }	+40.2 }	111.7 }
E	+4.0 } 2.0	+17.9 } 8.9	+40.2 } 30.1	121.7 } 65.9
F	+2.0 }	+ 9.0 }	+10.1 }	55.8 }

Prøvene ble fremstilt i store beholdere av polyetylen og fordelt på 250 ml polyetylenflasker noen dager før distribusjon til deltagerne. Både før og etter tidspunktet for utsendelse ble det tatt ut delprøver til kontrollanalyser ved NIVA.

Vedrørende de to syntetiske prøvene A og B ble sanne verdier for samtlige fire parametre beregnet på grunnlag av tilsatte stoffmengder. Kontrollanalysene ga god overensstemmelse for alle parametre med unntak av totalnitrogen der de målte verdier lå ca. 30 µg/l over de beregnede. Dette avviket er av samme størrelse som resultatene ved den rutinemessige kontroll av totalnitrogen i ionebyttet destillert vann ved NIVA. De beregnede verdier for totalnitrogen er derfor ikke i overensstemmelse med de sanne verdier. I stedet ble valgt å benytte medianen av de innsendte resultater som sann verdi.

Når det gjelder de naturlige vannprøvene C-F ble medianen av deltagerens resultater brukt som sann verdi for alle fire parametre. Resultatpar som er forkastet ved de statistiske beregningene (se tillegget), er også utelukket ved bestemmelse av medianen.

2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering

Prøvene ble sendt fra NIVA onsdag 29. april og nådde frem til adressatene i løpet av den etterfølgende uken. Tidsfristen for rapportering av analyseresultater var satt til onsdag 20. mai, men noen laboratorier ble gitt en viss utsettelse. De siste resultatene ble mottatt ved NIVA mandag 1. juni, og databearbeidelsen foretatt de etterfølgende dager. Det ble sendt prøver til ialt 20 laboratorier, hvorav 19 returnerte analyseresultater.

2.4 Presentasjon og tolkning av analysedata

Ringtesten ble gjennomført etter Youdens metode, som er inngående beskrevet tidligere (5). Metoden forutsetter at det analyseres 2 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. Alle resultatparene markeres i diagrammet med et symbol, f.eks. et lite kors (kfr. figurene 1-12).

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, eventuelt medianverdiene av resultatene, deler dette i 4 kvadranter. I et tenkt tilfelle hvor analysen utelukkende påvirkes av tilfeldige feil, vil resultatparene (korsene) fordele seg jevnt over de 4 kvadrantene. I praksis derimot har korsene en tendens til å samle seg i nedre venste 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. Laboratoriets 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, avlesningsfeil, 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, alternativt 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 2. I de tilfeller der deltagerne har angitt resultatene med mer enn tre gjeldende sifre, er avrunding foretatt av NIVA. For hver parameter og analysemetode er gjengitt den sanne verdi og noen utvalgte statistiske størrelser.

Analyseresultatene er illustrert i figurene 1-12, 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 6, se tillegget.

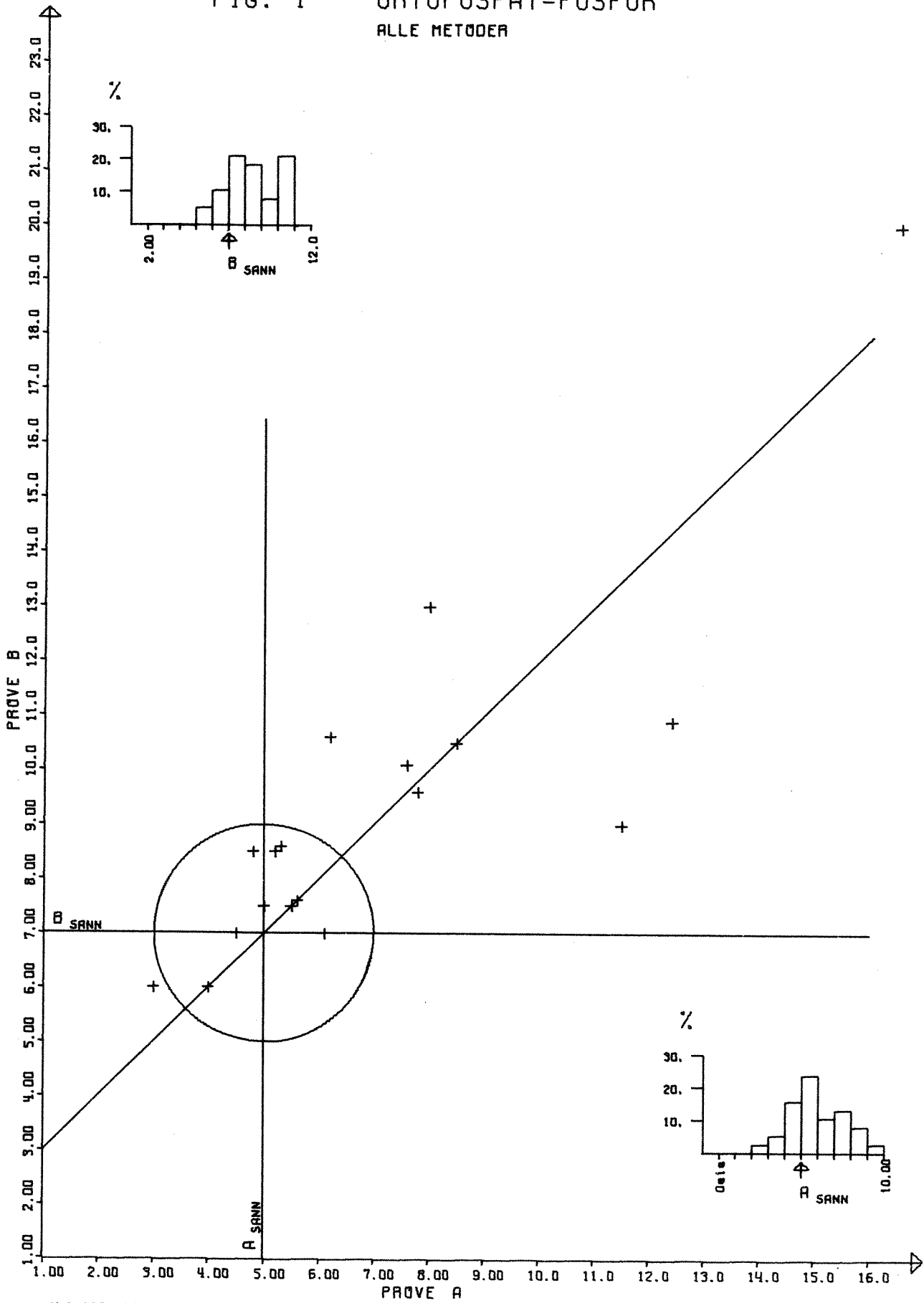
Et mer fullstendig statistisk materiale er samlet i de øvrige tabellene

TABELL 2. OVERSIKT OVER RESULTATENE VED MINIRINGTEST 8101

PARAMETER METODE	PRØVE- PAK	SANNE VERDIER		ANTALL TOT U	MEDIAN		GJENNOMSNIITT/STANDARDVARIASJON		RELATIVT ST. AVVIK		RELATIVT FEIL			
		1	2		1	2	1	2	1	2	1	2		
ORTOFOSFAT-FOSFOR ALLE METODER AUTOANALYSATOR NS 4724	AB	5.00	7.00	19	5.10	7.50	4.90	0.89	7.42	0.95	18.18	12.83	-2.00	6.00
				10	4.50	7.00	4.26	0.80	7.00	1.06	18.75	15.15	-14.80	0.00
				9	5.50	7.60	5.54	0.35	7.84	0.69	6.33	8.77	10.80	12.00
ORTOFOSFAT-FOSFOR ALLE METODER AUTOANALYSATOR NS 4724	CO	9.35	6.45	19	9.35	6.45	9.62	1.56	6.44	1.51	16.25	23.40	2.90	-0.11
				10	9.00	6.50	9.31	1.85	6.14	1.85	19.87	30.10	-0.38	-4.76
				9	9.50	6.40	9.93	1.29	6.74	1.14	12.05	16.88	6.10	4.54
ORTOFOSFAT-FOSFOR ALLE METODER AUTOANALYSATOR NS 4724	EF	15.65	14.20	14	15.65	14.20	16.67	3.06	14.77	1.86	18.35	12.62	6.55	4.05
				6	17.20	15.20	17.50	3.08	15.72	2.65	17.61	16.86	11.82	10.70
				8	15.50	14.20	16.09	3.14	14.10	0.64	19.52	4.54	2.78	-0.70
TOTALT FOSFORINNHOLD ALLE METODER AUTOANALYSATOR NS 4725	AB	9.70	16.30	19	10.00	17.00	10.08	1.60	17.11	2.57	15.88	15.04	3.89	4.96
				9	10.00	15.80	10.20	1.40	16.07	2.89	13.60	17.03	5.15	4.12
				10	9.40	17.10	9.93	1.94	17.27	2.41	19.53	13.97	2.41	5.93
TOTALT FOSFORINNHOLD ALLE METODER AUTOANALYSATOR NS 4725	CO	32.50	22.00	19	32.50	22.00	31.63	4.41	22.27	3.64	13.93	16.34	-2.68	1.23
				8	32.60	22.00	31.89	2.98	21.76	3.00	9.33	13.80	-1.89	-1.10
				11	31.55	21.95	31.45	5.34	22.63	4.14	16.09	18.32	-3.23	2.86
TOTALT FOSFORINNHOLD ALLE METODER AUTOANALYSATOR NS 4725	EF	28.30	21.75	15	28.30	21.75	29.73	3.06	21.91	3.12	13.80	14.23	1.52	0.74
				6	29.00	24.00	29.18	5.03	23.02	3.33	17.41	14.47	3.11	5.84
				9	28.00	21.70	28.28	3.01	20.80	2.77	10.64	13.32	-0.07	-4.37

