

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80
Postboks 333, Blindern
Oslo 3

Rapportnummer:	0-81014-02
Undernummer:	VIII
Løpenummer:	1607
Begrenset distribusjon:	

Rapportens tittel: MINIRINGTESTER FOR OVERVAKINGSFORMÅL Miniringtest 8305: Aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, mangan og sink.	Dato: 30. mars 1984
	Prosjektnummer: 0-81014-02
Forfatter(e): Hovind, Håvard	Faggruppe: ANA
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 53

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

Ekstrakt: Ved miniringtest 8408 bestemte 16 regionale laboratorier aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, mangan og sink i syntetiske prøver og ferskvann. Norsk Standard eller tilsvarende metoder ble benyttet. 65 % av resultatene var akseptable ut fra foreløpige nøyaktighetskrav i overvåkingsammenheng. Best resultater ga mangan.

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

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

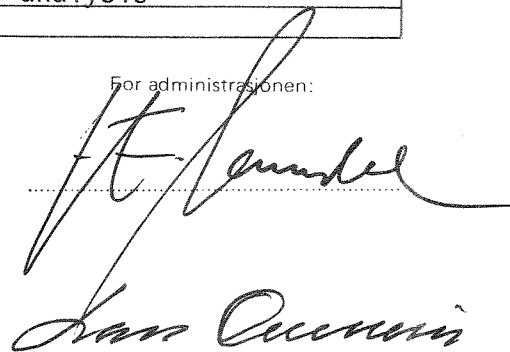

Prosjektleder:



Divisjonssjef:



For administrasjonen:

ISBN 82-577-0768-6

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser
Oslo

0-8101402

MINIRINGTESTER FOR OVERVÅKINGSFORMÅL

Miniringtest 8408:

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

30. mars 1984

Saksbehandler: Håvard Hovind

Leder for
referanseaktivitetene:

Ingvar Dahl

For administrasjonen:

J.E. Samdal

Lars N. Overrein

0. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Miniringtest 8408 ble gjennomført i januar-februar 1984, og omfattet bestemmelse av aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, mangan og sink i syntetiske vannprøver og naturlig ferskvann tilsatt kjente stoffmengder.

Av 17 deltakende laboratorier sendte 16 inn analyseresultater. Disse ble bearbeidet statistisk og vurdert ut fra hva som kan anses rimelig i overvåkingssammenheng.

De dårligste resultatene forekom for sink og aluminium, som generelt er vanskelige å bestemme, mens resultatene var best for jern og mangan.

Totalt ble to tredjedeler av resultatene klassifisert som akseptable. Dette er en resultatmessig fremgang i forhold til tidligere miniringtester (8204 og 8305), som omfattet de samme metaller.

De fleste av deltakerne viste resultatmessig fremgang, mens tre laboratorier hadde dårligere resultater enn tidligere.

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.

INNHOOLD

	Side
0. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	2
1. INNLEDNING	5
2. GJENNOMFØRING	5
2.1 Analysevariable og metoder	5
2.2 Vannprøver og kontrollanalyser	6
2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering	8
3. RESULTATER	8
3.1 Bly	25
3.2 Kadmium	26
3.3 Kobber	26
3.4 Sink	26
3.5 Aluminium	27
3.6 Jern	27
3.7 Mangan	28
4. VURDERING AV RESULTATENE	28
LITTERATUR	31
TILLEGG	34
Behandling av analysedata	35
Deltakernes resultater	38
 FIGURER:	
1. Bly, prøvepar AB	11
2. Bly, prøvepar CD	12
3. Kadmium, prøvepar AB	13
4. Kadmium, prøvepar CD	14
5. Kobber, prøvepar AB	15
6. Kobber, prøvepar CD	16
7. Sink, prøvepar AB	17
8. Sink, prøvepar CD	18
9. Aluminium, prøvepar EF (IJ)	19
10. Aluminium, prøvepar GH (KL)	20

Innhold (forts...)

	Side
11. Jern, prøvepar EF (IJ)	21
12. Jern, prøvepar GH (KL)	22
13. Mangan, prøvepar EF (IJ)	23
14. Mangan, prøvepar GH (KL)	24

TABELLER:

1. Beregnede konsentrasjoner og konsentrasjonsdifferanser i prøvene	6
2. Oversikter over resultatene ved NIVAs kontrollanalyser	7
3. Oversikt over resultatene ved miniringtest 8408	9
4. Vurdering av resultatene ved miniringtest 8408	29
5. Oversikt over resultatene ved de enkelte laboratorier ved miniringtest 8408	30
6. De enkelte deltakeres analyseresultater	38
7. Statistikk, bly, prøvepar AB	40
8. Statistikk, bly, prøvepar CD	41
9. Statistikk, kadmium, prøvepar AB	42
10. Statistikk, kadmium, prøvepar CD	43
11. Statistikk, kobber, prøvepar AB	44
12. Statistikk, kobber, prøvepar CD	45
13. Statistikk, sink, prøvepar AB	46
14. Statistikk, sink, prøvepar CD	47
15. Statistikk, aluminium, prøvepar EF (IJ)	48
16. Statistikk, aluminium, prøvepar GH (KL)	49
17. Statistikk, jern, prøvepar EF (IJ)	50
18. Statistikk, jern, prøvepar GH (KL)	51
19. Statistikk, mangan, prøvepar EF (IJ)	52
20. Statistikk, mangan, prøvepar GH (KL)	53

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 analysevariable, konsentrasjonsnivåer og resultatbedømmelse er tilpasset formålet. Deltakere er regionale laboratorier som medvirker i overvåkingsprogrammet.

2. GJENNOMFØRING

2.1 Analysevariable og metoder

Til nå er det gjennomført syv miniringtester, hvorav to (9, 10) har omfattet bestemmelse av metaller, som er en aktuell gruppe analysevariable i overvåkingssammenheng. I denne åttende miniringtesten (8408) inngår bestemmelse av de samme metaller som tidligere, 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 er 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 miniringtosten ble det laget åtte vannprøver. Prøvene A, B, E (I) og F (J) var syntetiske, og ble fremstilt ved å løse nøyaktige mengder rene salter i avionisert, destillert vann.

Prøvene C, D, G (K) og H (L) var ferskvannsprøver laget ved å tilsette kjente konsentrasjoner av de aktuelle metaller til naturlig ferskvann. Vannet ble ikke filtrert.

Prøveparene AB og CD inneholdt metallene bly, kadmium, kobber og sink, mens prøveparene EF (IJ) og GH (KL) inneholdt aluminium, jern og mangan. Prøveparene merket IJ og KL var konservert med 1 ml 4M svovelsyre pr. 100 ml og beregnet på fotometrisk bestemmelse av aluminium, jern og mangan, men var ellers identiske med henholdsvis prøvepar EF og GH. Prøvene til atomabsorpsjonsbestemmelse var konservert med 1 ml 7M salpetersyre pr. 100 ml.

Løsningene ble laget i store polyetylenbeholdere, og lagret en tid på disse før de ble fordelt på 250 ml polyetylenflasker noen dager før utsendelse til deltakerne.

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

Tabell 1. Beregnete konsentrasjoner og konsentrasjonsdifferanser i prøvene

Prøve	Pb, µg/l		Cd, µg/l		Cu, µg/l		Zn, µg/l	
	Kons.	Diff.	Kons.	Diff.	Kons.	Diff.	Kons.	Diff.
A	2.0		1.0		4.0		8.0	
B	1.6	0.4	0.8	0.2	5.0	1.0	6.0	2.0
C	+3.0		+2.5		+12.5		+12.0	
D	+4.0	1.0	+2.0	0.5	+15.0	2.5	+16.0	4.0
Tilsatt salt	Pb(NO ₃) ₂		3CdSO ₄ ·8H ₂ O		CuSO ₄ ·5H ₂ O		ZnSO ₄ ·7H ₂ O	

Tabell 1 forts. ...

Prøve	Al, $\mu\text{g/l}$		Fe, $\mu\text{g/l}$		Mn $\mu\text{g/l}$	
	Kons.	Diff.	Kons.	Diff.	Kons.	Diff.
E (I)	20	10	30	10	10	2
F (J)	30		20			
G (K)	+150	30	+100	10	+60	10
H (L)	+180		+90			
Tilsatt salt	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	

Løsningene ble lagret en tid på polyetylenbeholderne før tapping. Både før og etter tidspunktet for utsendelse ble det plukket ut delprøver til kontrollanalyser ved NIVA. Resultatene av disse er sammenfattet i tabell 2. Den første prøveserien ble analysert før prøveutsendelsen, mens tre prøveserier ble analysert i løpet av ringtestperioden. Alle kontrollanalysene ble utført på delprøver som ble tappet på 250 ml polyetylenflasker sammen med prøvene som ble sendt deltakerne. Delprøvene var stabile i ringtestperioden.

Tabell 2. Oversikt over resultatene ved NIVAs kontrollanalyser
Middelverdi (\bar{x}) og standardavvik (s) er beregnet ut fra fire enkeltresultater for hver prøve.

Prøve	Pb, $\mu\text{g/l}$		Cd, $\mu\text{g/l}$		Cu, $\mu\text{g/l}$		Zn, $\mu\text{g/l}$	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
A	2.03	0.04	1.00	0.01	5.5	0.5	8.6	0.4
B	1.60	0.04	0.83	0.04	5.8	0.1	6.6	0.3
C	2.61	0.04	2.63	0.03	16.4	0.2	23.0	1.1
D	3.61	0.04	2.11	0.05	15.1	0.3	25.9	1.9

Prøve	Al, $\mu\text{g/l}$		Fe, $\mu\text{g/l}$		Mn, $\mu\text{g/l}$	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
E	18.5	0.9	32	0.5	9.9	0.2
F	27.8	1.1	21	1	11.8	0.3
G	171	2	120	1	66	1
H	216	2	132	2	59	1
I	19.5	0.5	30	3		
J	22.0	2.0	21	2		
K	184	7	119	3		
L	228	15	128	3		

En sammenligning av tabell 1 og 2 viser at for enkelte prøver er det forskjeller mellom beregnede konsentrasjoner og kontrollresultater. Dette tyder på at ulike effekter har gjort seg gjeldende under lagringen av prøvene. Stabiliteten i kontrollresultatene i ringtestperioden tyder videre på at endringene har skjedd umiddelbart etter tillaging av prøvene. Kobber og sink ser ut til å være utsatt for kontaminering, mens bly i naturlige prøver er utsatt for adsorpsjonseffekter eller kjemisk interferens.

Som sanne verdier for de syntetiske prøvene ble fortrinnsvis de beregnede konsentrasjoner benyttet. Siden disse prøvene så ut til å være kontaminert med kobber og sink, ble NIVAs kontrollresultater lagt til grunn for de sanne verdier for disse to metallene. Kontrollverdiene stemte godt overens med medianverdien av de innsendte resultater.

I ferskvannsprøvene ble NIVAs kontrollresultater lagt til grunn for de sanne verdier. For bly ble medianen av de innsendte resultater benyttet som sanne verdier (se forøvrig 3.1). NIVAs kontrollverdier synes å være noe lave for aluminium, slik at medianverdiene ble valgt som sann verdi også i dette tilfelle.

2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering

Prøvene ble sendt ut fra NIVA fredag 3. februar og nådde frem til adressatene i løpet av uken. Tidsfristen for rapportering av analyseresultatene var satt til onsdag 22. februar. Det ble sendt vannprøver til ialt 17 laboratorier og 16 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 variabel og metode er oppført sann verdi og noen utvalgte statistiske størrelser.

TABELL 3. OVERSIKT OVER RESULTATENE VED MINIRINGTEST 8408.

