

ARKIV
EKSEMPLAR

1801

ref
lab

0-
81014-
02
XII

Nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser

Samordnet med



Statlig program for
forurensningsovervåking

Oppdragsgiver

Statens forurensningstilsyn

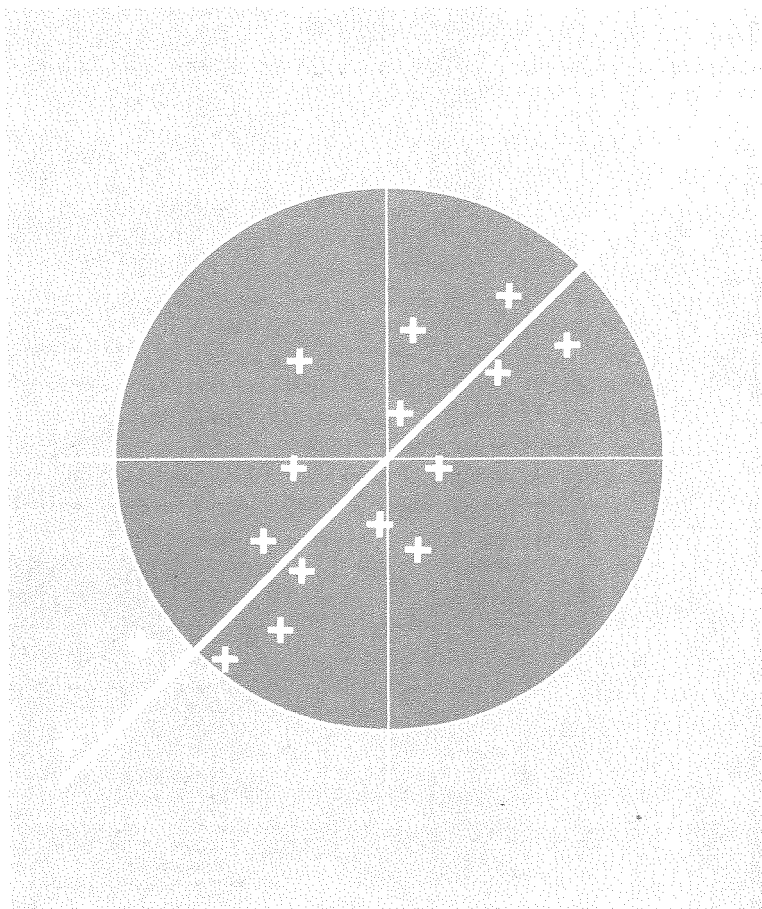
Prosjekt nr 8101402

Miniringtester for
overvåkingsformål

mini-

ringtest 8512

Nitrat, ammonium, totalnitrogen



Norsk institutt for vannforskning



NIVA



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 vannanalyser. Dette skaper behov for en sentral referanse- og rådgivningsinstans.

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

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

Referanselaboratoriets arbeid blir koordindert 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.

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Hovedkontor Sørlandsavdelingen Østlandsavdelingen Vestlandsavdelingen
Postboks 333 Grooseveien 36 Rute 866 Breiviken 2
0314 Oslo 3 4890 Grimstad 2312 Ottestad 5035 Bergen - Sandviken
Telefon (02)23 52 80 Telefon (041)43 033 Telefon (065)76 752 Telefon (05)25 53 20

Prosjektnr.:	0-81014-02
Undernummer:	XII
Løpenummer:	1801
Begrenset distribusjon:	

Rapportens tittel: Miniringtester for overvåkingsformål Miniringtest 8512: Nitrat, ammonium og totalnitrogen	Dato: 10.1.1986
	Prosjektnummer: 0-81014-02
Forfatter (e): Hovind, Håvard	Faggruppe: ANADIV
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag):

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

Ekstrakt:
Ved miniringtest 8512 bestemte 19 regionale laboratorier nitrat, ammonium og totalnitrogen i syntetiske vannprøver, samt naturlig ferskvann og sjøvann tilsatt kjente stoffmengder. Konservering av prøvene med svovelsyre ga mer stabile prøver og bedre overensstemmelse mellom laboratorienes resultater enn ved tidligere miniringtester. Ialt ble vel 75 prosent av resultatene vurdert som akseptable. Innføring av intern kvalitetskontroll er gjennomført i ulik grad ved de enkelte laboratorier.

4 emneord, norske:
1. Miniringtest 8512
2. Overvåking
3. Nitrat
4. Ammonium
5. Totalnitrogen

4 emneord, engelske:
1. Intercalibration no. 8512
2. Monitoring
3. Nitrate
4. Ammonium
5. Total nitrogen

Prosjektleder:

Håvard Hovind

For administrasjonen:

RF Wijk

ISBN 82-577-1000-8

1

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser
Oslo

0-81014-02

**MINIRINGTESTER FOR OVERVÅKINGSFORMÅL
MINIRINGTEST 8512:
NITRAT, AMMONIUM OG TOTALNITROGEN**

Oslo, 25. november 1985

Saksbehandler: Håvard Hovind

Leder for referanseaktivitetene: Ingvar Dahl

For administrasjonen : J.E. Sandal

INNHOLDSFORTEGNELSE

Side:

1.	SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	2
2.	INNLEDNING	2
3.	RESULTATER	3
	3.1 Nitrat	3
	3.2 Ammonium	5
	3.3 Totalnitrogen	8
	3.4 Laboratorieintern kontroll	9
4.	VURDERING AV RESULTATENE	30
5.	LITTERATUR	34

FIGURER

1.	Nitrat-nitrogen, prøvepar AB	12
2.	Nitrat-nitrogen, prøvepar CD	13
3.	Nitrat-nitrogen, prøvepar EF	14
4.	Nitrat-nitrogen, prøvepar GH	15
5.	Nitrat-nitrogen, prøvepar IJ	16
6.	Ammonium-nitrogen, prøvepar AB	17
7.	Ammonium-nitrogen, prøvepar CD	18
8.	Ammonium-nitrogen, prøvepar EF	19
9.	Ammonium-nitrogen, prøvepar GH	20
10.	Ammonium-nitrogen, prøvepar IJ	21
11.	Totalt nitrogeninnhold, prøvepar AB	22
12.	Totalt nitrogeninnhold, prøvepar CD	23
13.	Totalt nitrogeninnhold, prøvepar EF	24
14.	Totalt nitrogeninnhold, prøvepar GH	25
15.	Totalt nitrogeninnhold, prøvepar IJ	26
16.	"Kalibreringskurver" Nitrat	27
17.	"Kalibreringskurver" Ammonium	27
18.	"Kalibreringskurver" Totalnitrogen	28
19.	Internkontrollresultater Nitrat	28
20.	Internkontrollresultater Ammonium	29
21.	Internkontrollresultater Totalnitrogen	29

TABELLER

1.	Oversikt over resultatene ved miniringtest 8512 ..	4
2.	De enkelte laboratoriers "kalibreringskurve" for nitrat	6
3.	De enkelte laboratoriers "kalibreringskurve" for ammonium	7
4.	Blindprøveverdier for totalnitrogen, ammonium og nitrat oppgitt av de enkelte laboratorier	8
5.	De enkelte laboratoriers "kalibreringskurve" for totalnitrogen	9
6.	Oversikt over laboratorienes internkontrollresultater for nitrat, ammonium og totalnitrogen	11
7.	Vurdering av resultatene ved miniringtest 8512 ..	31
8.	Oversikt over de enkelte laboratoriers resultater ved miniringtest 8512	32
TILLEGG 1.	GJENNOMFØRING	36
	Analysevariabler og metoder	36
	Vannprøver og kontrollanalyser	36
	Prøveutsendelse og resultatrapportering	40
TILLEGG 2.	BEHANDLING AV ANALYSEDATA	41
TILLEGG 3.	DELTAKERNES RESULTATER	43

1 SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Miniringstest 8511 ble gjennomført i september - oktober 1985, og omfattet bestemmelse av nitrat, ammonium og totalnitrogen i syntetiske vannprøver, samt naturlig ferskvann og sjøvann tilsatt kjente stoffmengder.

Alle 19 innbudte laboratorier deltok i miniringtesten. Analyseresultatene ble bearbeidet statistisk og vurdert ut fra hva som kan anses rimelig i overvåkingssammenheng.

Totalt ble vel 75 prosent av resultatene klassifisert som akseptable, som prosentmessig er noe høyere enn ved de tidligere miniringtestene der de samme analysevariable inngikk. Det er også økning i antall laboratorier som har fått godkjent nesten alle resultatene.

Syrekonservering bedret stabiliteten av prøvene. Hovedinntrykket fra miniringtesten er at dette har høynet analysekvaliteten for de nitrogenvariable, og anbefales innført som rutine ved laboratoriene.

De ikke-akseptable resultatene er stort sett konsentrert til relativt få laboratorier som må satse spesielt på å få feilkildene ved nitrogenbestemmelsene under kontroll.

Referanselaboratoriet vil foreta en mer direkte oppfølging som forsøk på å heve analysekvaliteten ved enkelte laboratorier.

2 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 vannanalyse-området.

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

Miniringttest 8512 omfatter bestemmelse av nitrat, ammonium og totalnitrogen i syntetiske og naturlige vannprøver. Gjennomføringen av ringttesten er beskrevet i Tillegg 1.

3 RESULTATER

Deltakernes analyseresultater er bearbeidet statistisk og illustrert grafisk ved hjelp av EDB-programmer utarbeidet av NIVA. Fremgangsmåten ved behandling av tallmaterialet er nærmere omtalt i Tillegg 2.

En oversikt over resultatene, fordelt på forskjellige analysemetoder, er gjengitt i tabell 1. For hver variabel og metode er oppført sann verdi og noen utvalgte statistiske størrelser.

Analyseresultatene er illustrert i figurene 1 - 15, 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 3.1, se Tillegg 3. Et mer fullstendig statistisk materiale er samlet i de øvrige tabellene i samme tillegg.

3.1 Nitrat

Resultatene er presentert i figurene 1-5 og tabellene 3.2 - 3.6. Det ble totalt sett oppnådd meget tilfredsstillende resultater for nitrat, med 87% akseptable resultater.

Nesten alle laboratoriene benyttet en automatisert versjon av Norsk Standard ved bestemmelse av nitrat. De to laboratoriene (nr. 10 og 19) som foretok bestemmelsen manuelt i henhold til Norsk Standard, fikk gjennomgående noe høyere resultater enn de som benyttet autoanalytator.

NS 4745 omfatter en metode for bestemmelse av nitrat i ukonserverte prøver. Alle prøvene ved denne miniringttesten var syrekonserverte, og mange av laboratoriene nøytraliserte derfor prøvene før analyse. Dette kan medføre en økt usikkerhet i analyseresultatet, men ser ikke ut til å være fremtredende ved bestemmelsen.

Tabell 1. Oversikt over resultatene ved miniringtest 8512

ANALYSEVARIABLE METODE	PRØVE- PAR	SANNE VERDIER		ANTALL		MEDIAN		GJENNOMSNIITT/STANDARDVARIASJON				RELATIVT ST. AVVIK		RELATIV FEIL		
		1	2	TOT	U	1	2	1 SNIITT	STD	2 SNIITT	STD	1	2	1	2	
NITRAT-NITROGEN	AB	32.10	26.90													
ALLE METODER				19	1	32.55	27.90	33.44	2.75	27.27	2.16	8.2	7.9	4.2	1.4	
AUTOANALYSATOR				17	1	32.30	27.50	33.19	2.81	26.93	2.04	8.5	7.6	3.4	0.1	
NS 4745				2	0			34.50		29.27				10.6	11.5	
NITRAT-NITROGEN	CD	92.00	72.00													
ALLE METODER				19	1	92.20	72.45	92.20	3.35	72.19	3.02	3.6	4.2	0.2	0.3	
AUTOANALYSATOR				17	1	91.70	72.45	92.04	3.48	72.27	2.93	3.8	4.1	0.0	0.4	
NS 4745				2	0			93.50		71.50				1.6	-0.7	
NITRAT-NITROGEN	EF	18.00	23.00													
ALLE METODER				15	0	17.10	22.80	17.10	2.86	22.49	3.35	16.7	14.9	-5.0	-2.2	
AUTOANALYSATOR				14	0	17.05	22.60	16.96	2.92	22.31	3.41	17.2	15.3	-5.8	-3.0	
NS 4745				1	0			19.00		25.00				5.6	8.7	
NITRAT-NITROGEN	GH	20.10	24.20													
ALLE METODER				19	0	21.00	24.60	20.41	1.99	24.52	2.25	9.7	9.2	1.5	1.3	
AUTOANALYSATOR				17	0	20.80	24.30	20.28	2.06	24.35	2.32	10.2	9.6	0.9	0.6	
NS 4745				2	0			21.50		26.00				7.0	7.4	
NITRAT-NITROGEN	IJ	60.30	80.50													
ALLE METODER				19	0	60.00	82.00	60.76	3.62	81.35	4.71	6.0	5.8	0.8	1.1	
AUTOANALYSATOR				17	0	60.00	81.00	60.44	3.70	81.04	4.88	6.1	6.0	0.2	0.7	
NS 4745				2	0			63.50		84.00				5.3	4.4	
AMMONIUM-NITROGEN	AB	47.00	52.00													
ALLE METODER				18	0	45.60	49.65	44.73	7.09	48.17	8.49	15.9	17.6	-4.8	-7.4	
AUTOANALYSATOR				6	0	46.50	50.00	46.07	7.64	48.92	8.48	16.6	17.3	-2.0	-5.9	
NS 4746				12	0	45.60	48.65	44.07	7.05	47.80	8.84	16.0	18.5	-6.2	-8.1	
AMMONIUM-NITROGEN	CD	109.00	99.00													
ALLE METODER				18	0	104.95	90.00	99.87	12.56	89.81	11.19	12.6	12.5	-8.4	-9.3	
AUTOANALYSATOR				6	0	109.00	99.65	101.32	17.05	93.78	13.33	16.8	14.2	-7.1	-5.3	
NS 4746				12	0	102.95	89.00	99.15	10.49	87.82	9.98	10.6	11.4	-9.0	-11.3	
AMMONIUM-NITROGEN	EF	18.40	23.00													
ALLE METODER				14	3	21.00	22.40	19.51	3.95	21.95	5.42	20.3	24.7	6.0	-4.6	
AUTOANALYSATOR				4	0	19.50	20.50	19.78	2.79	21.13	4.91	14.1	23.2	7.5	-8.2	
NS 4746				10	3	21.40	25.60	19.36	4.70	22.43	6.01	24.3	26.8	5.2	-2.5	
AMMONIUM-NITROGEN	GH	18.40	22.00													
ALLE METODER				18	0	17.85	21.80	17.56	3.02	21.75	2.99	17.2	13.7	-4.6	-1.1	
AUTOANALYSATOR				6	0	18.55	23.50	18.52	3.40	22.43	4.05	18.4	18.1	0.6	2.0	
NS 4746				12	0	17.05	21.25	17.08	2.84	21.41	2.44	16.7	11.4	-7.2	-2.7	
AMMONIUM-NITROGEN	IJ	55.00	73.00													
ALLE METODER				18	0	53.95	72.00	52.65	6.31	69.82	8.84	12.0	12.7	-4.3	-4.4	
AUTOANALYSATOR				6	0	51.95	66.65	49.65	8.15	65.22	12.75	16.4	19.6	-9.7	-10.7	
NS 4746				12	0	54.00	72.00	54.15	4.89	72.13	5.43	9.0	7.5	-1.6	-1.2	
TOTALT NITROGENINNHOLD	AB	129.00	138.00													
ALLE METODER				19	1	130.50	143.00	132.44	29.10	142.03	27.13	22.0	19.1	2.7	2.9	
AUTOANALYSATOR				17	1	129.00	140.50	130.49	30.39	139.47	27.77	23.3	19.9	1.2	1.1	
NS 4743				2	0			148.00		162.50				14.7	17.8	
TOTALT NITROGENINNHOLD	CD	301.00	273.00													
ALLE METODER				19	0	305.00	280.00	301.08	34.04	274.97	30.83	11.3	11.2	0.0	0.7	
AUTOANALYSATOR				17	0	305.00	278.00	299.74	35.58	272.56	31.78	11.9	11.7	-0.4	-0.2	
NS 4743				2	0			312.50		295.50				3.8	8.2	
TOTALT NITROGENINNHOLD	EF	159.00	183.00													
ALLE METODER				15	0	148.00	175.00	155.67	31.73	177.40	30.03	20.4	16.9	-2.1	-3.1	
AUTOANALYSATOR				14	0	147.50	175.00	153.00	31.14	175.14	29.82	20.4	17.0	-3.8	-4.3	
NS 4743				1	0			193.00		209.00				21.4	14.2	
TOTALT NITROGENINNHOLD	GH	79.00	95.00													
ALLE METODER				18	2	80.00	95.00	78.40	11.42	95.04	10.74	14.6	11.3	-0.8	0.1	
AUTOANALYSATOR				16	2	79.00	95.00	77.81	12.15	94.76	11.34	15.6	12.0	-1.5	-0.3	
NS 4743				2	0			82.50		97.00				4.4	2.1	
TOTALT NITROGENINNHOLD	IJ	238.00	317.00													
ALLE METODER				18	0	235.00	315.00	240.74	27.96	320.11	29.05	11.6	9.1	1.2	1.0	
AUTOANALYSATOR				16	0	235.00	322.00	241.77	29.56	321.31	30.63	12.2	9.5	1.6	1.4	
NS 4743				2	0			232.50		310.50				-2.3	-2.1	