FIG. 1

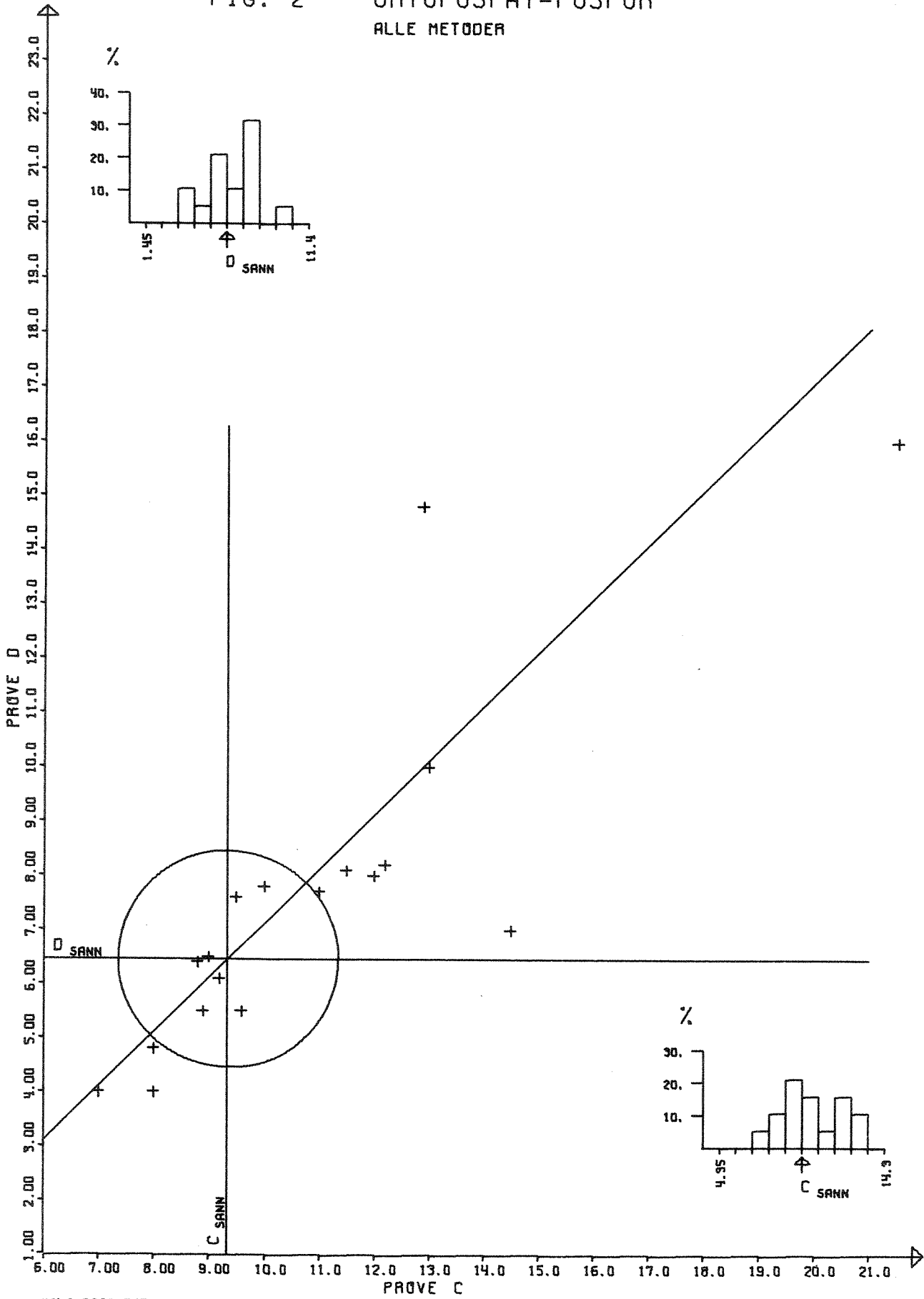
ORTOFOSFAT-FOSFOR
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-01014
DATO: 00-6 -3

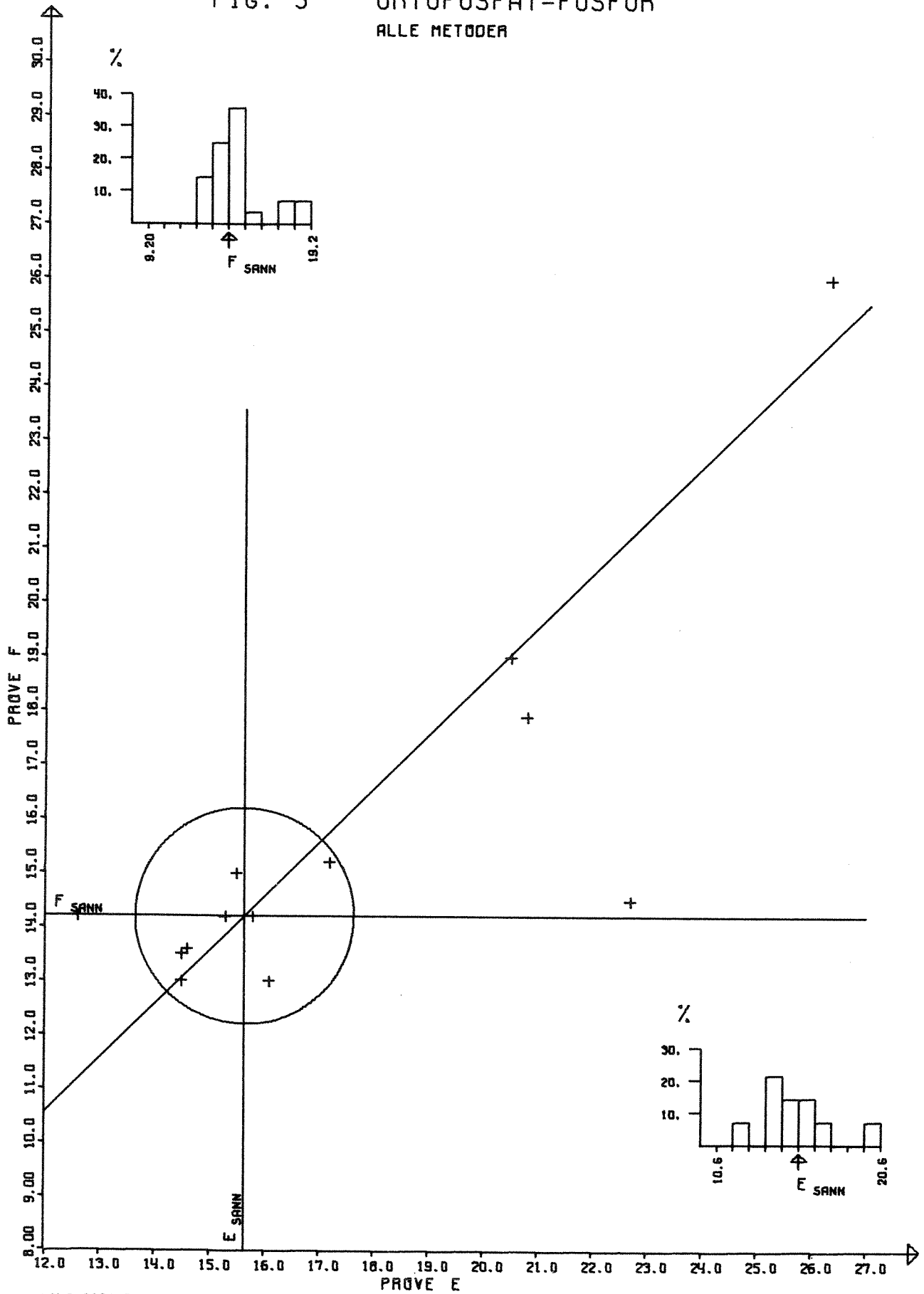
FIG. 2

ORTOFOSFAT-FOSFOR
ALLE METODER



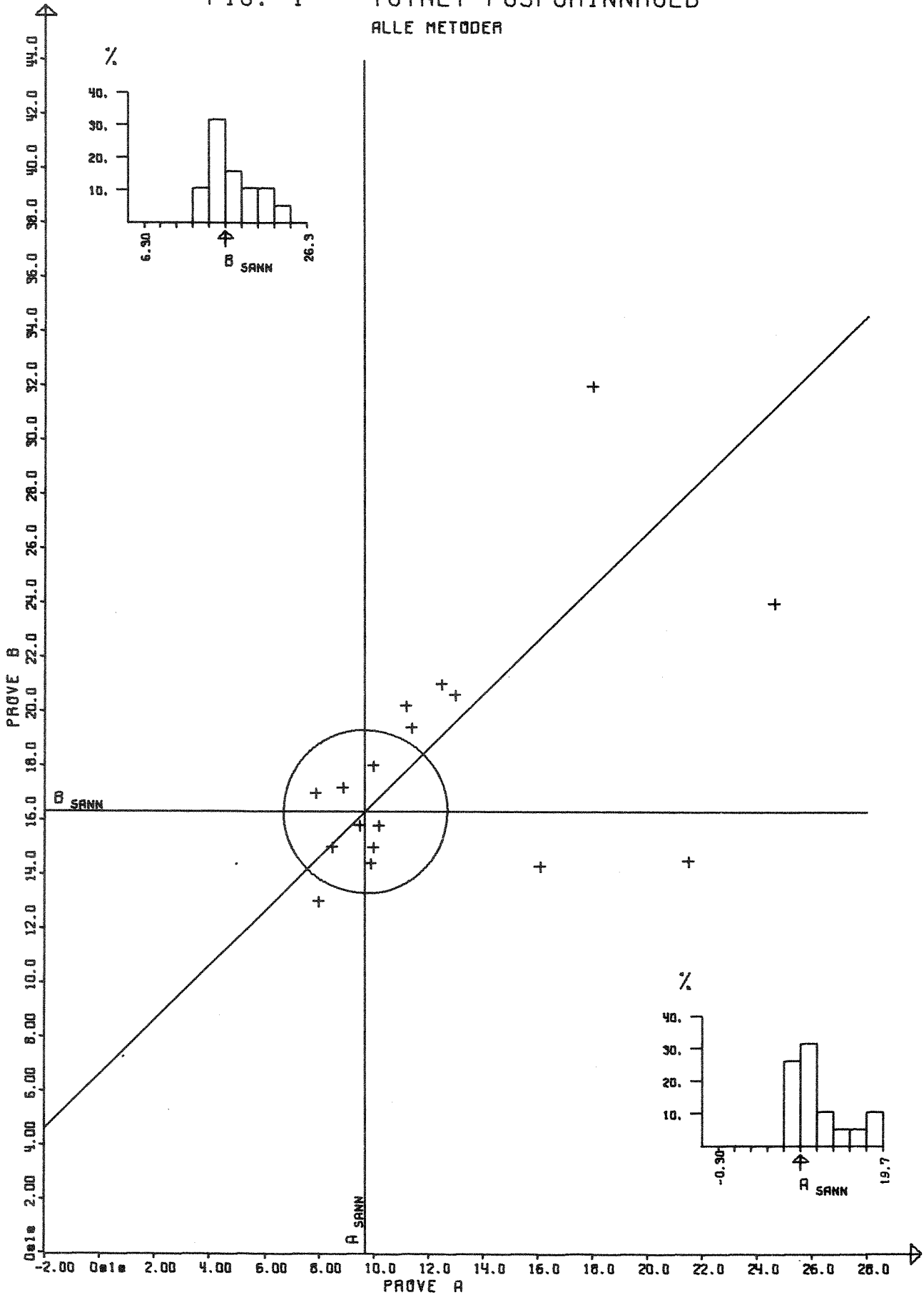
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 80-6-9

