

NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse:
Postboks 333, Blindern
Oslo 3

Brekke 23 52 80
Gaustadalleen 46 69 60
Kjeller 71 47 59

Rapportnummer:	0-81014-02
Undernummer:	V
Løpenummer:	1470
Begrenset distribusjon:	

Rapportens tittel: MINIRINGTESTER FOR OVERVAKINGSFORMAL Miniringtest 8305: Aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, mangan og sink	Dato: 30. mars 1983
	Prosjektnummer: 0-81014-02
Forfatter(e): Røgeberg, Eirin J.S.	Faggruppe: ANA
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 51

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

Ekstrakt: Ved miniringtest 8305 bestemte 17 regionale laboratorier aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, mangan og sink i syntetiske prøver og naturlig ferskvann. Norsk Standard eller tilsvarende metoder ble benyttet. 50% av resultatene var akseptable ut fra foreløpige nøyaktighetskrav i overvåkingssammenheng. Best resultater ga jern og mangan.
--

4 emneord, norske:
1. Miniringtest
2. Overvåking
3. Metaller
4. Vannanalyse

4 emneord, engelske:
1. Intercalibration
2. Monitoring
3. Metals
4. Water analysis

Prosjektleder:

Eirin J. S. Røgeberg

Divisjonssjef:

Rolf S. Aune

For administrasjonen

J. F. Sandal
Karsten Ommundsen

ISBN 82-577-0602-7

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser
Oslo

0-8101402

MINIRINGTESTER FOR OVERVÅKINGSFORMAL

Miniringtest 8305:

Aluminium, bly, jern, kadmium,
kobber, mangan og sink

30. mars 1983

Saksbehandler: Eirin J.S. Røgeberg
Leder for
referanseaktivitetene: Ingvar Dahl
For administrasjonen:

J.E. Samdal

Lars N. Overrein

0. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Miniringtest 8305 ble gjennomført i februar-mars 1983, og omfattet bestemmelse av aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, mangan og sink i syntetiske vannprøver og naturlig ferskvann tilsatt kjente stoffmengder.

Av 20 innbudte laboratorier sendte 17 inn analyseresultater. Disse ble bearbeidet statistisk og vurdert ut fra foreløpige kriterier for hva som kan anses rimelig i overvåkingssammenheng.

De dårligste resultatene forekom for sink, aluminium, bly og kadmium, som generelt er vanskelige å bestemme.

Resultatene var best for jern og mangan.

Totalt ble halvparten av resultatene klassifisert som akseptable. Dette er en viss tilbakegang fra forrige miniringtest (8204), som omhandlet de samme metaller. Resultatene viste størst tilbakegang for sinks vedkommende, mens jern var det eneste elementet hvor det ble oppnådd bedre resultater.

Totalt sett viste tre laboratorier resultatmessig fremgang, mens åtte laboratorier oppnådde dårligere resultater enn ved miniringtest 8204.

Også denne gangen var det de systematiske feil som dominerte ved bestemmelsene. For å rette på dette bør laboratoriene være nøye med kalibrering av instrumenter, tillaging av kalibreringsløsninger og fornyelse av stamløsninger. Sammen med løpende, systematisk kvalitetskontroll bør dette kunne bedre kvaliteten av analyseresultatene.

INNHOLD

	Side:
0. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	2
1. INNLEDNING	5
2. GJENNOMFØRING	5
2.1 Analyseparametre og metoder	5
2.2 Vannprøver og kontrollanalyser	6
2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering	8
3. RESULTATER	8
3.1 Bly	9
3.2 Kadmium	9
3.3 Kobber	26
3.4 Sink	26
3.5 Aluminium	27
3.6 Jern	27
3.7 Mangan	27
4. VURDERING AV RESULTATENE	28
LITTERATUR	32
TILLEGG	33
Behandling av analysedata	34
Deltakernes resultater	37
 FIGURER:	
1. Bly, prøvepar AB	12
2. Bly, prøvepar CD	13
3. Kadmium, prøvepar AB	14
4. Kadmium, prøvepar CD	15
5. Kobber, prøvepar AB	16
6. Kobber, prøvepar CD	17
7. Sink, prøvepar AB	18
8. Sink, prøvepar CD	19

Innhold (forts...)

	Side:
9. Aluminium, prøvepar EF	20
10. Aluminium, prøvepar GH	21
11. Jern, prøvepar EF	22
12. Jern, prøvepar GH	23
13. Mangan, prøvepar EF	24
14. Mangan, prøvepar GH	25

TABELLER:

1. Beregnede konsentrasjoner og konsentrasjonsdifferanser i prøvene	7
2. Oversikter over resultatene ved NIVAs kontrollanalyser	7
3. Oversikt over resultatene ved miniringtest 8305	10
4. Vurdering av resultatene ved miniringtest 8305	29
5. Oversikt over resultatene ved de enkelte laboratorier ved miniringtest 8305	30
6. De enkelte deltakeres analyseresultater	37
7. Statistikk, bly, prøvepar AB	38
8. Statistikk, bly, prøvepar CD	39
9. Statistikk, kadmium, prøvepar AB	40
10. Statistikk, kadmium, prøvepar CD	41
11. Statistikk, kobber, prøvepar AB	42
12. Statistikk, kobber, prøvepar CD	43
13. Statistikk, sink, prøvepar AB	44
14. Statistikk, sink, prøvepar CD	45
15. Statistikk, aluminium, prøvepar EF	46
16. Statistikk, aluminium, prøvepar GH	47
17. Statistikk, jern, prøvepar EF	48
18. Statistikk, jern, prøvepar GH	49
19. Statistikk, mangan, prøvepar EF	50
20. Statistikk, mangan, prøvepar GH	51

1. INNLEDNING

Det statlige program for forurensningsovervåking ble etablert i 1980 med Statens forurensningstilsyn (SFT) som ansvarlig for gjennomføringen. Norsk institutt for vannforskning (NIVA) er faglig koordinator for overvåkingen av vassdrag og fjorder, og virker som nasjonalt referanselaboratorium på vannanalyseområdet.

Som ledd i arbeidet med å sikre pålitelige og sammenlignbare overvåkingsdata organiserer referanselaboratoriet spesielle miniringtester hvor analyseparametre, konsentrasjonsnivåer og resultatbedømmelse er tilpasset formålet. Deltakere er regionale laboratorier som medvirker i overvåkingsprogrammet.

2. GJENNOMFØRING

2.1 Analyseparametre og metoder

Til nå er det gjennomført fire miniringtester, hvorav tre har omfattet fosfor- og nitrogenparametre. Den fjerde miniringtesten (8204) omhandler metaller, som er en annen aktuell parametergruppe i overvåkingsssammenheng. I denne femte miniringtesten (8305) inngår bestemmelse av de samme metaller som i forrige miniringtest, nemlig aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, mangan og sink.

Det ble forutsatt at bly, kadmium og kobber skulle bestemmes ved flammeløs atomabsorpsjon. For sink, aluminium, jern og mangan kunne atomabsorpsjon i flamme eller grafittovn anvendes. Aluminium, jern og mangan kunne også bestemmes fotometrisk.

Ved flammeløs atomabsorpsjonsbestemmelse ble det anbefalt å følge et utkast til Norsk Standard (1), og ellers holde seg til de retningslinjer som var gitt i metodesamling eller bruksanvisning fra instrumentfabrikanten. Ved atomabsorpsjonsbestemmelse i flamme ble det forutsatt at Norsk Standard (2-5) ble fulgt.

For de fotometriske metodene ble deltakerne bedt om å følge Norsk Standard (6-8). Det var også anledning til å benytte automatiserte versjoner av disse metodene.

2.2 Vannprøver og kontrollanalyser

Til miniringtesten ble det laget åtte vannprøver. Prøvene A, B, E og F var syntetiske, og ble fremstilt ved å løse nøyaktige mengder rene salter i avionisert, destillert vann.

Prøvene C, D, G og H var ferskvannsprøver laget ved å tilsette kjente konsentrasjoner av de aktuelle metaller til naturlig ferskvann. Til forskjell fra miniringtest 8204 ble ferskvannet denne gang ikke filtrert. Vannet så klart ut, og turbiditeten var bare 0.25 FTU.

Prøveparene AB og CD inneholdt metallene bly, kadmium, kobber og sink, mens prøveparene EF og GH inneholdt aluminium, jern og mangan.

Prøvene ble laget i store polyetylenbeholdere, og fordelt på 250 ml polyetylenflasker noen dager før utsendelse til deltakerne. Prøvene var konserverte med 1 ml 7M salpetersyre pr. 100 ml for atomabsorpsjonsbestemmelse, og 1 ml 4M svovelsyre pr. 100 ml for fotometrisk bestemmelse.

Beregnete konsentrasjoner av de enkelte parametre i prøvene A, B, E og F ("sanne verdier") og konsentrasjonsdifferansene for hvert prøvepar ("sanne differanser") er oppført i tabell 1. For prøveparene CD og GH er utgangskonsentrasjonene egentlig ukjente, men konsentrasjonsbidraget fra de tilsatte stoffene er oppført i tabellen og markert med et pluss-tegn.

Løsningene ble lagret en tid på polyetylenbeholderne. Både før og etter tidspunktet for utsendelse ble det plukket ut delprøver til kontrollanalyser ved NIVA. Resultatene av disse er sammenfattet i tabell 2. De to første parallellene ble analysert før prøveutsendelsen, mens fem paralleller av hver prøve ble analysert i løpet av ringtestperioden.

Etter overføring fra polyetylenbeholderne til 250 ml prøveflasker forandret konsentrasjonene av bly, sink og aluminium seg noe. De to første analysene er derfor sett bort fra i NIVAs kontrollresultater for disse metallene. Under ringtestperioden så delprøvene ut til å holde seg stabile.

Tabell 1. Beregnede konsentrasjoner og konsentrasjonsdifferanser i prøvene

Prøve	Pb, $\mu\text{g/l}$ kons. diff.	Cd, $\mu\text{g/l}$ kons. diff.	Cu, $\mu\text{g/l}$ kons. diff.	Zn, $\mu\text{g/l}$ kons. diff.	Prøve	Al, $\mu\text{g/l}$ kons. diff.	Fe, $\mu\text{g/l}$ kons. diff.	Mn, $\mu\text{g/l}$ kons. diff.
A	1.4	0.4	6.0	5.0	E	30	30	8.0
B	1.8	1.0	8.0	10.0	F	40	40	10.0
C	+4.0	+2.0	+8.0	5.0	G	+100	+10	+40
D	+5.0	+3.0	+12.0	10.0	H	+120	+20	+50
Tilsatt salt	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{CdSO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabell 2. Oversikt over resultatene ved NIVAs kontrollanalyser

Middelverdi (\bar{x}) og standardavvik (s) er beregnet ut fra N enkeltresultater for hver parameter og prøve.

Prøve	Pb, $\mu\text{g/l}$		Cd, $\mu\text{g/l}$		Cu, $\mu\text{g/l}$		Zn, $\mu\text{g/l}$		Prøve	Al, $\mu\text{g/l}$ atomabs.		Fe, $\mu\text{g/l}$ fotometr.		Mn, $\mu\text{g/l}$ atomabs.	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s		\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
A	1.5	0.1	0.6	0.02	7.9	0.2	6.1	0.4	E	34	1	29	4	7.8	0.2
B	1.8	0.1	1.0	0.04	9.0	0.2	9.4	0.7	F	44	2	36	5	10.3	0.2
C	3.7	0.1	2.1	0.04	15.5	0.4	17.6	0.9	G	216	3	49	4	54	2
D	4.5	0.1	3.1	0.09	19.8	0.6	23.8	1.4	H	237	5	53	5	66	1

En sammenligning av tabell 1 og 2 viser at for enkelte prøver er det forskjeller mellom beregnede konsentrasjoner og kontrollresultater. Dette tyder på at adsorpsjonseffekter og kontaminering har gjort seg gjeldende i varierende grad i beholderne før overføringen til prøveflasker. Kobber var mest utsatt for kontaminering, men problemet var vesentlig mindre enn ved forrige miniringtest. Også sink- og aluminiumprøvene så ut til å være noe kontaminert. Adsorpsjonseffektene var størst for bly i ferskvann.

Som sanne verdier for de syntetiske prøvene ble fortrinnsvis benyttet beregnede verdier. Disse prøvene så ut til å være kontaminert med kobber, sink og aluminium, og NIVAs kontrollresultater ble derfor valgt som sanne verdier. Disse stemte godt overens med medianverdiene av de innsendte resultater.

NIVAs kontrollresultater ble lagt til grunn for de sanne verdier i ferskvannsprøvene. For aluminium syntes kontrollresultatene å være noe høye, og av den grunn ble medianverdiene valgt som sanne.

For jern ble kontrollresultatene fra atomabsorpsjonsbestemmelsene valgt som sanne verdier i prøvepar GH. Disse hadde bedre presisjon enn de tilsvarende resultater bestemt med autoanalysator, og stemte bedre overens med de innsendte resultater.