PARAMETER METODE	PRØVE- PAR		SAMME VERDIER		ANTALL		MEDIAN		GJENNOMSNITT/STANDARDAVVIK		RELATIVT ST. AVVIK		RELATIV FEIL			
	1	2	1	2	TOT	U	1	2	1	2	1	2	1	2		
BLY																
AT.ABS. GRAFITTOVN	AB	2.00	1.60		10	1	1.90	1.40	1.70	0.32	1.29	0.39	18.8	30.2	-15.0	-19.5
BLY																
AT.ABS. GRAFITTOVN	CD	2.15	3.20		10	1	2.15	3.20	2.20	0.69	3.20	0.77	31.4	24.0	-0.1	0.0
KADMIUM																
AT.ABS. GRAFITTOVN	AB	1.00	0.80		12	1	1.00	0.80	1.02	0.22	0.82	0.22	21.6	26.8	1.8	2.0
KADMIUM																
AT.ABS. GRAFITTOVN	CD	2.60	2.10		12	1	2.55	2.01	2.66	0.66	2.19	0.54	24.8	24.8	2.2	4.2
KOBBER																
AT.ABS. GRAFITTOVN	AB	5.50	5.80		12	1	5.80	5.70	5.87	0.69	5.75	0.65	11.8	11.2	6.8	-0.8
KOBBER																
AT.ABS. GRAFITTOVN	CD	16.40	15.10		12	1	16.00	15.20	16.30	1.67	15.27	1.37	10.2	9.0	-0.6	1.1
SINK																
ALLE METODER	AB	8.60	6.60		11	0	8.50	7.20	8.45	1.72	7.12	1.71	20.4	24.0	-1.8	7.9
AT.ABS. GRAFITTOVN					9	0	8.00	7.20	8.10	1.71	7.07	1.88	19.9	28.5	-5.8	7.1
AT.ABS. FLAMME					2	0			10.00		7.35				16.3	11.4
SINK																
ALLE METODER	CD	23.00	25.90		11	2	22.00	25.80	22.62	1.94	26.44	4.30	8.6	16.3	-1.6	2.1
AT.ABS. GRAFITTOVN					9	2	22.00	25.80	22.66	1.71	26.81	4.78	7.5	17.8	-1.5	3.5
AT.ABS. FLAMME					2	0			22.50		25.15				-2.2	-2.9
ALUMINIUM																
ALLE METODER	EF	20.00	30.00		13	1	20.00	27.75	19.50	6.93	30.46	10.76	35.5	35.3	-2.5	1.5
AT.ABS. GRAFITTOVN					5	0	17.60	26.50	17.12	4.64	29.50	12.29	23.2	41.0	-14.4	-1.7
FOTOMETRI, NS 4747					5	0	21.00	35.00	23.80	6.53	34.80	9.09	32.7	30.3	19.0	16.0
FOTOMETRI, AUTOANAL.					3	1			14.75		22.00				-26.3	-26.7
ALUMINIUM																
ALLE METODER	GH	190.00	240.00		14	1	190.00	240.00	186.54	35.72	232.00	47.82	19.2	20.6	-1.8	3.3
AT.ABS. GRAFITTOVN					6	0	198.50	252.00	192.17	51.83	245.50	67.21	27.0	27.4	1.1	2.3
FOTOMETRI, NS 4747					4	1			190.75		234.00				0.5	-4.0
FOTOMETRI, AUTOANAL.					4	0	177.50	213.50	174.75	17.61	213.00	26.92	10.1	12.6	-8.3	-11.3

JERN	EF	30.00	20.00																
ALLE METODER																			
AT.ABS. GRAFITTOVN	15	0	28.80	19.00	28.13	3.62	17.95	3.49	12.9	19.4	-6.2	-10.2							
FOTOMETRI, NS 4741	9	0	28.80	19.00	28.09	3.16	17.79	3.42	11.3	19.2	-6.4	-11.1							
FOTOMETRI, AUTOANAL.	3	0			28.57		17.67				-4.8	-11.7							
	3	1			27.83		18.73				-7.2	-6.3							
JERN	GH	120.00	132.00																
ALLE METODER																			
AT.ABS. GRAFITTOVN	15	1	122.50	130.50	123.29	14.47	132.43	15.57	11.7	11.8	2.7	0.3							
FOTOMETRI, NS 4741	9	1	124.50	131.50	120.87	10.52	128.88	11.00	8.7	8.5	0.7	-2.4							
FOTOMETRI, AUTOANAL.	3	0			119.33		128.33				-0.6	-2.8							
	3	0			133.67		146.00				11.4	10.6							
MANGAN	EF	10.00	12.00																
ALLE METODER																			
AT.ABS. GRAFITTOVN	14	1	10.00	12.70	10.52	1.61	13.01	1.84	15.3	14.1	5.2	8.4							
AT.ABS. FLAMME	9	0	10.20	12.70	10.76	1.86	13.07	2.01	17.3	15.4	7.6	8.9							
FOTOMETRI, NS 4742	1	0			10.00		12.00				0.0	0.0							
FOTOMETRI, AUTOANAL.	3	1			10.00		12.75				0.0	6.3							
	1	0			10.00		14.00				0.0	16.7							
MANGAN	GH	66.00	59.00																
ALLE METODER																			
AT.ABS. GRAFITTOVN	14	2	64.75	59.00	65.97	4.49	59.54	4.58	6.8	7.7	0.0	0.9							
AT.ABS. FLAMME	9	1	64.75	58.50	66.96	5.19	59.94	5.64	7.8	9.4	1.5	1.6							
FOTOMETRI, NS 4742	1	0			65.00		59.00				-1.5	0.0							
FOTOMETRI, AUTOANAL.	3	0			63.67		58.67				-3.5	-0.6							
	1	1			96.00		90.00												

U = UTELAITTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014
 DATO: 84-03-06

FIG. 1

BLY
AT.ABS., GRAFITOVN

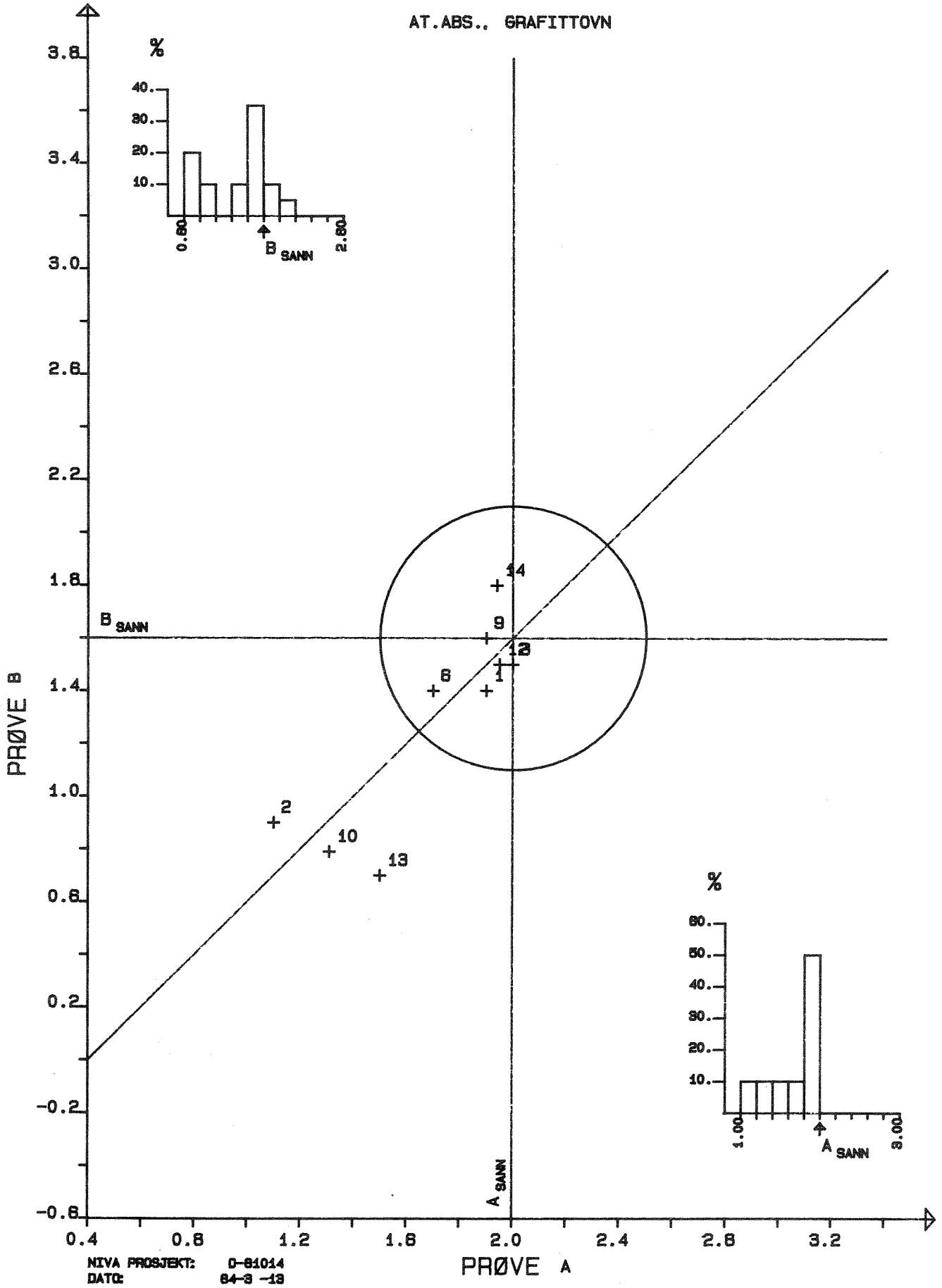


FIG. 2

BLY
AT.ABS.. GRAFITTOVN

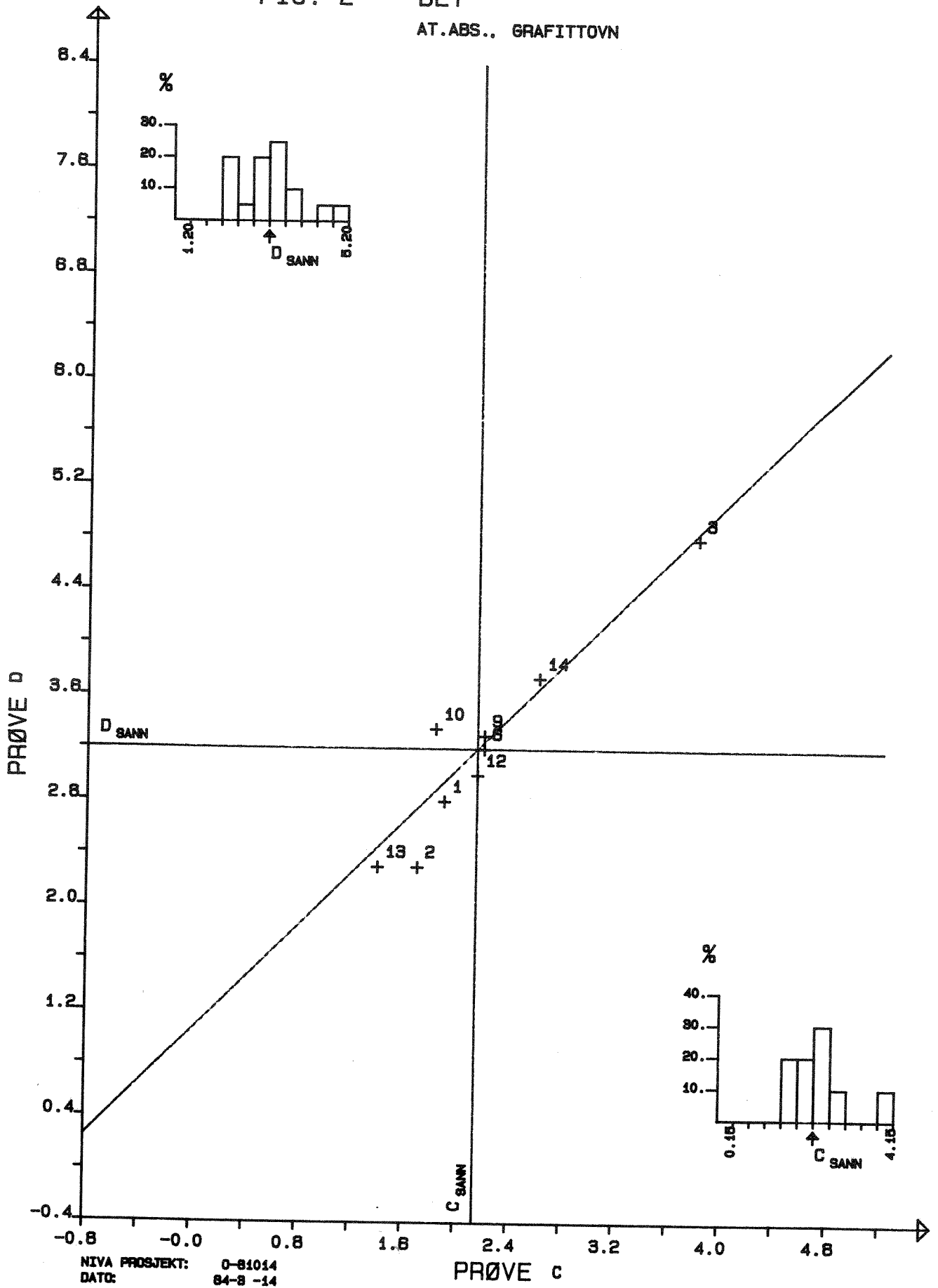
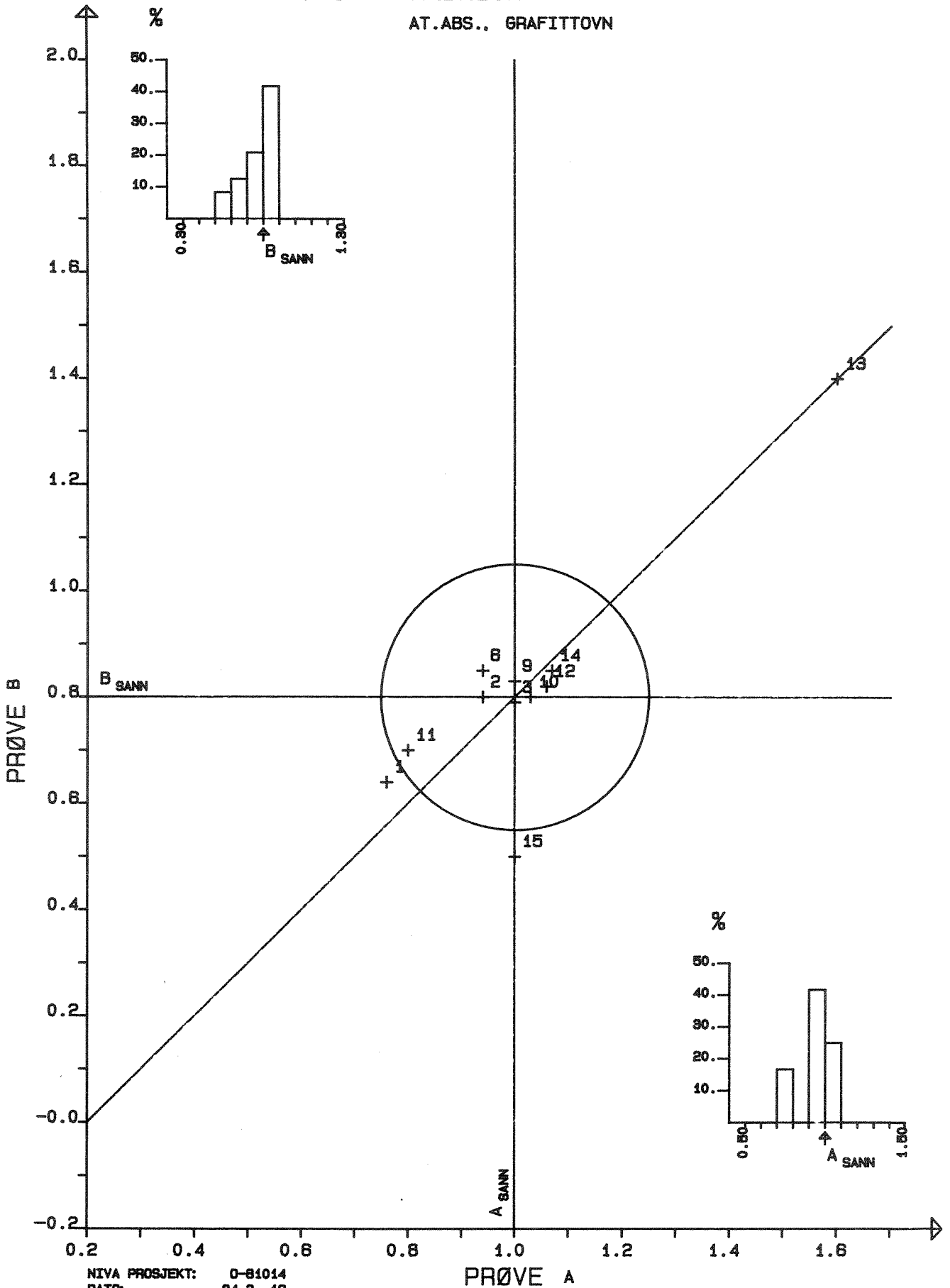