FIG. 3 ORTOFOSFAT-FOSFOR
ALLE METODER



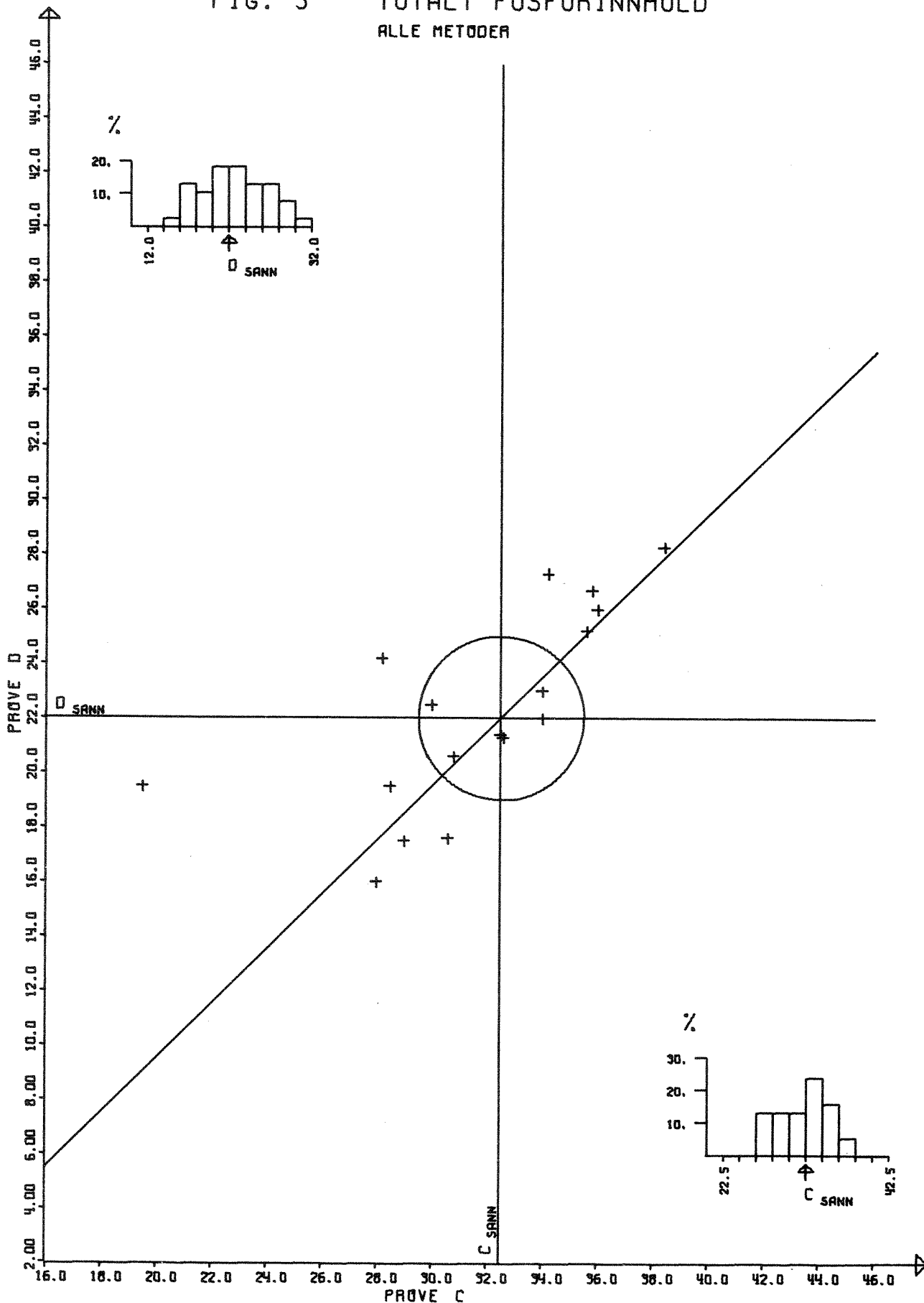
NIVA PROSJEKT: 0-01014
DATO: 00-6-3

FIG. 4 TOTALT FOSFORINNHOOLD
ALLE METODER



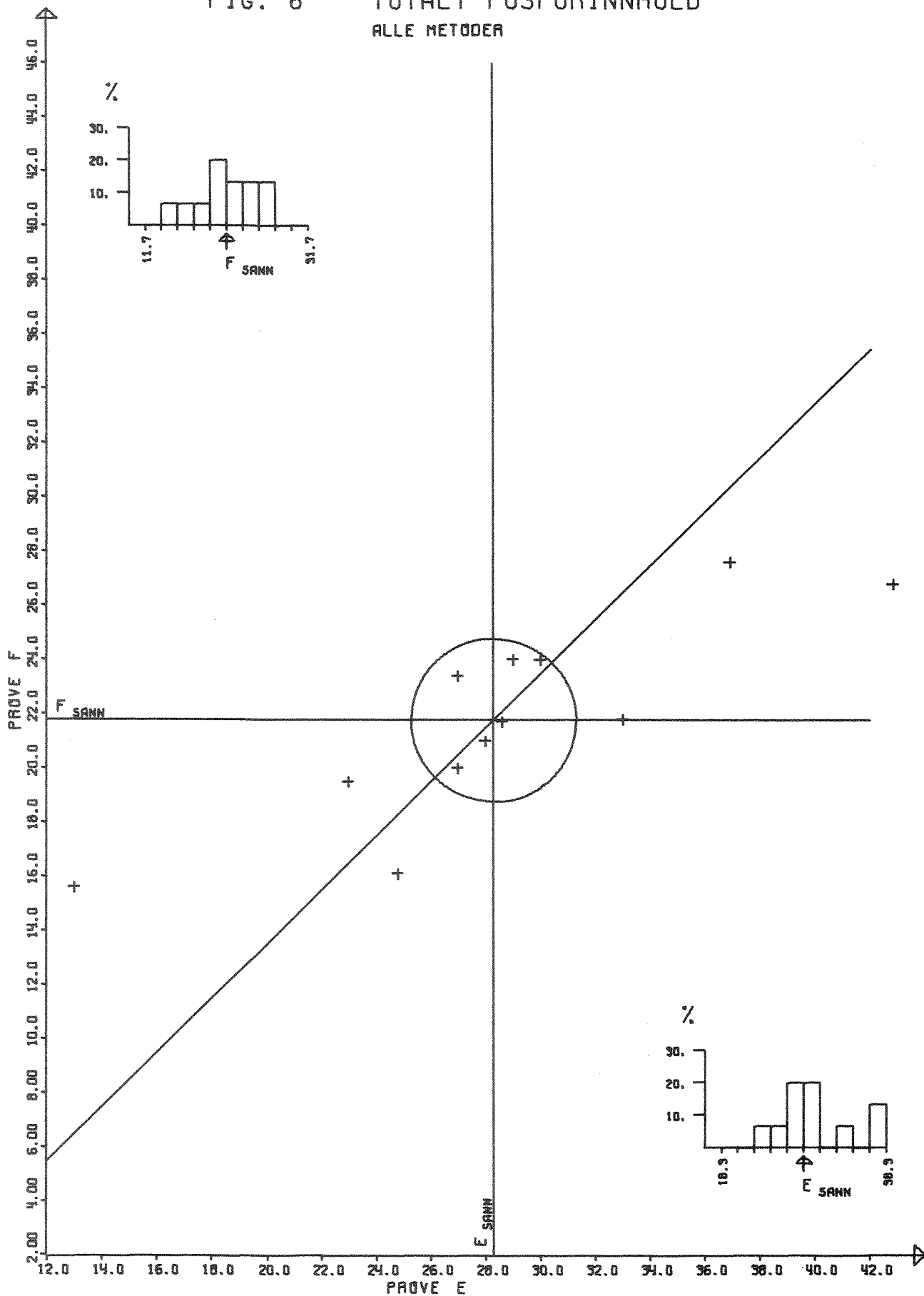
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 80-6-3

FIG. 5 TOTALT FOSFORINNHOOLD
ALLE METODER



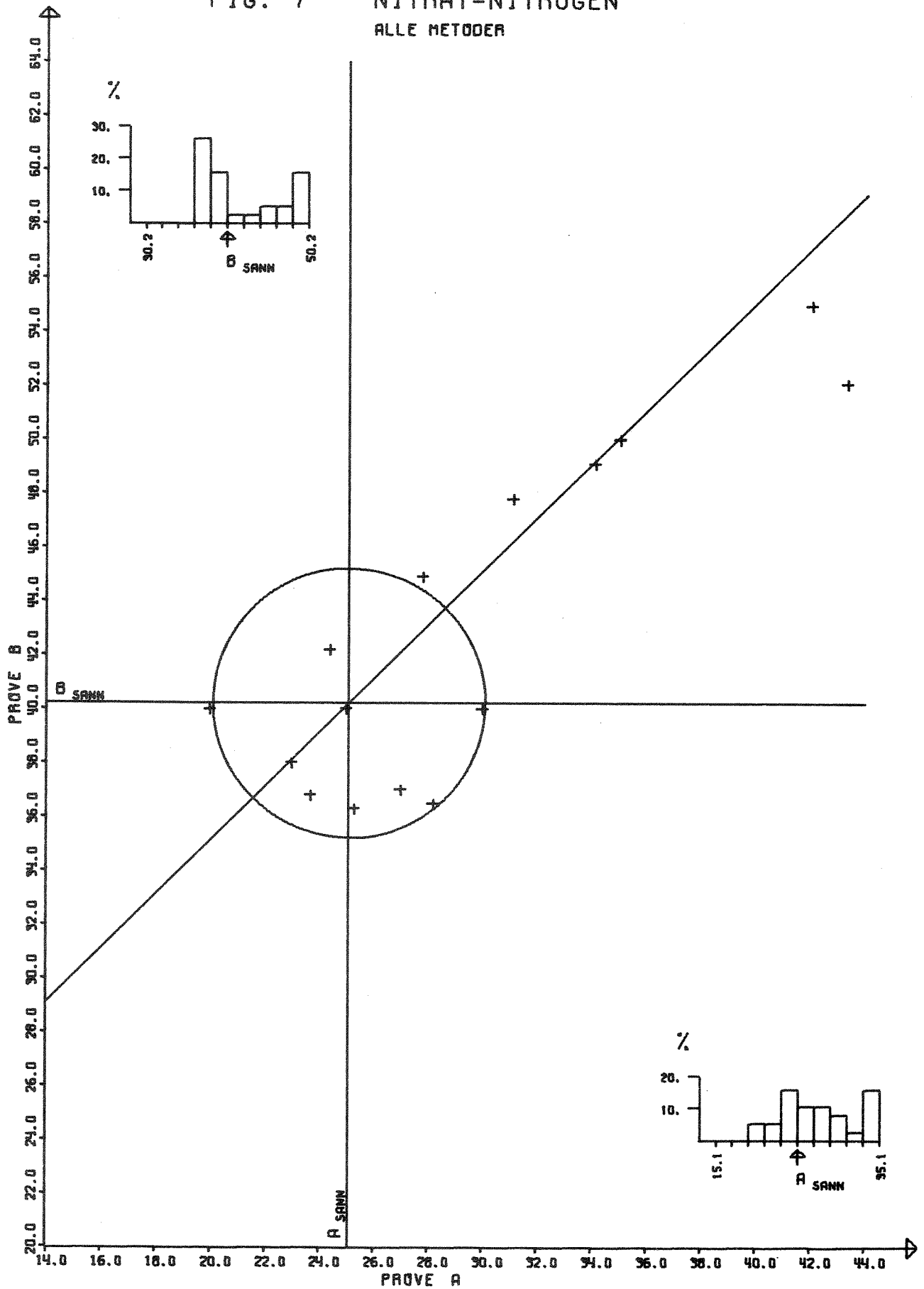
NIVA PROSJEKT: 0-01014
DATO: 00-6 -3

FIG. 6 TOTALT FOSFORINNHOOLD
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 80-6-3