2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering

Prøvene ble sendt ut fra NIVA mandag 31. januar og nådde frem til adressatene i løpet av uken. Tidsfristen for rapportering av analyseresultatene var satt til onsdag 16. februar. Det ble sendt innbydelse til ialt 20 laboratorier, og 17 av disse returnerte analyseresultater.

3. RESULTATER

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

En oversikt over resultatene, fordelt på forskjellige analysemetoder, er gjengitt i tabell 3. For hver parameter og metode er oppført sann verdi og noen utvalgte statistiske størrelser.

Analyseresultatene er illustrert i figurene 1-14, der hvert laboratorium er representert med et kors og identifikasjonsnummer. Noen resultater som avviker betydelig fra de sanne verdier er ikke kommet med i diagrammene. De enkelte laboratoriers resultater - ordnet etter identifikasjonsnummer - 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 Bly

Resultatene er vist i figurene 1-2 og tabellene 7-8.

Nøyaktighet og presisjon var bra for de syntetiske prøvene.

For de naturlige prøvene derimot, var det stor variasjon i resultatene. De systematiske feil dominerte, og det var en tendens til systematisk lave verdier.

Laboratorium 2 og 17 hadde systematisk høye verdier i begge prøvesett. Laboratorium nr. 2 hadde også samme type systematiske feil i forrige ringtest. For å rette på dette bør kontroll av reagenser og instrumentinnstilling vies større oppmerksomhet.

Antall akseptable resultater for bly var prosentvis litt lavere enn ved forrige ringtest.

3.2 Kadmium

Resultatene er vist i figurene 3-4 og tabellene 9-10.

Spredningen av resultatene var relativt stor i begge prøveparene, og det var en tendens til systematisk lave verdier.

TABELL 3. OVERSIKT OVER RESULTATENE VED MINIRINGTEST 8305

PARAMETER METODE	PRØVE- PAR	SANNEN VERDIER		ANTALL		MEDIAN		GJENNOMSNIITT/STANDARDVVIK		RELATIVT ST. AVVIK		RELATIVT FEIL			
		1	2	TOT	U	1	2	1	2	1	2	1	2		
BLY	AB	1.40	1.80	12	2	1.28	1.73	1.49	0.69	1.73	0.47	46.3	27.2	6.4	-3.9
ALLE METODER															
BLY	CD	3.70	4.50	12	1	3.36	3.60	3.58	1.19	4.15	2.12	33.2	51.1	-3.2	-7.8
KADMIUM	AB	0.60	1.00	12	1	0.57	0.96	0.61	0.26	0.90	0.32	42.6	35.6	1.7	-10.0
ALLE METODER															
KADMIUM	CD	2.10	3.10	11	1	2.02	2.98	2.16	0.43	3.15	0.54	19.9	17.1	2.9	1.6
ALLE METODER															
KOBBER	AB	7.90	9.00	11	1	6.98	8.03	7.18	0.92	8.24	0.92	12.7	11.1	-9.1	-8.5
ALLE METODER															
KOBBER	CD	15.50	19.80	11	2	15.80	18.70	15.19	1.62	18.70	1.73	10.7	9.3	-2.0	-5.6
ALLE METODER															
SINK	AB	6.10	9.40	11	2	6.00	10.60	6.07	1.98	10.44	2.42	32.6	23.2	-0.5	11.1
ALLE METODER															
AT. ABS., LUFT/C2H2-FLAMME				3	0	6.00	12.00	6.17	1.26	12.33	2.52	20.4	20.4	1.1	31.2
AT. ABS., GRAFITTOVN				8	2	5.15	9.95	6.02	2.37	9.50	1.91	39.4	20.1	-1.3	1.1
SINK	CD	17.60	23.80	11	2	20.00	24.90	19.92	3.44	23.38	4.08	17.3	17.5	13.2	-1.8
ALLE METODER															
AT. ABS., LUFT/C2H2-FLAMME				3	0	21.00	25.00	21.17	1.26	25.67	1.15	5.9	4.5	20.3	7.8
AT. ABS., GRAFITTOVN				8	2	17.90	21.30	19.30	4.12	22.23	4.63	21.3	20.8	9.7	-6.6
ALUMINIUM	EF	34.00	44.00	14	5	32.00	41.00	30.44	5.15	43.89	6.19	16.9	14.1	-10.5	-0.3
ALLE METODER															
FOTOMETRI, NS-4747				5	2	34.00	49.00	30.00	7.81	48.33	8.02	26.0	16.6	-11.8	9.9
FOTOMETRI, DIR. METODE				2	0			28.50		42.50				-16.2	-3.4
AT. ABS., GRAFITTOVN				7	3	31.50	40.50	31.75	4.11	41.25	4.99	13.0	12.1	-6.6	-6.3
ALUMINIUM	GH	191.00	207.00	15	2	190.00	203.00	193.92	34.05	209.38	40.67	17.6	19.4	1.5	1.2
ALLE METODER															
FOTOMETRI, NS-4747				5	0	205.00	230.00	206.40	15.24	227.60	17.34	7.4	7.6	8.1	10.0
FOTOMETRI, DIR. METODE				2	0			182.50		201.50				-4.5	-2.7
AT. ABS., GRAFITTOVN				7	2	180.00	200.00	186.80	54.00	200.20	62.40	28.9	31.2	-2.2	-3.3
AT. ABS., N2O/C2H2-FLAMME				1	0			190.00		180.00				-0.5	-13.0