FIG. 3

KADMIUM

AT.ABS., GRAFITTOVN



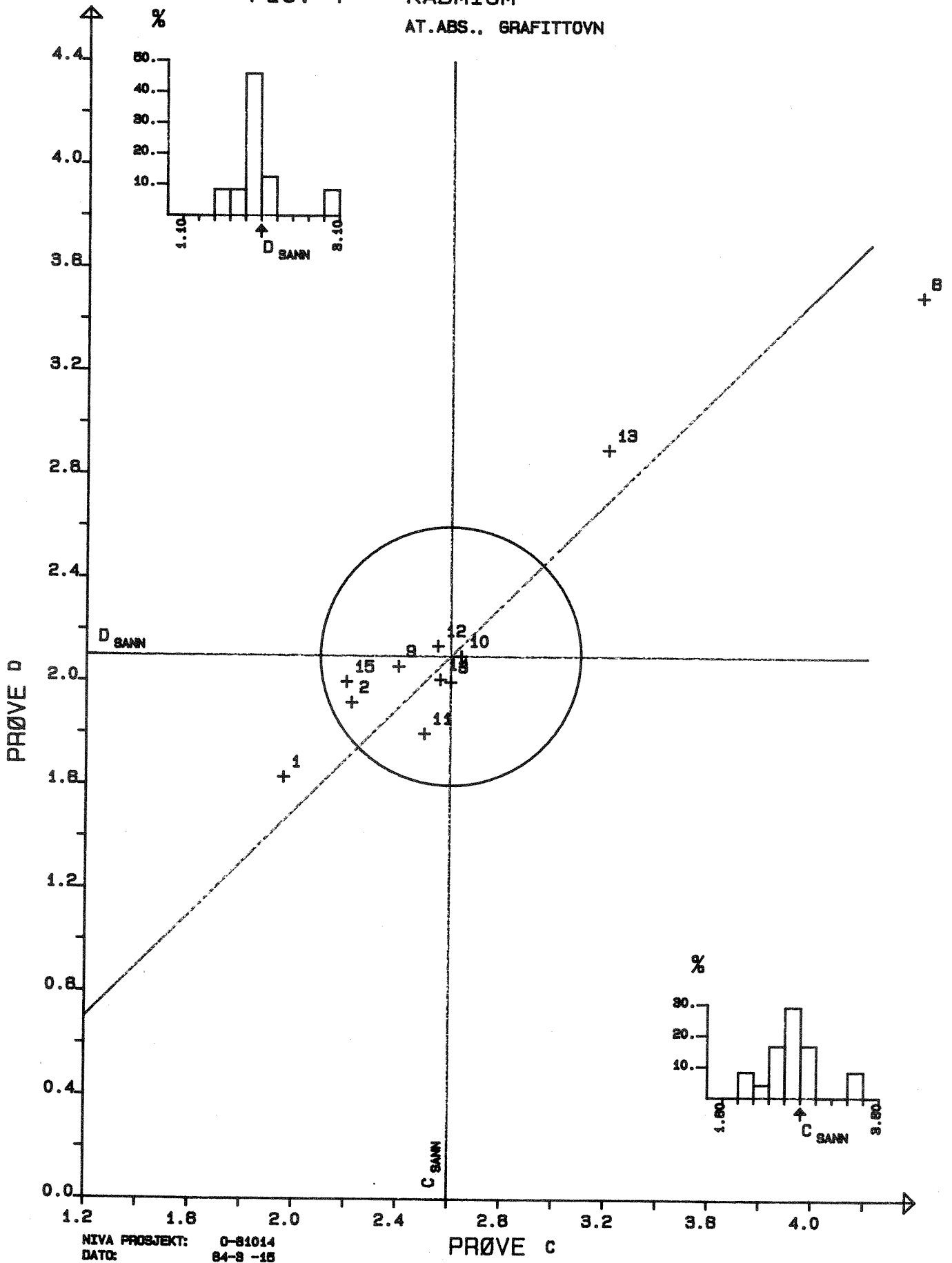
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 84-9 -12