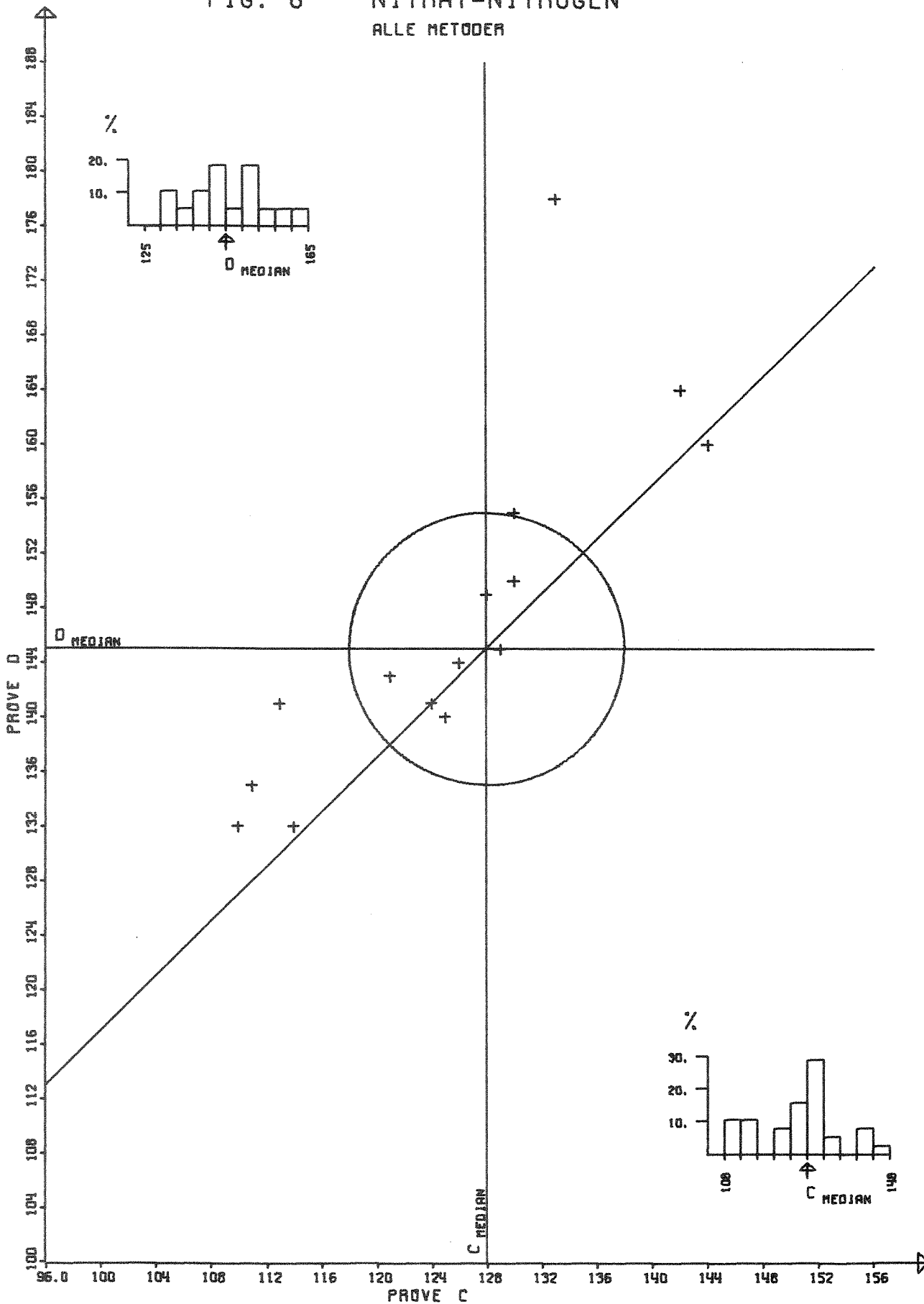
FIG. 7 NITRAT-NITROGEN
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 80-6 -3