U = UTELATTE RESULTATER

Man skal allikevel merke seg at resultatene for sjøvannsprøvene (E F) er betydelig mindre påvirket av tilfeldige feil enn ferskvannsprøvene. Dette fremgår klart av figur 3 der alle resultatene ligger samlet langs 45^0 -linjen. Det er nærliggende å anta at sjøvannets bufrende virkning er årsak til dette.

Prøveparene GH og IJ skulle fremstilles av de enkelte laboratorier ved fire ulike fortynninger av den tilsendte prøven merket X. Plottes det enkelte laboratoriums resultater for disse prøvene mot tilsvarende sanne verdier, får man et inntrykk av kalibreringskurven hos laboratoriet. I figur 16 er dette gjort for noen laboratorier der avviket fra de sanne verdier er spesielt markert.

Det er foretatt en regresjonsanalyse av samtlige laboratoriers kalibreringsdata, og resultatet er gjengitt i tabell 2. Konstantleddet K angir hvor "kalibreringskurven" skjærer y-aksen, og gir dermed et bilde av i hvilken grad konstante feil påvirker resultatet. P angir det prosentvise avviket i stigningskoeffisienten sett i forhold til de sanne verdier, og gir dermed et inntrykk av i hvilken grad proporsjonale feil påvirker analyseresultatene.

Som det fremgår av tabell 2 er de proporsjonale avvik dominerende. Dette gjenspeiles også ved sammenligning av figurene 4 og 5 som viser at de systematiske feil blir større ved høyere konsentrasjoner. Spesielt store positive avvik finnes hos laboratorium nr. 2, 7, 8, 9, 13, 15 og 19, mens avvikene er spesielt store i negativ retning hos laboratorium nr. 1, 5, 14 og 16. Disse må først og fremst kontrollere om kalibreringsløsningene er korrekte. Kjemiske feil kan også være årsak til proporsjonale avvik, og det må kontrolleres om forholdene er de samme ved kalibrering og analyse. Spesielt stor betydning har pH, og denne kan kontrolleres ved måling i reaksjonsblandingen.

Konstante avvik i negativ retning er spesielt markert hos laboratorium nr. 2 og 13, som må kontrollere om det fratrekkes for stor verdi ved blindprøvekorreksjonen. Disse må kontrollere om det avioniserte vannet inneholder rester av nitrat.

3.2 Ammonium

Resultatene er presentert i figurene 6-10 og tabellene 3.7 - 3.11. Totalt sett ble det oppnådd relativt bra resultater for ammonium ved denne minirings testen.

Tabell 2. De enkelte laboratoriers "kalibreringskurve" for nitrat.
K angir skjæringspunktet med y-aksen, og P angir det prosentvise avviket i stigningskoeffisienten.

Lab.nr.	K	P	Lab.nr.	K	P
1	2.0	-5.7	11	-0.7	-3.4
2	-3.4	6.8	12	2.0	-3.3
3	0.0	-0.6	13	-6.1	5.5
4	-0.7	-0.1	14	1.0	-1.1
5	0.4	-13.5	15	0.0	8.3
6	-1.5	3.2	16	2.3	-11.4
7	1.5	3.7	17	-0.3	2.3
8	0.3	11.4	18	2.0	2.2
9	1.6	4.1	19	0.1	5.6
10	1.6	1.3			

De fleste laboratoriene utførte bestemmelsen manuelt etter Norsk Standard, NS 4746, men seks laboratorier (nr. 4, 5, 8, 9, 11 og 13) benyttet en automatisert versjon av denne metoden. Det er ingen markert forskjell mellom resultatene fra disse to gruppene.

Resultatene for prøvene G-J ble også brukt til å fremstille "kalibreringskurver" for de deltagende laboratorier. Kurver for noen laboratorier med spesielt avvikende resultater er gjengitt i figur 17. Det er i tillegg foretatt en regresjonsanalyse av tilsvarende data fra samtlige laboratorier. I tabell 3 er således gjengitt skjæringspunktet med y-aksen (K) sammen med det prosentvise avviket (P) i stigningskoeffisienten. K gir et mål for størrelsen av de konstante feil, og laboratorier der K-verdien avviker mye fra null må kontrollere blindprøvekorreksjon, og eventuelt om fastleggelse av basislinjen på instrumentet er riktig. Spesielt store konstante avvik finnes hos laboratorium nr. 8, 9 og 13. Enkelte laboratorier har oppnådd brukbare resultater for prøveparene GH og IJ, men ligger spesielt lavt for de øvrige prøveparene. Dette kan enten skyldes at effekten av konserveringssyren blir mindre når prøvene G-J blir fremstilt ved fortynning av X-løsningen, eller at laboratoriet korrigerer med feilaktig høy blindverdi for ufortynnede prøver. Spesielt tydelig er dette for laboratorium nr. 7, 15 og 18.

Tabell 3. De enkelte laboratoriers "kalibreringskurve" for ammonium.
K angir skjæringspunktet med y-aksen (konstant feil), og P
angir det prosentvise avviket i stigningskoeffisienten
(proporsjonale feil).

Lab.nr.	K	P	Lab.nr.	K	P
1	3.2	8.2	11	-3.3	14.8
2	-2.7	5.1	12	-1.8	-17.8
4	1.7	-1.2	13	12.5	-44.3
5	-0.1	-32.4	14	-0.9	-1.6
6	-1.3	0.5	15	-0.2	-0.8
7	0.8	-1.5	16	-4.5	5.3
8	9.3	-27.8	17	-0.2	-2.0
9	-9.6	-1.4	18	-3.8	0.5
10	0.1	1.0	19	-0.8	8.2

P-verdien gir et bilde av størrelsen av de proporsjonale feil, og av tabell 3 fremgår at dette er den dominerende feiltype. Spesielt store avvik i negativ retning finnes hos laboratorium nr. 5, 8, 12 og 13, mens store positive avvik finnes hos nr. 1, 11 og 19. Feil ved kalibreringen, spesielt hvis reaksjonsbetingelsene under kalibrering og ved analyse er litt forskjellige, kan være én årsak til proporsjonale avvik. De kjemiske forhold under reaksjonen påvirker resultatet, og spesielt er pH av stor betydning. Det må kontrolleres at pH i reaksjonsblandingen ligger innenfor relativt snevre grenser fra prøve til prøve.

Norsk Standard foreskriver analyse av ammonium i ukonserverte prøver, slik at de fleste av deltakerne måtte nøytralisere den tilsatte konserveringssyren før bestemmelsen. Dette medfører en økt usikkerhet i analyseresultatene, særlig for de laboratorier som benytter manuell bestemmelse. Ved den automatiserte metoden er pH-variasjoner i prøvene mindre kritisk, siden mengden av buffer i forhold til prøve er mye større enn ved den manuelle metoden. Referanselaboratoriet ga en detaljert angivelse av fremgangsmåten ved nøytralisering. Dette ser ut til å ha bidratt til at de fleste laboratorier har oppnådd brukbare resultater ved denne miniringstesten.

Syrekonservering har vist seg å være helt nødvendig for å stabilisere prøvene, spesielt tydelig er dette for sjøvann hvor ammonium forsvinner i løpet av kort tid hvis tilsetning av syre utelates (8). Den reviderte utgave av Norsk Standard vil sannsynligvis basere seg på syrekonservering av ammoniumprøver. Siden nøytraliseringstrinnet relativt enkelt kan bygges inn i den automatiserte analysemetoden, anbefales de laboratorier som disponerer autoanalysator å benytte denne til ammoniumbestemmelser i syrekonserverte prøver.

3.3 Totalnitrogen

Resultatene er presentert i figurene 11-15 og tabellene 3.12 - 3.16. Totalt sett ble 67 prosent av resultatene bedømt som akseptable.

Alle laboratoriene oppsluttet prøvene i henhold til Norsk Standard, NS 4743, men bare to utførte sluttbestemmelsen manuelt (nr. 10 og 19). De øvrige benyttet en automatisert metode.

Tabell 4. Blindprøveverdier for totalnitrogen, ammonium og nitrat oppgitt av de enkelte laboratorier, µg/l N. A_t - blindprøveverdi for oppslutningsløsning og avionisert vann, A_0 - blindprøveverdi for oksydasjonsløsningen alene, A_V - blindprøveverdi for vann, A_R - blindprøveverdi for reagensene.

NR.	TOT-N		$\text{NH}_4\text{-N}$		$\text{NO}_3\text{-N}$		
	A_t	A_0	A_V	A_R	A_V	A_V	A_R
1	3.3		5	8			
2	17	13	3.6	1.7			
3	55	25					
4	12	10					
5	12	6	0	0	12		0
6	16.5	10					
7	37	15	1.1	1.7			
8	20	10					
9	36.6	18.3					
10	14	10	1.5	6	1.8		0
11			<5		12		
12	30	18	21	0			
13	22						
14	23	10	1.1	0.6			
15		30	2.4	1.6			
16		34	0	2			
17	18	11	3.2	0.8			
18	19	10	2	3	8		
19	52	26	8	3	1		0

I tabell 4 er blindprøveverdien gjengitt fra de enkelte deltakerne ved miniringtesten. Som det fremgår varierer denne svært mye fra ett laboratorium til et annet. Ved laboratorier der avviket er vesentlig forskjellig for henholdsvis prøvene A-F og G-J (se figurene 11-15), kan årsaken være at feilaktig blindprøveverdi er benyttet til korreksjon av måleverdiene. Dette er spesielt markert hos laboratorium nr. 7 og 15, men også hos nr. 9 og 12.

For enkelte laboratorier med spesielt avvikende resultater er det i figur 18 fremstilt "kalibreringskurver" på grunnlag av resultatene for løsningene G-J. Dessuten er det i tabell 5 gjengitt resultater fra en regresjonsanalyse av tilsvarende data fra samtlige laboratorier. Konstante avvik kan skyldes feilaktig blindprøvekorreksjon og er spesielt markert hos laboratorium nr. 2, 13, 15 og 18. Tilfeldige feil virker dominerende ved laboratorium nr. 9 og 11, mens proporsjonale bidrag til avviket er spesielt fremtredende ved laboratorium nr. 12 og 17.

Tabell 5. De enkelte laboratoriers "kalibreringskurve" for totalnitrogen. K angir kurvens skjæringspunkt med y-aksen (konstant feil), og P angir prosentvis avvik i stigningskoeffisienten (proporsjonale feil).

LAB.NR	K	P	LAB.NR	K	P
1	8.6	-5.1	10	7.9	-3.2
2	-16.4	-3.1	11	14.9	-8.7
3	-0.9	4.1	12	1.3	-15.1
4	5.5	-7.6	13	42.6	-2.4
5	0.5	-2.5	14	-8.6	-8.8
6	0.4	-1.1	15	39.7	5.8
7	8.3	6.6	17	0.3	22.6
8	5.2	4.2	18	-16.5	4.8
9	-19.1	11.5	19	4.7	-5.5

3.4 Laboratorieintern kontroll

Ved denne miniringtesten ble laboratoriene bedt om å sende resultater fra siste periodes internkontroll for alle nitrogenvariable sammen med ringtestresultatene.

En av forutsetningene for å kunne bruke Youdens metode til å karakterisere de dominerende feilkilder ved et laboratorium, er at kun en analyse utføres pr. prøve. Det er vel kjent at noen laboratorier ved ringtester sender inn middelveien av flere parallelle bestemmelser for de enkelte ringtestprøvene. I slike tilfeller er det ikke mulig gjennom ringtestene alene å avgjøre om tilfeldige eller systematiske feil er dominerende ved laboratoriets rutineanalyser. Problemet blir derfor sterkt fokusert på de systematiske feil som kan kontrolleres eller korrigeres for, mens de tilfeldige feilkilder tilsynelatende er under kontroll.

Gjennom internkontrollresultatene kan man allikevel få et bilde av størrelsen til de tilfeldige feil.

11 laboratorier har sendt inn internkontrollresultater for totalnitrogen, 9 laboratorier for nitrat, og bare 5 for ammonium. Hele 5 laboratorier har ikke innført internkontroll for noen av nitrogenanalysene, hvorav to har anført at de utfører nitrogenbestemmelser svært sjelden. De laboratorier som fortsatt ikke har tatt systematisk internkontroll i bruk, må gjøre det snarest mulig.

I tabell 6 er sammenstilt resultatene fra de enkelte laboratoriers internkontroll for henholdsvis nitrat, ammonium og totalnitrogen. I figurene 19-21 er standardavviket plottet som funksjon av middelveien av det enkelte laboratoriums internkontrollresultater. Det fremkommer ikke noe entydig bilde av hvordan standardavviket varierer med konsentrasjonen. Som en rettesnor må de laboratorier som har relativt stort standardavvik ved internkontrollen arbeide mot å redusere dette til et lavere nivå.

Tabell 6. Oversikt over laboratorienes internkontrollresultater for nitrat, ammonium og totalnitrogen. \bar{x} er middelveidien i $\mu\text{g/l N}$, s er standardavviket og n er antall kontrollanalyser som ligger til grunn til beregning av \bar{x} og s .