FIG. 1

BLY
ALLE METODER

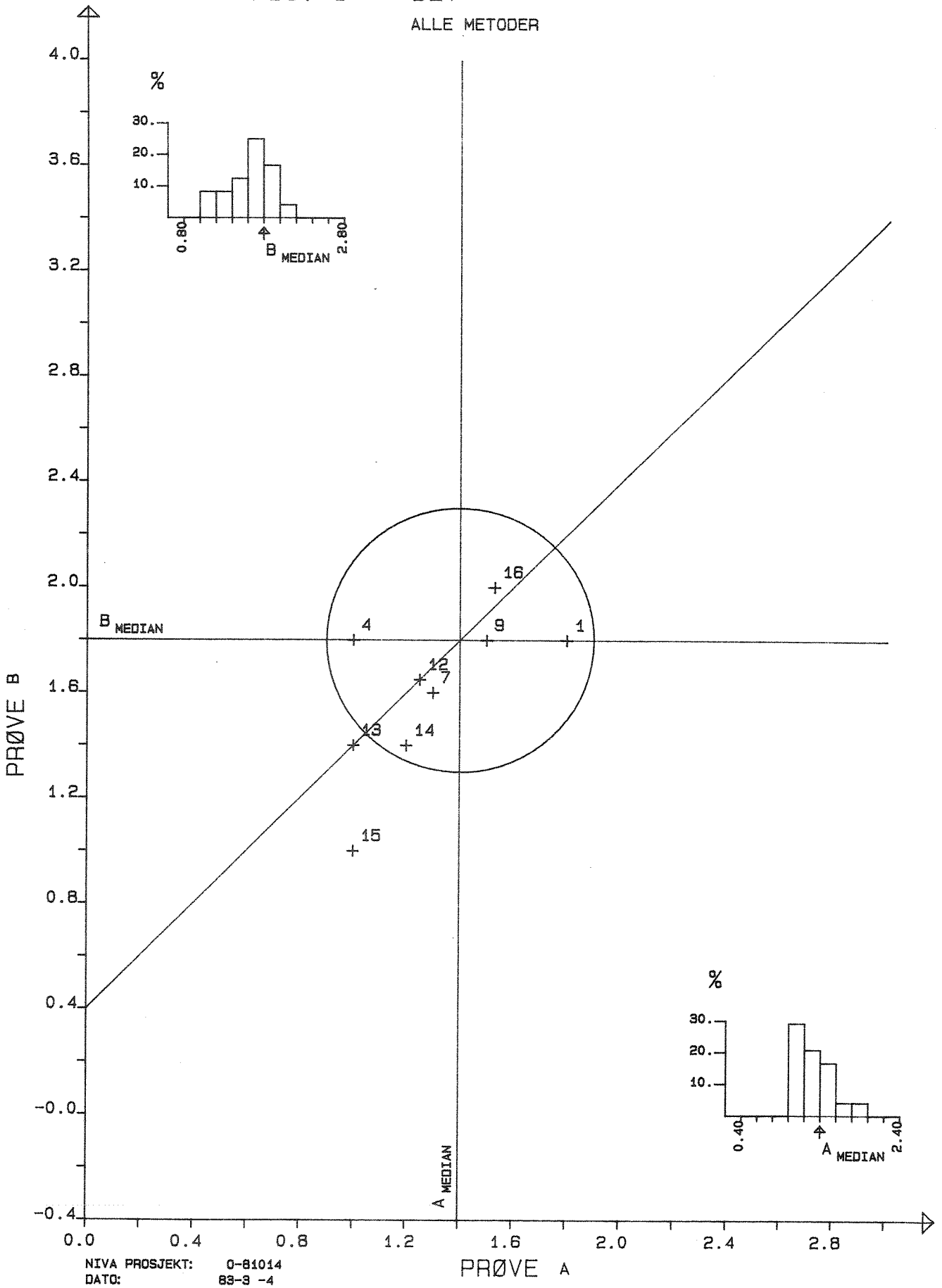


FIG. 2 BLY
ALLE METODER

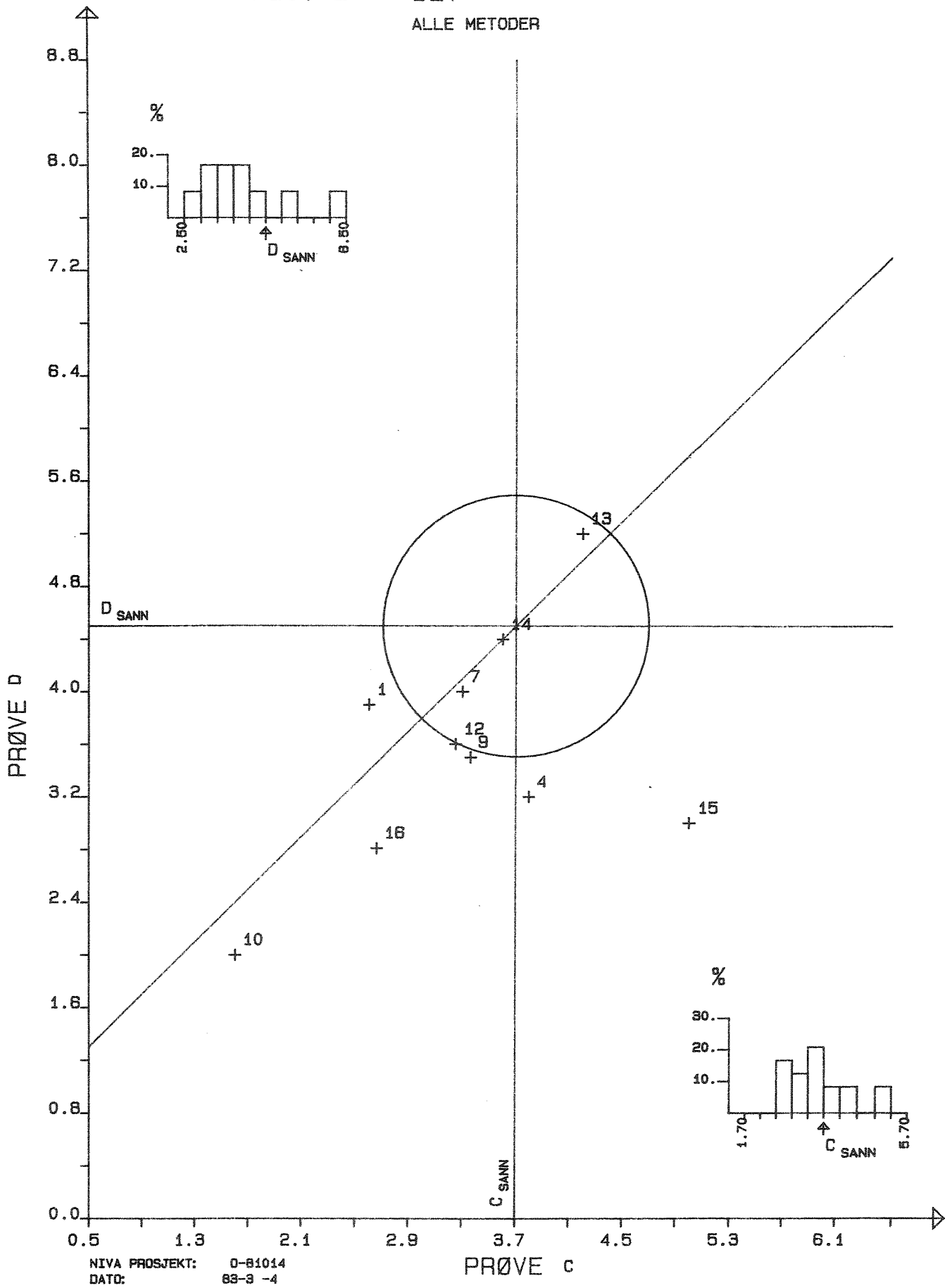


FIG. 3

KADMIUM
ALLE METODER

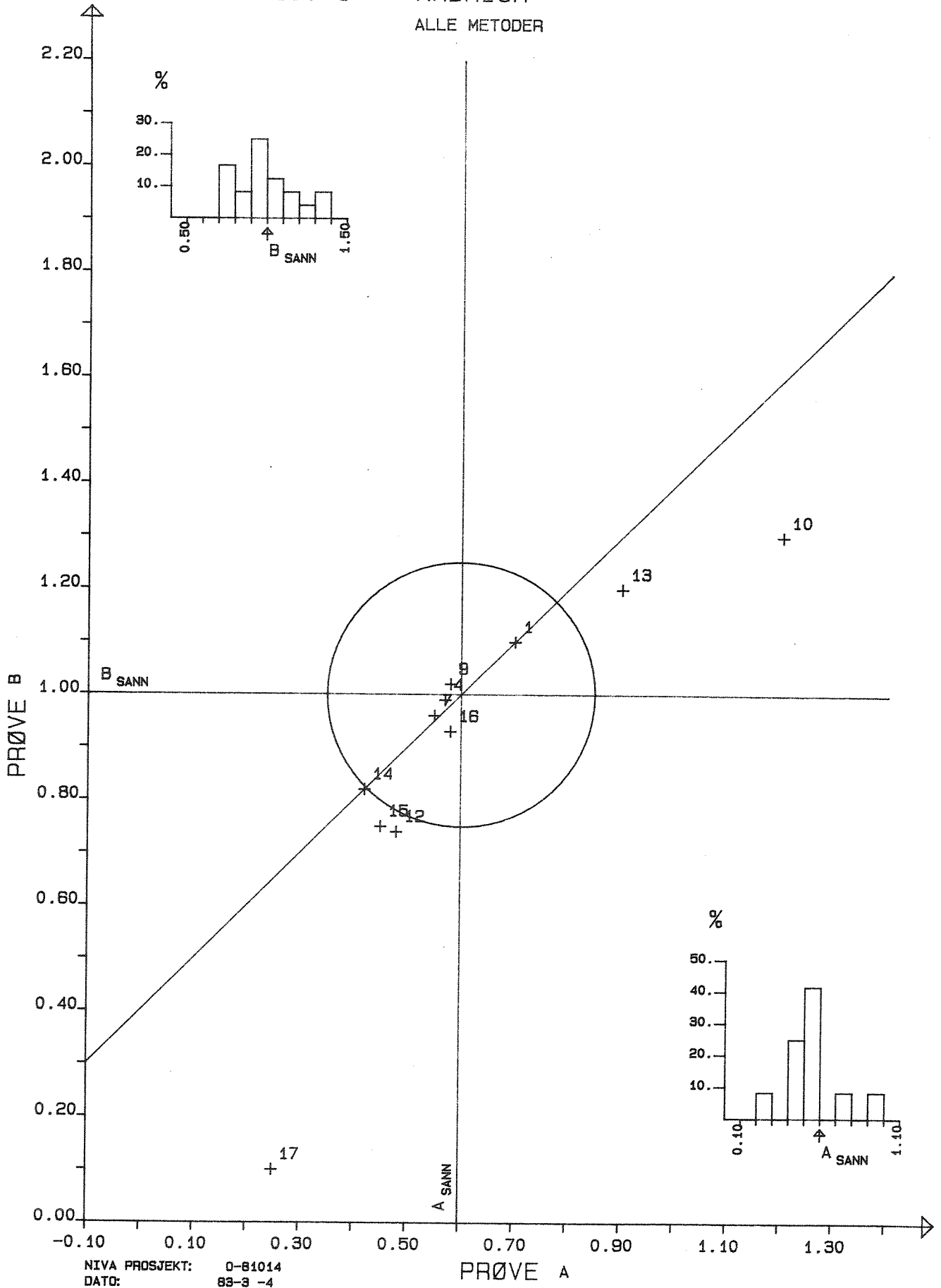


FIG. 4 KADMIUM
ALLE METODER

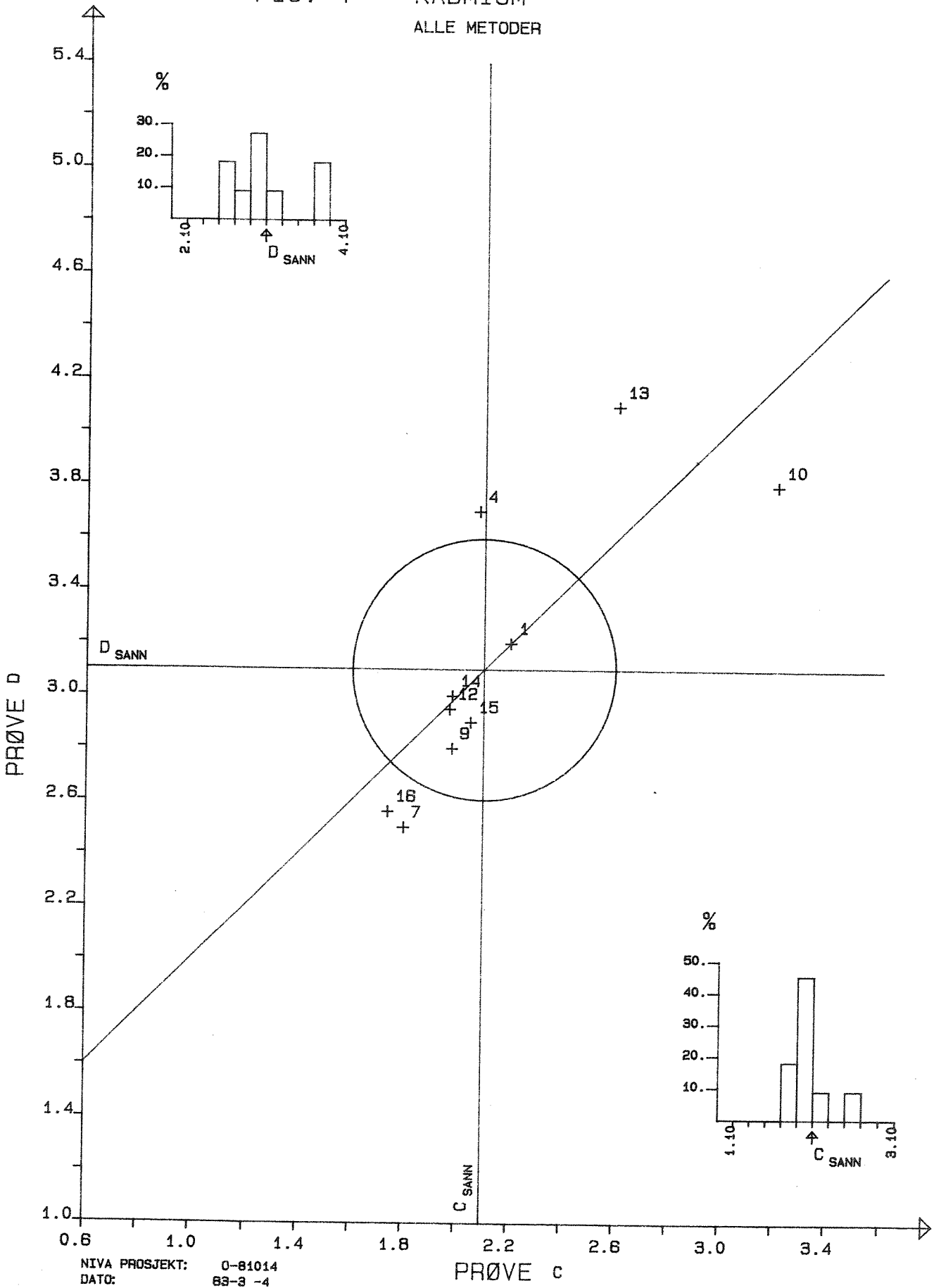
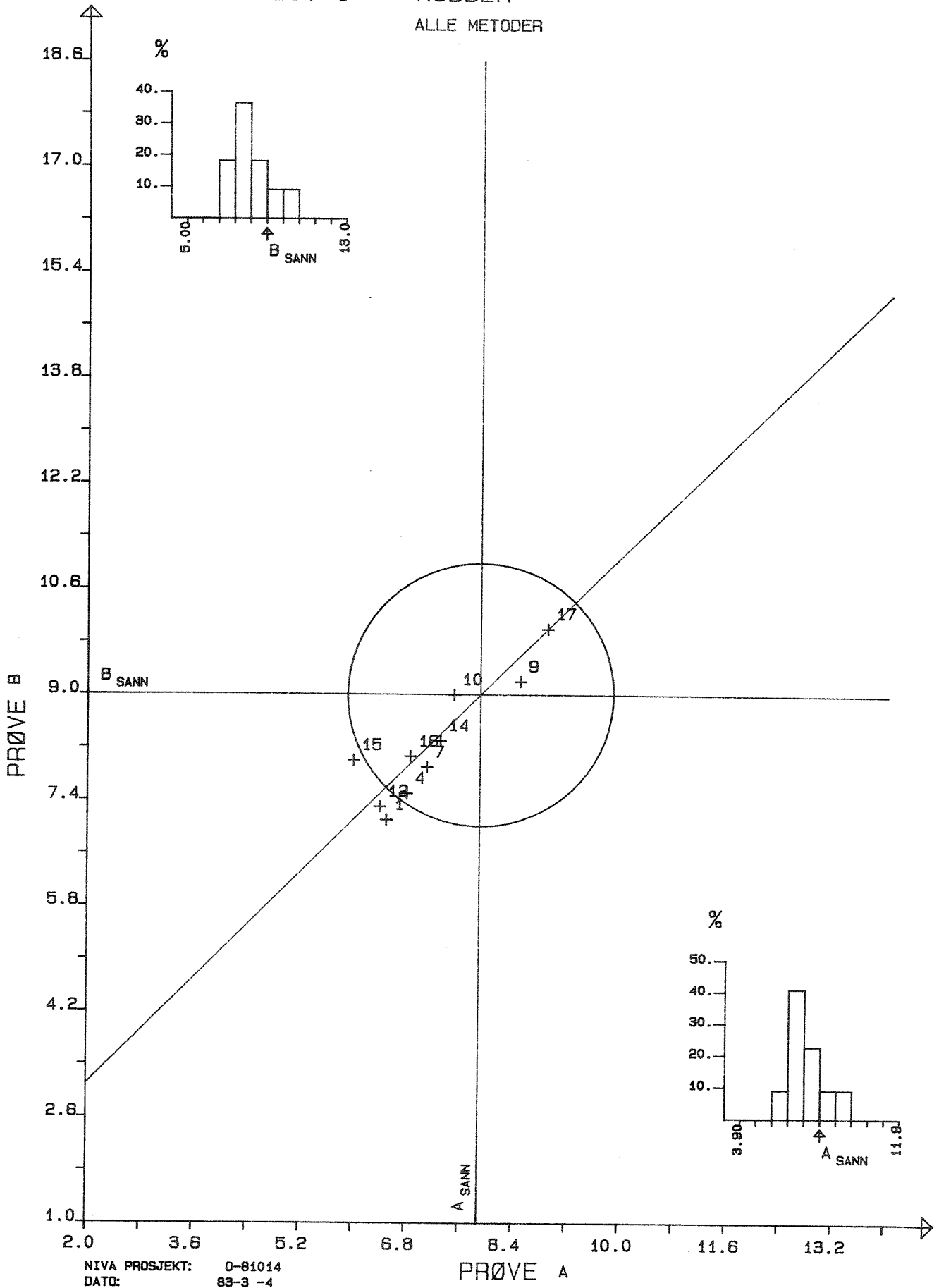