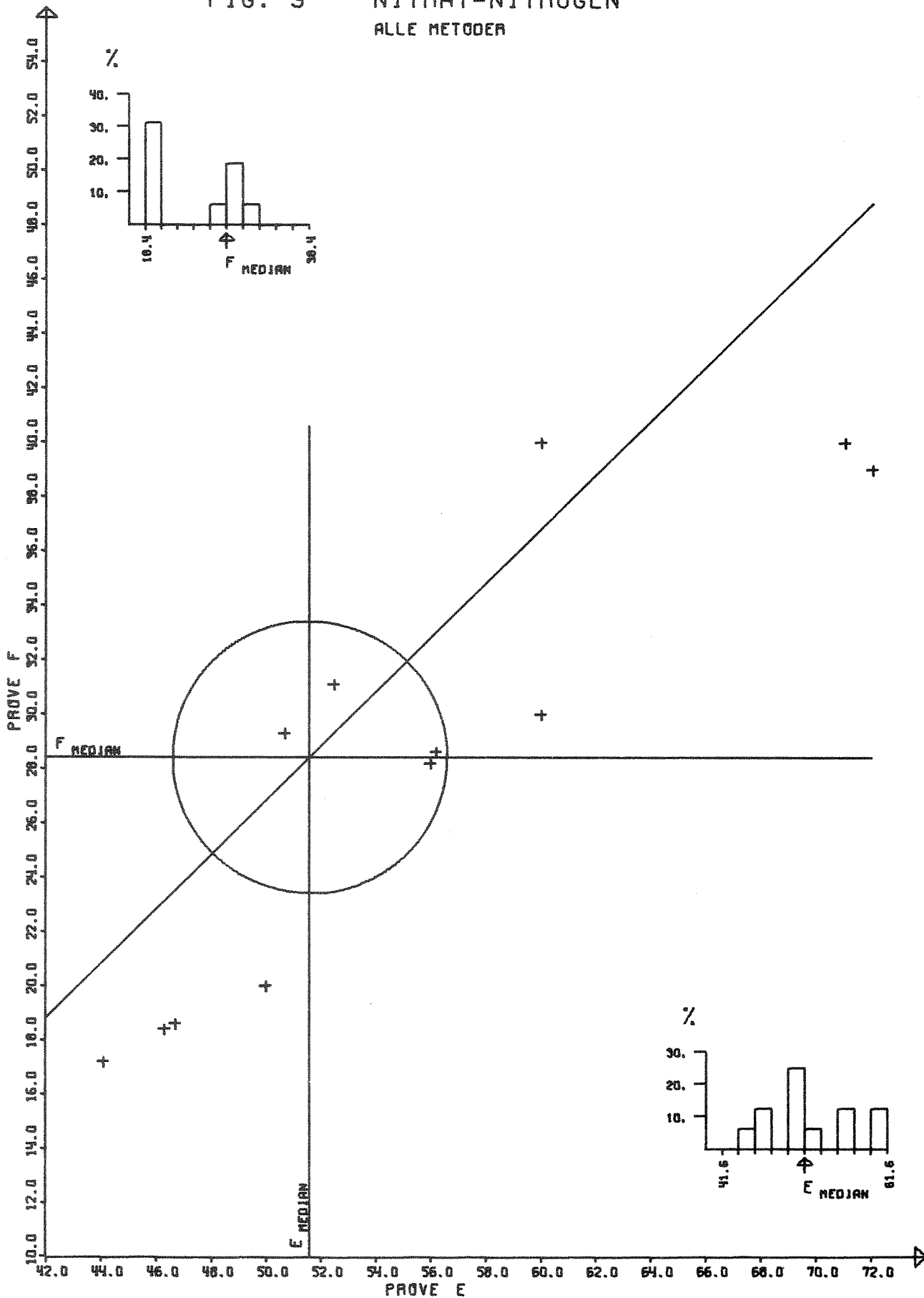
FIG. 8

NITRAT-NITROGEN
ALLE METODER



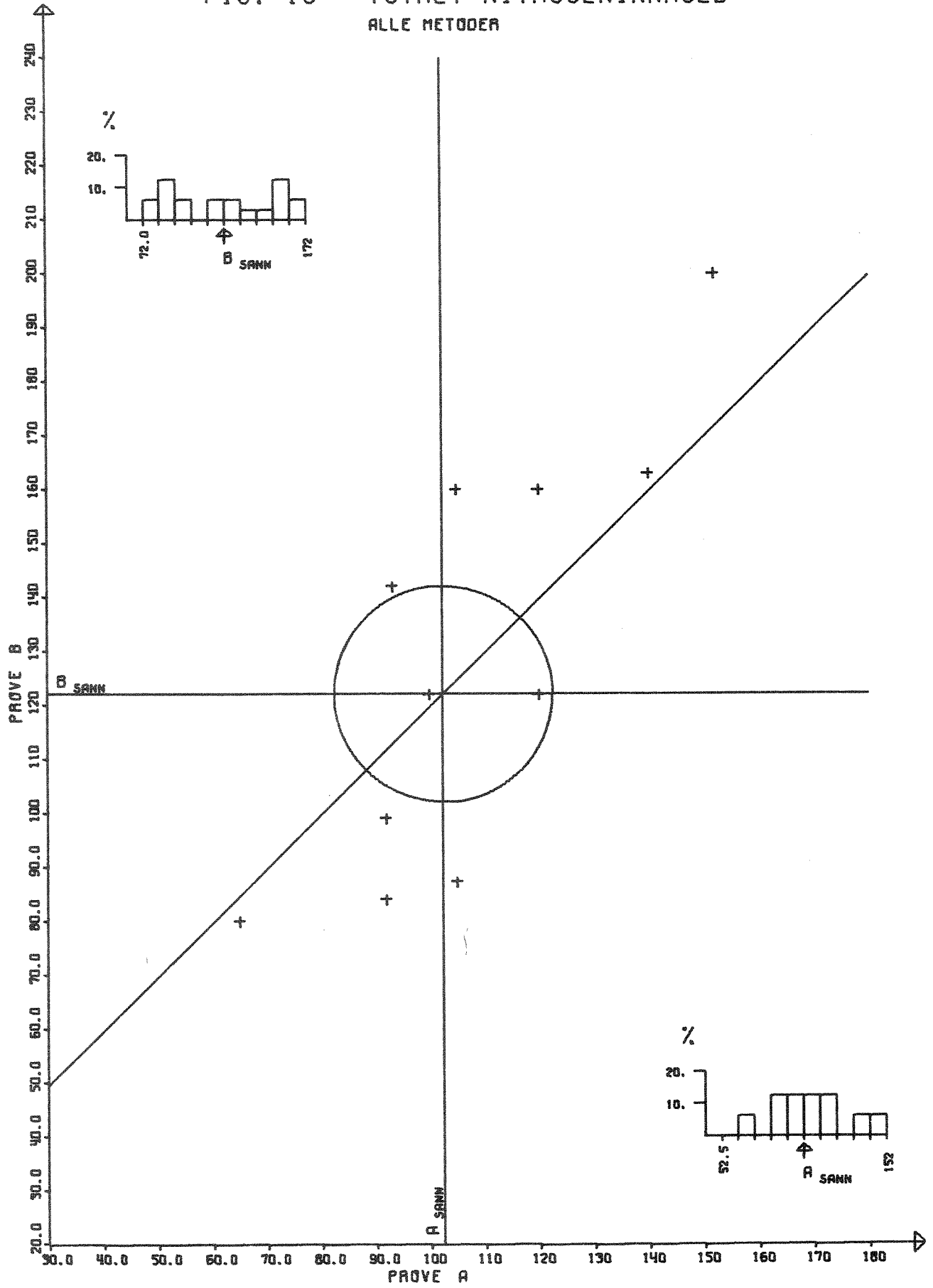
NIVA PROSJEKT: 0-01014
DATO: 80-6 -3

FIG. 9 NITRAT-NITROGEN
ALLE METODER



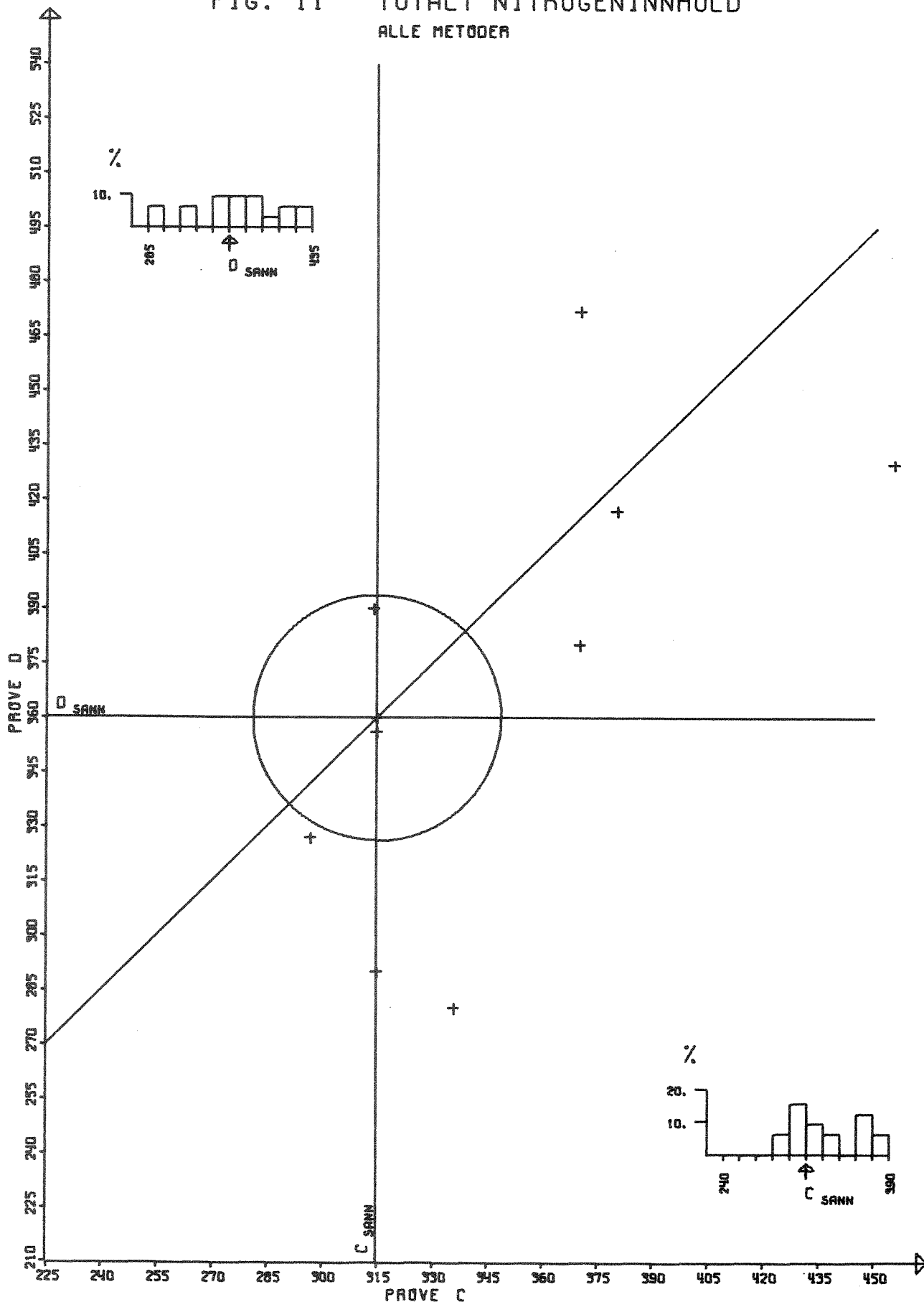
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 80-6-3

FIG. 10 TOTALT NITROGENINNHOLD
ALLE METODER



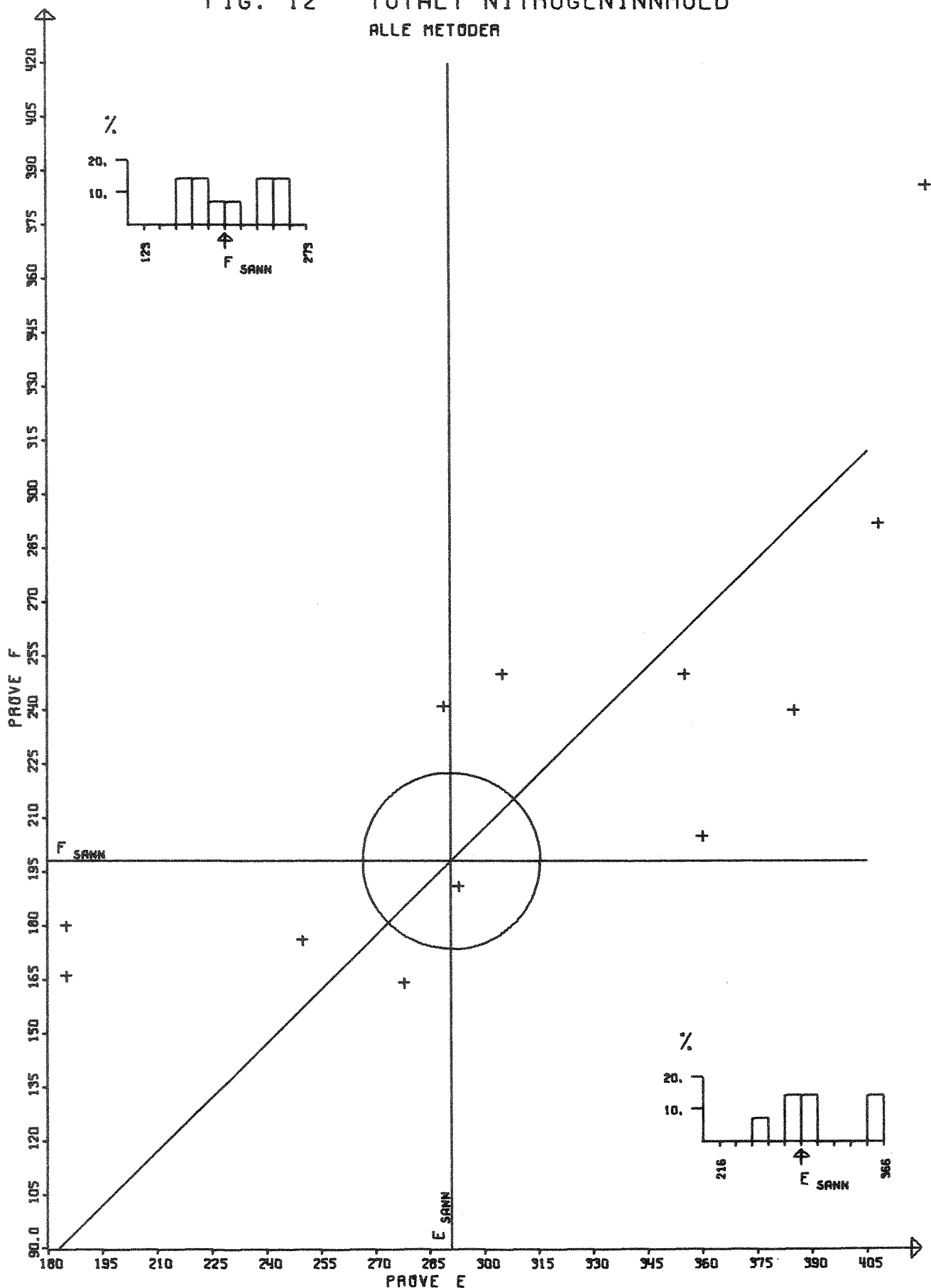
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 80-6 -3

FIG. 11 TOTALT NITROGENINNHOLD
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-01014
DATO: 80-6-3

FIG. 12 TOTALT NITROGENINNHOLD
ALLE METODER



NJVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 80-6 -3

i tillegget. Enkeltresultater som er utelatt ved beregningene er merket med bokstaven U.

3.1 Ortofosfat

Samtlige deltagere returnerte analyseresultater for ortofosfat i prøvepar AB og CD. Av disse benyttet 10 laboratorier autoanalysator, mens 9 fulgte Norsk Standard (1) ved bestemmelsen. For sjøvannsprøvene (EF) returnerte 14 laboratorier analyseresultater, hvorav 6 benyttet autoanalysator og 8 fulgte Norsk Standard. Resultatene er presentert i figurene 1-3 og tabellene 7-9.

Den generelle tendens er at resultatene er påvirket av systematiske feil, slik at mange enkeltresultater er for høye. Spesielt store er disse feilene ved laboratorium nr. 11, hvor resultatene for samtlige prøver ligger omtrent 11 µg/l for høyt. Dette, og andre laboratorier som har systematisk avvikende resultater, bør kontrollere om kalibreringen og blindprøvekorreksjonen er riktig.