PRØVE A

FIG. 4

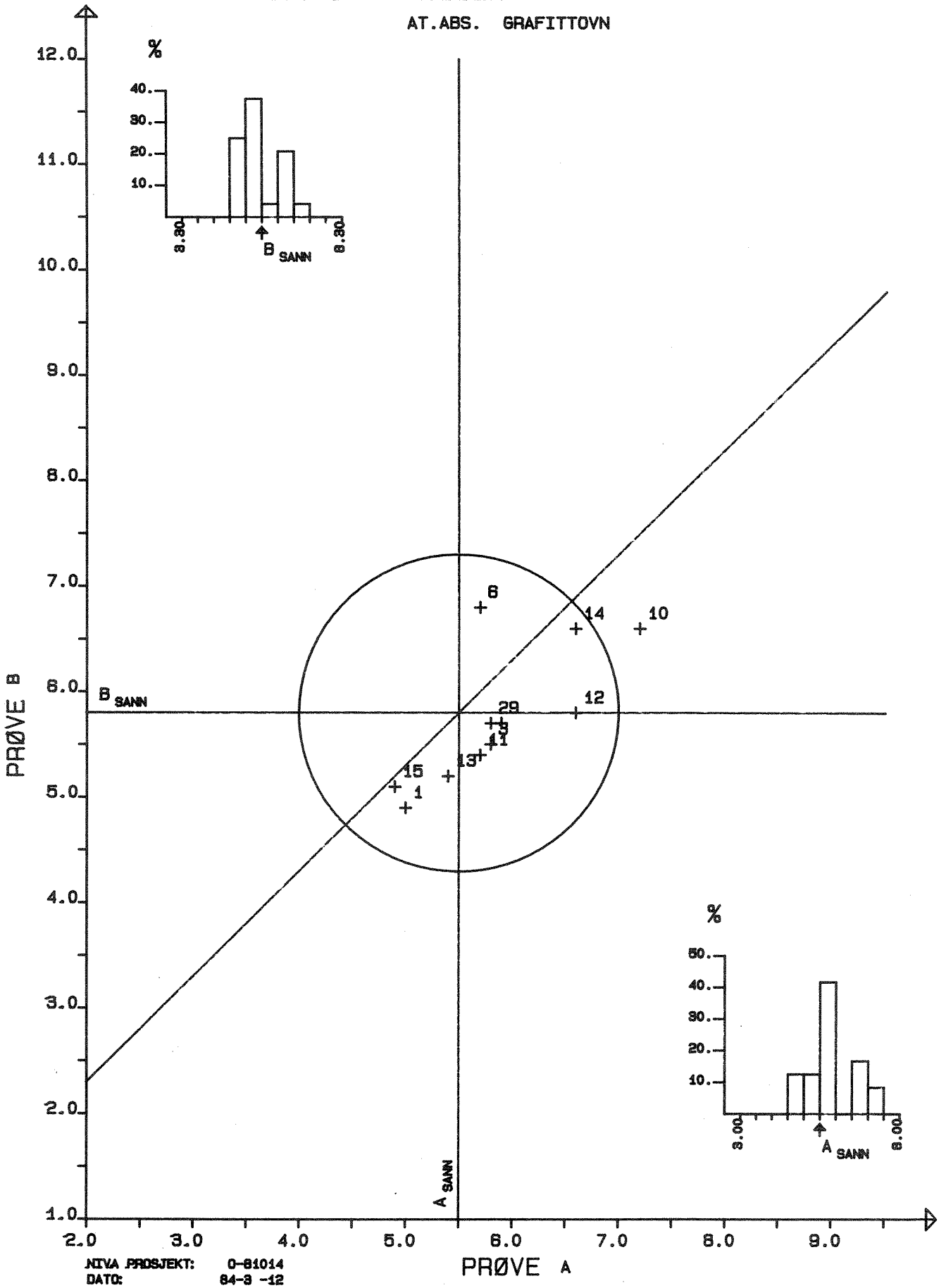
KADMIUM

AT.ABS., GRAFITTOVN



NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 84-8 -15

FIG. 5 KOBBER
AT.ABS. GRAFITTOVN



NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 84-8 -12

FIG. 6

KOBBER

AT.ABS.. GRAFITTOVN

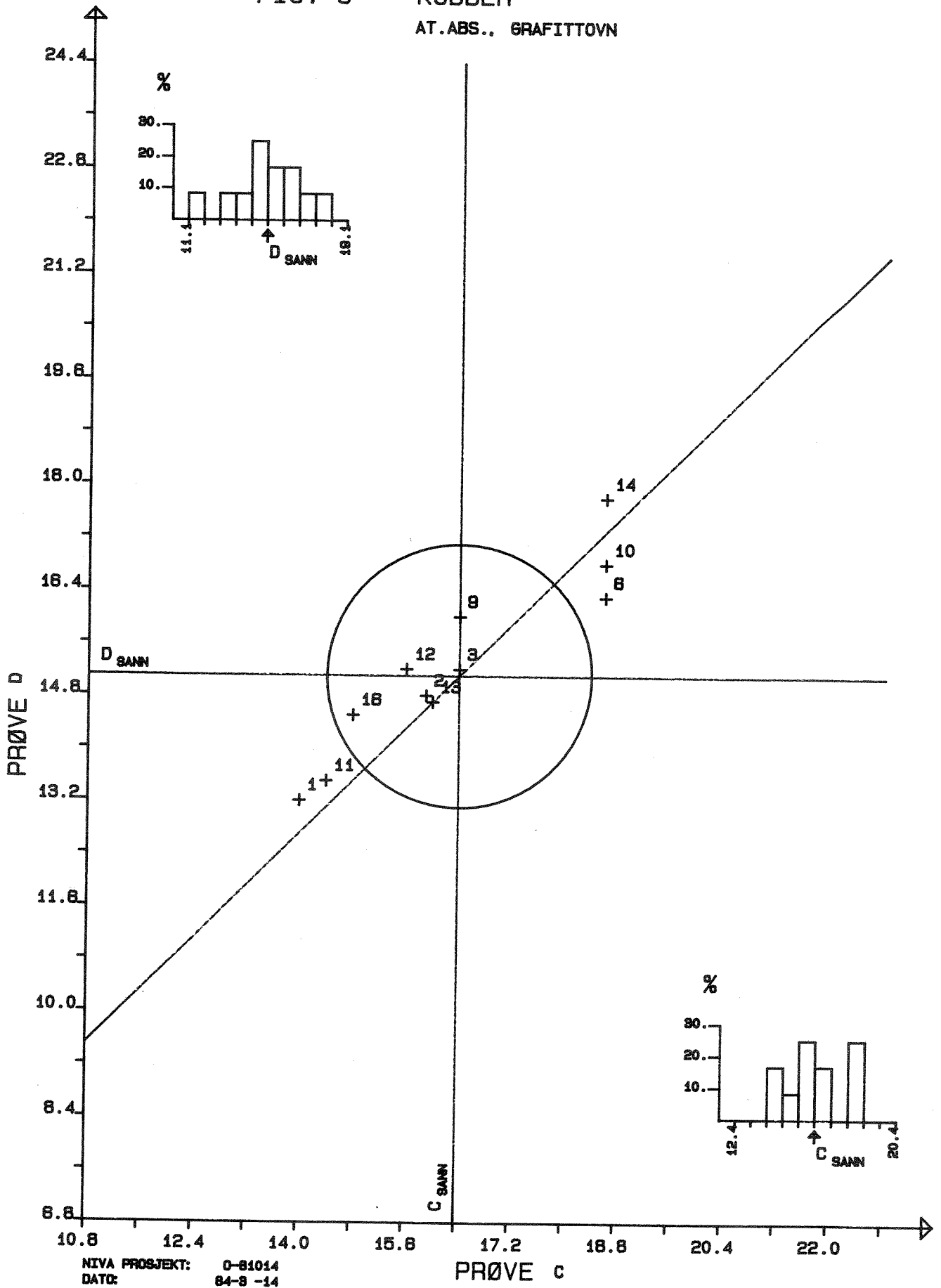


FIG. 7

SINK
ALLE METODER