FIG. 5

KOBBER
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 83-3 -4

PRØVE A

FIG. 6

KOBBER
ALLE METODER

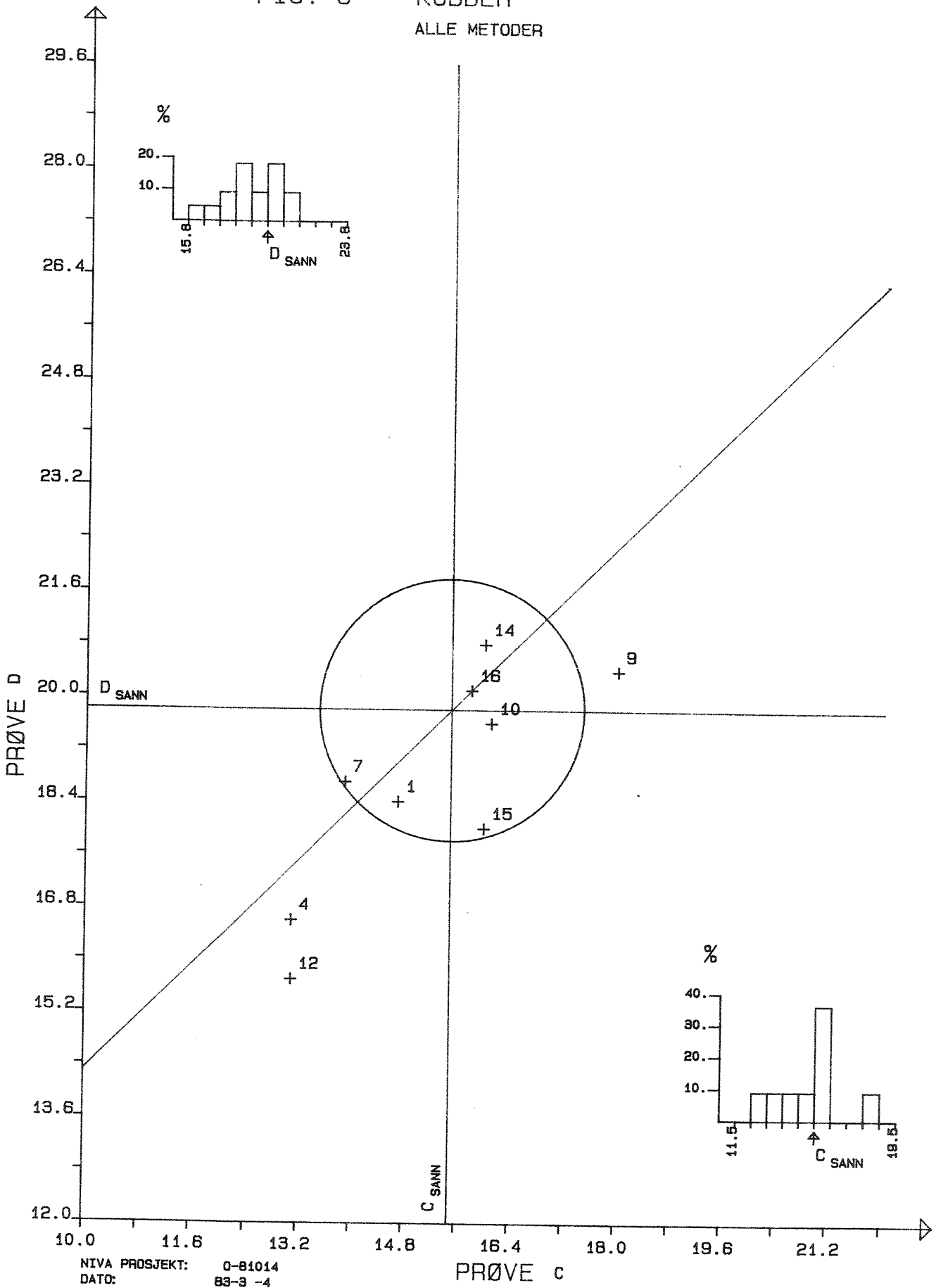
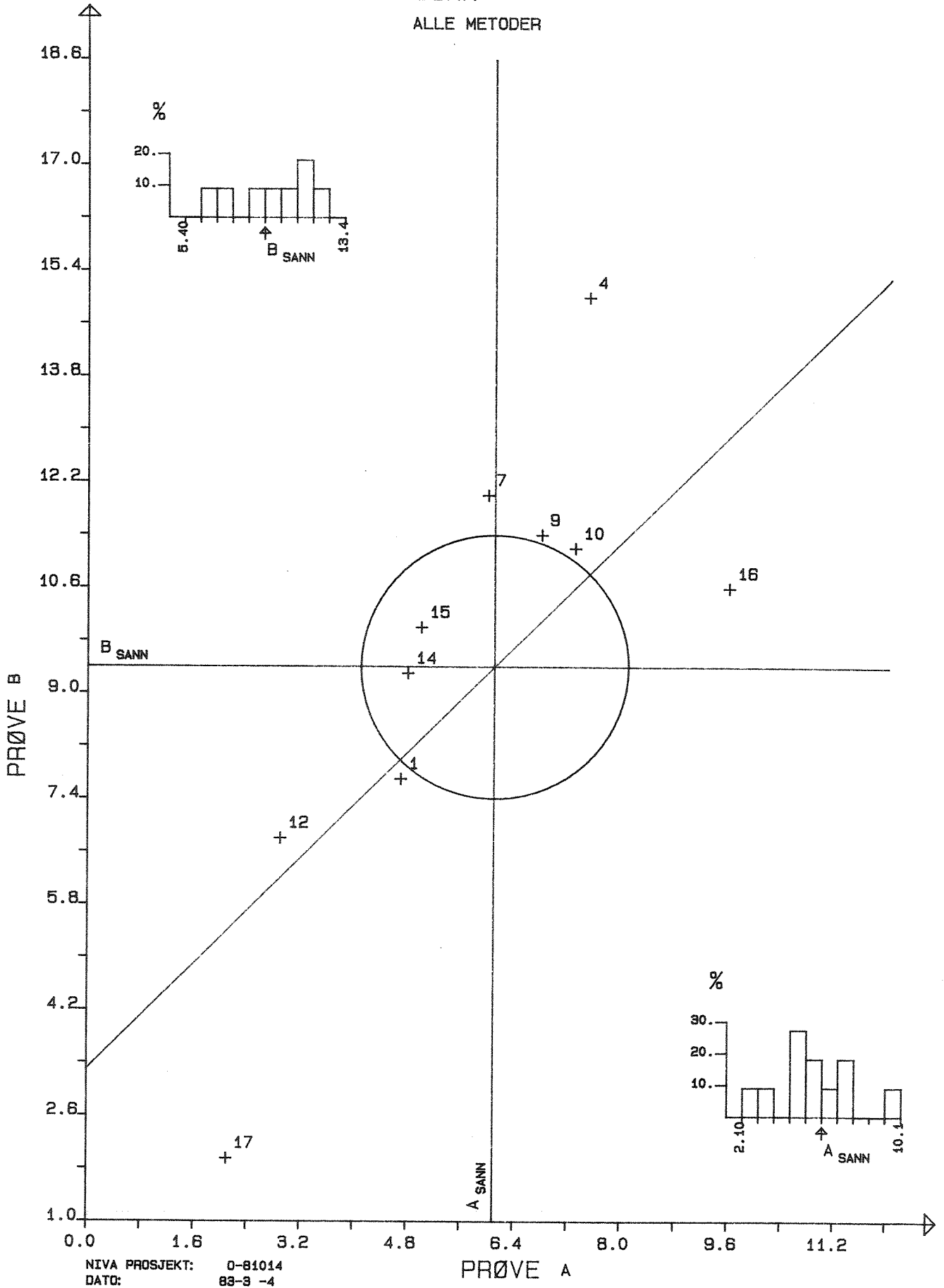


FIG. 7

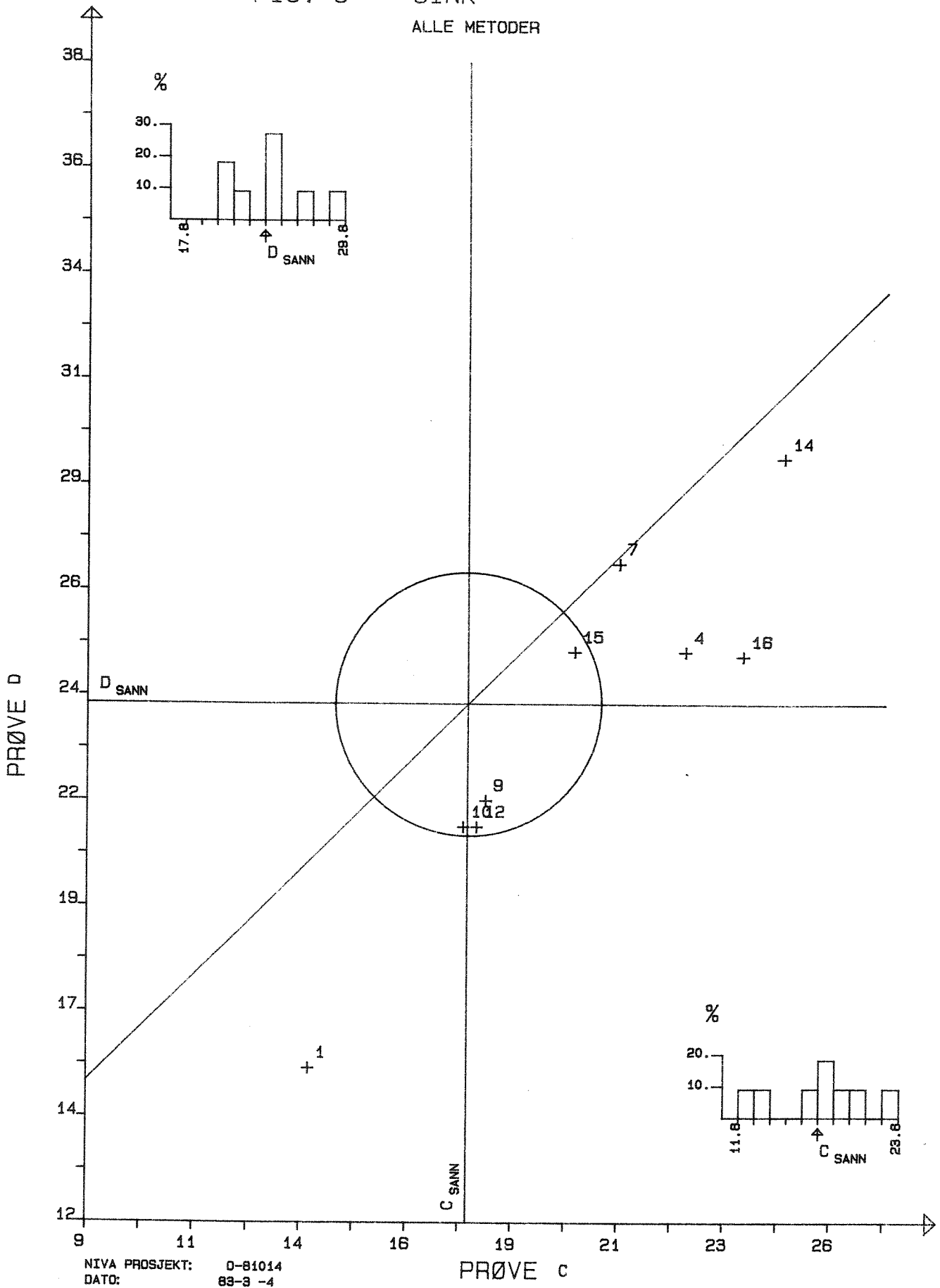
SINK
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 83-3 -4