Kontaminering fra vaskemidler kan også være en mulig årsak til slike feil. Det anbefales derfor at utstyr som brukes til fosforbestemmelse rengjøres med fortynnet saltsyre og skylles med destillert vann. Ved laboratorium nr. 10, der resultatene både for ortofosfat og totalfosfor er påvirket av meget store tilfeldige feil, er prøvene B og C åpenbart blitt sterkt kontaminert.

3.2 Totalfosfor

Av de 19 laboratorier som returnerte analyseresultater for totalfosfor, benyttet 9 autoanalysator og 10 fulgte Norsk Standard (2) ved bestemmelsen for prøvepar AB, mens 8 benyttet autoanalysator og 11 fulgte Norsk Standard for prøvepar CD. Bare 15 laboratorier returnerte analyseresultater for prøvepar EF, hvorav 6 benyttet autoanalysator og 9 Norsk Standard. Resultatene er presentert i figurene 4-6 og i tabellene 10-12.

Analysefeilen er vesentlig av systematisk art for alle tre prøveparene, men hos enkelte laboratorier er det også tildels store bidrag av tilfeldige feil. Disse bør kontrollere presisjonen ved sine bestemmelser.

De laboratorier som har gjort samme type feil for begge fosforparametre, bør gjennomgå sine egne arbeidsrutiner, lage nye reagensløsninger og kontrollere kalibreringen og blindprøvekorreksjonen. De laboratorier som har oppnådd bra resultater ved bestemmelse av ortofosfat, men avvikende resultater ved bestemmelse av totalfosfor, bør kontrollere oppslutningstrinnet.

3.3 Nitrat

Alle 19 deltagerne returnerte analyseresultater for nitrat for prøvepar AB og CD. Av disse benyttet ialt 13 autoanalysator, mens 6 fulgte Norsk Standard (3) ved bestemmelsen. Av de 16 laboratorier som bestemte nitrat i prøvepar EF, benyttet 10 autoanalysator og 6 Norsk Standard. Resultatene er presentert i figurene 7-9 og tabellene 13-15.

Også for nitrat er de systematiske feil dominerende. Gjennomgående er feilen av samme type for alle tre prøvepar. Laboratorium nr. 16 har spesielt lave resultater for alle tre prøvepar, og bør kontrollere om blindprøvekorreksjonen er korrekt. Generelt bør laboratorier med systematisk avvikende resultater gjennomgå analysemetoden og kontrollere kalibreringen.

3.4 Totalnitrogen

For totalnitrogen returnerte ialt 16 laboratorier analyseresultater for prøvepar AB og CD, mens 14 returnerte resultater for prøvepar EF. Av disse fulgte 6 laboratorier Norsk Standard (4) for alle tre prøveparene, mens de øvrige benyttet autoanalysator ved bestemmelsen. Resultatene er presentert i figurene 10-12 og i tabellene 16-18.

Presisjonen ved bestemmelse av totalnitrogen er vesentlig dårligere enn for de tre øvrige parametre. Avvikene er hovedsakelig av systematisk art, men bidrag av tilfeldige feil gjør at enkelte resultater blir spredt ut fra diagonallinjen i Youdendiagrammet. Det er rimelig å anta at altfor høye resultater kan skyldes kontaminering, f.eks. fra ammoniakk i luften. Generelt kan man si at de laboratorier som har systematisk lave eller systematisk høye resultater både ved bestemmelse av nitrat og totalnitrogen, bør gjennomgå selve analysemetoden og sine arbeidsrutiner samt kontrollere kalibreringen. De laboratorier som har

oppnådd bra resultater ved bestemmelse av nitrat, men avvikende resultater for totalnitrogen, bør først og fremst kontrollere oppslutningen.

Laboratorier med lave verdier for totalnitrogen anbefales å kontrollere reaksjonsutbyttet ved å oppslutte kjente mengder av en organisk nitrogenforbindelse, f.eks. EDTA. Kalibreringsløsningene bør prinsipielt oppsluttes på samme måte som prøvene, selv om dette ikke er foreskrevet i NS 4743. (Merk at utregningen av analyseresultatene i så fall blir annerledes, kfr. standardens punkt 8.1).

3.5 Avsluttende bemerkninger

For de syntetiske prøvene (AB) er det en tydelig tendens til systematiske avvik i positiv retning for alle parametre med unntak av totalnitrogen. Dette indikerer at kontaminering kan være en mulig årsak til avvikende resultater.

For de naturlige prøvene (CD, EF) er det systematisk avvikende resultater både i positiv og negativ retning. Dette kan delvis henge sammen med at medianen av de innsendte resultater er benyttet som sann verdi. En viss kontamineringseffekt kan være inkorporert i medianen selv om de mest avvikende resultater er utelatt ved beregningene (se tillegget). På den annen side påvirkes ikke differansen mellom to prøver i et prøvepar av denne effekten i samme grad som de absolutte verdier. Sammenligning av de beregnede differanser med mediandifferansene (tabell 3) viser da også rimelig god overensstemmelse for alle parametre med unntak av totalnitrogen.

Tabell 3. Konsentrasjonsdifferanser mellom prøvene i et prøvepar

Prøvepar	PO ₄ -P, µg/l		TOT-P, µg/l		NO ₃ -N, µg/l		TOT-N, µg/l	
	Beregn. diff.	Median-diff.	Beregn. diff.	Median-diff.	Beregn. diff.	Median-diff.	Beregn. diff.	Median-diff.
AB	2.0	2.5	6.6	7.6	15.1	15.0	35.6	19.9
CD	3.0	3.2	12.3	10.2	20.1	20.0	19.2	41.0
EF	2.0	1.6	8.9	7.0	30.1	28.0	65.9	102

Et formål med miniringtesten var å kunne sammenligne analysedata for ulike vanntyper. For å begrense antall prøveflasker ved utsendelsen ble både fosfor- og nitrogenkomponenter bestemt i samme prøve, selv om prøvene var syrekonservert med henblikk på fosforbestemmelsene. Dette kan være uheldig da nøytralisering av syren ved nitrogenbestemmelsene betyr at prøvene får en forbehandling som er en mulig kilde til feil. (Til kontroll av pH bør det eksempelvis ikke benyttes pH-meter, da referanseelektroden kan inneholde nitrat som vil lekke ut i løsningen.) Ved vurdering av resultatene bør man derfor ha i minne at prøvene ved flere laboratorier har fått en behandling som avviker fra den rutinemessige. Denne feilkilden vil bli søkt unngått ved senere miniringtester.

Enkelte av deltagerne som hadde problemer eller uhell i forbindelse med analysene har ytret ønske om å få tilsendt større prøvevolumer ved neste miniringtest, slik at nødvendige reanalyser kan foretas. I den grad det er praktisk mulig vil det bli tatt hensyn til dette.

4. VURDERING AV RESULTATENE

Som ventet var det vanskelig å oppnå god overensstemmelse mellom resultater fra forskjellige laboratorier ved så lave konsentrasjoner som i dette tilfelle. Det er ofte knyttet spesielle problemer til bestemmelse av konsentrasjoner ned mot deteksjonsgrensen, f.eks. kan blindprøvekorreksjon bli en kritisk faktor slik som ved bestemmelse av totalnitrogen.

En vurdering av om et resultat er akseptabelt eller ikke, må ses i relasjon til hvordan det er tenkt benyttet. Som nevnt innledningsvis er formålet med miniringtestene å bidra til å fremskaffe pålitelige og sammenlignbare overvåkingsdata. Med dette som utgangspunkt ble det funnet hensiktsmessig å vurdere de enkelte laboratoriers analyseresultater ut fra hva som anses akseptabelt i overvåkingssammenheng. De akseptansegrenser som er satt i det følgende må imidlertid betraktes mer som foreløpige mål enn endelige fastlagte nøyaktighetskrav.

Bestemmelsen av ortofosfat er basert på et vel etablert analyseprinsipp og er enkel å utføre. Grensen for akseptable resultater er derfor satt

til $\pm 2 \mu\text{g P/l}$ ved de lave konsentrasjoner det her dreier seg om. For totalfosfor, der oppslutningen kommer i tillegg ved behandling av prøven, er grensen satt lik $\pm 3 \mu\text{g P/l}$.

For nitrat er det valgt å benytte to forskjellige grenser avhengig av konsentrasjonsområdet, $\pm 5 \mu\text{g N/l}$ for prøvepar AB og EF, og $\pm 10 \mu\text{g N/l}$ for prøvepar CD. Bestemmelse av totalnitrogen er mer komplisert å utføre, og grensen for akseptable resultater er derfor utvidet i forhold til nitrat. Prøvepar AB har lavest innhold av totalnitrogen og grensen er satt lik $\pm 20 \mu\text{g N/l}$. For de to andre prøveparene er $\pm 10\%$ av de midlere medianverdiene benyttet som grense.

I hver av figurene 1-12 er avsatt en sirkel med radius som svarer til nøyaktighetsgrensen for vedkommende parameter. Analyseresultater som ligger innenfor denne sirkelen er regnet som akseptable.

En samlet vurdering av de oppnådde resultater ved miniringttest 8101 er foretatt i tabell 4. En mer detaljert oversikt over de enkelte laboratorier er gitt i tabell 5, der akseptable resultater er markert med en stjerne.

Tabell 4. Vurdering av resultatene ved miniringttest 8101

Parameter	Prøvepar	Akseptanse- grense	Resultater, antall	Akseptable resultater antall	%
Orto- fosfat	AB	2 $\mu\text{g/l}$	19	9	46
	CD	2 "	19	7	
	EF	2 "	14	8	
Total- fosfor	AB	3 $\mu\text{g/l}$	19	8	38
	CD	3 "	19	6	
	EF	3 "	15	6	
Nitrat	AB	5 $\mu\text{g/l}$	19	8	39
	CD	10 "	19	9	
	EF	5 "	16	4	
Total- nitrogen	AB	20 $\mu\text{g/l}$	16	2	13
	CD	10 %	16	3	
	EF	10 "	14	1	
Totalt			205	71	35

Tabell 5. Oversikt over akseptable resultater ved de enkelte laboratorier
 (* akseptabelt, - utenfor de valgte grenser)

Ident. nr.	Ortofosfat			Totalfosfor			Nitrat			Totalnitrogen		
	AB	CD	EF	AB	CD	EF	AB	CD	EF	AB	CD	EF
1	-	-	-	-	-	-	*	*	*	-	-	-
2	*	-	*	-	*	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	*	*	*	*	-	*	-	-	*	*	-	-
5	-	-	*	*	-	*	-	-	-	-	-	-
6	*	*	-	-	-	-	-	-	-	*	-	-
7	*	*	*	*	*	*	*	*	*	-	*	-
8	*	*	*	*	*	-	*	*	*	-	*	-
9	-	-	*	-	-	*	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	*	*	-	-	-
13	*	*	-	-	-	-	-	*	*	*	*	*
14	*	*	-	*	-	*	-	-	*	-	-	-
15	-	-	*	-	-	-	-	*	-	-	-	-
16	-	-	-	*	*	-	-	-	-	-	-	-
17	*	-	-	*	*	-	-	-	-	-	-	-
18	-	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	*	-	*	*	*	*	*	-	-	-	-	-

Inntrykket av miniringtosten i sin alminnelighet og resultatene fra bestemmelse av totalnitrogen i særdeleshet er dårlig. Totalt sett kan bare 35% av deltagernes resultater regnes som akseptable. I overvåkingssammenheng er dette foruroligende, og det er helt nødvendig å finne frem til virkemidler som sikrer at analysedata fra ulike kilder er jevnførbare.

5. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Som ett av en rekke nødvendige tiltak for å skaffe til veie pålitelige og sammenlignbare overvåkingsdata, ble miniringtest 8101 gjennomført i mai-juni 1981. Miniringtosten omfattet bestemmelse av ortofosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$), totalfosfor (TOT-P), nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) og totalnitrogen (TOT-N) i syntetiske vannprøver, samt i naturlig ferskvann og sjøvann tilsatt kjente stoffmengder.

19 av 20 innbudte laboratorier returnerte analyseresultater. Resultatene ble bearbeidet statistisk og vurdert ut fra foreløpige kriterier for hva som anses å være rimelig i overvåkingssammenheng. Hovedinntrykket av miniringtosten er dårlig, da bare noe over tredjeparten av resultatene kan regnes som akseptable. For totalnitrogen var resultatene spesielt dårlige.

Det er viktig at laboratorier som har fått avvikende resultater selv driver aktiv feilsøking. I tillegg er det nødvendig at laboratoriene snarest innfører et felles program for laboratorieintern kvalitetskontroll, basert på bruk av kontrollgrammer.

Referanselaboratoriet vil i nær fremtid distribuere en rapport, som beskriver et praktisk opplegg for kvalitetskontrollen. Etter at denne har vært i funksjon en viss tid ved laboratoriene vil det bli gjennomført en ny miniringtest med de samme parametre.

LITTERATUR

1. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4724 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av ortofosfat-fosfor. 1. utg., september 1973, 4 s.
2. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4725 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av totalt fosforinnhold. 2. utg., august 1974, 4 s.
3. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4745 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av summen av nitritt- og nitrat-nitrogen. 1. utg., august 1975, 7 s.
4. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4743 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av nitrogeninnhold etter oksydasjon med peroksodisulfat. 1. utg., august 1975, 8 s.
5. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Notat, 0-70/75 -. Sammenlikning av analyseresultater ved ringtester. Blindern 20.3.1976, 8 s.

TILLEGG

Deltagernes analyseresultater og statistiske beregninger

Behandling av analysedata

De enkelte laboratoriers analyseresultater, ordnet etter stigende identifikasjonsnumre, er vist i tabell 6. For resultater med mer enn tre gjeldende sifre, er avrundning foretatt av NIVA.

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 middelvei (\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 medianen.
Middelvei	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 middelveien.
Relativt standardavvik	Standardavviket uttrykt i prosent av middelveien.
Relativ feil	Differanse (positiv eller negativ) mellom middelvei og sann verdi, uttrykt i prosent av sann verdi.

TABELL 6 (forts.)

DE ENKELTE DELTAGERES ANALYSERESULTATER:

IDENT. NR.	NO3-N MIKG/L			NO3-N MIKG/L			NO3-N MIKG/L			TOT-N MIKG/L			TOT-N MIKG/L				
	A	B		A	B		E	F		A	B		C	D		E	F
1	27.8	44.9		124.	141.		56.2	28.6		376.	306.		516.	542.		421.	386.
2	42.0	55.0		144.	160.		72.0	39.0		325.	375.		562.	587.		512.	475.
3	102.	92.0		142.	164.		71.0	40.0		152.	200.		336.	280.		408.	292.
4	34.1	49.1		111.	135.		52.5	31.1		100.	122.		370.	472.		305.	250.
5	27.0	37.0		126.	144.		50.0	20.0		65.0	80.0		315.	200.		185.	180.
6	24.4	42.2		113.	141.		46.7	18.6		120.	122.		534.	372.		360.	205.
7	25.0	40.0		125.	140.		50.0	20.0		92.0	90.0		315.	356.		185.	166.
8	30.0	40.0		130.	150.		60.0	30.0		105.	160.		315.	360.		385.	240.
9	23.0	38.0		121.	143.		50.0	20.0									
10	35.0	50.0		130.	150.												
11	25.3	36.3		114.	132.		46.3	18.4		105.	87.3		380.	417.		278.	164.
12	22.2	36.5		129.	145.					140.	163.		531.	560.			
13	43.3	52.1		128.	149.		56.0	28.2		207.	200.		314.	390.		293.	191.
14	35.0	50.0		130.	150.		60.0	40.0		180.	270.		455.	430.		355.	250.
15	23.7	36.8		110.	132.		44.1	17.2									
16	9.00	3.50		59.0	61.0		10.0	5.00		92.0	84.0		160.	260.		250.	176.
17	20.0	40.0		130.	155.					120.	160.		370.	380.			
18	55.0	90.0		245.	280.		115.	50.0		200.	257.		657.	780.		470.	500.
19	31.1	47.8		133.	178.		50.7	20.3		93.3	142.		297.	327.		280.	241.

TABELL 7

=====

STATISTIKK, ORTOFOSFAT-FOSFOR

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	3.10
ANTALL UTELATTE RES.:	9	VARIANS:	0.79
SANN VERDI:	5.00	STANDARDVAVIK:	0.89
MIDDELVERDI:	4.90	RELATIVT STANDARDVAVIK:	18.18 %
MEDIAN:	5.10	RELATIV FEIL:	-2.0 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

9	3.00	:	8	5.50	:	3	8.00 U
2	4.00	:	4	5.60	:	5	8.50 U
17	4.50	:	6	6.10	:	10	10.0 U
19	4.80	:	12	6.20 U	:	15	11.5 U
14	5.00	:	18	7.60 U	:	1	12.4 U
13	5.20	:	16	7.80 U	:	11	16.5 U
7	5.30	:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-06-02

TABELL 7 (forts.)

=====

STATISTIKK, ORTOFOSFAT-FOSFOR

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	2.60
ANTALL UTELATTE RES.:	9	VARIANS:	0.91
SANN VERDI:	7.00	STANDARDVVIK:	0.95
MIDDELVERDI:	7.42	RELATIVT STANDARDVVIK:	12.83 %
MEDIAN:	7.50	RELATIV FEIL:	6.00 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

9	6.00	:	13	8.50	:	5	10.5	U
2	6.00	:	19	8.50	:	12	10.6	U
6	7.00	:	7	8.60	:	1	10.9	U
17	7.00	:	15	9.00 U	:	3	13.0	U
14	7.50	:	16	9.60 U	:	11	20.0	U
8	7.50	:	18	10.1 U	:	10	265.	U
4	7.60	:			:			

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 81-06-02

TABELL 8

=====

STATISTIKK, ORTOFOSFAT-FOSFOR

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	5.20
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	2.44
SANN VERDI:	9.35	STANDARDVVIK:	1.56
MIDDELVERDI:	9.62	RELATIVT STANDARDVVIK:	16.25 %
MEDIAN:	9.35	RELATIV FEIL:	2.90 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

2	7.00	:	4	9.50	:	19	12.2	
9	8.00	:	6	9.60	:	1	12.9	U
17	8.00	:	18	10.0	:	16	13.0	U
13	8.80	:	12	11.0	:	5	14.5	U
8	8.90	:	15	11.5	:	11	21.5	U
14	9.00	:	3	12.0	:	10	1200.	U
7	9.20	:			:			

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 31-06-02

TABELL 8 (forts.)

=====

STATISTIKK. ORTOFOSFAT-FOSFOR

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDEN:	4.20
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	2.27
SANN VERDI:	6.45	STANDARDVARIANS:	1.51
MIDDELVERDI:	6.44	RELATIV STANDARDVARIANS:	23.4 %
MEDIAN:	6.45	RELATIV FEIL:	-0.11 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

9	4.00	:	14	6.50	:	15	8.10
2	4.00	:	5	7.00 U	:	19	8.20
17	4.30	:	4	7.60	:	16	10.0 U
8	5.50	:	12	7.70	:	1	14.8 U
6	5.50	:	18	7.80	:	10	15.0 U
7	6.10	:	3	8.00	:	11	16.0 U
13	6.40	:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-06-02

TABELL 9

=====

STATISTIKK, ORTOFOSFAT-FOSFOR

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDEN:	10.1
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	9.36
SANN VERDI:	15.65	STANDARDVARIANS:	3.06
MIDDELVERDI:	16.67	RELATIV STANDARDVARIANS:	18.35 %
MEDIAN:	15.65	RELATIV FEIL:	6.55 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	5.30 U	:	7	15.3	:	14	20.5
13	12.6	:	5	15.5	:	18	20.8
9	14.5	:	4	15.8	:	6	22.7
2	14.5	:	15	16.1	:	11	26.3 U
8	14.5	:	19	17.2	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 31-06-02

TABELL 9 (forts.)

=====

STATISTIKK, ORTOFOSFAT-FOSFOR

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDEN:	6.00
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	3.47
SANN VERDI:	14.2	STANDARDVARIANS:	1.86
MIDDELVERDI:	14.77	RELATIV STANDARDVARIANS:	12.62 %
MEDIAN:	14.2	RELATIV FEIL:	4.05 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

9	13.0	:	13	14.2	:	19	15.2
15	13.0	:	4	14.2	:	18	17.9
2	13.5	:	6	14.5	:	14	19.0
8	13.6	:	16	14.5 U	:	11	26.0 U
7	14.2	:	5	15.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 31-06-02

TABELL 10

=====

STATISTIKK, TOTALT FOSFORINNHOOLD

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	5.10
ANTALL UTELATTE RES.:	6	VARIANS:	2.56
SANN VERDI:	9.70	STANDARDVVIK:	1.60
MIDDELVERDI:	10.08	RELATIVT STANDARDVVIK:	15.88 %
MEDIAN:	10.0	RELATIV FEIL:	3.89 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

8	7.90	:	19	10.0	:	10	14.0	U
9	8.00	:	16	10.2	:	15	16.1	U
5	8.50	:	12	11.2	:	3	18.0	U
7	8.90	:	13	11.4	:	6	18.9	U
17	9.50	:	2	12.5	:	18	21.5	U
4	9.90	:	11	13.0	:	1	24.6	U
14	10.0	:			:			

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-06-02

TABELL 10 (forts.)