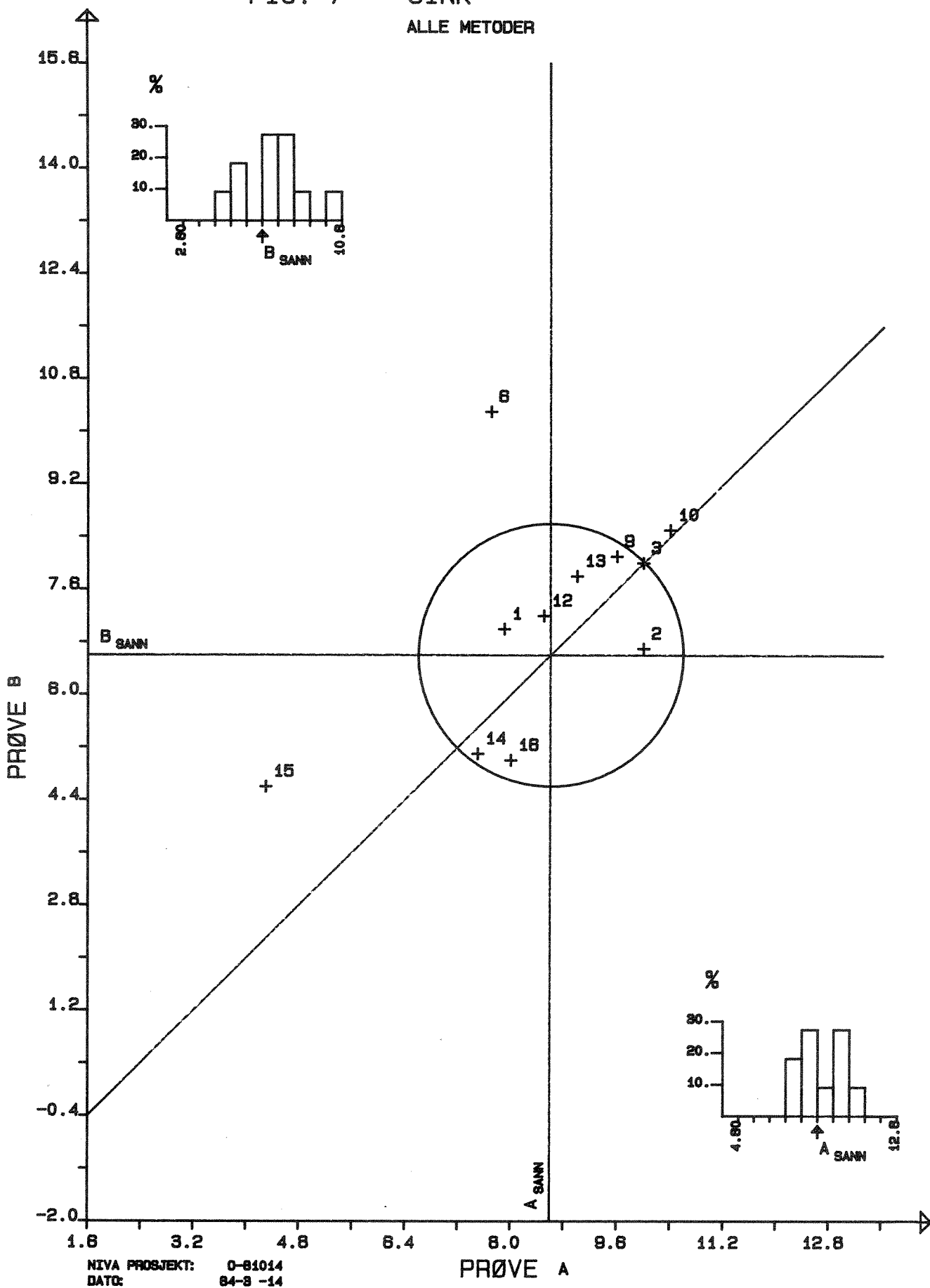


FIG. 8

SINK
ALLE METODER

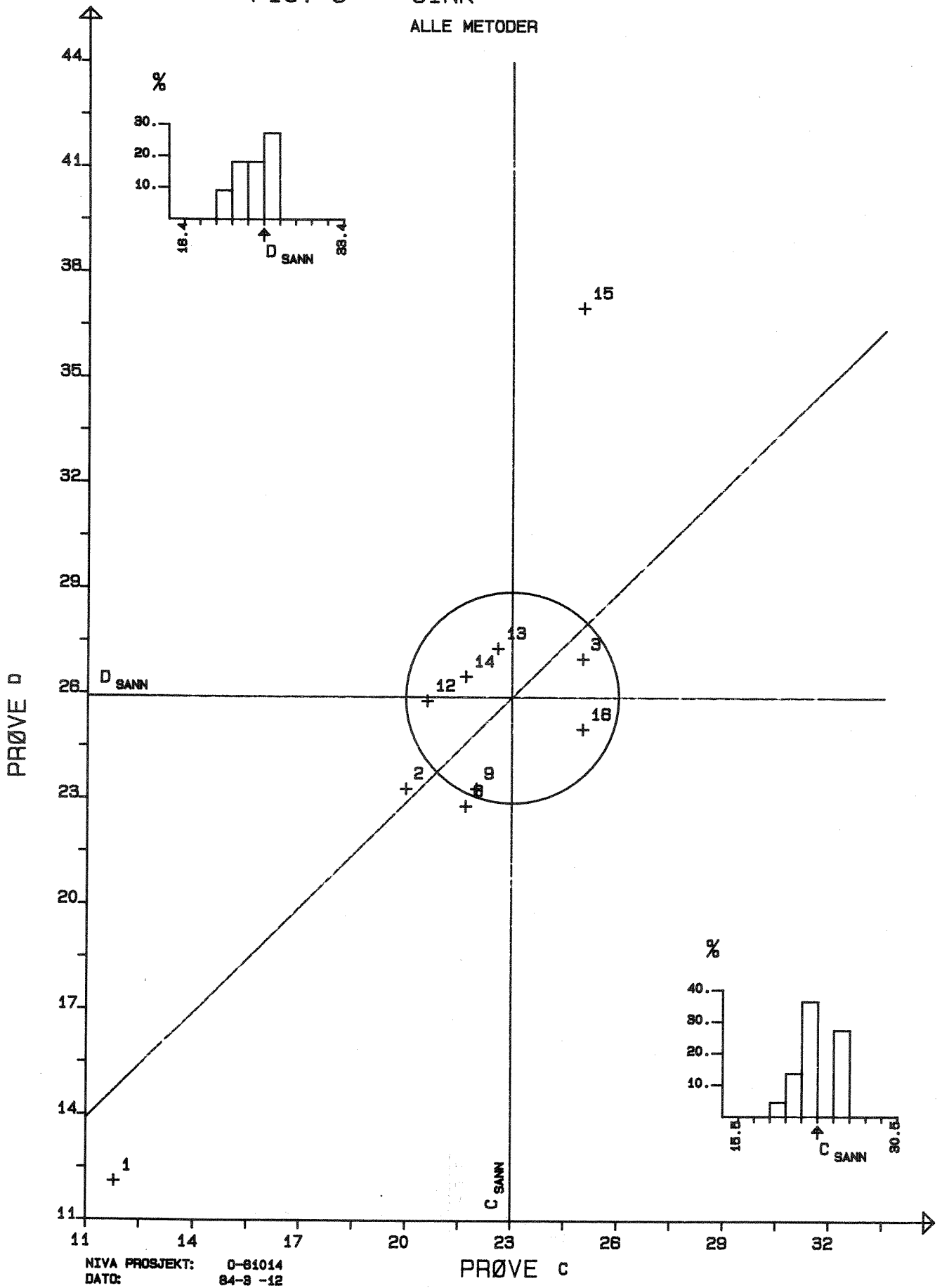


FIG. 9 ALUMINIUM
ALLE METODER

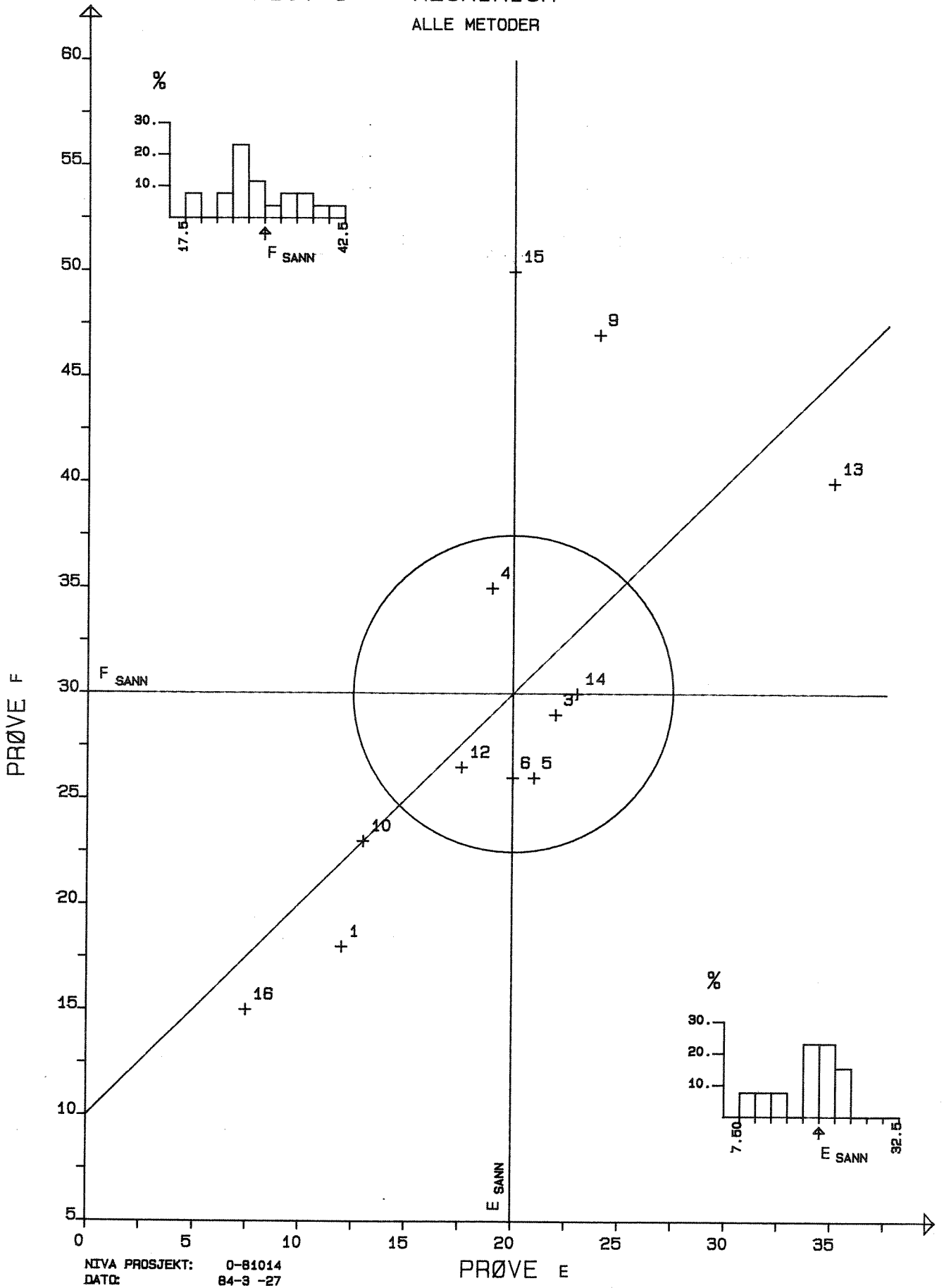


FIG. 10 ALUMINIUM
ALLE METODER

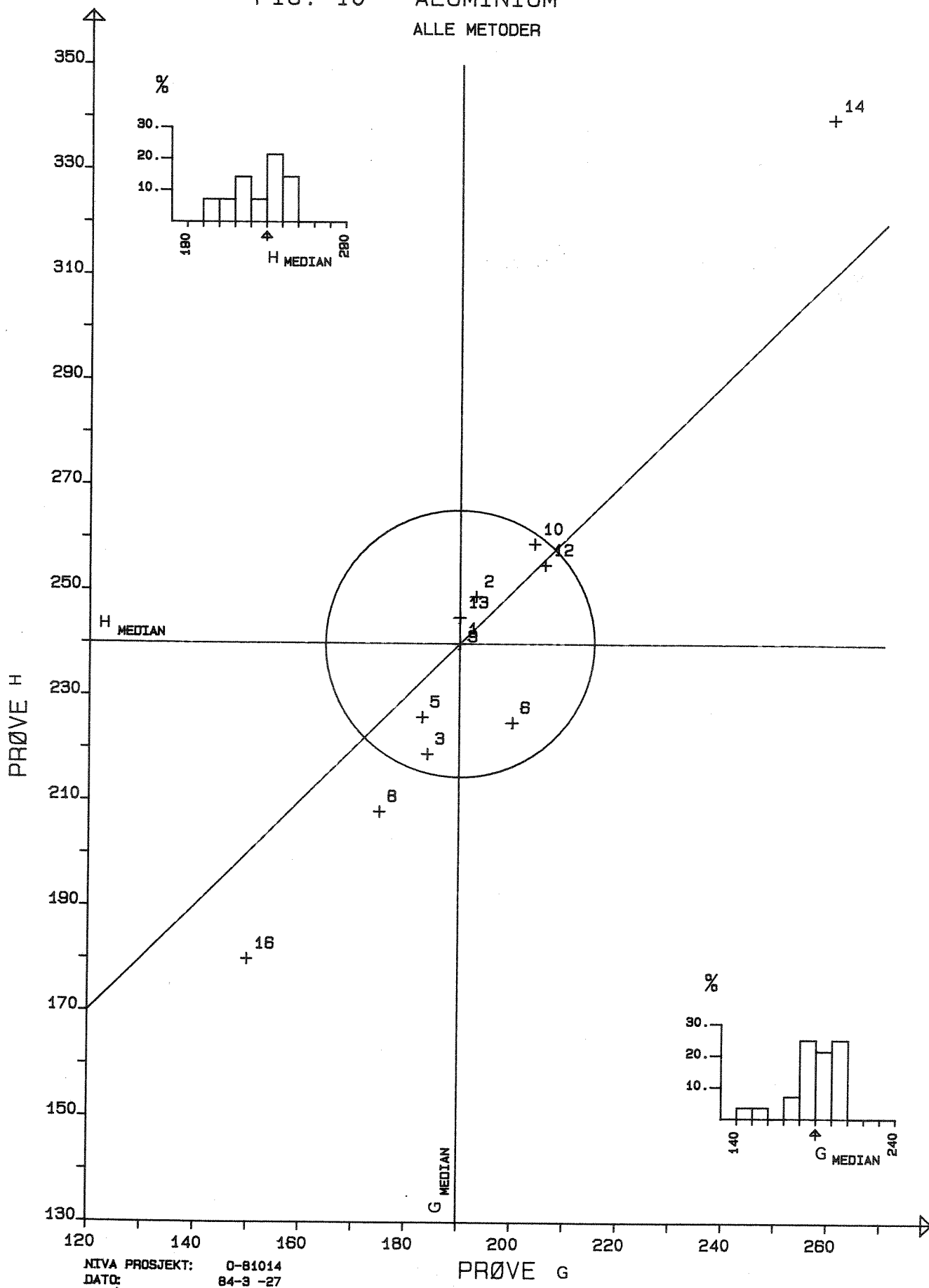


FIG. 11 JERN
ALLE METODER

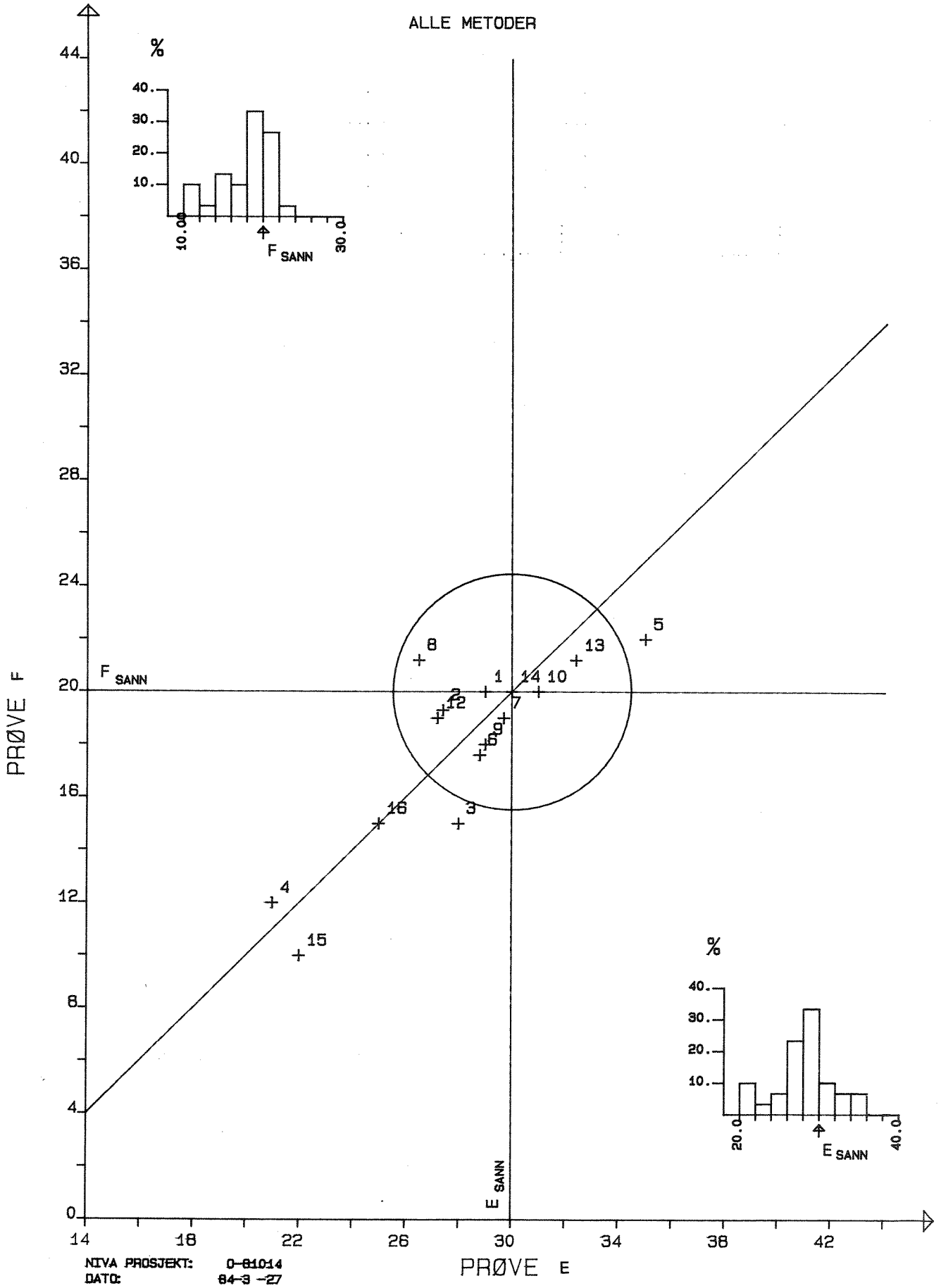
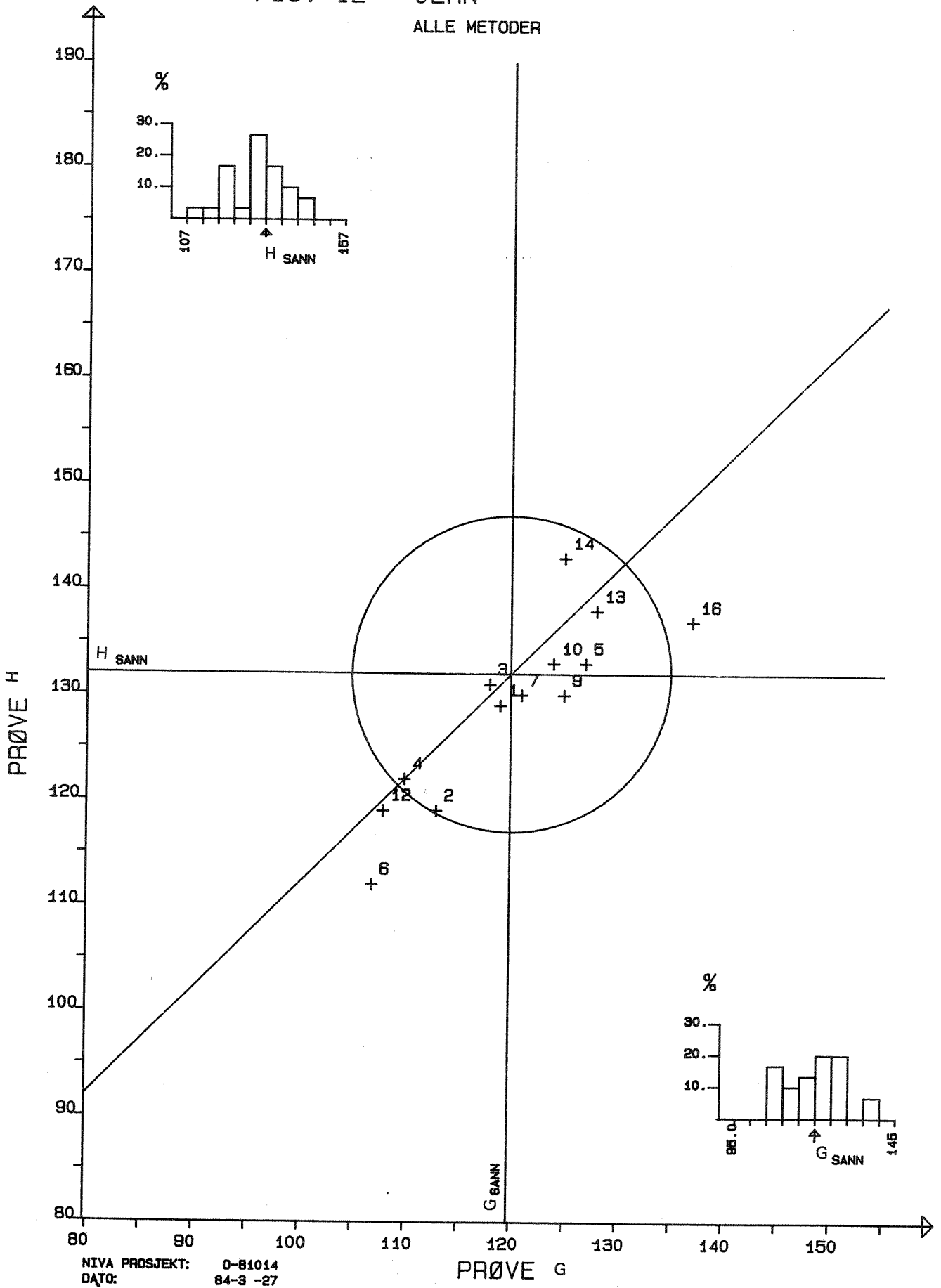