FIG. 8

SINK
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 83-3 -4

PRØVE C

FIG. 9 ALUMINIUM
ALLE METODER

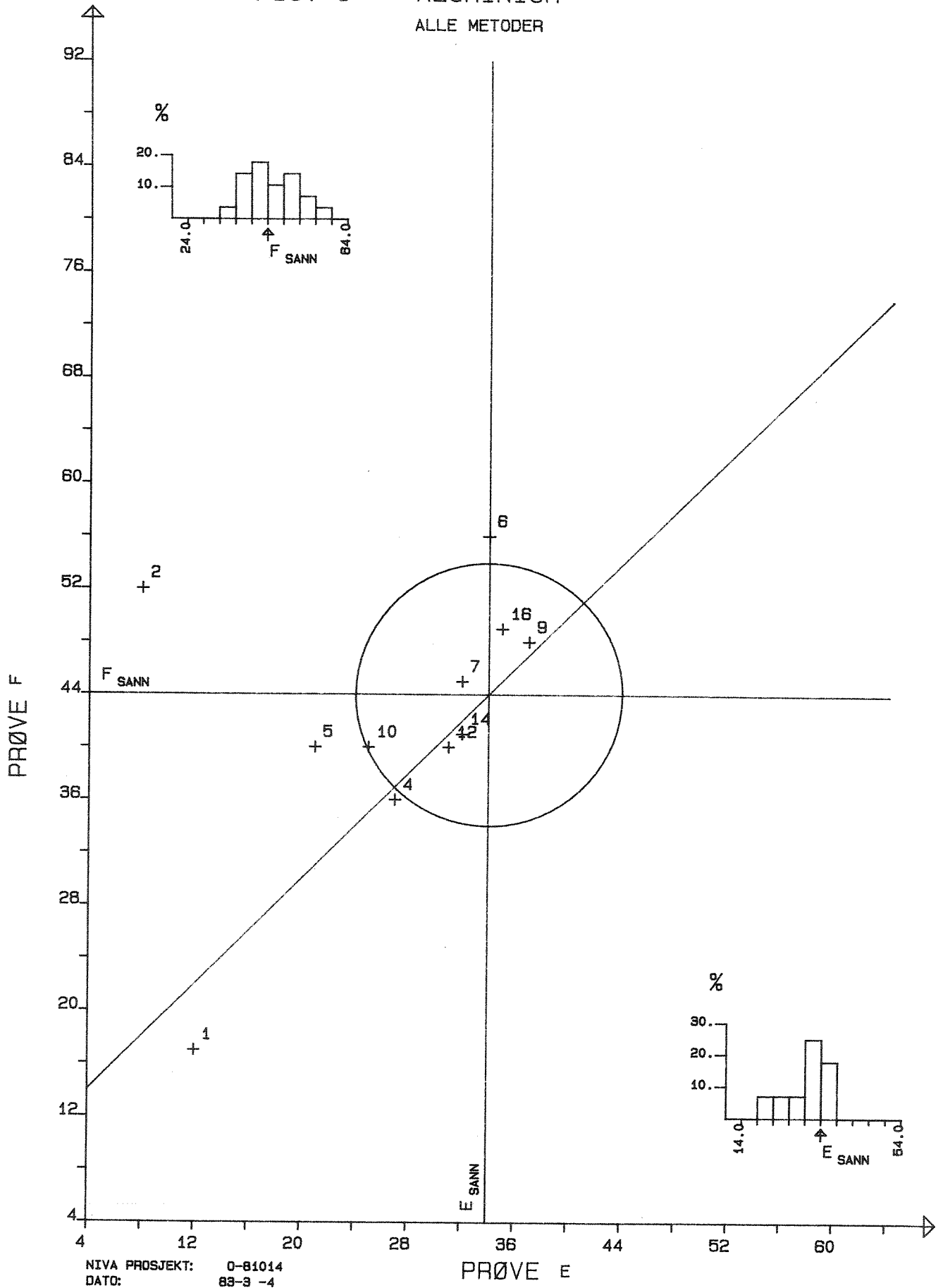


FIG. 10 ALUMINIUM
ALLE METODER

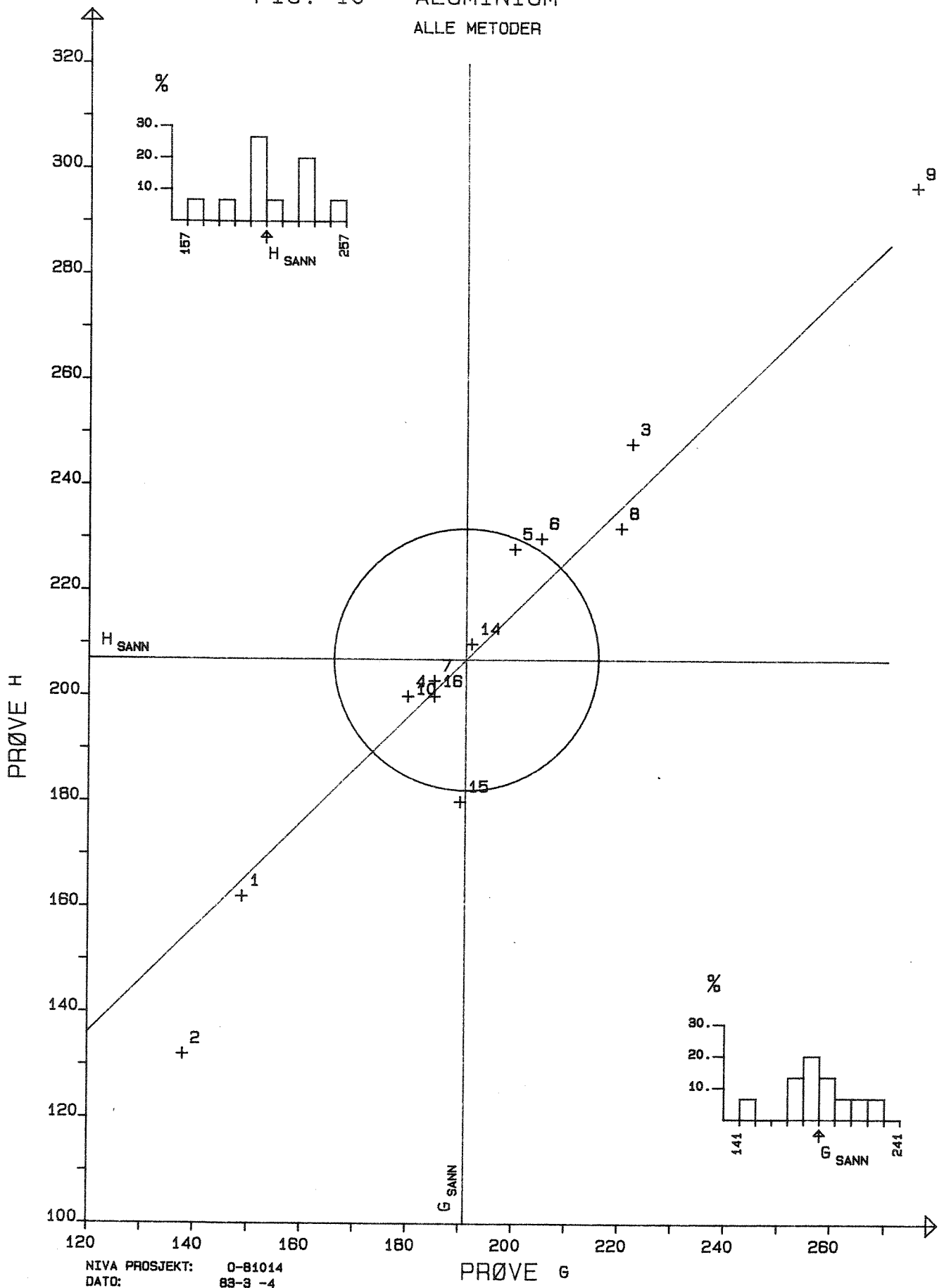


FIG. 11 JERN

ALLE METODER

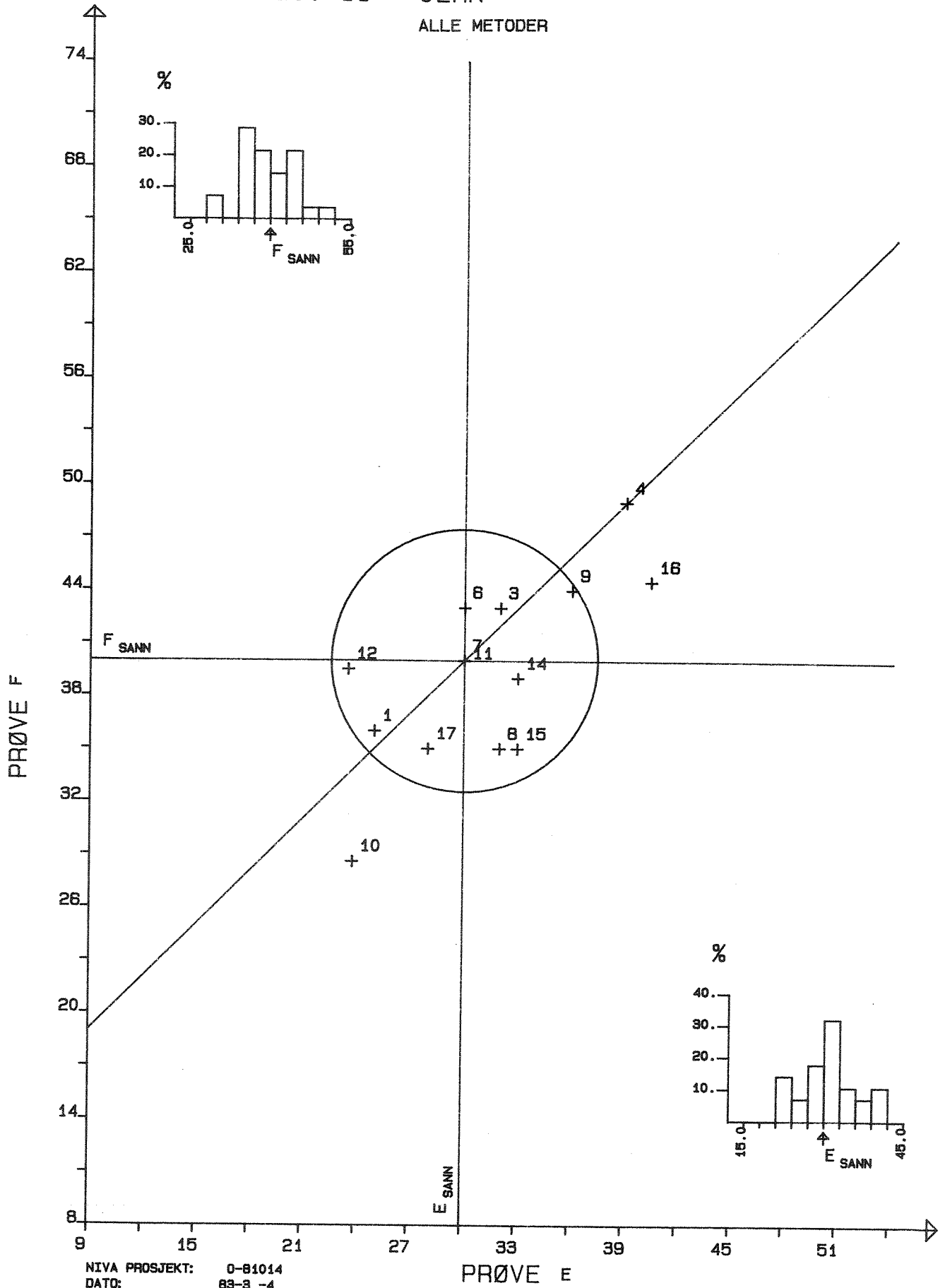


FIG. 12 JERN
ALLE METODER

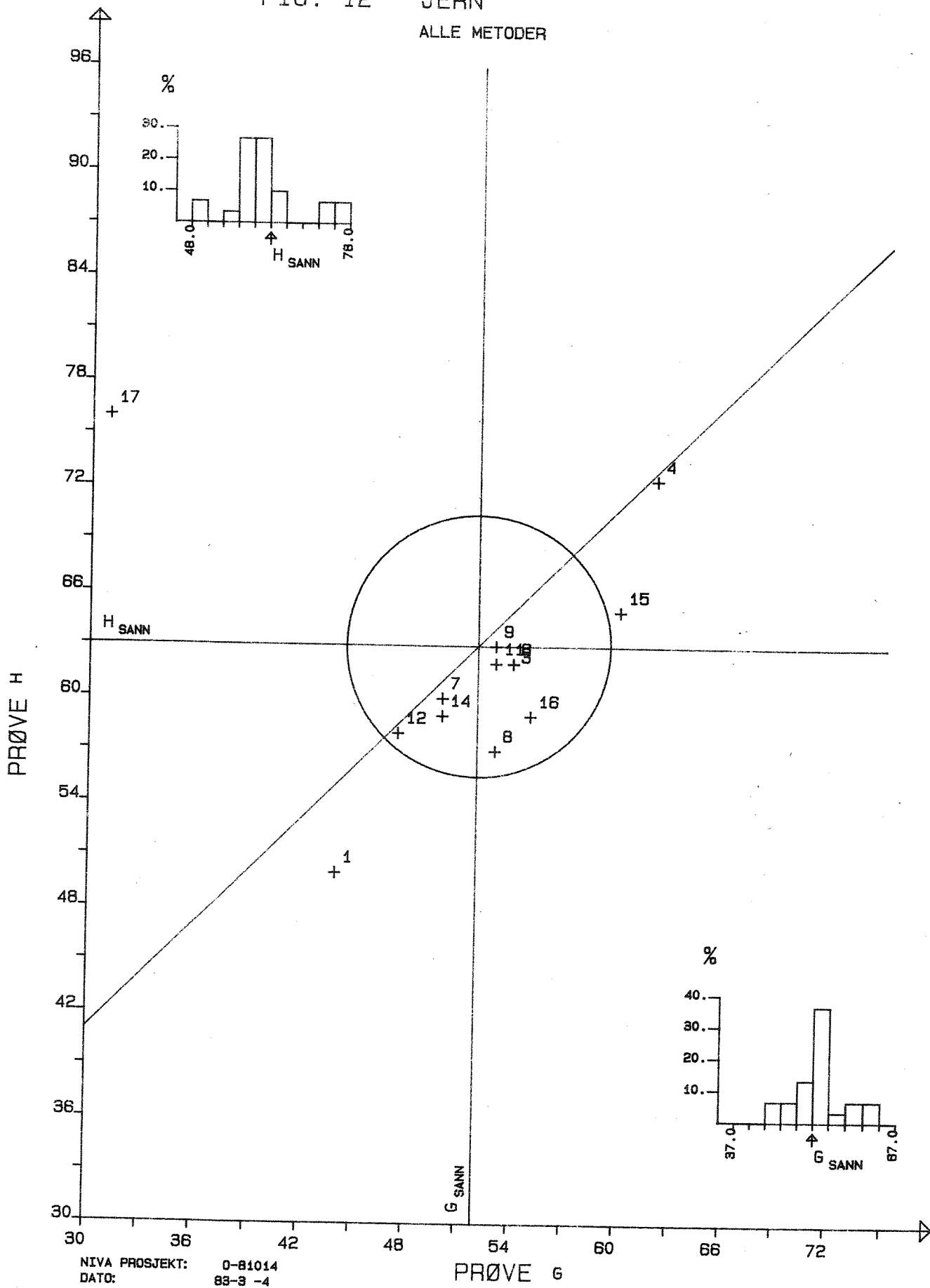


FIG. 13 MANGAN
ALLE METODER

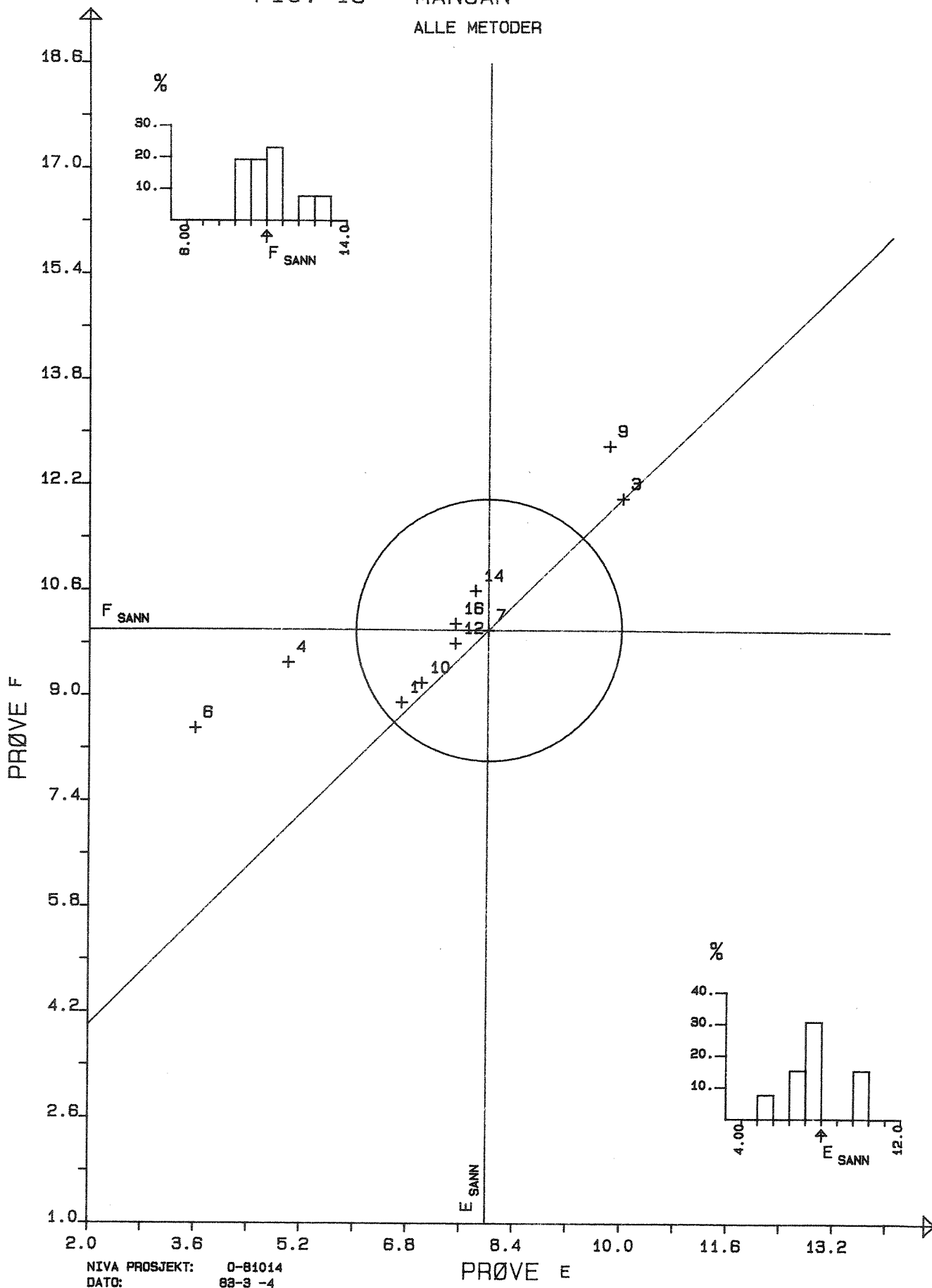
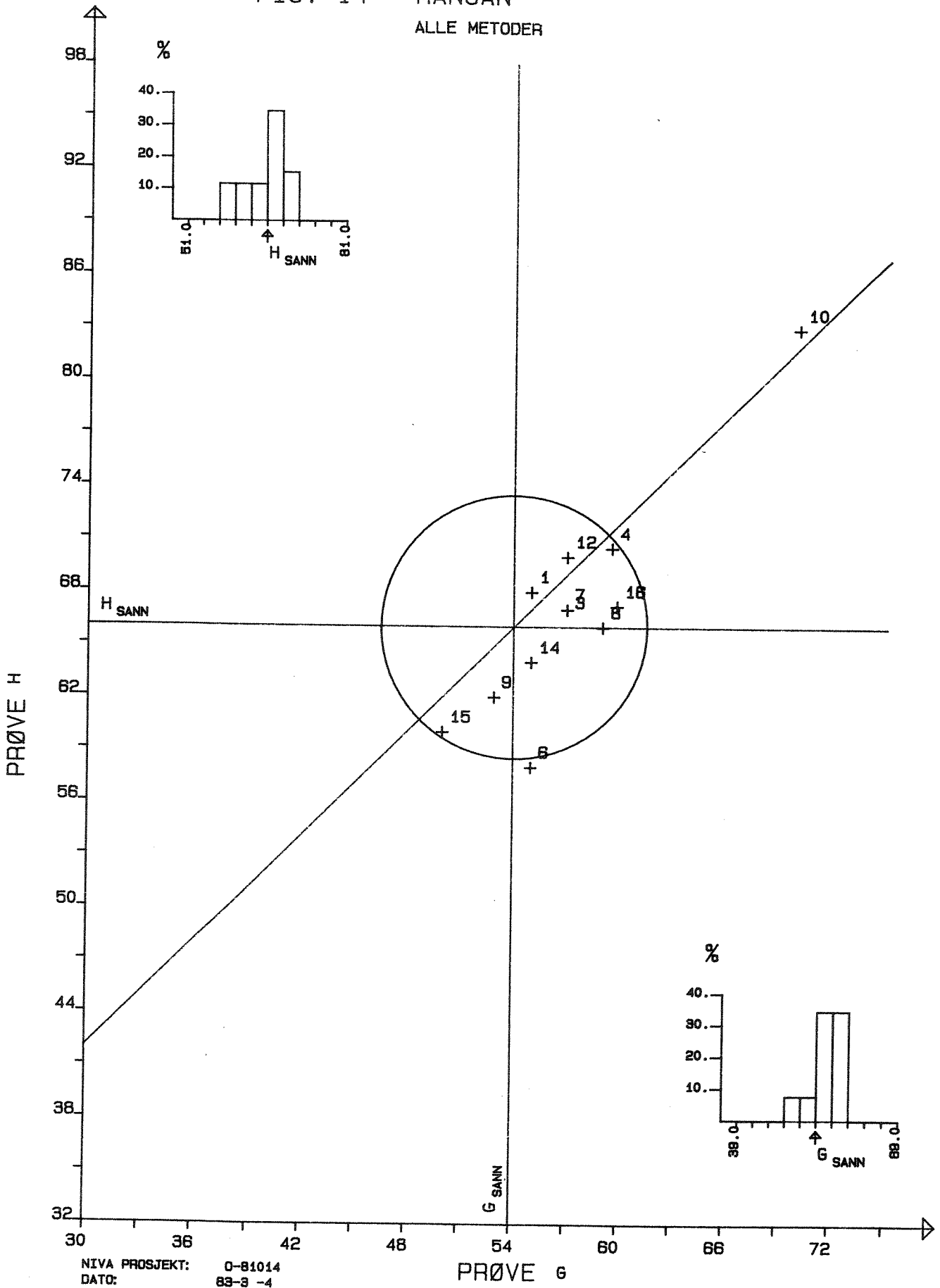


FIG. 14 MANGAN
ALLE METODER



Totalt lå antall akseptable resultater for kadmium på samme nivå som forrige gang.

Laboratoriene 10 og 13 hadde systematisk høye verdier i begge prøvesett. Laboratoriene 12 og 15 som ved forrige ringtest oppnådde alt for lave resultater i begge prøvesett, hadde fremdeles litt for lave verdier i prøvesett AB, mens resultatene for prøvesett CD denne gang lå innenfor akseptansegrensen. Laboratorium nr. 1, som forrige gang fikk alt for høye kadmiumresultater, klarte denne gang å komme innenfor akseptansegrensen i begge prøvesett.

For å søke å unngå systematiske feil bør laboratoriene være nøye med tillaging av kalibreringsløsninger, fornyelse av stamløsninger og kalibrering av instrumenter. Sammen med løpende, systematisk kvalitetskontroll bør dette kunne bedre analysenøyaktigheten.

3.3 Kobber

Resultatene er vist i figurene 5-6 og tabellene 11-12.

Nøyaktighet og presisjon var jevnt over tilfredsstillende for de syntetiske prøvene. Det var en overvekt av systematisk noe lavere verdier.

Resultatene for de naturlige prøvene viste større variasjon enn for de syntetiske.

Sett under ett var resultatene for kobber dårligere enn ved forrige miniringtest.

3.4 Sink

Resultatene er vist i figurene 7-8 og tabellene 13-14.

I begge prøvesett var det stor spredning av resultatene både i systematisk og tilfeldig retning.

Flammebestemmelsene ga noe høye resultater.

Sammenlignet med miniringtest 8204 hadde sink en betydelig nedgang i det prosentvise antall akseptable resultater.

3.5 Aluminium

Resultatene er vist i figurene 9-10 og tabellene 15-16.

I begge prøvesett var det relativt stor spredning av resultatene, og prosentvis var det færre akseptable resultater enn i forrige ringtest.

I de naturlige prøvene var de systematiske feil dominerende. Fotometrisk bestemmelse ifølge NS 4747 ga høyere resultater enn en modifisert, direkte metode uten oppslutningstrinnet. Dette er i overensstemmelse med det en kunne vente, da man ved førstnevnte metode bestemmer det totale aluminiuminnhold, mens man ved sistnevnte metode bestemmer innholdet av "reaktivt" aluminium.