Laboratorium	NO ₃ -N			NH ₄ -N			TOT-N			Anmerkninger
	\bar{x}	S	n	\bar{x}	S	n	\bar{x}	S	n	
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	258.3	3.55	12	99.8	5.01	16	357.8	2.68	5	
3	248.5	3.37	10	-	-	-	503.4	18.07	25	TOT-N data fra 1983
4	22.1	0.83	11	55.2	1.71	9	152.1	5.19	13	Rutine: ukonserverte prøver
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6	126.1	1.21	7	-	-	-	195.5	9.73	11	
7	-	-	-	-	-	-	400.3	4.9	19	NH ₄ -N analyseres svært sjelden
8	-	-	-	98.4	2.8	7	261	8.1	31	
9	397.8	9.62	6	-	-	-	305.7	4.42	7	Ingen tilfredstillende løsning for NH ₄ -N
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Uhyre sjelden analyser av N-komponenter i vann
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
12	-	-	-	-	-	-	252.1	14.51	21	NO ₃ -N og NH ₄ -N kontrolleres bare ved fortynnet standard
13	251.0	9.22	9	-	-	-	360.2	18.24	21	
14	*252.5	3.93	11	99.9	2.40	13	*344.2	11.01	15	*Estimert fra to dataserier
15	254.8	2.63	4	2506	64.7	8	378.2	18.35	10	Kontroll-ampulle
	203.0	1.83	4	-	-	-	310.7	13.75	9	
16	103.5	2.92	15	-	-	-	1000.6	30.28	15	
17	253.3	6.96	13	-	-	-	-	-	-	
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ingen rutine for nitrogenanalyser
19	50.4	2.68	74	98.8	2.31	9	757	17.9	41	

FIG. 1 NITRAT-NITROGEN
ALLE METODER

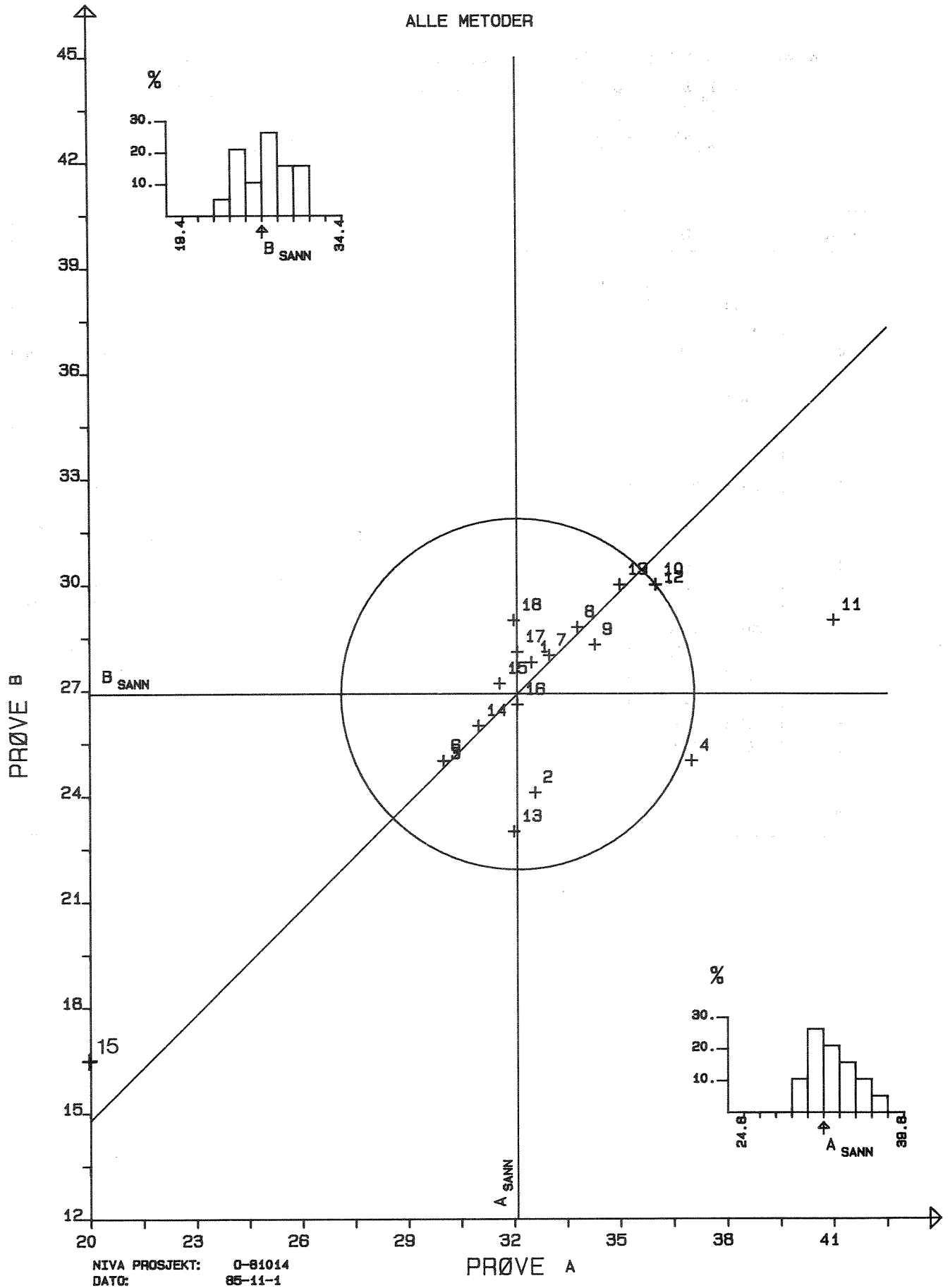


FIG. 2 NITRAT-NITROGEN
ALLE METODER

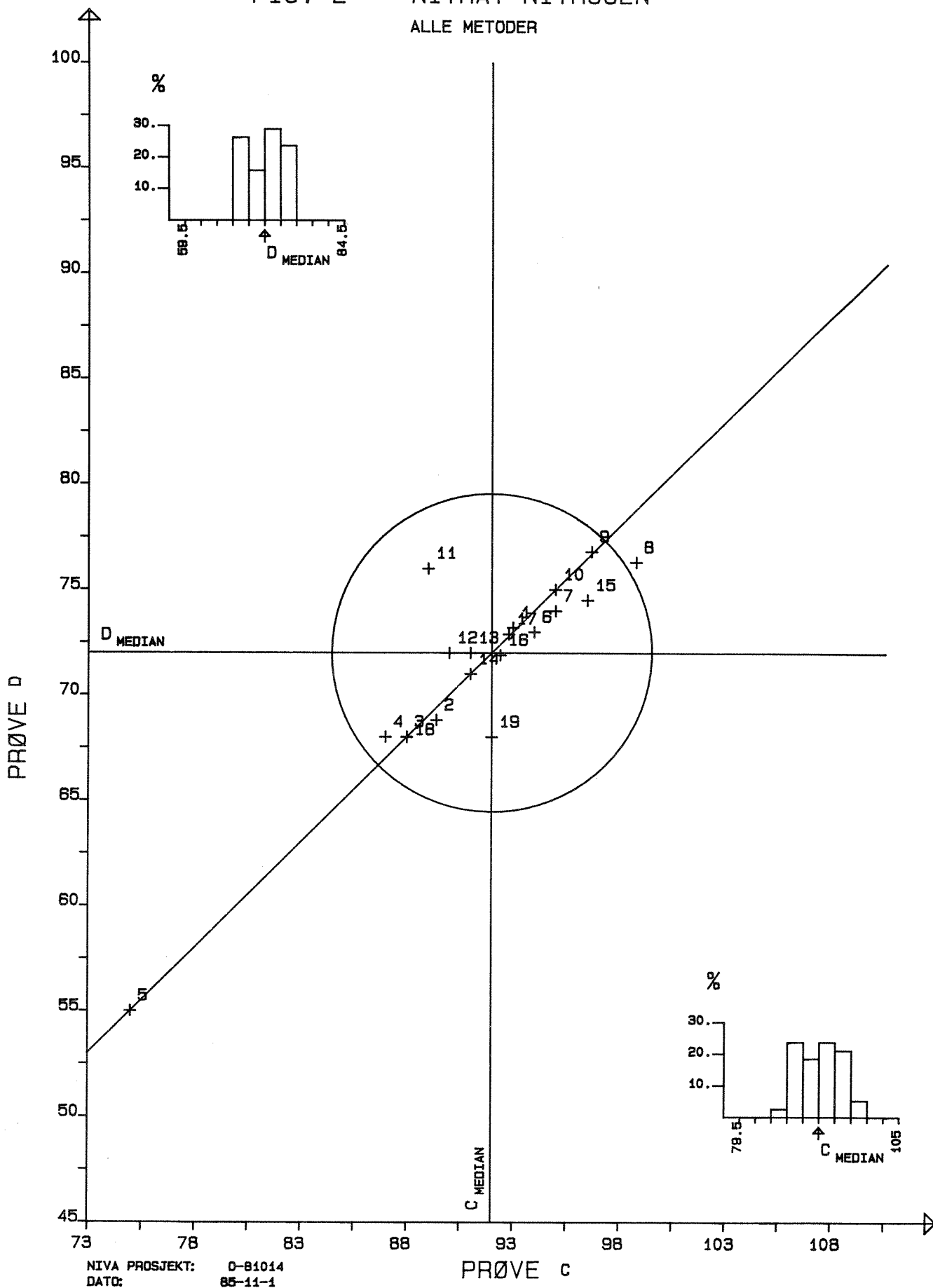


FIG. 3 NITRAT-NITROGEN
ALLE METODER

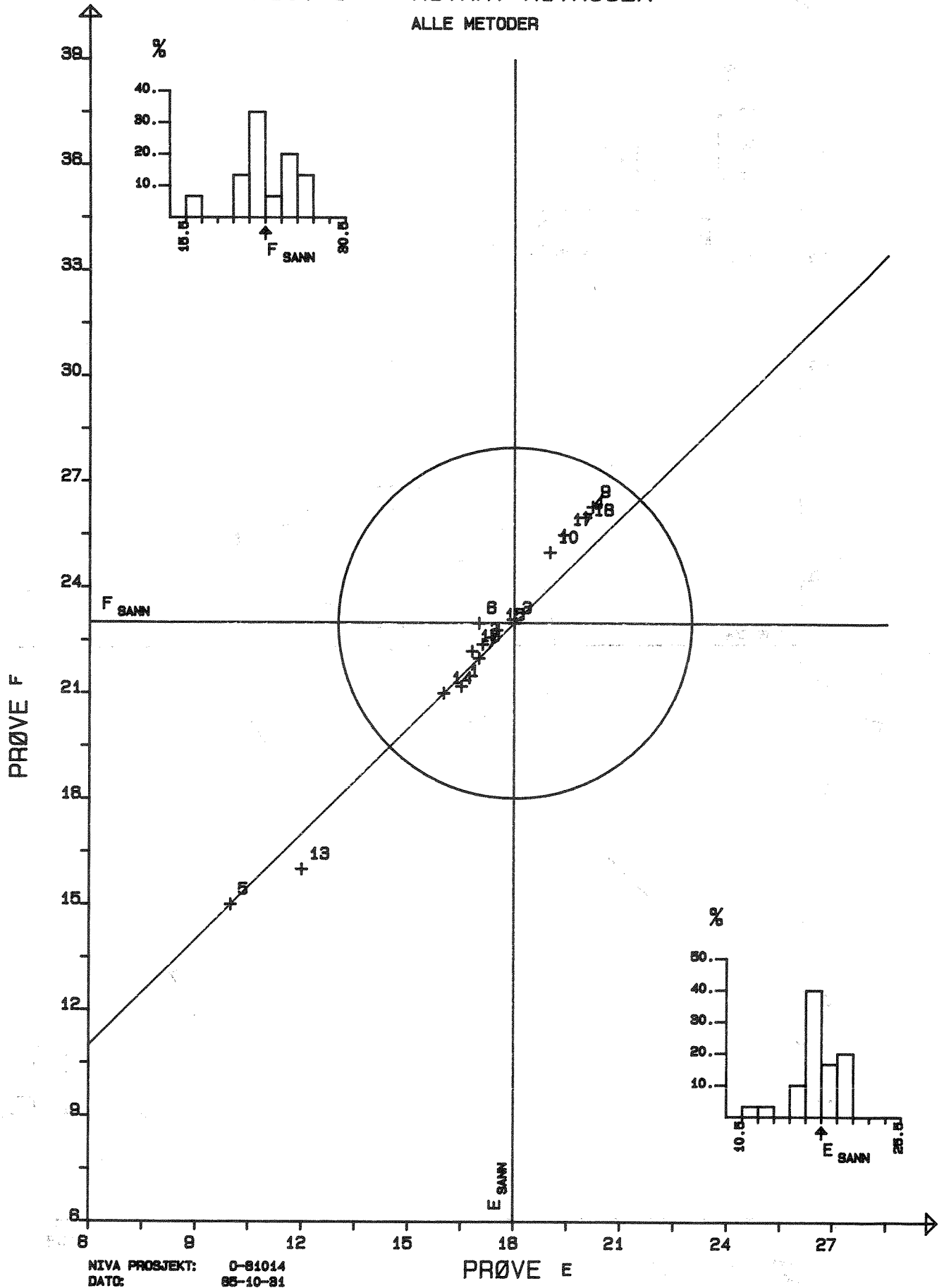
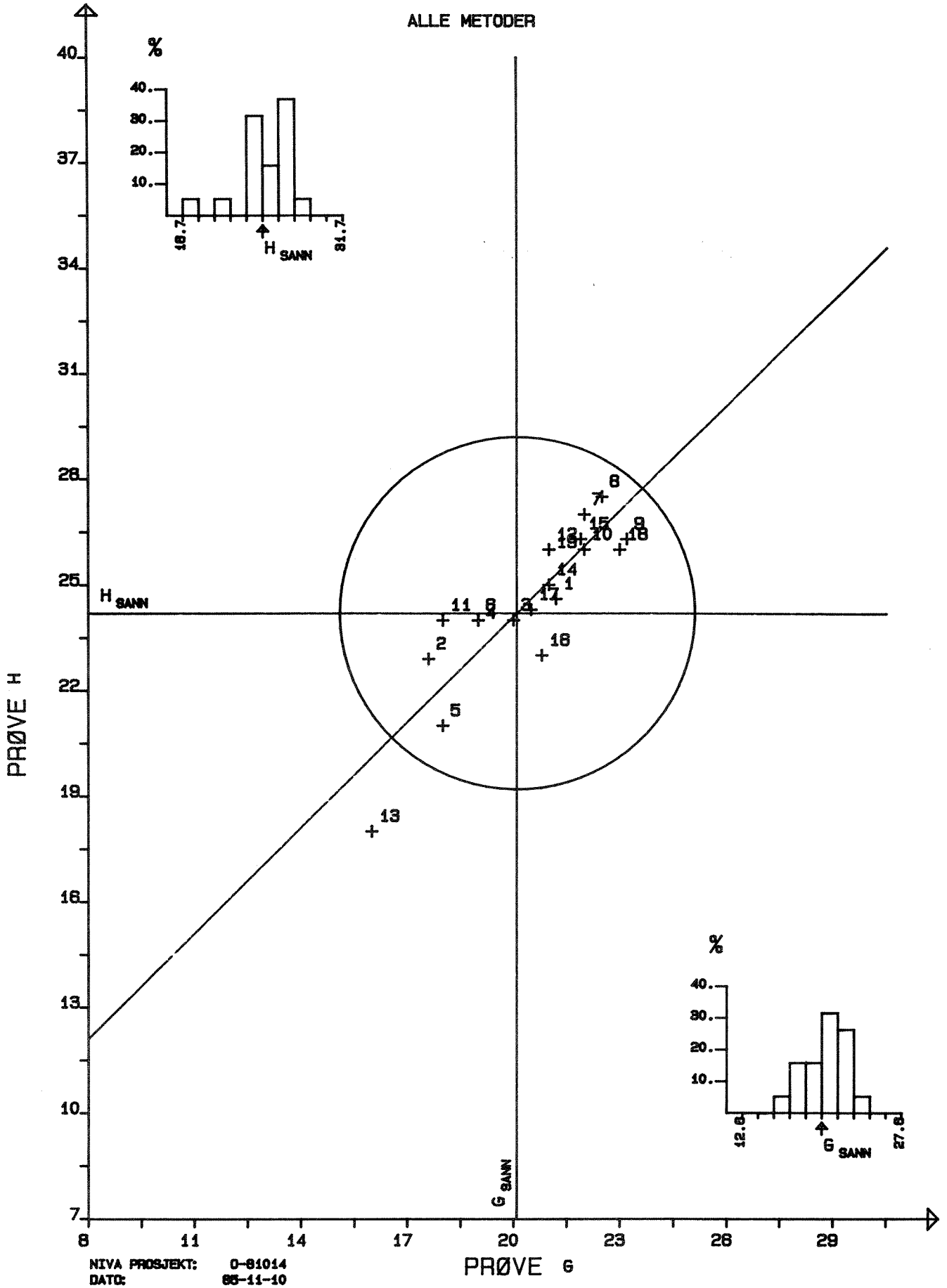