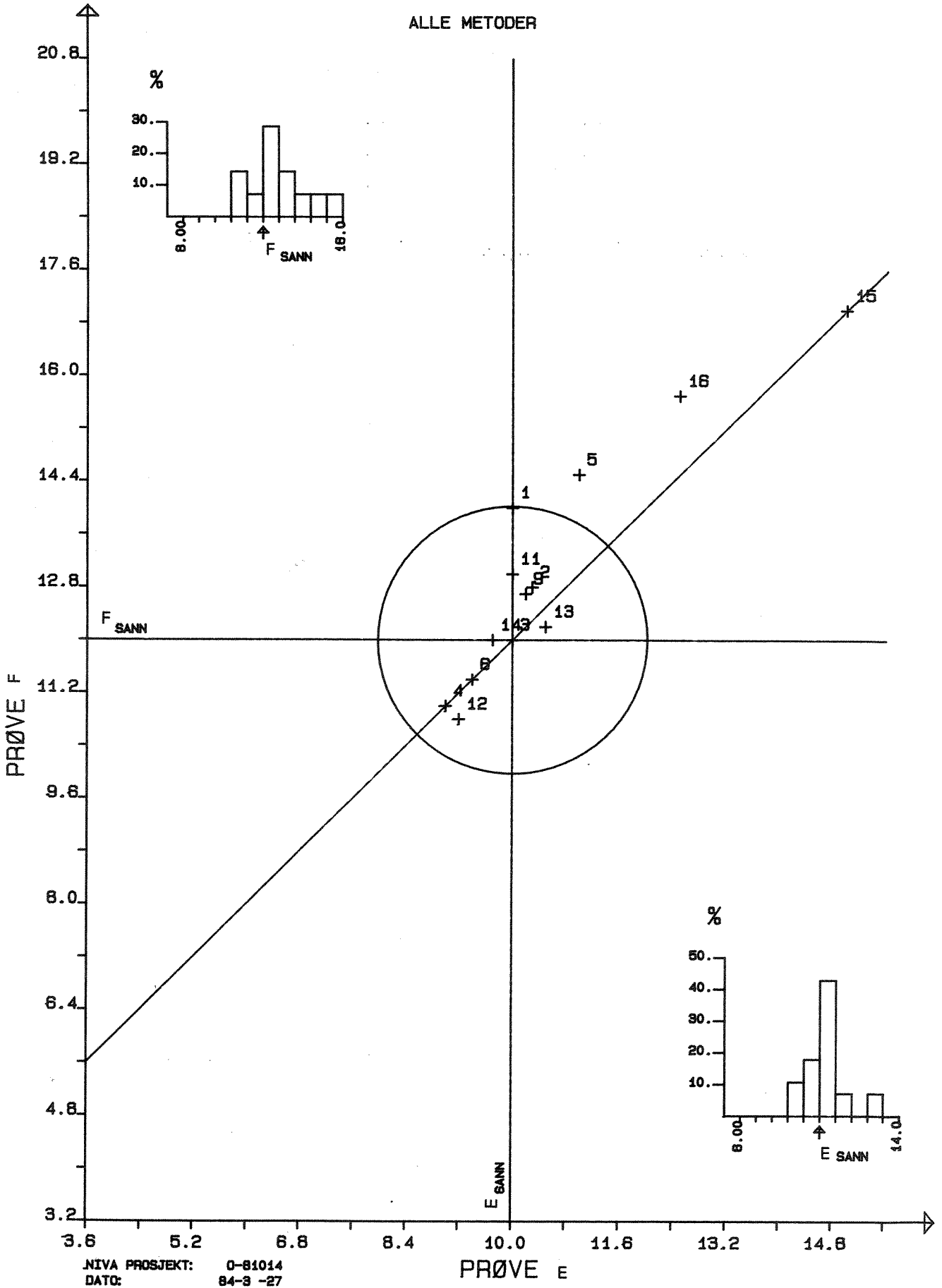
FIG. 12 JERN
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 84-3 -27

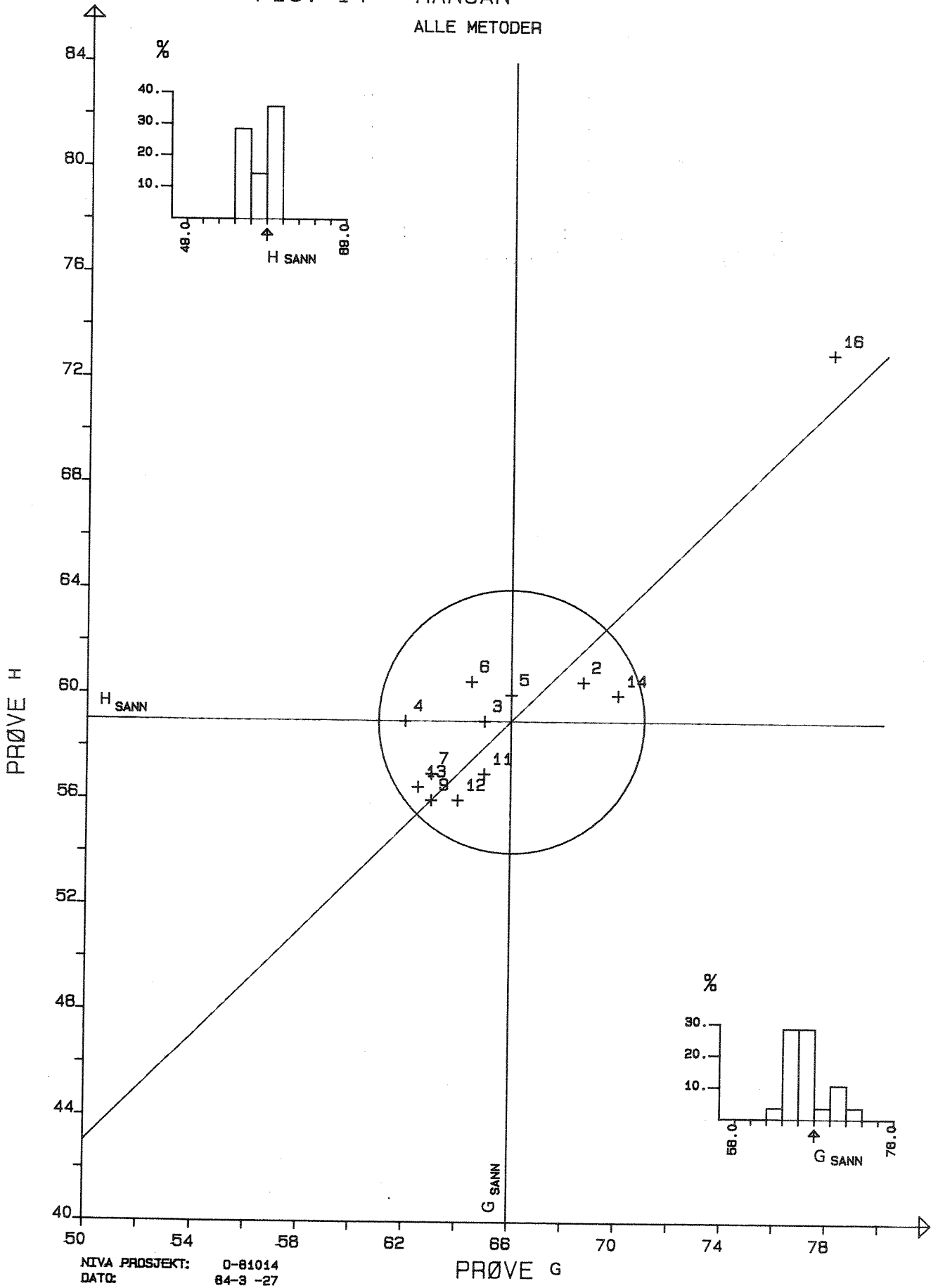
PRØVE G

FIG. 13 MANGAN
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 84-3 -27

FIG. 14 MANGAN
ALLE METODER



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 6, 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, mens systematiske feil dominerte for de naturlige prøvene.

Ved direkte bestemmelse av bly i naturlig vann var det ikke mulig å gjenfinne den tilsatte mengde (se tabellene 1 og 2). Ved å anvende addisjonsmetoden (2) fås høyere resultater, som stemmer godt overens med de forventede verdier. Laboratorium nr. 3 - som ifølge figur 2 tilsynelatende hadde systematisk for høye resultater - anvendte denne teknikken for prøvepar CD, og fikk resultater som stemte overens med prøvenes virkelige innhold av bly.

Figur 2, der medianen av de innsendte resultater er benyttet som sann verdi, gir egentlig bare et uttrykk for overensstemmelsen mellom resultatene fra laboratorier som har benyttet direkte bestemmelse av bly i prøvepar CD. Overensstemmelsen er god, selv om resultatet er feil.

Laboratorium nr. 2 og 13 hadde systematisk lave verdier i begge prøvesett. Laboratorium nr. 2 hadde også samme type feil ved miniringtest 8204 (9) og 8305 (10), selv om de tilfeldige feil nå var mindre. Kontroll av reagenser og instrumentinnstilling må vies større oppmerksomhet. Laboratorium nr. 16 hadde alt for høye verdier for begge prøvepar, og må kontrollere kalibreringen. Antall akseptable resultater er større enn ved tidligere metallringtester.

3.2 Kadmium

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

Kadmiumbestemmelsene gikk relativt bra, og viste en resultatmessig fremgang i forhold til tidligere.

Laboratorium nr. 13 og 16 hadde systematisk høye resultater for begge prøvepar og laboratorium 6 for prøvepar CD. Laboratorium nr. 1 fikk for lave resultater i begge prøvesett. For å redusere størrelsen av de systematiske feil bør laboratoriene være meget omhyggelig med tillaging av kalibreringsløsninger, fornyelse av stamløsninger og kalibrering av instrumenter.

Resultatene fra laboratorium nr. 15 var preget av tilfeldige feil. Ved en løpende, systematisk kalitetskontroll burde laboratoriet kunne øke presisjonen.

3.3 Kobber

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

Nøyaktighet og presisjon var jevnt over tilfredsstillende for begge prøvepar.

Laboratorium nr. 16 hadde alt for høye verdier i de syntetiske prøvene, mens resultatene for de naturlige prøvene var akseptable.

Sett under ett var resultatene noe bedre enn ved tidligere miniringtester.

3.4 Sink

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

Både presisjon og nøyaktighet var vesentlig bedre enn ved siste metallringtest.

Laboratorium nr. 1 hadde systematisk lave resultater for prøvepar CD, mens laboratorium nr. 10 hadde alt for høye resultater i samme prøvesett.

Disse må vie kalibreringen og instrumentinnstillingen spesiell oppmerksomhet.

Resultatene fra laboratorium nr. 6 og 15 var preget av tilfeldige feil. Ved løpende kvalitetskontroll burde presisjonen kunne økes.

3.5 Aluminium

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

For begge prøvepar var det relativt stor spredning i resultatene. Andel akseptable resultater var omtrent som ved tidligere miniringtester.

De systematiske feil var dominerende i begge prøvepar. Den fotometriske bestemmelsen utført i henhold til NS 4747, ga høyere resultater enn auto-analysatormetoden der oppslutningstrinnet utelates. Dette er i overensstemmelse med det man kunne vente, da man ved anvendelse av NS 4747 bestemmer totalinnholdet, mens man ved den andre metoden bestemmer innholdet av "reaktivt" aluminium. Resultater oppnådd ved bruk av grafittovn gir også det totale aluminiuminnhold, og stemmer godt overens med tilsvarende resultater fra fotometrisk bestemmelse.