Resultater oppnådd med bruk av grafittovn, som også gir det totale aluminiuminnhold, burde stemme overens med de tilsvarende resultater fra fotometrisk bestemmelse. Den sterke spredningen av grafittovnsresultatene med store systematiske avvik både i positiv og negativ retning gjør det vanskelig å sammenligne resultatene fra de to metodene.

3.6 Jern

Resultatene er vist i figurene 11-12 og tabellene 17-18.

Jernbestemmelsene gikk meget bra og viste en resultatmessig fremgang fra siste ringtest.

Alle resultatene som var bestemt fotometrisk lå innenfor akseptansegrensen i begge prøvepar, mens enkelte grafittovnsresultater avvek til dels betydelig fra sanne verdier. Dette kan være et utslag av at grafittovns-teknikken er vanskeligere å beherske enn fotometriske metoder.

3.7 Mangan

Resultatene er vist i figurene 13-14 og tabellene 19-20.

Totalt sett var resultatene meget tilfredsstillende, men med en liten tilbakegang i forhold til miniringtest 8204. Dette har sammenheng med et vesentlig lavere konsentrasjonsnivå i de syntetiske prøvene. Mangannholdet var her nær deteksjonsgrensen for den fotometriske metoden, og resultatene fra disse bestemmelsene lå utenfor akseptansegrensen. Dette viser at det er vanskelig å oppnå tilstrekkelig nøyaktighet med fotometriske metoder ved så lave konsentrasjoner.

For de naturlige prøvene ble det oppnådd meget gode resultater for alle metoder.

4. VURDERING AV RESULTATENE

En vurdering av om et analyseresultat er akseptabelt eller ikke, avhenger av hva resultatet skal brukes til. Formålet med miniringtestene er å bidra til å skaffe pålitelige og sammenlignbare overvåkingsdata. Analyseresultatene ble bedømt ut fra hva som er akseptabelt i overvåkingsammenheng. Imidlertid må de valgte akseptansegrensene betraktes mer som foreløpige mål enn endelig fastsatte nøyaktighetskrav.

Grensen for akseptable resultater er satt på grunnlag av metallenes konsentrasjoner og deteksjonsgrenser. De valgte verdiene stemmer godt overens med statistisk fastlagte verdier ved NIVAs internkontroll. Det lave metallinnholdet i prøvene gjør det hensiktsmessig å velge absolutte akseptansegrenser fremfor prosentvise.

Tabell 4 viser en samlet vurdering av resultatene fra miniringtest 8305.

En mer detaljert oversikt over de enkelte laboratorier er gitt i tabell 5. Akseptable resultater er markert med en stjerne, mens resultater mellom de valgte grenser og det dobbelte av disse er symbolisert med en ring. Tegnet - markerer resultater med enda større avvik.