FIG. 4 NITRAT-NITROGEN
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014
 DATO: 85-11-10

PRØVE G

FIG. 5 NITRAT-NITROGEN
ALLE METODER

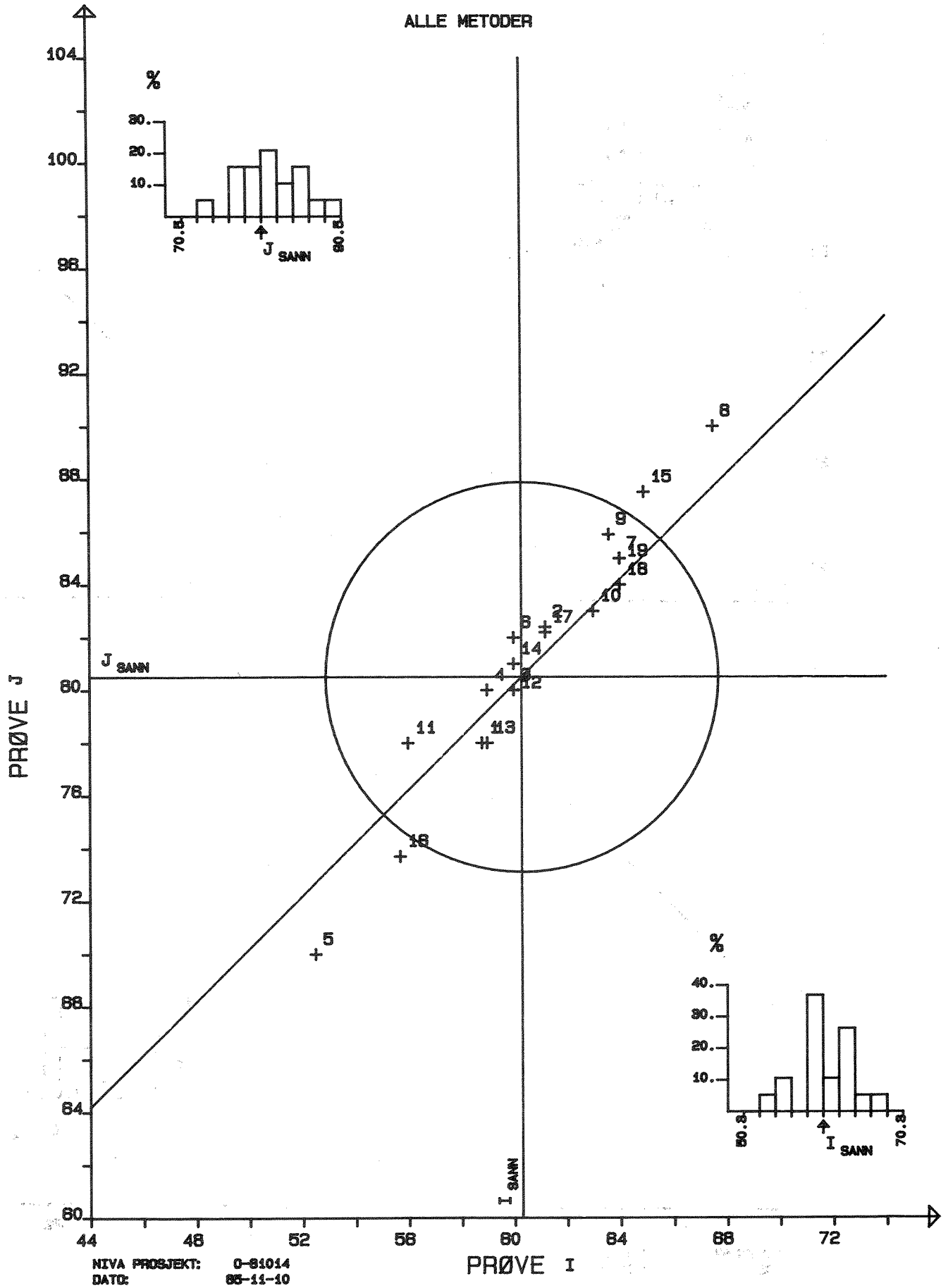
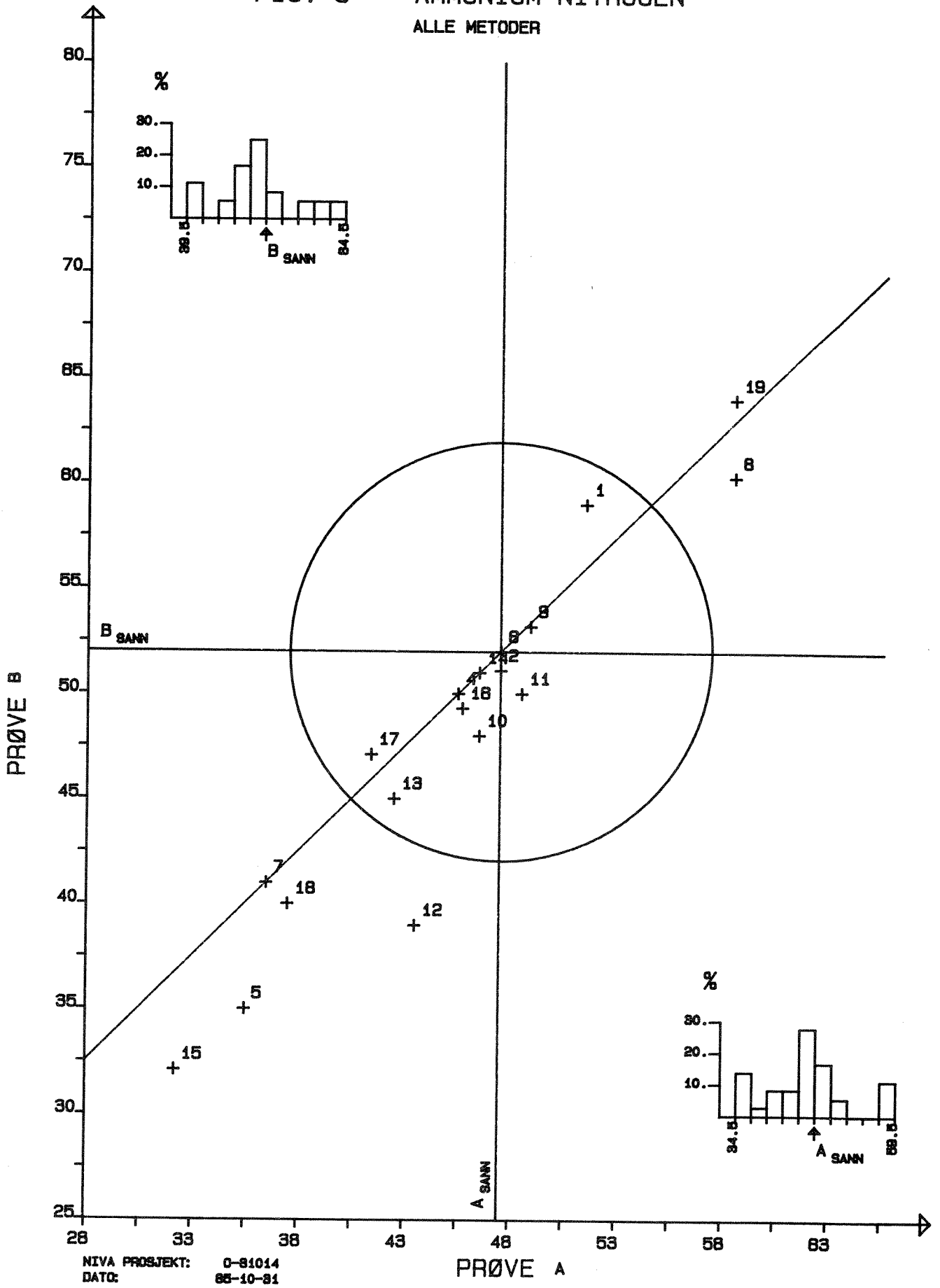
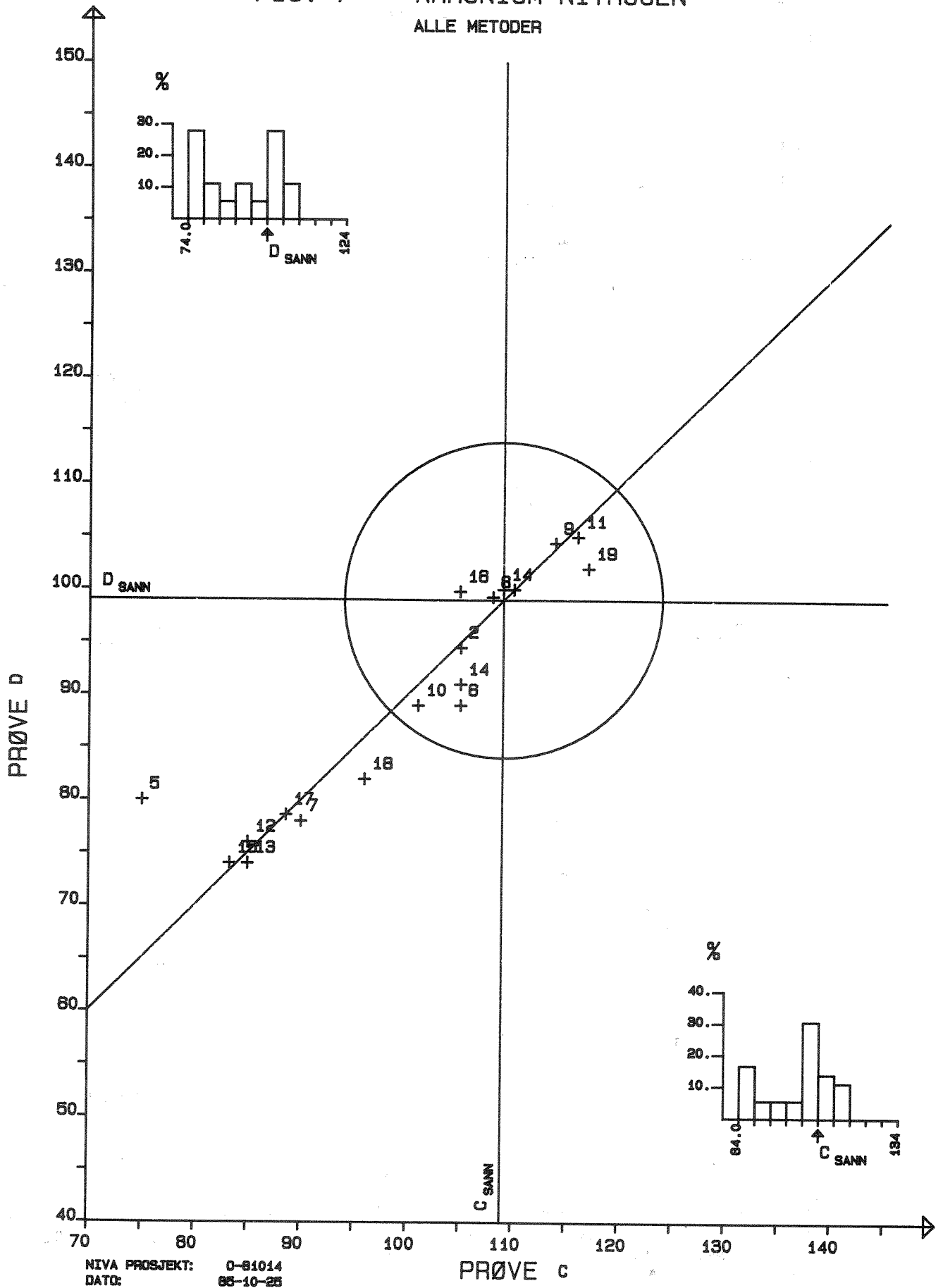


FIG. 6 AMMONIUM-NITROGEN
ALLE METODER



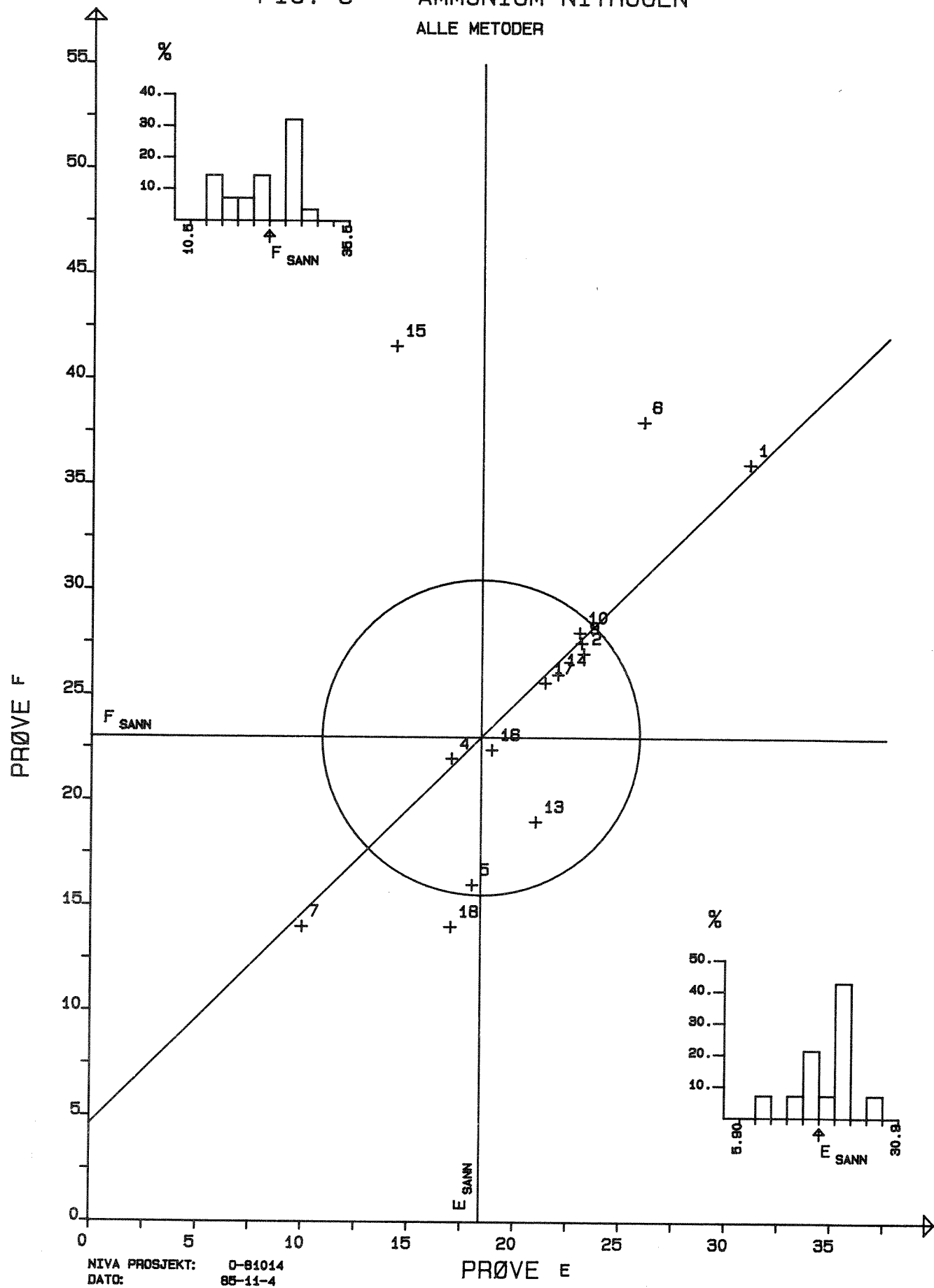
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 86-10-81