Flere laboratorier (nr. 8, 9, 13 og 15 i prøvepar EF, og nr. 4 og 14 i prøvepar GH) hadde spesielt høye resultater som tildels var påvirket av tilfeldige feil. Tre av disse laboratoriene (nr. 4, 14 og 15) hadde for høye resultater også ved forrige miniringtest. Omhyggelig vask av utstyret er nødvendig for å unngå kontamineringsproblemer, spesielt ved lave konsentrasjoner. Laboratorium nr. 16 har for lave resultater i begge prøvepar, og må kontrollere kalibreringen.

3.6 Jern

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

Jernbestemmelsene gikk meget bra.

Laboratorium nr. 15 fikk for lave resultater i begge prøvepar og bør kontrollere kalibrering og instrumentinnstilling.

3.7 Mangan

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

Totalt sett var resultatene meget tilfredsstillende, med en resultatmessig fremgang i forhold til tidligere miniringtester. Alle metodene ga sammenlignbare resultater.

To laboratorier (nr. 15 og 16) hadde for høye resultater, slik som ved forrige miniringtest. Laboratorium nr. 1 hadde for høye resultater i prøvepar GH. Disse må i første rekke kontrollere kalibreringen.

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 pålitelige og fremfor alt sammenlignbare overvåkingsdata. De valgte akseptansegrensene bør betraktes mer som analysefaglige mål enn endelig fastsatte nøyaktighetskrav.

Grensene 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.

Resultatene for bly i naturlig vann er ikke vurdert da direkte bestemmelse gir for lave verdier.

Tabell 4 viser en samlet vurdering av resultatene fra miniringtest 8408.

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. En strek markerer resultater med enda større avvik.

Ialt ble 65 % av resultatene betegnet som akseptable. Dette er en resultatmessig fremgang i forhold til tidligere metallringtester (59% akseptable resultater ved miniringtest 8204 (9) og 50% ved 8305 (10)). Konsentrasjonene av de enkelte metaller er sammenlignbare med tidligere.

Tabell 4. Vurdering av resultatene ved miniringtest 8408

Variabel	Prøvepar	Akseptansegrense µg/l	Antall resultatpar	Akseptable resultater	
				Antall	%
Bly	AB	0.5	10	6	60
	CD	1)			
Kadmium	AB	0.25	12	8	67
	CD	0.5	12	8	67
Kobber	AB	1.5	12	10	83
	CD	2	12	6	50
Sink	AB	2	11	8	73
	CD	3	11	6	55
Aluminium	EF	7.5	13	6	46
	GH	25	14	9	64
Jern	EF	5	15	10	67
	GH	15	15	10	67
Mangan	EF	2	14	10	71
	GH	5	14	11	79
Totalt bedømt			165	108	65

1) Ikke bedømt

Laboratorium nr. 8, 10 og 16 hadde en resultatmessig tilbakegang i forhold til tidligere, mens de fleste oppnådde bedre resultater denne gang. Enkelte av laboratoriene 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 liten erfaring med metallbestemmelser. Spesielt ved grafittovnsteknikken kreves en god del erfaring for å oppnå tilfredsstillende resultater. Systematisk avvikende verdier kan skyldes kontaminering eller feil ved kalibreringen. Det er viktig å kontrollere at vann, konserveringssyre og utstyr som brukes ved analysen 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.

Tabell 5. Oversikt over de enkelte laboratoriers resultater ved miniringtest 8408

* akseptable resultater

0 resultater mellom de valgte grenser og det dobbelte av disse

- resultater utenfor det dobbelte av grenseverdiene

	Bly		Kadmium		Kobber		Sink		Aluminium		Jern		Mangan		% akseptable resultater
	AB	CD ¹⁾	AB	CD	AB	CD	AB	CD	EF	GH	EF	GH	EF	GH	
1	*		0	0	*	0	*	-	-	*	*	*	*	-	54
2	-		*	*	*	*	*	0	*	*	*	*	*	*	83
3	*		*	*	*	*	*	*	*	*	0	*	*	*	92
4									-	*	*	*	*	*	67
5									*	*	0	*	*	*	67
6	*		*	-	*	0	-	0	*	*	*	*	*	*	62
7											*	*	-	*	75
8									-	0	*	*	-	*	25
9	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	92
10	-		*	*	0	0	0	-	0	*	*	*	*	*	45
11			*	*	*	0	*	*	*	*	*	*	*	*	83
12	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	92
13	-		-	-	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	69
14	*		*	*	*	0	*	*	*	*	*	*	*	*	85
15			0	*	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17
16	-		-	-	-	*	*	*	-	-	0	0	-	-	23

1) Ikke bedømt

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).

9. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: MINIRINGTEST 8204. Aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, mangan og sink. 22. desember 1982.
10. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: MINIRINGTEST 8305. Aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, mangan og sink. 30. mars 1983.

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. variabel, og at den enkelte deltaker bare oppgir ett analyseresultat pr. prøve. For hver variabel 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 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).

Resultater nær deteksjonsgrensen forkastes bare hvis de er større enn 3 ganger den sanne verdi.

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 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 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 (variabel) i prøven, beregnet ut fra tilsatte stoffmengder |
| 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 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 MIKG/L				CD MIKG/L				CU MIKG/L			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
1	1.90	1.40	1.90	2.80	0.76	0.64	1.96	1.63	5.00	4.90	14.0	13.2
2	1.10	0.90	1.70	2.30	0.94	0.80	2.22	1.92	5.80	5.70	15.9	14.8
3	2.00	1.50	3.80	4.80	1.00	0.79	2.60	2.00	5.80	5.50	16.4	15.2
4												
5												
6	1.70	1.40	2.20	3.20	0.94	0.85	4.40	3.50	5.70	6.80	18.6	16.3
7												
8												
9	1.90	1.60	2.20	3.30	1.00	0.83	2.40	2.06	5.90	5.70	16.4	16.0
10	1.31	0.79	1.83	3.35	1.03	0.80	2.64	2.10	7.20	6.60	18.6	16.8
11					0.80	0.70	2.50	1.80	5.70	5.40	14.4	13.5
12	1.95	1.50	2.15	3.00	1.06	0.82	2.55	2.14	6.60	5.80	15.6	15.2
13	1.50	0.70	1.40	2.30	1.60	1.40	3.20	2.90	5.40	5.20	16.0	14.7
14	1.94	1.80	2.61	3.74	1.07	0.85	2.56	2.01	6.60	6.60	18.6	17.8
15					1.00	0.50	2.20	2.00	4.90	5.10	8.00	11.5
16	15.5	15.0	13.0	15.6	5.60	4.50	20.5	16.0	20.0	43.0	14.8	14.5

	ZN MIKG/L				AL MIKG/L				FE MIKG/L			
	A	B	C	D	E	F	G	H	E	F	G	H
1	7.90	7.00	11.8	12.1	12.0	18.0	190.	240.	29.0	20.0	119.	129.
2	10.0	6.70	20.0	23.3	22.0	29.0	193.	249.	27.4	19.3	113.	119.
3	10.0	8.00	25.0	27.0	19.0	35.0	184.	219.	28.0	15.0	118.	131.
4					21.0	26.0	202.	372.	21.0	12.0	110.	122.
5					20.0	26.0	183.	226.	35.0	22.0	127.	133.
6	7.70	10.3	21.7	22.8	60.0	35.0	200.	225.	28.8	17.6	107.	112.
7					24.0	47.0	175.	208.	29.7	19.0	121.	130.
8					13.0	23.0	190.	240.	26.5	21.2	164.	178.
9	9.60	8.10	22.0	23.3	20.0	26.0	204.	259.	29.0	18.0	125.	130.
10	10.4	8.50	42.0	45.0	17.6	26.5	206.	255.	31.0	20.0	124.	133.
11					35.0	40.0	190.	245.	27.2	19.0	108.	119.
12	8.50	7.20	20.6	25.8	23.0	30.0	260.	340.	32.4	21.2	128.	138.
13	9.00	7.80	22.6	27.3	20.0	50.0	100.	130.	30.0	20.0	125.	143.
14	7.50	5.10	21.7	26.5	7.50	15.0	150.	180.	22.0	10.0	45.0	38.0
15	4.30	4.60	25.0	37.0					25.0	15.0	137.	137.
16	8.00	5.00	25.0	25.0								

TABELL 6. forts. ...

DE ENKELTE DELTAGERES ANALYSERESULTATER:

	MN		MN	
	E	F	G	H
1	10.0	14.0	96.0	90.0
2	10.3	12.8	68.7	60.5
3	10.0	12.0	65.0	59.0
4	9.00	11.0	62.0	59.0
5	11.0	14.5	66.0	60.0
6	9.40	11.4	64.5	60.5
7			63.0	57.0
8				
9	10.2	12.7	63.0	56.0
10				
11	10.0	13.0	65.0	57.0
12	9.20	10.8	64.0	56.0
13	10.5	12.2	62.5	56.5
14	9.70	12.0	70.0	60.0
15	15.0	17.0	110.	98.0
16	12.5	15.7	78.0	73.0

STATISTIKK, BLY

PRØVE A

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	10	VARIASJONSBREDE:	0.90
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.09
SANN VERDI:	2.00	STANDARDVVIK:	0.32
MIDDELVERDI:	1.70	RELATIVT STANDARDVVIK:	18.80 %
MEDIAN:	1.90	RELATIV FEIL:	-15.00 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

2	1.10	:	1	1.90	:	12	1.95
10	1.31	:	9	1.90	:	3	2.00
13	1.50	:	14	1.94	:	16	15.5 U
6	1.70	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE B

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	10	VARIASJONSBREDE:	0.90
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.13
SANN VERDI:	1.60	STANDARDVVIK:	0.28
MIDDELVERDI:	1.29	RELATIVT STANDARDVVIK:	31.40 %
MEDIAN:	1.40	RELATIV FEIL:	-19.51 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

13	0.70	:	1	1.40	:	9	1.60
10	0.79	:	12	1.50	:	14	1.80
2	0.90	:	3	1.50	:	16	15.0 U
6	1.40	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-26

TABELL 8.

STATISTIKK, BLY

PRØVE C

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	10	VARIASJONSBREDDE:	2.40
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.43
SANN VERDI:	2.15	STANDARDVAVIK:	0.69
MIDDELVERDI:	2.20	RELATIVT STANDARDVAVIK:	31.36 %
MEDIAN:	2.15	RELATIV FEIL:	-0.05 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

13	1.40	:	12	2.15	:	14	2.61
2	1.70	:	9	2.20	:	3	3.80
10	1.83	:	6	2.20	:	16	13.0 U
1	1.90	:					

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE D

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	10	VARIASJONSBREDDE:	1.60
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.52
SANN VERDI:	3.20	STANDARDVAVIK:	0.77
MIDDELVERDI:	3.20	RELATIVT STANDARDVAVIK:	24.06
MEDIAN:	3.20	RELATIV FEIL:	0.00

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

2	2.30	:	6	3.20	:	14	3.74
13	2.30	:	9	3.30	:	3	4.80
1	2.80	:	10	3.35	:	16	15.6 U
12	3.00	:					

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-26

TABELL 9

STATISTIKK, KADMIUM

PRØVE A

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	0.31
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.04
SANN VERDI:	1.00	STANDARDVVIK:	0.22
MIDDELVERDI:	1.02	RELATIVT STANDARDVVIK:	21.57 %
MEDIAN:	1.00	RELATIV FEIL:	1.8 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

1	0.76	:	9	1.00	:	12	1.06
11	0.80	:	3	1.00	:	14	1.07
6	0.94	:	15	1.00	:	13	1.60
2	0.94	:	10	1.03	:	16	5.60 U

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE B

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	0.35
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.04
SANN VERDI:	0.80	STANDARDVVIK:	0.22
MIDDELVERDI:	0.82	RELATIVT STANDARDVVIK:	26.82 %
MEDIAN:	0.80	RELATIV FEIL:	2.00 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	0.50	:	2	0.80	:	14	0.85
1	0.64	:	10	0.80	:	6	0.85
11	0.70	:	12	0.82	:	13	1.40
3	0.79	:	9	0.83	:	16	4.50 U

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-26

TABELL 10

STATISTIKK, KADMIUM

PRØVE C

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	2.44
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.39
SANN VERDI:	2.60	STANDARDVVIK:	0.66
MIDDELVERDI:	2.16	RELATIVT STANDARDVVIK:	24.81 %
MEDIAN:	2.55	RELATIV FEIL:	2.20 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

1	1.96	:	11	2.50	:	10	2.64
15	2.20	:	12	2.55	:	13	3.20
2	2.22	:	14	2.56	:	6	4.40
9	2.40	:	3	2.60	:	16	20.5 U

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE D

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	1.87
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.26
SANN VERDI:	2.10	STANDARDVVIK:	0.54
MIDDELVERDI:	2.19	RELATIVT STANDARDVVIK:	24.65 %
MEDIAN:	2.01	RELATIV FEIL:	4.16 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

1	1.63	:	15	2.00	:	12	2.14
11	1.80	:	14	2.01	:	13	2.90
2	1.92	:	9	2.06	:	6	3.50
3	2.00	:	10	2.10	:	16	16.0 U

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-26

TABELL 11.