I alt ble 50% av resultatene betegnet som akseptable. Dette er en resultatmessig tilbakegang fra forrige miniringtest hvor 59% av resultatene var akseptable. Størst var tilbakegangen for sink, som generelt er vanskelig å bestemme i så lave konsentrasjoner. Bare for jern var resultatene bedre enn ved siste ringtest. Noen forklaring på dette har det ikke vært mulig å finne.

Tabell 4. Vurdering av resultatene ved miniringingstest 8305

Parameter	Prøvepar	Akseptanse- grense	Antall resultater	Akseptable resultater	
				Akseptable Antall	%
Bly	AB	0.5 µg Pb/l	12	7	58
	CD	1.0 ---"---	12	3	25
Kadmium	AB	0.25 µg Cd/l	12	5	42
	CD	0.5 ---"---	11	5	45
Kobber	AB	2 µg Cu/l	11	7	64
	CD	2 ---"---	11	6	55
Sink	AB	2 µg Zn/l	11	2	18
	CD	3 ---"---	11	4	36
Aluminium	EF	10 µg Al/l	14	6	43
	GH	25 --- " ---	15	6	40
Jern	EF	7.5 µg Fe/l	14	11	79
	GH	7.5 ---"---	15 ^{a)}	9	60
Mangan	EF	2 µg Mn/l	13 ^{a)}	6	46
	GH	7.5 ---"---	13	10	77
	Totalt bedømt		173	87	50

a) Ett resultat er ubedømt.

Tabell 5. Oversikt over resultater ved de enkelte laboratorier ved miniringtest 8305

* akseptable resultater

o resultater mellom de valgte grenser og det dobbelte av disse

- resultater utenfor det dobbelte av grenseverdiene

Ident. nr.	Bly		Kadmium		Kobber		Sink		Aluminium		Jern		Mangan		% akseptable resultater 8305	resultater 8204
	AB	CD	AB	CD	AB	CD	AB	CD	EF	GH	EF	GH	EF	GH		
1	*	o	*	*	o	*	o	-	-	-	*	-	*	*	50	58
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	29
3											*	*	o	*	50	33
4	*	o	*	o	*	o	-	o	*	*	o	o	o	*	36	70
5									o	*					50	50
6									o	o	*	*	-	o	33	67
7	*	*	*	o	*	*	o	o	*	*	*	*	*	*	79	93
8									-	o	*	*	-	*	50	67
9	*	o	*	*	*	o	o	*	*	-	*	*	o	*	64	50
10	-	-	-	-	*	*	o	*	*	*	o	-	*	-	43	43
11											*	*			100	-
12	*	o	o	*	o	-	-	*	*	-	*	*	*	*	57	40
13	o	*	o	-											25	75
14	*	*	o	*	*	*	*	-	*	*	*	*	*	*	86	86
15	o	o	o	*	o	*	*	*	o	o	*	o	*	*	50	60
16	*	o	*	o	*	*	o	-	*	*	o	*	*	*	64	64
17	-	-	-	-	*	-	-	-	-	-	*	-	-	-	15	-

Laboratorium nr. 3, 9 og 12 oppnådde totalt sett bedre resultater, mens laboratorium nr. 1, 2, 4, 6, 7, 8, 13 og 15 hadde en tilbakegang i forhold til miniringtest 8204.

Enkelte laboratorier oppnådde meget bra resultater. Dette viser at det er mulig å oppnå pålitelige verdier ved bestemmelse av metaller i så lave konsentrasjoner.

En del laboratorier bør forbedre sine prestasjoner for å kunne delta i overvåkingen. For noen laboratorier skyldes de dårlige resultatene manglende erfaring med metallbestemmelser. Denne ringtesten viser at spesielt ved grafittovnsteknikken kreves en god del erfaring for å oppnå tilfredsstillende analyseresultater. Ved disse bestemmelsene var de systematisk lave verdier i flertall. Dette kan skyldes kontaminering av kalibreringsløsningene. Det er viktig å kontrollere at vann, konserveringssyre og utstyr som brukes ved tillagingen ikke er kontaminert.

Økt nøyaktighet og presisjon kan oppnås ved jevnlig kontroll av reagenser og arbeidsrutiner. Løpende, systematisk kvalitetskontroll bør utføres. Kontamineringsproblemer bør gis spesiell oppmerksomhet ved disse konsentrasjonsnivåene.

LITTERATUR

1. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Vannundersøkelse. Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved flammeløs atomabsorpsjonsspektrofotometri - elektrotermal atomisering i grafittovn. Generelle prinsipper og retningslinjer. (Utkast til Norsk Standard, 7. mai 1982).
2. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4770 - Vannundersøkelse. Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Generelle prinsipper og retningslinjer. (1. utg., mai 1980).
3. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4772 - Vannundersøkelse. Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Spesielle retningslinjer for aluminium. (1. utg., mai 1980).
4. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4773 - Vannundersøkelse. Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Spesielle retningslinjer for bly, jern, kadmium, kobolt, kobber, nikkel og sink. (1. utg., mai 1980).
5. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4774 - Vannundersøkelse. Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Spesielle retningslinjer for mangan. (1. utg., mai 1980).
6. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4741 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av jern. Fotometrisk metode. (1. utg., august 1975).
7. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4742 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av mangan. Fotometrisk metode. (1. utg., august 1975).
8. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4747 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av aluminium. Fotometrisk metode. (1. utg., februar 1979).

T I L L E G G

Behandling av analysedata.
Deltakernes resultater

Behandling av analysedata

Ringtesten ble gjennomført etter Youdens metode. Metoden forutsetter at det analyseres 2 prøver pr. parameter, og at den enkelte deltaker bare oppgir ett analyseresultat pr. prøve. For hver parameter avsettes samtlige deltakeres resultater i et rettvinklet koordinatsystem. Alle resultatparene markeres i diagrammet med et symbol, f.eks. et lite kors (jfr. figurene 1 - 14).

Den grafiske presentasjonen gjør det mulig å skjelne mellom systematiske og tilfeldige analysefeil hos deltakerne. 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 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 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 i 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 de 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 analysefeilenes 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 to 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.

De enkelte laboratoriers analyseresultater, ordnet etter stigende identifikasjonsnumre, er vist i tabell 6. Resultater angitt som mindre enn en grenseverdi er ikke tatt med i statistiske beregninger og figurene.

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 middelverdi (\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 7-20.

Fremgangsmåten over er beregnet på prøver med relativt høye konsentrasjoner i forhold til deteksjonsgrensen. I tilfeller hvor analyseresultatene er svært lave, er derfor de statistiske beregningene utført manuelt.

Følgende statistiske begreper er anvendt i tabellene og rapporten forøvrig:

Sann verdi	- Konsentrasjoner av vedkommende komponent (parameter) i prøven, beregnet ut fra tilsatte stoffmengder
Middelverdi	- 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 middelverdien
- Relativt standardavvik - Standardavviket uttrykt i prosent av middelverdien
- Relativ feil - Differanse (positiv eller negativ) mellom middelverdi og sann verdi, uttrykt i prosent av sann verdi

Tabell 6.

DE ENKELTE DELTAGERES ANALYSERESULTATER:

	PB				CD				CU				Zn			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
1	1.80	1.80	2.60	3.90	0.70	1.10	2.20	3.20	6.50	7.10	14.7	18.4	4.70	7.70		
2	10.7	18.7	14.5	6.40	0.52	6.60	11.6	12.4	16.8	31.4	33.8	26.0	5.50	18.7		
3																
4	1.00	1.80	3.80	3.20	0.57	0.99	2.08	3.70	6.80	7.50	13.1	16.6	7.50	15.0		
5																
6																
7	1.30	1.60	3.30	4.00	0.55	0.96	1.80	2.50	7.10	7.90	13.9	18.7	6.00	12.0		
8																
9	1.50	1.80	3.36	3.50	0.58	1.02	1.98	2.80	8.50	9.20	18.0	20.4	6.80	11.4		
10	3.30	2.80	1.60	2.00	1.20	1.30	3.20	3.80	7.50	9.00	16.1	19.6	7.30	11.2		
11																
12	1.25	1.65	3.25	3.60	0.48	0.74	1.97	2.95	6.40	7.30	13.1	15.7	2.90	6.80		
13	1.00	1.40	4.20	5.20	0.90	1.20	2.60	4.10	7.30	8.30	16.0	20.8	4.80	9.30		
14	1.20	1.40	3.60	4.40	0.42	0.82	1.98	3.00	6.00	8.00	16.0	18.0	5.00	10.0		
15	1.00	1.00	5.00	3.00	0.45	0.75	2.05	2.90	6.00	8.00	15.8	20.1	9.60	10.6		
16	1.53	2.00	2.66	2.81	0.58	0.93	1.74	2.56	8.90	10.0	9.00	9.50	2.10	1.95		
17	23.0	34.0	6.00	10.0	0.25	0.10										

	AL				FE				Mn			
	C	D	E	F	E	F	G	H	E	F	G	H
1	14.0	15.5	12.0	17.0	25.0	36.0	44.0	50.0	6.70	8.90	55.0	68.0
2	12.2	180.	8.00	52.0	120.		120.					
3			82.0	85.0	32.0	43.0	54.0	62.0	10.0	12.0	57.0	67.0
4	22.5	25.0	27.0	36.0	39.0	49.0	62.0	72.5	5.00	9.50	59.5	70.5
5			21.0	40.0	200.							
6			34.0	56.0	30.0	43.0	54.0	62.0	3.60	8.50	55.0	58.0
7			32.0	45.0	30.0	40.0	50.0	60.0	8.00	10.0	57.0	67.0
8			73.0	69.0	32.0	35.0	53.0	57.0	15.0	19.0	59.0	66.0
9	18.0	21.6	37.0	48.0	36.0	44.0	53.0	63.0	9.80	12.8	52.9	62.0
10	17.5	21.0	25.0	40.0	23.8	28.6	167.	235.	7.00	9.20	70.0	83.0
11					30.0	40.0	53.0	62.0				
12	17.8	21.0	31.0	40.0	23.5	39.5	47.5	58.0	7.50	9.80	57.0	70.0
13												
14	24.7	29.4	32.0	41.0	33.0	39.0	50.0	59.0	7.80	10.6	55.0	64.0
15	20.0	25.0			190.	180.	60.0	65.0	<10	<10.6	50.0	60.0
16	23.8	24.9	35.0	49.0	40.4	44.5	55.0	59.0	7.50	10.1	59.8	67.2
17	2.00	1.80	200.	300.	28.0	35.0	31.0	76.0	17.0	18.0	97.0	102.

TABELL 7

=====
STATISTIKK, BLY
=====

PRØVE A
=====

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	2.30
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	0.48
SANN VERDI:	1.40	STANDARDVAVIK:	0.69
MIDDELVERDI:	1.49	RELATIVT STANDARDVAVIK:	46.3 %
MEDIAN:	1.28	RELATIV FEIL:	6.43 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

4	1.00	:	12	1.25	:	1	1.80
13	1.00	:	7	1.30	:	10	3.30
15	1.00	:	9	1.50	:	2	10.7 U
14	1.20	:	16	1.53	:	17	23.0 U

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, BLY
=====

PRØVE B
=====

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	1.80
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	0.22
SANN VERDI:	1.80	STANDARDVAVIK:	0.47
MIDDELVERDI:	1.73	RELATIVT STANDARDVAVIK:	27.17 %
MEDIAN:	1.73	RELATIV FEIL:	-3.89 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	1.00	:	12	1.65	:	16	2.00
14	1.40	:	1	1.80	:	10	2.80
13	1.40	:	9	1.80	:	2	18.7 U
7	1.60	:	4	1.80	:	17	34.0 U

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 83-03-11

TABELL 8.

=====
STATISTIKK, BLY

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	4.40
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	1.43
SANN VERDI:	3.70	STANDARDVAVIK:	1.19
MIDDELVERDI:	3.58	RELATIVT STANDARDVAVIK:	33.24 %
MEDIAN:	3.36	RELATIV FEIL:	-3.24 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

10	1.60	:	7	3.30	:	13	4.20
1	2.60	:	9	3.36	:	15	5.00
16	2.66	:	14	3.60	:	17	6.00
12	3.25	:	4	3.80	:	2	14.5 U

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, BLY

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	8.00
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	4.49
SANN VERDI:	4.50	STANDARDVAVIK:	2.12
MIDDELVERDI:	4.15	RELATIVT STANDARDVAVIK:	51.08 %
MEDIAN:	3.60	RELATIV FEIL:	-7.78 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

10	2.00	:	9	3.50	:	14	4.40
16	2.81	:	12	3.60	:	13	5.20
15	3.00	:	1	3.90	:	2	6.40 U
4	3.20	:	7	4.00	:	17	10.0

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 83-03-11

TABELL 9.