FIG. 7 AMMONIUM-NITROGEN
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014
 DATO: 88-10-25

FIG. 8 AMMONIUM-NITROGEN
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 85-11-4

FIG. 9 AMMONIUM-NITROGEN
ALLE METODER

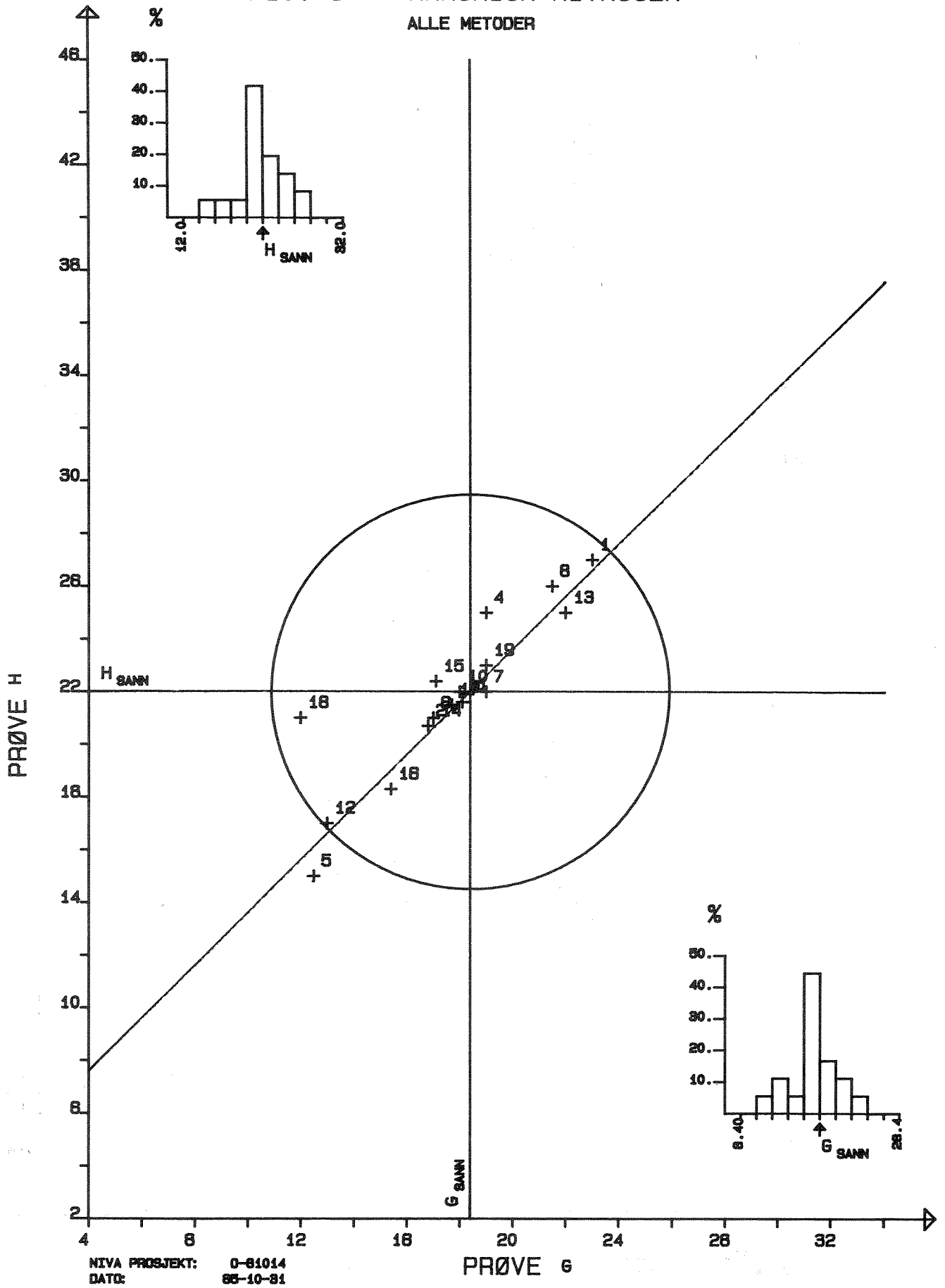


FIG. 10 AMMONIUM-NITROGEN
ALLE METODER

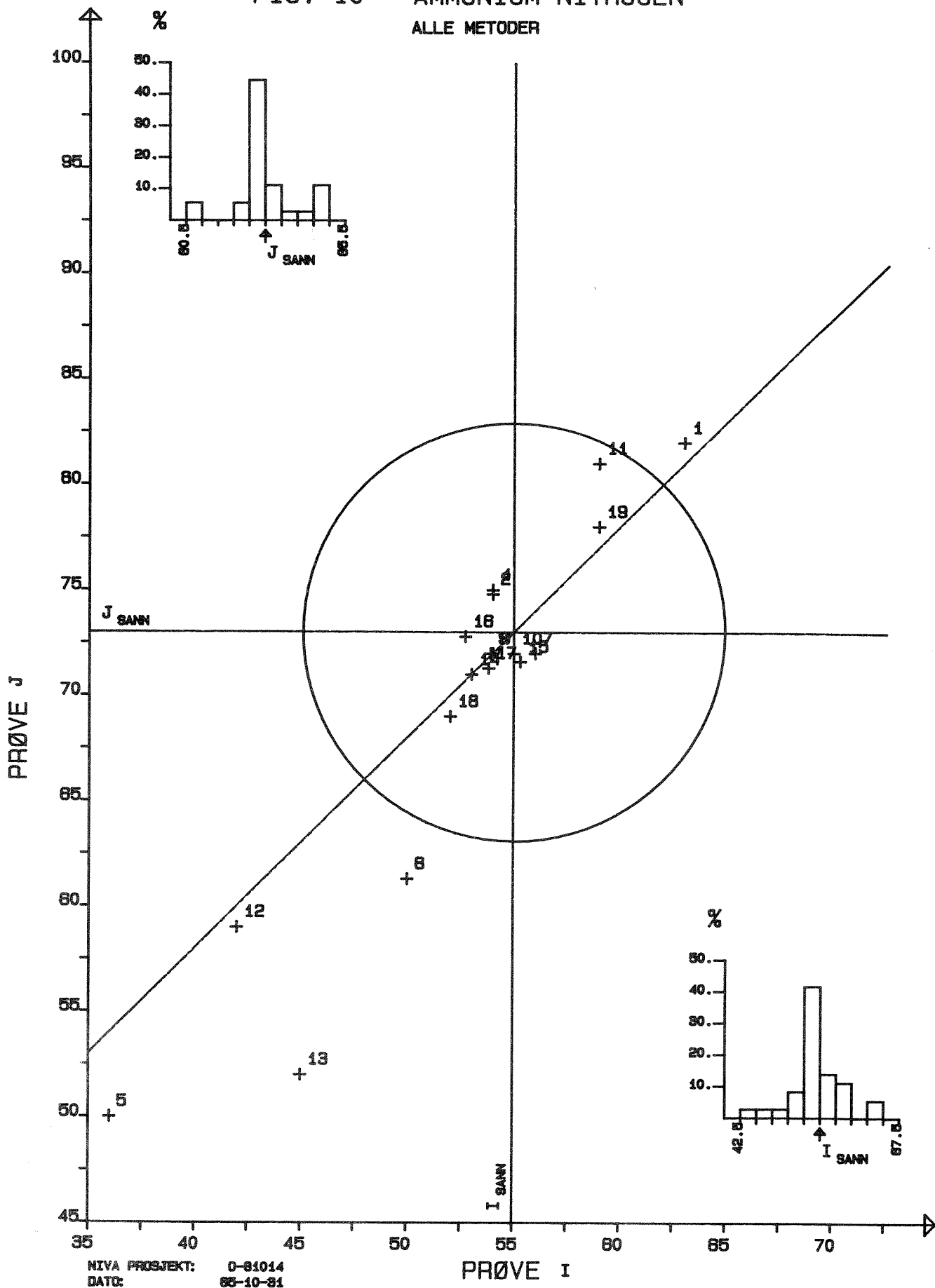