STATISTIKK, KOBBER

PRØVE A

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	2.30
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.48
SANN VERDI:	5.50	STANDARDVVIK:	0.69
MIDDELVERDI:	5.87	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.82 %
MEDIAN:	5.80	RELATIV FEIL:	6.78 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	4.90	:	11	5.70	:	14	6.60
1	5.00	:	3	5.80	:	12	6.60
13	5.40	:	2	5.80	:	10	7.20
6	5.70	:	9	5.90	:	16	20.0 U

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE B

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	1.90
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	0.42
SANN VERDI:	5.80	STANDARDVVIK:	0.65
MIDDELVERDI:	5.75	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.24 %
MEDIAN:	5.70	RELATIV FEIL:	-0.78 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

1	4.90	:	3	5.50	:	14	6.60
15	5.10	:	9	5.70	:	10	6.60
13	5.20	:	2	5.70	:	6	6.80
11	5.40	:	12	5.80	:	16	43.0 U

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-30

TABELL 12.

STATISTIKK, KOBBER

PRØVE C

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	4.60
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	2.78
SANN VERDI:	16.4	STANDARDVAVIK:	1.67
MIDDELVERDI:	16.3	RELATIVT STANDARDVAVIK:	10.23 %
MEDIAN:	16.0	RELATIV FEIL:	-0.61 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	8.00	U	:	12	15.6	:	3	16.4
1	14.0		:	2	15.9	:	14	18.6
11	14.4		:	13	16.0	:	10	18.6
16	14.8		:	9	16.4	:	6	18.6

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE D

ANALYSEMETODE: AT.ABS., GRAFITTOVN

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDE:	4.60
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	1.89
SANN VERDI:	15.1	STANDARDVAVIK:	1.37
MIDDELVERDI:	15.27	RELATIVT STANDARDVAVIK:	9.00 %
MEDIAN:	15.2	RELATIV FEIL:	1.14 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	11.5	U	:	13	14.7	:	9	16.0
1	13.2		:	2	14.8	:	6	16.3
11	13.5		:	12	15.2	:	10	16.8
16	14.5		:	3	15.2	:	14	17.8

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-27

TABELL 13.

STATISTIKK, SINK

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	6.10
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	2.68
SANN VERDI:	8.60	STANDARDVVIK:	1.72
MIDDELVERDI:	8.45	RELATIVT STANDARDVVIK:	20.36 %
MEDIAN:	8.50	RELATIV FEIL:	-1.80 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	4.30	:	16	8.00	:	2	10.0
14	7.50	:	12	8.50	:	3	10.0
6	7.70	:	13	9.00	:	10	10.4
1	7.90	:	9	9.60	:		

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	5.70
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	2.67
SANN VERDI:	6.60	STANDARDVVIK:	1.71
MIDDELVERDI:	7.12	RELATIVT STANDARDVVIK:	24.02 %
MEDIAN:	7.20	RELATIV FEIL:	7.85 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	4.60	:	1	7.00	:	9	8.10
16	5.00	:	12	7.20	:	10	8.50
14	5.10	:	13	7.80	:	6	10.3
2	6.70	:	3	8.00	:		

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-27

TABELL 14.

STATISTIKK, SINK

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	5.00
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	3.75
SANN VERDI:	23.0	STANDARDVVIK:	1.94
MIDDELVERDI:	22.62	RELATIVT STANDARDVVIK:	8.56 %
MEDIAN:	22.0	RELATIV FEIL:	-1.64 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

1	11.8	U	:	14	21.7	:	15	25.0
2	20.0		:	9	22.0	:	16	25.0
12	20.6		:	13	22.6	:	10	42.0 U
6	21.7		:	3	25.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDE:	14.2
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	18.5
SANN VERDI:	25.9	STANDARDVVIK:	4.30
MIDDELVERDI:	26.44	RELATIVT STANDARDVVIK:	16.27 %
MEDIAN:	25.8	RELATIV FEIL:	2.10 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

1	12.1	U	:	16	25.0	:	13	27.3
6	22.8		:	12	25.8	:	15	37.0
2	23.3		:	14	26.5	:	10	45.0 U
9	23.3		:	3	27.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-27

TABELL 15.

STATISTIKK, ALUMINIUM

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	27.50
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	44.00
SANN VERDI:	20.0	STANDARDVVIK:	6.93
MIDDELVERDI:	19.50	RELATIVT STANDARDVVIK:	35.54 %
MEDIAN:	20.00	RELATIV FEIL:	-2.46

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	7.50	:	15	20.0	:	14	23.0
1	12.0	:	6	20.0	:	9	24.0
10	13.0	:	5	21.0	:	13	35.0
12	17.6	:	3	22.0	:	8	60.0 U
4	19.0	:					

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	32.00
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	106.22
SANN VERDI:		STANDARDVVIK:	10.76
MIDDELVERDI:	30.46	RELATIVT STANDARDVVIK:	35.33 %
MEDIAN:	27.75	RELATIV FEIL:	1.53 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	15.0	:	12	26.5	:	4	35.0
1	18.0	:	3	29.0	:	13	40.0
10	23.0	:	14	30.0	:	9	47.0
5	26.0	:	8	35.0 U	:	15	50.0
6	26.0	:					

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-26

TABELL 16.

STATISTIKK, ALUMINIUM

PRØVE G

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDE:	160.
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	1276.27
SANN VERDI:	190.	STANDARDVVIK:	35.72
MIDDELVERDI:	186.54	RELATIVT STANDARDVVIK:	19.15 %
MEDIAN:	190.	RELATIV FEIL:	-1.82 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	100.	:	13	190.	:	4	202.	U
16	150.	:	1	190.	:	10	204.	
8	175.	:	9	190.	:	12	206.	
5	183.	:	2	193.	:	14	260.	
3	184.	:	6	200.	:			

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE H

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDE:	210.
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	2287.17
SANN VERDI:	240.	STANDARDVVIK:	47.82
MIDDELVERDI:	232.	RELATIVT STANDARDVVIK:	20.61 %
MEDIAN:	240.	RELATIV FEIL:	-3.33 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	130.	:	5	226.	:	12	255.	
16	180.	:	1	240.	:	10	259.	
8	208.	:	9	240.	:	14	340.	
3	219.	:	13	245.	:	4	372.	U
6	225.	:	2	249.	:			

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-26

TABELL 17.

STATISTIKK, JERN

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	14.0
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	13.13
SANN VERDI:	30.0	STANDARDVVIK:	3.62
MIDDELVERDI:	28.13	RELATIVT STANDARDVVIK:	12.88 %
MEDIAN:	28.8	RELATIV FEIL:	-6.22 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

4	21.0	:	2	27.4	:	7	29.7
15	22.0	:	3	28.0	:	14	30.0
16	25.0	:	6	28.8	:	10	31.0
8	26.5	:	9	29.0	:	13	32.4
12	27.2	:	1	29.0	:	5	35.0

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	12.0
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	12.16
SANN VERDI:	20.0	STANDARDVVIK:	3.49
MIDDELVERDI:	17.95	RELATIVT STANDARDVVIK:	19.43 %
MEDIAN:	19.0	RELATIV FEIL:	-10.23 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	10.0	:	9	18.0	:	10	20.0
4	12.0	:	7	19.0	:	1	20.0
3	15.0	:	12	19.0	:	13	21.2
16	15.0	:	2	19.3	:	8	21.2
6	17.6	:	14	20.0	:	5	22.0

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-26

TABELL 18.

STATISTIKK, JERN

PRØVE G

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	57.0
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	209.3
SANN VERDI:	120.	STANDARDVVIK:	14.47
MIDDELVERDI:	123.29	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.73 %
MEDIAN:	122.5	RELATIV FEIL:	2.74 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	45.0	U	:	3	118.	:	9	125.
6	107.		:	1	119.	:	5	127.
12	108.		:	7	121.	:	13	128.
4	110.		:	10	124.	:	16	137.
2	113.		:	14	125.	:	8	164.

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE H

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	66.0
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	242.57
SANN VERDI:	132.	STANDARDVVIK:	15.57
MIDDELVERDI:	132.43	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.76 %
MEDIAN:	130.5	RELATIV FEIL:	0.32 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	38.0	U	:	1	129.	:	10	133.
6	112.		:	7	130.	:	16	137.
12	119.		:	9	130.	:	13	138.
2	119.		:	3	131.	:	14	143.
4	122.		:	5	133.	:	8	178.

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014
DATO: 84-03-26

TABELL 19.

STATISTIKK, MANGAN

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	6.00
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	2.60
SANN VERDI:	10.0	STANDARDVVIK:	1.61
MIDDELVERDI:	10.52	RELATIVT STANDARDVVIK:	15.31 %
MEDIAN:	10.0	RELATIV FEIL:	5.23 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

7	0.00 U	:	11	10.0	:	13	10.5
4	9.00	:	3	10.0	:	5	11.0
12	9.20	:	1	10.0	:	16	12.5
6	9.40	:	9	10.2	:	15	15.0
14	9.70	:	2	10.3	:		

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	6.20
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	3.39
SANN VERDI:	12.0	STANDARDVVIK:	1.84
MIDDELVERDI:	13.01	RELATIVT STANDARDVVIK:	14.16 %
MEDIAN:	12.7	RELATIV FEIL:	8.40 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

7	0.00 U	:	14	12.0	:	1	14.0
12	10.8	:	13	12.2	:	5	14.5
4	11.0	:	9	12.7	:	16	15.7
6	11.4	:	2	12.8	:	15	17.0
3	12.0	:	11	13.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014

DATO: 84-03-27

TABELL 20.

STATISTIKK, MANGAN

PRØVE G

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	16.0
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	20.16
SANN VERDI:	66.0	STANDARDVVIK:	4.49
MIDDELVERDI:	65.97	RELATIVT STANDARDVVIK:	6.81 %
MEDIAN:	64.75	RELATIV FEIL:	-0.04 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

4	62.0	:	6	64.5	:	14	70.0
13	62.5	:	3	65.0	:	16	78.0
9	63.0	:	11	65.0	:	1	96.0 U
7	63.0	:	5	66.0	:	15	110. U
12	64.0	:	2	68.7	:		

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE H

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	17.0
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	21.02
SANN VERDI:	59.0	STANDARDVVIK:	4.58
MIDDELVERDI:	59.54	RELATIVT STANDARDVVIK:	7.70 %
MEDIAN:	59.0	RELATIV FEIL:	0.92 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

9	56.0	:	4	59.0	:	6	60.5
12	56.0	:	3	59.0	:	16	73.0
13	56.5	:	5	60.0	:	1	90.0 U
7	57.0	:	14	60.0	:	15	98.0 U
11	57.0	:	2	60.5	:		

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: O-81014
DATO: 84-03-27



Nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser

Landsomfattende kontroll med forurensende utslipp og overvåking av vannressursene forutsetter analyselaboratorier med tilstrekkelig kompetanse og kapasitet. Miljøvern-departementet har derfor gitt tilskudd til etablering av regionale laboratorier for vann-analyser. Dette skaper behov for en sentral referanse- og rådgivningsinstans.

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) fungerer fra 1981 som nasjonalt referanse-laboratorium for vannanalyser. Referanselaboratoriet har faglig ansvar for

- metodearbeid og utstyrsprøving
- løpende standardiseringsvirksomhet
- organisering av ringtester
- veiledning, informasjon og opplæring
- nasjonalt og internasjonalt samarbeid
- utførelse av analyser etter behov

Referanselaboratoriets arbeid blir koordinert med virksomheten innen det statlige program for forurensningsovervåking.

Det er opprettet et råd for referanselaboratoriet. Rådet skal være et kontaktorgan for brukerne av referanselaboratoriet og delta i planleggingen av arbeidet. Sekretariatet for rådet er lagt til Statens forurensningstilsyn (SFT), som har den overordnede styring av referanselaboratoriets virksomhet.

Forespørsler om retningslinjene for referanselaboratoriets arbeid kan rettes til Statens forurensningstilsyn, Postboks 8100 Dep, OSLO 1 - tlf. (02) 22 98 10.

Faglige spørsmål vedrørende de enkelte referanseaktiviteter kan tas opp med Norsk institutt for vannforskning, Postboks 333 Blindern, OSLO 3 - tlf. (02) 23 52 80.