=====
STATISTIKK, KADMIUM
=====

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	0.95
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.07
SANN VERDI:	0.60	STANDARDVVIK:	0.26
MIDDELVERDI:	0.61	RELATIVT STANDARDVVIK:	42.62 %
MEDIAN:	0.57	RELATIV FEIL:	1.67 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

17	0.25	:	2	0.52 U	:	9	0.58
14	0.42	:	7	0.55	:	1	0.70
15	0.45	:	4	0.57	:	13	0.90
12	0.48	:	16	0.58	:	10	1.20

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, KADMIUM
=====

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	1.20
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.10
SANN VERDI:	1.00	STANDARDVVIK:	0.32
MIDDELVERDI:	0.90	RELATIVT STANDARDVVIK:	35.60 %
MEDIAN:	0.96	RELATIV FEIL:	-10.00 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

17	0.10	:	16	0.93	:	1	1.10
12	0.74	:	7	0.96	:	13	1.20
15	0.75	:	4	0.99	:	10	1.30
14	0.82	:	9	1.02	:	2	6.60 U

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 83-03-11

TABELL 10.

=====
STATISTIKK, KADMIUM

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	1.46
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.18
SANN VERDI:	2.10	STANDARDVVIK:	0.43
MIDDELVERDI:	2.16	RELATIVT STANDARDVVIK:	19.91 %
MEDIAN:	2.02	RELATIV FEIL:	2.86 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	1.74	:	9	1.98	:	13	2.60
7	1.80	:	15	2.05	:	10	3.20
12	1.97	:	4	2.08	:	2	11.6 U
14	1.98	:	1	2.20	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, KADMIUM

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	1.60
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.29
SANN VERDI:	3.10	STANDARDVVIK:	0.54
MIDDELVERDI:	3.15	RELATIVT STANDARDVVIK:	17.14 %
MEDIAN:	2.98	RELATIV FEIL:	1.61 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

7	2.50	:	12	2.95	:	10	3.80
16	2.56	:	14	3.00	:	13	4.10
9	2.80	:	1	3.20	:	2	12.4 U
15	2.90	:	4	3.70	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 83-03-11

TABELL 11.

=====
STATISTIKK, KOBBER

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	2.90
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.84
SANN VERDI:	7.90	STANDARDVVIK:	0.92
MIDDELVERDI:	7.18	RELATIVT STANDARDVVIK:	12.74 %
MEDIAN:	6.98	RELATIV FEIL:	-9.05 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	6.00	:	16	6.85	:	9	8.50
12	6.40	:	7	7.10	:	17	8.90
1	6.50	:	14	7.30	:	2	16.8 U
4	6.80	:	10	7.50	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, KOBBER

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	2.90
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.84
SANN VERDI:	9.00	STANDARDVVIK:	0.92
MIDDELVERDI:	8.24	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.11 %
MEDIAN:	8.03	RELATIV FEIL:	-8.49 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

1	7.10	:	15	8.00	:	9	9.20
12	7.30	:	16	8.06	:	17	10.0
4	7.50	:	14	8.30	:	2	31.4 U
7	7.90	:	10	9.00	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 83-03-11

TABELL 12.

=====
STATISTIKK, KOBBER
=====

PRØVE C
=====

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	4.90
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	2.63
SANN VERDI:	15.5	STANDARDVVIK:	1.62
MIDDELVERDI:	15.19	RELATIVT STANDARDVVIK:	10.68 %
MEDIAN:	15.8	RELATIV FEIL:	-2.01 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

17	9.00 U	:	1	14.7	:	10	16.1
12	13.1	:	16	15.8	:	9	18.0
4	13.1	:	14	16.0	:	2	33.8 U
7	13.9	:	15	16.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, KOBBER
=====

PRØVE D
=====

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	5.10
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	3.01
SANN VERDI:	19.8	STANDARDVVIK:	1.73
MIDDELVERDI:	18.7	RELATIVT STANDARDVVIK:	9.27 %
MEDIAN:	18.7	RELATIV FEIL:	-5.56 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

17	9.50 U	:	1	18.4	:	9	20.4
12	15.7	:	7	18.7	:	14	20.8
4	16.6	:	10	19.6	:	2	26.0 U
15	18.0	:	16	20.1	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 83-03-11

TABELL 13.

=====
STATISTIKK, SINK

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	6.70
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	3.92
SANN VERDI:	6.10	STANDARDVVIK:	1.98
MIDDELVERDI:	6.07	RELATIVT STANDARDVVIK:	32.62%
MEDIAN:	6.00	RELATIV FEIL:	-0.49%

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

17	2.10 U	:	15	5.00	:	10	7.30
12	2.90	:	2	5.50 U	:	4	7.50
1	4.70	:	7	6.00	:	16	9.60
14	4.80	:	9	6.80	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, SINK

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	8.20
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	5.86
SANN VERDI:	9.40	STANDARDVVIK:	2.42
MIDDELVERDI:	10.44	RELATIVT STANDARDVVIK:	23.18%
MEDIAN:	10.6	RELATIV FEIL:	11.06%

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

17	1.95 U	:	15	10.0	:	7	12.0
12	6.80	:	16	10.6	:	4	15.0
1	7.70	:	10	11.2	:	2	18.7 U
14	9.30	:	9	11.4	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: O-81014
DATO: 83-03-11

TABELL 14.

=====

STATISTIKK, SINK

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	10.7
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	11.85
SANN VERDI:	17.6	STANDARDVVIK:	3.44
MIDDELVERDI:	19.92	RELATIVT STANDARDVVIK:	17.28 %
MEDIAN:	20.0	RELATIV FEIL:	13.19 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

17	2.00 U	:	12	17.8	:	4	22.5
2	12.2 U	:	9	18.0	:	16	23.8
1	14.0	:	15	20.0	:	14	24.7
10	17.5	:	7	21.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====

STATISTIKK, SINK

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	13.9
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	16.69
SANN VERDI:	23.8	STANDARDVVIK:	4.08
MIDDELVERDI:	23.38	RELATIVT STANDARDVVIK:	17.47 %
MEDIAN:	24.9	RELATIV FEIL:	-1.77 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

17	1.80 U	:	9	21.6	:	7	27.0
1	15.5	:	16	24.9	:	14	29.4
12	21.0	:	4	25.0	:	2	180. U
10	21.0	:	15	25.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====

NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 83-03-11

TABELL 15.

=====
STATISTIKK, ALUMINIUM
=====

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	16.0
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	26.53
SANN VERDI:	34.0	STANDARDVVIK:	5.15
MIDDELVERDI:	30.44	RELATIVT STANDARDVVIK:	16.92 %
MEDIAN:	32.0	RELATIV FEIL:	-10.46 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

2	8.00 U	:	12	31.0	:	9	37.0
1	12.0 U	:	7	32.0	:	8	73.0 U
5	21.0	:	14	32.0	:	3	82.0 U
10	25.0	:	6	34.0	:	17	200. U
4	27.0	:	16	35.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, ALUMINIUM
=====

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	20.0
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	38.36
SANN VERDI:	44.0	STANDARDVVIK:	6.19
MIDDELVERDI:	43.89	RELATIVT STANDARDVVIK:	14.11 %
MEDIAN:	41.0	RELATIV FEIL:	-0.25 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

1	17.0 U	:	14	41.0	:	6	56.0
4	36.0	:	7	45.0	:	8	69.0 U
5	40.0	:	9	48.0	:	3	85.0 U
10	40.0	:	16	49.0	:	17	300. U
12	40.0	:	2	52.0 U	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 83-03-11

TABELL 16.

=====
STATISTIKK, ALUMINIUM

PRØVE G

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	137.
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	1159.41
SANN VERDI:	191.	STANDARDVAVIK:	34.05
MIDDELVERDI:	193.92	RELATIVT STANDARDVAVIK:	17.56 %
MEDIAN:	190.	RELATIV FEIL:	1.53 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

2	138.	:	16	185.	:	8	220.	
1	149.	:	15	190.	:	3	222.	
4	180.	:	14	192.	:	9	275.	
10	180.	:	5	200.	:	12	288.	U
7	185.	:	6	205.	:	17	390.	U

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, ALUMINIUM

PRØVE H

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	165.
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	1654.42
SANN VERDI:	207.	STANDARDVAVIK:	40.67
MIDDELVERDI:	209.38	RELATIVT STANDARDVAVIK:	19.43 %
MEDIAN:	203.	RELATIV FEIL:	1.15 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

2	132.	:	16	200.	:	8	232.	
1	162.	:	7	203.	:	3	248.	
15	180.	:	14	210.	:	9	297.	
10	200.	:	5	228.	:	12	312.	U
4	200.	:	6	230.	:	17	410.	U

U = UTELATTE RESULTATER

TABELL 17.

=====
STATISTIKK, JERN

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	16.9
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	26.4
SANN VERDI:	30.0	STANDARDVVIK:	5.14
MIDDELVERDI:	31.12	RELATIVT STANDARDVVIK:	16.51 %
MEDIAN:	31.0	RELATIV FEIL:	3.74 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

12	23.5	:	7	30.0	:	14	33.0
10	23.8	:	6	30.0	:	9	36.0
1	25.0	:	3	32.0	:	4	39.0
17	28.0	:	8	32.0	:	16	40.4
11	30.0	:	15	33.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, JERN

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	20.4
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	27.11
SANN VERDI:	40.0	STANDARDVVIK:	5.21
MIDDELVERDI:	39.4	RELATIVT STANDARDVVIK:	13.21 %
MEDIAN:	39.75	RELATIV FEIL:	-1.5 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

10	28.6	:	14	39.0	:	6	43.0
8	35.0	:	12	39.5	:	9	44.0
15	35.0	:	7	40.0	:	16	44.5
17	35.0	:	11	40.0	:	4	49.0
1	36.0	:	3	43.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

TABELL 18.

=====
STATISTIKK, JERN

PRØVE G

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	31.0
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	59.19
SANN VERDI:	52.0	STANDARDVAVIK:	7.69
MIDDELVERDI:	51.27	RELATIVT STANDARDVAVIK:	15.01 %
MEDIAN:	53.0	RELATIV FEIL:	-1.41 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

17	31.0	:	8	53.0	:	16	55.0
1	44.0	:	9	53.0	:	15	60.0
12	47.5	:	11	53.0	:	4	62.0
14	50.0	:	6	54.0	:	2	120. U
7	50.0	:	3	54.0	:	10	167. U

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, JERN

PRØVE H

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	26.0
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	43.6
SANN VERDI:	63.0	STANDARDVAVIK:	6.60
MIDDELVERDI:	61.96	RELATIVT STANDARDVAVIK:	10.66 %
MEDIAN:	62.0	RELATIV FEIL:	-1.65 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

2	~	U	:	16	59.0	:	9	63.0
1	50.0		:	7	60.0	:	15	65.0
8	57.0		:	6	62.0	:	4	72.5
12	58.0		:	3	62.0	:	17	76.0
14	59.0		:	11	62.0	:	10	235. U

U = UTELATTE RESULTATER

TABELL 19 .

=====
STATISTIKK, MANGAN

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	6.40
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	3.76
SANN VERDI:	8.00	STANDARDVVIK:	1.94
MIDDELVERDI:	7.29	RELATIVT STANDARDVVIK:	26.61 %
MEDIAN:	7.50	RELATIV FEIL:	-8.88 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	<10	U	:	12	7.50	:	9	9.80
6	3.60		:	16	7.50	:	3	10.0
4	5.00		:	14	7.80	:	8	15.0 U
1	6.70		:	7	8.00	:	17	17.0 U
10	7.00		:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, MANGAN

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	4.30
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	1.82
SANN VERDI:	10.0	STANDARDVVIK:	1.35
MIDDELVERDI:	10.14	RELATIVT STANDARDVVIK:	13.31 %
MEDIAN:	9.90	RELATIV FEIL:	1.40 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	<10	U	:	12	9.80	:	3	12.0
6	8.50		:	7	10.0	:	9	12.8
1	8.90		:	16	10.1	:	17	18.0 U
10	9.20		:	14	10.6	:	8	19.0 U
4	9.50		:					

U = UTELATTE RESULTATER

TABELL 20 .

=====
STATISTIKK, MANGAN
=====

PRØVE G
=====

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	20.0
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	24.0
SANN VERDI:	54.0	STANDARDVAVIK:	4.90
MIDDELVERDI:	57.27	RELATIVT STANDARDVAVIK:	8.56 %
MEDIAN:	57.0	RELATIV FEIL:	6.05 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	50.0	:	12	57.0	:	4	59.5
9	52.9	:	7	57.0	:	16	59.8
6	55.0	:	3	57.0	:	10	70.0
14	55.0	:	8	59.0	:	17	97.0 U
1	55.0	:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====
STATISTIKK, MANGAN
=====

PRØVE H
=====

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	25.0
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	40.29
SANN VERDI:	66.0	STANDARDVAVIK:	6.35
MIDDELVERDI:	66.89	RELATIVT STANDARDVAVIK:	9.49 %
MEDIAN:	67.0	RELATIV FEIL:	1.35 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

6	58.0	:	3	67.0	:	12	70.0
15	60.0	:	7	67.0	:	4	70.5
9	62.0	:	16	67.2	:	10	83.0
14	64.0	:	1	68.0	:	17	102. U
8	66.0	:					

U = UTELATTE RESULTATER

=====
NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 83-03-11