FIG. 11 TOTALT NITROGENINNHOLD
ALLE METODER

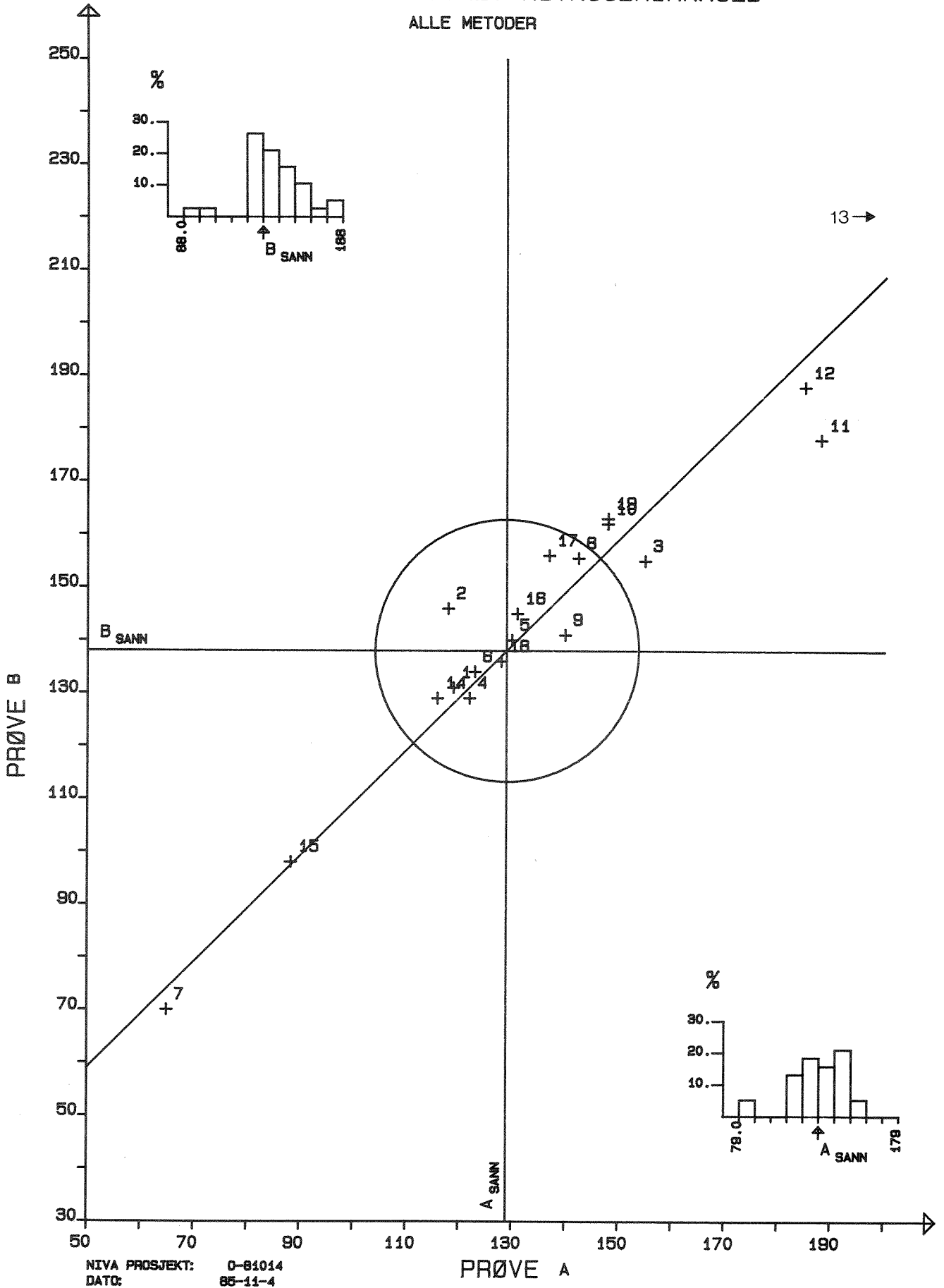


FIG. 12 TOTALT NITROGENINNHOOLD
ALLE METODER

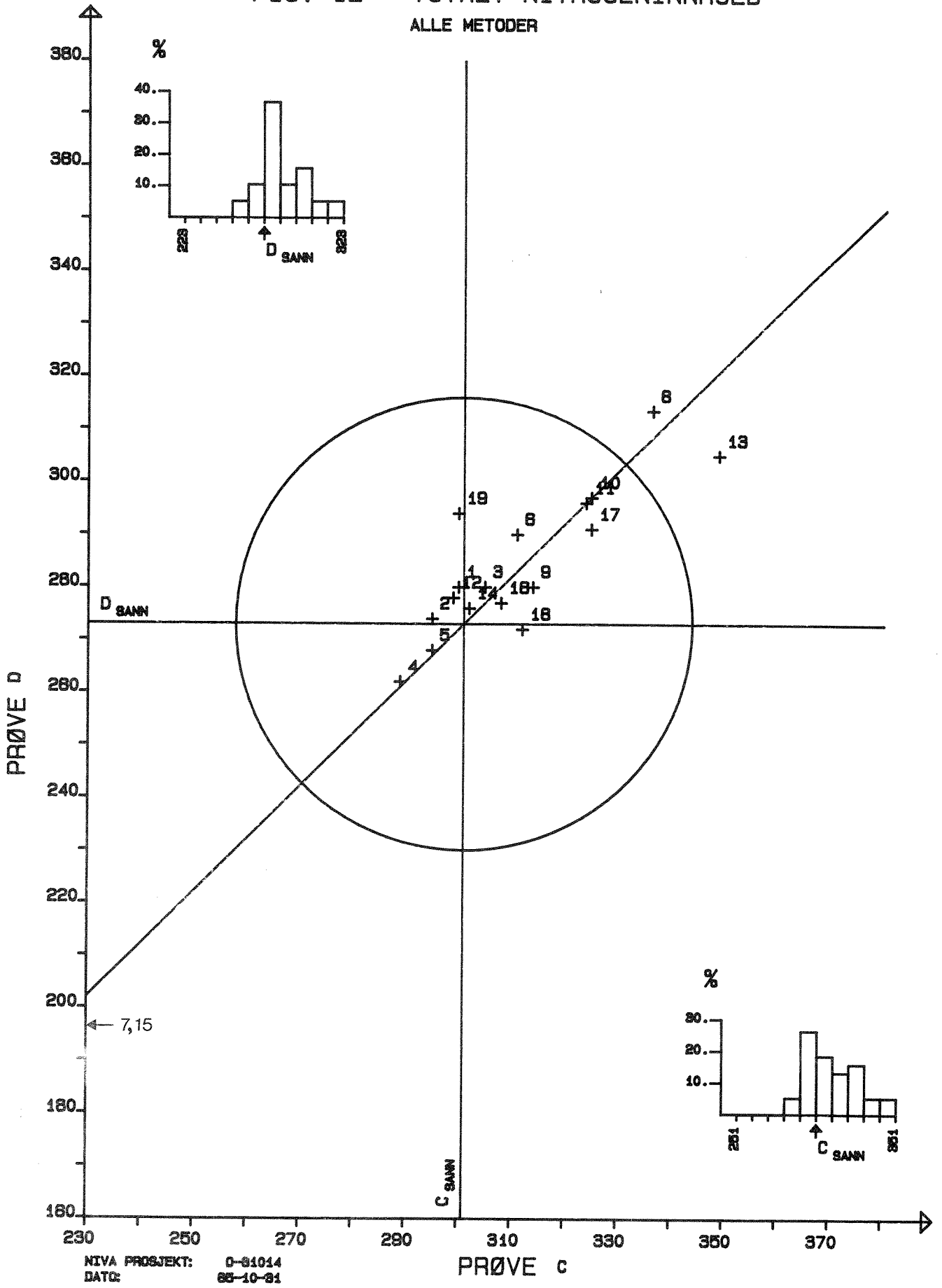


FIG. 13 TOTALT NITROGENINNHOOLD
ALLE METODER

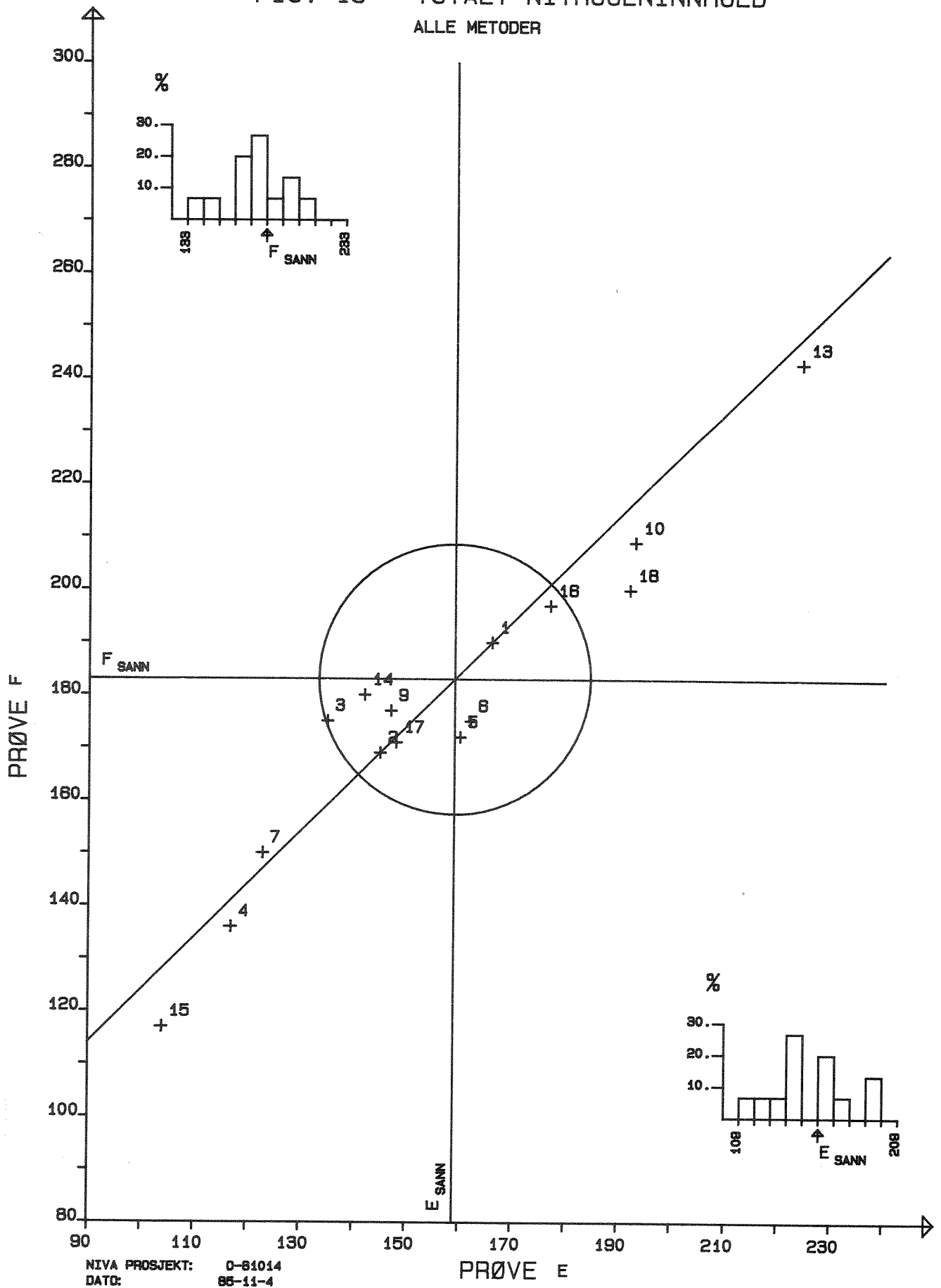
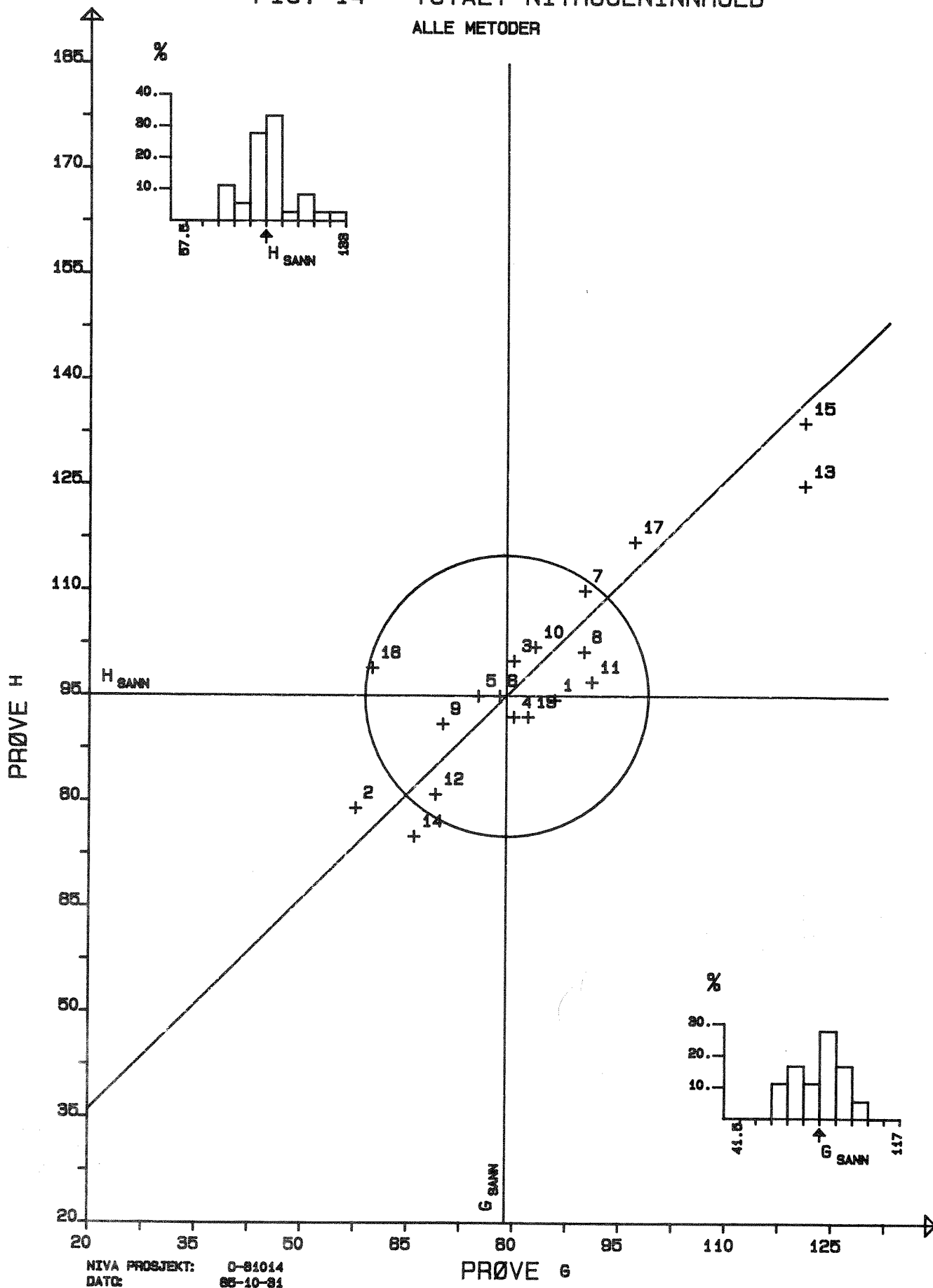
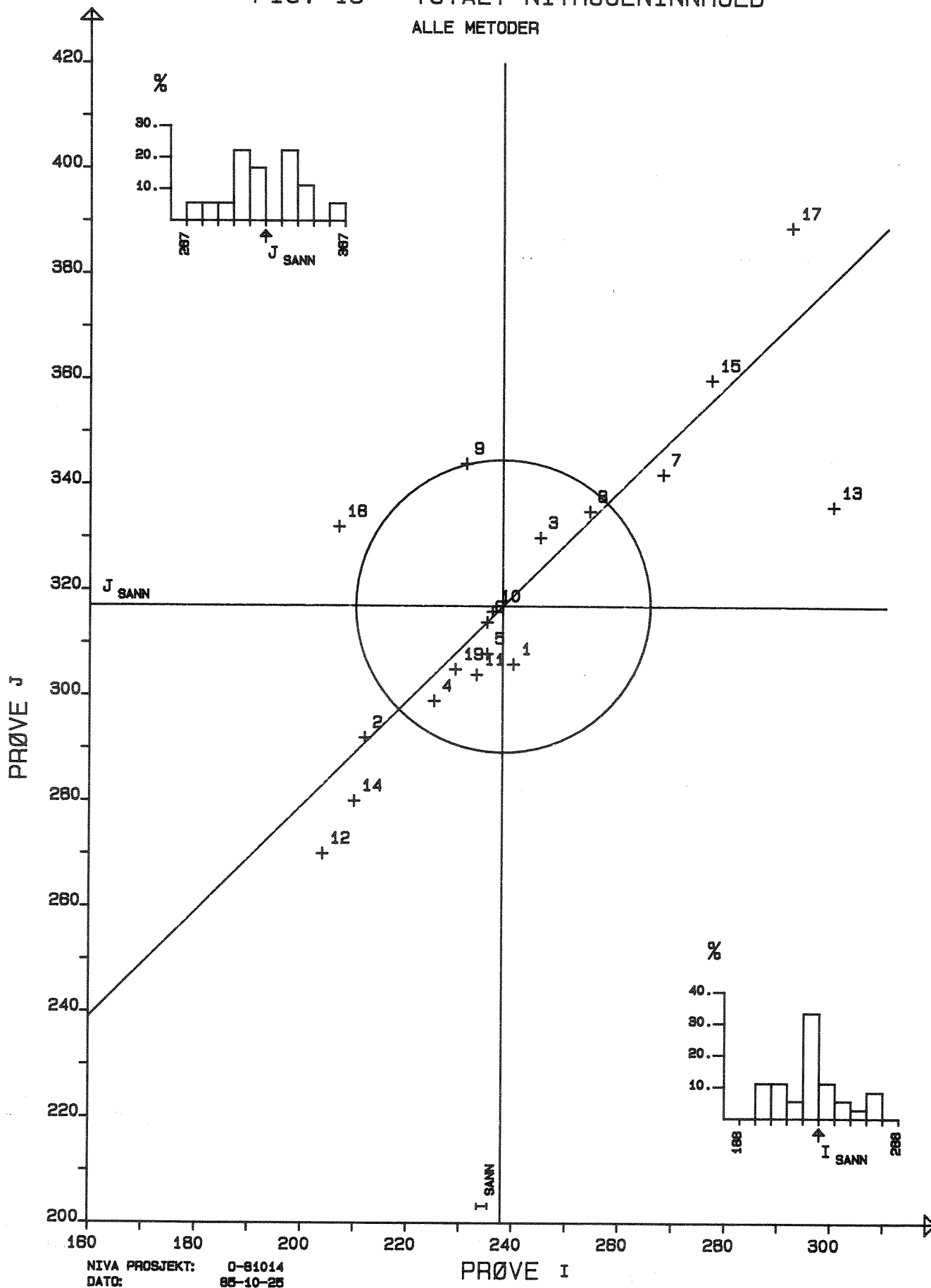