=====

STATISTIKK, TOTALT FOSFORINNHOOLD

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	8.00
ANTALL UTELATTE RES.:	6	VARIANS:	6.62
SANN VERDI:	16.3	STANDARDVVIK:	2.57
MIDDELVERDI:	17.11	RELATIVT STANDARDVVIK:	15.04 %
MEDIAN:	17.0	RELATIV FEIL:	4.96 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

9	13.0	:	17	15.8	:	11	20.6
15	14.3 U	:	8	17.0	:	2	21.0
4	14.4	:	7	17.2	:	1	24.0 U
18	14.5 U	:	14	18.0	:	3	32.0 U
5	15.0	:	13	19.4	:	6	65.4 U
19	15.0	:	12	20.2	:	10	270. U
16	15.3	:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 31-06-02

TABELL 11

=====

STATISTIKK, TOTALT FOSFORINNHOLD

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	18.9
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	19.43
SANN VERDI:	32.5	STANDARDVVIK:	4.41
MIDDELVERDI:	31.63	RELATIVT STANDARDVVIK:	13.93 %
MEDIAN:	32.5	RELATIV FEIL:	-2.68 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

14	19.5	:	17	30.8	:	12	35.6
9	23.0	:	7	32.5	:	6	35.8
18	28.2	:	16	32.6	:	3	36.0
15	28.5	:	2	34.0	:	1	38.4
5	29.0	:	19	34.0	:	11	66.6 U
8	30.0	:	13	34.2	:	10	1200. U
4	30.6	:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-06-02

TABELL 11 (forts.)

=====

STATISTIKK, TOTALT FOSFORINNHOLD

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDE:	12.3
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	13.24
SANN VERDI:	22.0	STANDARDVVIK:	3.64
MIDDELVERDI:	22.27	RELATIVT STANDARDVVIK:	16.34 %
MEDIAN:	22.0	RELATIV FEIL:	1.23 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

9	16.0	:	7	21.4	:	12	25.2
5	17.5	:	2	22.0	:	3	26.0
4	17.6	:	8	22.5	:	6	26.7
14	19.5	:	19	23.0	:	13	27.3
15	19.5	:	11	23.7	U	1	28.3
17	20.6	:	18	24.2	:	10	30.0 U
16	21.3	:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 81-06-17

TABELL 12

=====

STATISTIKK, TOTALT FOSFORINNHOOLD

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	13.9
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	15.72
SANN VERDI:	28.3	STANDARDVAVIK:	3.96
MIDDELVERDI:	28.73	RELATIVT STANDARDVAVIK:	13.8 %
MEDIAN:	28.3	RELATIV FEIL:	1.52 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

3	7.00 U	:	4	27.0	:	8	33.0
13	13.0 U	:	5	28.0	:	18	36.9
16	23.0	:	7	28.6	:	2	37.0 U
15	24.8	:	19	29.0	:	11	42.8 U
9	27.0	:	14	30.0	:	6	64.0 U

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-06-02

TABELL 12 (forts.)

=====

STATISTIKK, TOTALT FOSFORINNHOLD

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	11.5
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	9.71
SANN VERDI:	21.75	STANDARDVVIK:	3.12
MIDDELVERDI:	21.91	RELATIVT STANDARDVVIK:	14.23 %
MEDIAN:	21.75	RELATIV FEIL:	0.74 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

3	5.00 U	:	5	21.0	:	19	24.0
13	15.6 U	:	7	21.7	:	11	26.8 U
15	16.1	:	8	21.8	:	18	27.6
16	19.5	:	4	23.4	:	6	58.1 U
9	20.0	:	14	24.0	:	2	102. U

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-06-02

TABELL 13

=====

STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	15.0
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	22.02
SANN VERDI:	25.1	STANDARDVVIK:	4.69
MIDDELVERDI:	27.83	RELATIVT STANDARDVVIK:	16.86 %
MEDIAN:	27.4	RELATIV FEIL:	10.87 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	9.00 U	:	5	27.0	:	10	35.0
17	20.0	:	1	27.8	:	14	35.0
9	23.0	:	12	28.2	:	2	42.0 U
15	23.7	:	8	30.0	:	13	43.3 U
6	24.4	:	19	31.1	:	18	55.0 U
7	25.0	:	4	34.1	:	3	102. U
11	25.3	:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-06-02

TABELL 13 (forts.)

=====

STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	13.7
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	27.94
SANN VERDI:	40.2	STANDARDVVIK:	5.29
MIDDELVERDI:	42.04	RELATIV STANDARDVVIK:	12.57 %
MEDIAN:	40.0	RELATIV FEIL:	4.58 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	3.50 U	:	8	40.0	:	10	50.0
11	36.3	:	17	40.0	:	14	50.0
12	36.5	:	6	42.2	:	13	52.1 U
15	36.3	:	1	44.9	:	2	55.0 U
5	37.0	:	19	47.8	:	18	90.0 U
9	38.0	:	4	49.1	:	3	92.0 U
7	40.0	:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-06-02

TABELL 14

=====

STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	34.0
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	95.61
SANN VERDI:	128.	STANDARDVAVIK:	9.78
MIDDELVERDI:	125.83	RELATIVT STANDARDVAVIK:	7.77 %
MEDIAN:	128.	RELATIV FEIL:	-1.65 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	59.0	U	:	7	125.	:	8	130.
15	110.		:	5	126.	:	17	130.
4	111.		:	13	128.	:	19	133.
6	113.		:	12	129.	:	3	142.
11	114.		:	14	130.	:	2	144.
9	121.		:	10	130.	:	18	245. U
1	124.		:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-06-02

TABELL 14 (forts.)

=====

STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDEN:	46.0
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	140.76
SANN VERDI:	145.	STANDARDVVIK:	11.86
MIDDELVERDI:	147.59	RELATIVT STANDARDVVIK:	8.04 %
MEDIAN:	145.	RELATIV FEIL:	1.78 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	61.0	U	:	9	143.	:	8	150.
15	132.		:	5	144.	:	17	155.
11	132.		:	12	145.	:	2	160.
4	135.		:	13	149.	:	3	164.
7	140.		:	14	150.	:	19	178.
1	141.		:	10	150.	:	18	280. U
6	141.		:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-06-02

TABELL 15

=====

STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDEN:	27.9
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	73.78
SANN VERDI:	51.6	STANDARDVVIK:	8.59
MIDDELVERDI:	54.68	RELATIVT STANDARDVVIK:	15.71 %
MEDIAN:	51.6	RELATIV FEIL:	5.97 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	10.0	U	:	5	50.0	:	14	60.0
15	44.1		:	19	50.7	:	8	60.0
11	46.3		:	4	52.5	:	3	71.0
6	46.7		:	13	56.0	:	2	72.0
7	50.0		:	1	56.2	:	18	115. U
9	50.0		:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 31-06-02

TABELL 15 (forts.)

=====

STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	16	VARIASJONSBREDDE:	22.8
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	69.56
SANN VERDI:	28.4	STANDARDVVIK:	8.34
MIDDELVERDI:	27.17	RELATIVT STANDARDVVIK:	30.69 %
MEDIAN:	28.4	RELATIV FEIL:	-4.33 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	5.00 U	:	5	20.0	:	4	31.1
15	17.2	:	13	28.2	:	2	39.0
11	13.4	:	1	28.6	:	14	40.0
6	13.6	:	19	29.3	:	3	40.0
7	20.0	:	8	30.0	:	18	50.0 U
9	20.0	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 81-06-02

TABELL 16

=====

STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOOLD

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	16	VARIASJONSBREDDEN:	75.0
ANTALL UTELATTE RES.:	6	VARIANS:	415.95
SANN VERDI:	102.5	STANDARDVARIANS:	20.39
MIDDELVERDI:	103.23	RELATIVT STANDARDVARIANS:	19.76 %
MEDIAN:	102.5	RELATIV FEIL:	0.71 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	65.0	:	11	105.	:	14	180.	U	
7	92.0	:	17	120.	:	18	200.	U	
16	92.0	:	6	120.	:	13	207.	U	
19	93.3	:	12	140.	:	2	325.	U	
4	100.	:	3	152.	U	:	1	376.	U
8	105.	:							

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-31014
DATO: 81-06-02

TABELL 16 (forts.)

=====

STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOLD

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	16	VARIASJONSBREDDE:	83.0
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	1101.12
SANN VERDI:	122.	STANDARDVARIANS:	33.18
MIDDELVERDI:	121.93	RELATIVT STANDARDVARIANS:	27.21 %
MEDIAN:	122.	RELATIV FEIL:	-0.06 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	80.0	:	19	142.	:	3	200.	U	
16	84.0	:	17	160.	:	18	257.	U	
11	87.3	:	8	160.	:	14	270.	U	
7	99.0	:	12	163.	:	1	306.	U	
6	122.	:	13	200.	U	:	2	375.	U
4	122.	:							

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 81-06-02

TABELL 17

=====

STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOOLD

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	16	VARIASJONSBREDDE:	295.
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	5228.02
SANN VERDI:	315.	STANDARDVAVIK:	72.31
MIDDELVERDI:	329.73	RELATIVT STANDARDVAVIK:	21.93 %
MEDIAN:	315.	RELATIV FEIL:	4.68 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	160.	:	3	336.	:	1	516.	U
19	297.	:	17	370.	:	12	531.	U
13	314.	:	4	370.	:	6	534.	U
8	315.	:	11	380.	:	2	562.	U
7	315.	:	14	455.	:	18	657.	U
5	315.	:						

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 81-06-02

TABELL 17 (forts.)

=====

STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOOLD

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	212.
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	4439.76
SANN VERDI:	360.	STANDARDVVIK:	66.63
MIDDELVERDI:	360.18	RELATIVT STANDARDVVIK:	18.5 %
MEDIAN:	360.	RELATIV FEIL:	0.05 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	260.	:	6	372.	U	:	4	472.	
3	280.	:	17	380.		:	1	542.	U
5	290.	:	13	390.		:	12	569.	U
19	327.	:	11	417.		:	2	587.	U
7	355.	:	14	430.		:	18	780.	U
8	360.	:							

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 81-06-02

TABELL 18

=====

STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOLD

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	223.
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	5513.85
SANN VERDI:	291.	STANDARDVVIK:	74.26
MIDDELVERDI:	299.36	RELATIVT STANDARDVVIK:	24.8 %
MEDIAN:	293.	RELATIV FEIL:	2.87 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

7	185.	:	13	293.	:	3	408.	
5	185.	:	4	305.	:	1	421.	U
16	250.	:	14	355.	:	18	470.	U
11	278.	:	6	360.	:	2	512.	U
19	289.	:	8	385.	:			

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 81-06-02

TABELL 18 (forts.)

=====

STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOOLD

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	128.
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	1809.49
SANN VERDI:	198.	STANDARDVVIK:	42.54
MIDDELVERDI:	214.09	RELATIVT STANDARDVVIK:	19.87 %
MEDIAN:	205.	RELATIV FEIL:	8.13 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

11	164.	:	6	205.	:	3	292.	
7	166.	:	8	240.	:	1	386.	U
16	175.	:	19	241.	:	2	475.	U
5	180.	:	4	250.	:	18	500.	U
13	191.	:	14	250.	:			

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 81-06-02