FIG. 14 TOTALT NITROGENINNHOLD
ALLE METODER



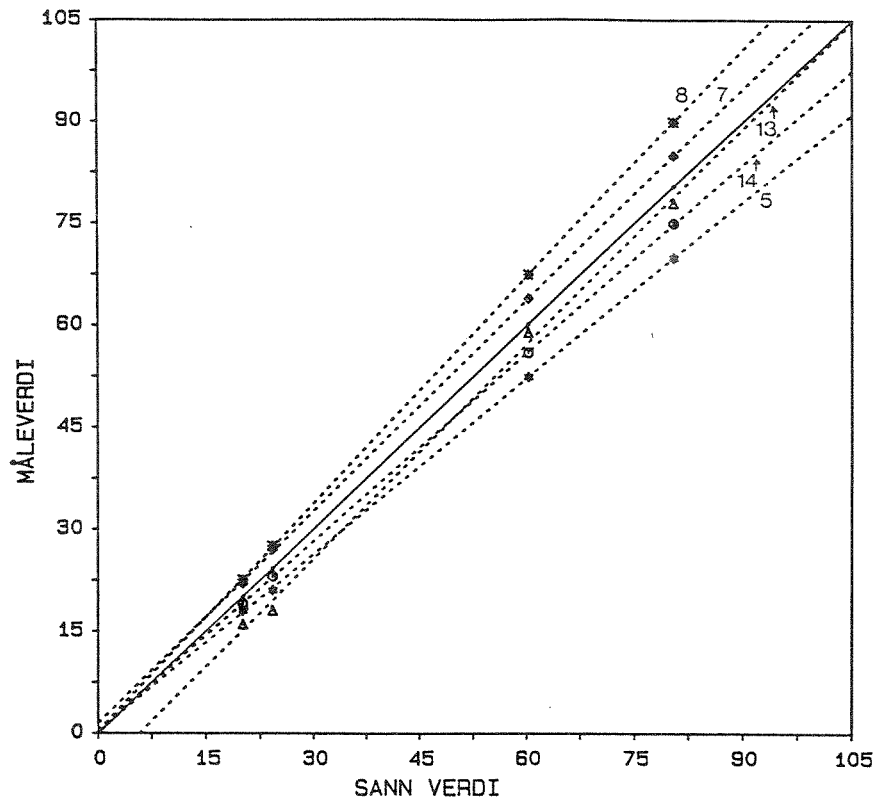
NIVA PROSJEKT: 0-81014
DATO: 86-10-81

FIG. 15 TOTALT NITROGENINNHOOLD
ALLE METODER



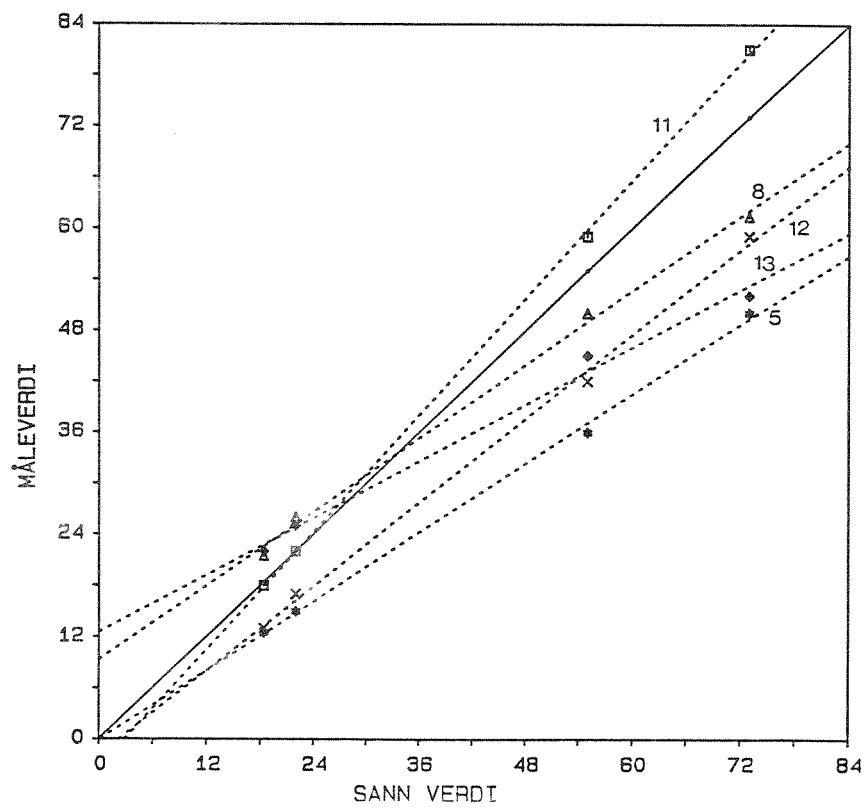
FIGUR 16. "KALIBRERINGSKURVER"

NITRAT



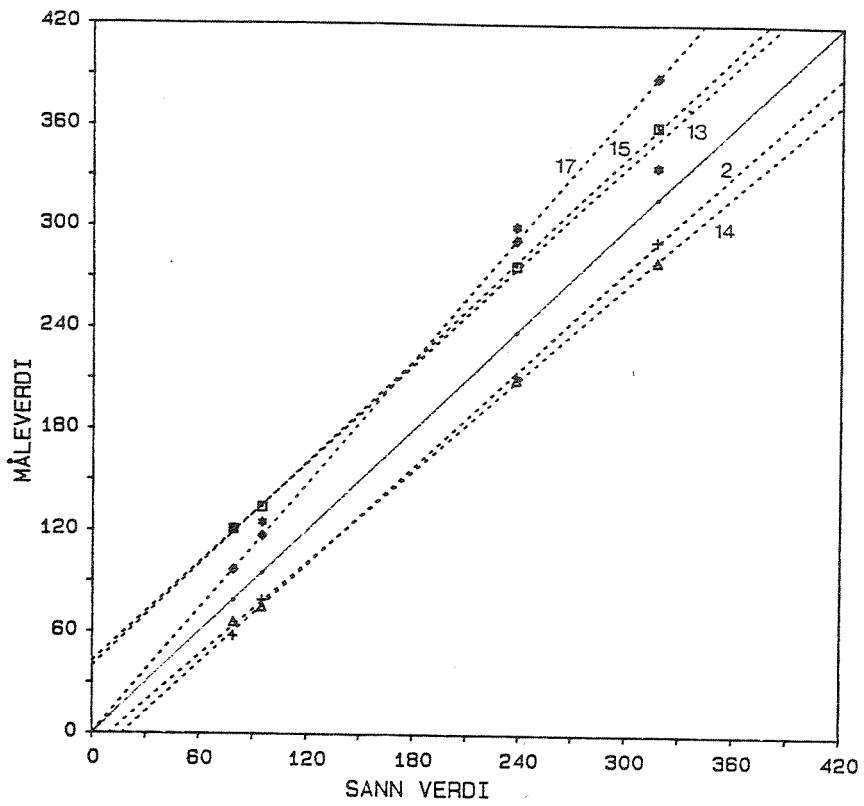
FIGUR 17. "KALIBRERINGSKURVER"

AMMONIUM



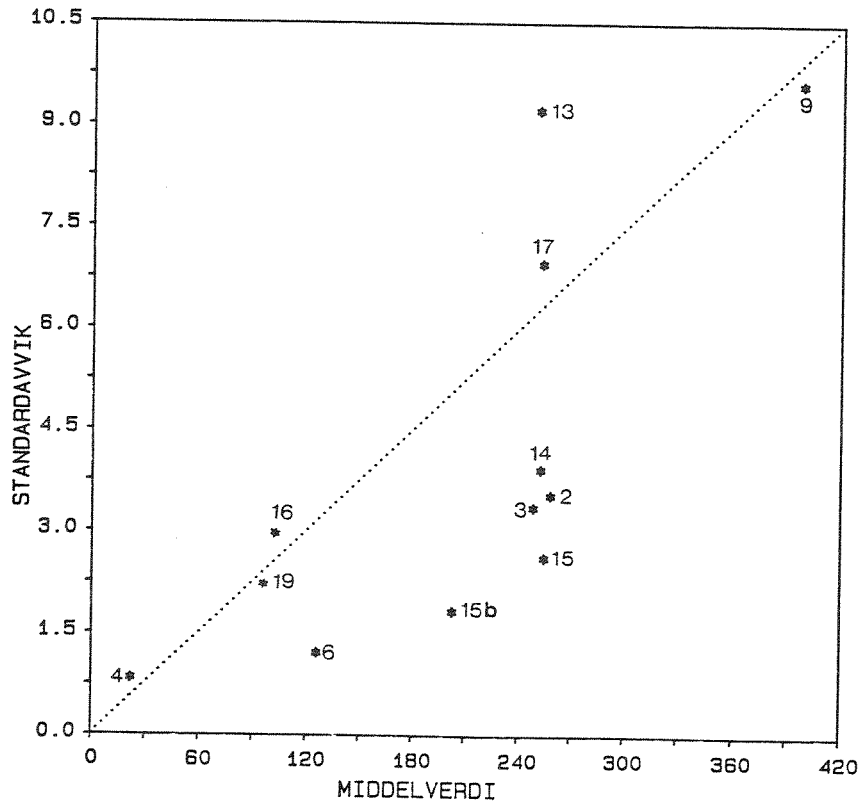
FIGUR 18. "KALIBRERINGSKURVER"

TOTALNITROGEN

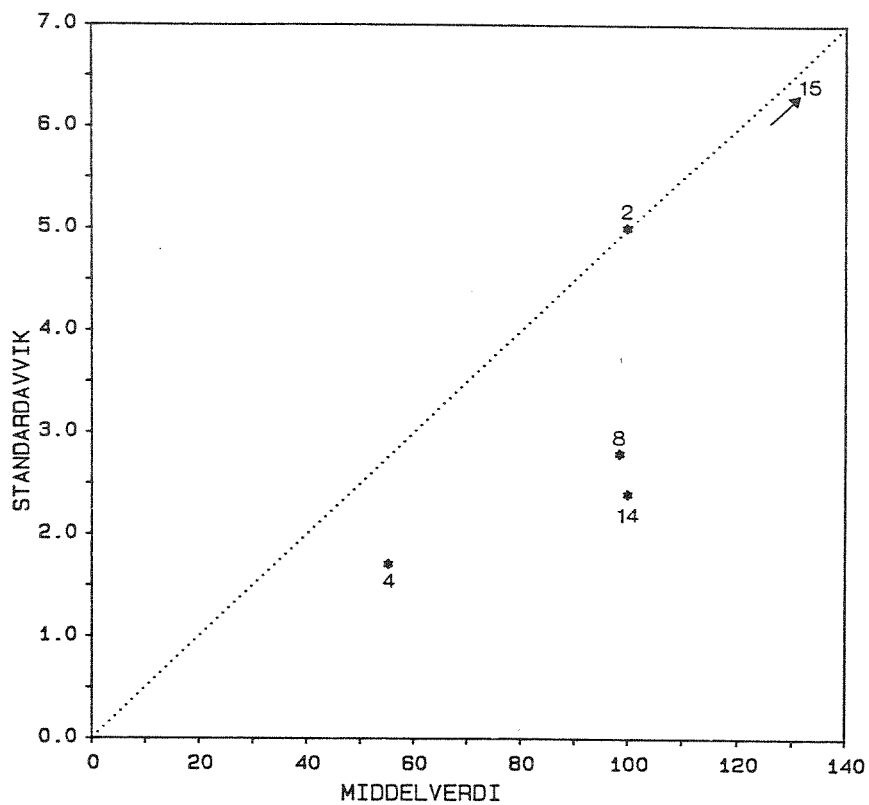


FIGUR 19. INTERNKONTROLLRESULTATER

NITRAT

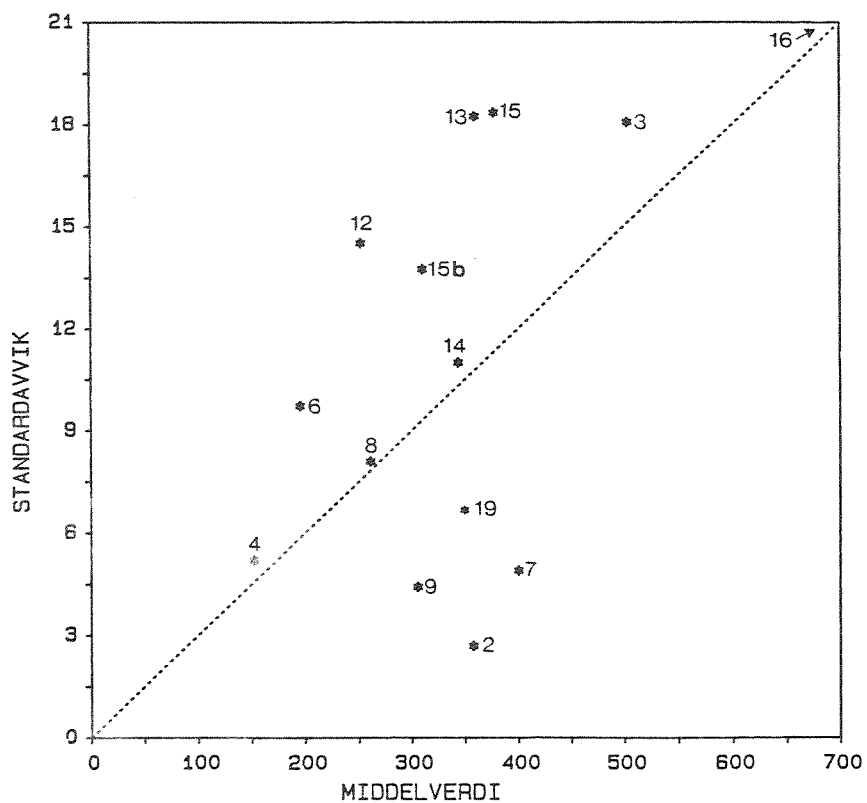


AMMONIUM



FIGUR 21. INTERNKONTROLLRESULTATER

TOTALNITROGEN



4. VURDERING AV RESULTATENE

En vurdering av om et analyseresultat er akseptabelt eller ikke, er avhengig av hva det skal brukes til. Formålet med miniringttestene er å bidra til pålitelige og fremfor alt sammenlignbare overvåkingsdata. De valgte akseptansegrenser må betraktes mer som analysefaglige mål enn som endelig fastsatte nøyaktighetskrav.

Prøvene ble konserverte med svovelsyre før utsendelse, og på bakgrunn av den resultatmessige fremgang som ble oppnådd, er hovedinntrykket at dette har høynet kvaliteten ved nitrogenbestemmelsene.

For ammonium i sjøvann er det gjennom lagringsforsøk påvist at syrekonservering er tvingende nødvendig for at prøvene skal være stabile (8). Verken konservering med kvikksølv eller lagring ved 4 °C er tilstrekkelig. Ved høyere temperatur forsvinner ammonium meget hurtig fra sjøvannsprøver. Lignende forhold er også observert for totalnitrogen.

Det anbefales derfor at laboratoriene legger om sine rutinemetoder for nitrogenvariable slik at de blir tilpasset syrekonserverte prøver. For de laboratorier som disponerer autoanalysator kan nøytraliseringstrinnet ganske enkelt bygges inn i metoden, mens nøytraliseringen vil forårsake noe merarbeid for de laboratorier som utfører analysene manuelt. For å unngå økt spredning i resultatene må manuell nøytralisering utføres meget omhyggelig. Norsk Standard for bestemmelse av nitrogenkomponenter i vann er under revisjon, og syrekonservering vil sannsynligvis inngå i de reviderte utgaver.

Ved fastsettelse av akseptansegrenser er tidligere miniringttester lagt til grunn, men det er tatt hensyn til konsentrasjonsnivåene. I figurene 1-15 er det avsatt en sirkel med radius som tilsvarende akseptansegrensen for vedkommende analysevariabel. Sentrum i sirkelen representerer de sanne verdier. Resultater som ligger innenfor denne sirkelen, er regnet som akseptable.

I tabell 7 er akseptansegrensene angitt for de enkelte variable og prøvepar, samt en samlet vurdering av resultatene fra miniringttest 8512.

Tabell 7. Vurdering av resultatene ved miniringtest 8512

Variabel	Prøve- par	Akseptanse- grense	Antall resul- tater	Antall aksep- table	% aksep- table	Gj.snitt andel akseptab
Nitrat	AB	5 $\mu\text{g/l N}$	19	16	84	87
	CD	7.5	19	17	89	
	EF	5	15	13	87	
	GH	5	19	18	95	
	IJ	7.5	19	15	79	
Ammonium	AB	10 $\mu\text{g/l N}$	18	11	61	71
	CD	15	18	11	61	
	EF	7.5	14	9	64	
	GH	7.5	18	17	94	
	IJ	10	18	13	72	
Total- nitrogen	AB	25 $\mu\text{g/l N}$	19	11	58	67
	CD	15 %	19	15	79	
	EF	15 %	15	8	53	
	GH	20 $\mu\text{g/l N}$	18	13	72	
	IJ	15 %	18	13	72	
Totalt			266	200		75

En mer detaljert oversikt over de enkelte laboratoriers resultater er gitt i tabell 8. Denne tabellen er dessuten fremstilt slik at den gir opplysninger som vil være til hjelp ved det enkelte laboratoriums egen oppfølging av ringtesten. De resultater som ligger meget nær de sanne verdier er markert med et stjernetegn (*). Resultater som domineres av tilfeldige feil er markert med bokstaven T, mens S angir at de systematiske feil er dominerende. I tillegg er tegnet + brukt for å markere at laboratoriets resultater ligger for høyt, mens tegnet - er brukt når resultatene er for lave. Bokstaven U markerer at laboratoriet har unnlatt å sende inn resultater. Parentes angir at resultatene er uakseptable.

Ialt ble 75 prosent av resultatene bedømt som akseptable. Dette er noe bedre enn tidligere, til tross for at konsentrasjonene denne gang var jevnt over lavere.

Tabell 8. Oversikt over de enkelte laboratoriers resultater ved miniringtest 8512. S+ resultatene er systematisk for høye, S- resultatene er systematisk for lave, T de tilfældige feil dominerer, U laboratoriet har utelatt å sende inn resultater. * Begge resultatene i et resultatpar ligger meget nær den samme verdi.

NR	NITRAT						AMMONIUM						TOTALNITROGEN						% akseptable
	AB	CD	EF	GH	N		AB	CD	EF	GH	IJ		AB	CD	EF	GH	IJ		
1	*	S+	S-	S+	S-		S+	*	(S+)	S+	(S+)		S-	*	S+	T	T	87	
2	T	S-	S-	S-	S+		*	S-	S+	T		T		*	S-	(S-)	S-	93	
3	S-	S-	*	*	*		U	U	U	U		U		(S+)	S-	S+	S+	90	
4	(T)	S-	S+	S-	*		S-	*	S-	T		T		S-	(S-)	OK	S-	87	
5	(S-)	(S-)	(S-)	S-	(S-)		(S-)	(S-)	S-	(S-)		(S-)		*	S-	T	S-	47	
6	S-	S+	*	*	*		*	5-	(S+)	S-	*		S-	S+	T	*	*	93	
7	S+	S+	S-	S+	S+		(S-)	(S-)	(S-)	*	*		(S-)	(S-)	(S-)	S+	S+	60	
8	S+	(S+)	U	S+	(S+)		(S+)	*	U	S+	(S-)		S+	(S+)	U	S+	S+	58	
9	S+	S+	S+	S+	S+		S+	S+	S+	*	*		S+	S+	S-	S-	T	100	
10	S+	S+	S+	S+	S+		S-	S-	S+	*	*		(S+)	S+	(S+)	S+	*	87	
11	(S+)	T	U	T	S-		T	S+	U	*	S+		(S+)	S+	U	S+	S-	83	
12	S+	T	U	S+	*		(S-)	(S-)	U	S-	(S-)		(S+)	*	U	S-	(S-)	58	
13	T	*	(S-)	(S-)	S-		S-	(S-)	T	S+	(S-)		(S+)	(S+)	(S+)	(S+)	(S+)	40	
14	S-	*	S-	S-	S-		*	S-	S+	S-	S-		S-	*	S-	(S-)	(S-)	87	
15	*	S+	*	S+	(S+)		(S-)	(S-)	(T)	*	*		(S-)	(S-)	(S-)	(S+)	(S+)	40	
16	*	*	S-	T	(S-)		S-	T	*	S-	S-		S+	S+	S+	U	U	92	
17	T	*	S+	*	S+		S-	(S-)	S+	*	S-		S+	S+	S-	(S+)	(S+)	80	
18	T	S-	S+	S+	S+		(S-)	(S-)	(S-)	S-	S-		*	T	(S+)	S+	T	73	
19	S+	T	U	S+	S+		(S+)	S+		*	S+		(S+)	T	U	T	S-	83	

Resultater i parenter er ikke akseptable.

Det er en markert økning i antall laboratorier som har fått godkjent nesten alle resultatene. De fleste ikke-akseptable resultatene er i stor grad konsentrert om noen få laboratorier, som må yte en god del ekstra innsats for å komme på samme kvalitetsnivå som de andre i denne laboratoriegruppen. For tre laboratorier var mindre enn halvparten av resultatene akseptable. Referanselaboratoriet vil ta direkte kontakt med de laboratorier som har problemer.

5. LITTERATUR

- (1) NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4745 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av summen av nitritt- og nitratnitrogen. 1. utg., august 1975.
- (2) NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4746 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av ammonium-nitrogen. 1. utg., august 1975.
- (3) NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4743 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av nitrogeninnhold etter oksydasjon med peroksodisulfat. 1. utg., august 1975.
- (4) NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Miniringtester for overvåkingsformål - Miniringtest 8306. Ortofosfat, totalfosfor, nitrat, ammonium og totalnitrogen. O-81014-02, 24. juni 1983.
- (5) NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Miniringtester for overvåkingsformål - Miniringtest 8307. Nitrat, ammonium og totalnitrogen. O-81014-02, 30. november 1983.
- (6) NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Miniringtester for overvåkingsformål - Miniringtest 8309. Nitrat, ammonium og totalnitrogen. O-81014-02, 21. juni 1984.
- (7) NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Miniringtester for overvåkingsformål - Miniringtest 8410. Nitrat, ammonium og totalnitrogen. O-81014-02, 7. desember 1984.
- (8) Refbla' Nr. 2/84, 14-15: Ammonium i sjøvann. Nødvendig å stabilisere prøvene.

T I L L E G G

- TILLEGG 1. GJENNOMFØRING
Analysevariabler og metoder
Vannprøver og kontrollanalyser
Prøveutsendelse og resultatrapportering
- TILLEGG 2. BEHANDLING AV ANALYSEDATA
- TILLEGG 3. DELTAKERNES RESULTATER

TILLEGG 1: GJENNOMFØRING

Analysevariabler og metoder

Det er til nå gjennomført elleve miniringtester, og i syv av disse (8101, 8202, 8203, 8306 8307, 8409 og 8410) inngår nitrogenvariabler.

I denne tolvte miniringtesten (8512) inngår bestemmelse av nitrat, ammonium og totalnitrogen.

Deltakerne ble bedt om å følge Norsk Standard ved bestemmelsene. (1,2,3).

Det var også anledning til å bruke automatiserte metoder ved analysene. For totalnitrogen blir prøvene i slike tilfeller oppsluttet manuelt etter Norsk Standard (3) før den fotometriske sluttbestemmelsen.

Vannprøver og kontrollanalyser

Til miniringtestene ble det sendt ut syv vannprøver. Prøvene A, B og X var syntetiske og ble fremstilt ved å løse nøyaktig innveide mengder av rene salter i destillert vann. Til prøvepar CD ble benyttet humusholdig ferskvann og til prøvepar EF sjøvann. Både ferskvannet og sjøvannet ble tilsatt kjente mengder av de aktuelle komponenter. Tilsetning av nitrat og ammonium skjedde i form av løsninger av henholdsvis kaliumnitrat og ammoniumklorid. Organisk bundet nitrogen ble tilsatt som en løsning av dinatriumsaltet av EDTA. Før analyse skulle de enkelte laboratorier lage fire nye løsninger ved å fortynne prøven merket X slik: henholdsvis 5, 6, 15 og 20 ml tilsettes 10 ml 4M svovelsyre og fortynnes til 1000 ml med avionisert vann. De fortynnede løsningene utgjør prøvepar GH og IJ.

Det naturlige vannet som ble brukt til fremstilling av ringtestprøvene var lagret i to måneder ved værelsestemperatur. 20 l porsjoner av vannet ble så tappet over på store polyetylenbeholdere, tilsatt 1 ml svovelsyre (4 mol/l) pr. 100 ml løsning, og lagret noen dager i polyetylenbeholderne. Avionisert vann ble også tilsatt konserveringssyre og oppbevart på samme måte.

Av disse løsningene ble det tatt ut delprøver til bestemmelse av bakgrunnskonsentrasjonen av nitrat, ammonium og totalnitrogen, før kjente mengder nitrogenforbindelser ble tilsatt. Ringtestprøvene ble lagret

i de store beholderne, og fordelt på 250 ml polyetylenflasker noen dager før utsendelse til deltagerne.

Før og under ringtestperioden ble det tatt ut seks prøveserier til kontrollanalyser ved NIVA, og resultatene av disse viser at delprøvene var stabile under hele ringtestperioden. Konservering av slike prøver med svovelsyre har vist seg å være helt nødvendig for at prøvene skal være stabile over en lengre periode.

Forventede konsentrasjoner beregnet på grunnlag av målte bakgrunnsverdier og tilsatte stoffmengder ("sanne verdier"), samt konsentrasjonsdifferansene for hvert prøvepar ("sann differanse") er gjengitt i tabell 1.1 - 1.3 for henholdsvis nitrat, ammonium og totalnitrogen. På samme sted er også gitt en oversikt over resultatene ved NIVAs kontrollanalyser.

Det er akseptabel overensstemmelse mellom de forventede "sanne verdier" og middelveriden av kontrollresultatene. Som sann verdi ble de beregnede konsentrasjoner benyttet for samtlige prøver.

Tabell 1.1 Nitrat ($\mu\text{g/l NO}_3\text{-N}$). Målte bakgrunnsverdier, beregnede konsentrasjoner og konsentrasjonsdifferanser, og sammen- drag av NIVAs kontrollanalyser.

Prøve	Målte bakgr. verdier	Beregnet mengde tilsatt	Forventet "sann verdi"	Sann diff.	Kontrollresultater (n=6)		
					Middel- verdi	Stnd. avvik	Rel.stnd. avvik %
A	1	31.1	32.1	5,2	31.3	2.50	8.0
B	1	25.9	26.9		25.5	1.52	6.0
C	9	82.9	92	20	89.8	2.48	2,8
D	10	62.2	72		69.8	1.47	2.1
E	2	15.5	18	5	18.2	1.47	6.4
F	2	20.7	23		22.3	1.37	6.1
G	-	20.1	20.1	4.1	21.0	2.61	12.4
H	-	24.2	24.2		24.2	2.14	8.8
I	-	60.3	60.3	20.2	59.5	1.97	3.3
J	-	80.5	80.5		80.5	2.17	2.7

Tabell 1.2 Ammonium ($\mu\text{g/l NH}_4\text{-N}$). Målte bakgrunnsverdier, beregnede konsentrasjoner og konsentrasjonsdifferanser, og sammendrag av NIVAs kontrollanalyser.

Prøve	Målte bakgr. verdier	Beregnet mengde tilsatt	Forventet "sann verdi"	Sann diff.	Kontrollresultater (n=6)		
					Middel-verdi	Stnd. avvik	Rel.stnd. avvik %
A	15	32.1	47	5	50.2	3.19	6.4
B	15	36.7	52		55.6	1.67	3.0
C	45	73.5	119	10	118.4	2.51	2.1
D	45	64.3	109		108.6	2.41	2.2
E	<5	18.4	18.4	4.6	20.0	1.22	6.1
F	<5	23.0	23.0		24.0	0.82	3.4
G	-	18.4	18.4	3.6	19.2	1.92	10.0
H	-	22.0	22.0		22.8	1.89	8.3
I	-	55.1	55	18	55.2	1.79	3.2
J	-	73.4	73		74.6	2.61	3.5

Tabell 1.3 Totalnitrogen (µg/l TOT-N). Målte bakgrunnsverdier, beregnede konsentrasjoner og konsentrasjonsdifferanser, og sammendrag av NIVAs kontrollanalyser.

Prøve	Målte bakgr. verdier	Beregnet mengde tilsatt	Forventet "sann verdi"	Sann diff.	Kontrollresultater (n=6)		
					Middel-verdi	Stnd. avvik	Rel.stnd. avvik %
A	31	98	129	9	126.3	13.03	10.3
B	25	113	138		137.3	8.71	6.3
C	146	155	301	28	305.0	11.38	3.7
D	146	127	273		283.5	6.53	2.3
E	125	34	159	24	160.7	8.80	5.5
F	118	65	183		189.8	11.36	6.0
G	-	79	79	16	85.5	7.12	8.3
H	-	95	95		97.2	3.11	3.2
I	-	238	238	21	244.7	11.62	4.7
J	-	317	317		323.4	6.04	1.9

Prøveutsendelse og resultatrapportering

Prøvene ble sendt fra NIVA fredag 27. september 1985. Tidsfristen for rapportering av analyseresultatene var satt til onsdag 16. oktober 1985. Det ble sendt innbydelse til ialt 19 laboratorier, som alle returnerte analyseresultater.

TILLEGG 2: BEHANDLING AV ANALYSEDATA

Selve 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. figur 1-15).

Den grafiske presentasjon 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 dannet et karakteristisk ellipseformet mønster langs 45° -linjen, som angir konsentrasjonsdifferansen mellom prøvene. Dette gjenspeiler det forhold at mange 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 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 Youden-diagrammet. Det aktuelle måleområdet er delt inn i ti intervaller.

Sann verdi er markert mellom de to midtre stolpene i histogrammet. Prosentvis andel av resultatene i hvert intervall kan leses av på ordinaten.

Foruten å fremstille resultatene for prøvepar GH og IJ parvis i Youdendiagrammer, kunne de også avsettes som funksjon av sann verdi etter fortykning. Dette er i realiteten en kalibreringskurve, og vil for laboratorier med avvikende resultater gi informasjon om årsaken til disse avvikene.

De enkelte laboratoriers analyseresultater, ordnet etter stigende identifikasjonsnumre, er vist i tabell 3.1.

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 3.2 - 3.11. Enkeltresultater som er utelatt ved beregningene er merket med bokstaven U.

Tabell 3.1 De enkelte deltakeres resultater

	NO3-N MIKG/L		NO3-N MIKG/L		NO3-N MIKG/L		NO3-N MIKG/L		NO3-N MIKG/L	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	32.5	27.8	93.0	73.2	16.5	21.2	21.2	24.6	58.8	78.0
2	32.6	24.1	89.4	68.8	17.1	22.4	17.6	22.9	61.2	82.4
3	30.0	25.0	88.0	68.0	18.0	23.0	20.0	24.0	60.0	80.0
4	37.0	25.0	87.0	68.0	20.0	26.0	19.0	24.0	59.0	80.0
5	20.0	16.5	75.0	55.0	10.0	15.0	18.0	21.0	52.5	70.0
6	30.0	25.0	94.0	73.0	17.0	23.0	19.0	24.0	60.0	82.0
7	33.0	28.0	95.0	74.0	17.0	22.0	22.0	27.0	64.0	85.0
8	33.8	28.8	98.8	76.3			22.5	27.5	67.5	90.0
9	34.3	28.3	96.7	76.8	20.2	26.3	23.2	26.3	63.6	85.9
10	36.0	30.0	95.0	75.0	19.0	25.0	22.0	26.0	63.0	83.0
11	41.0	29.0	89.0	76.0			18.0	24.0	56.0	78.0
12	36.0	30.0	90.0	72.0			21.0	26.0	60.0	80.0
13	32.0	23.0	91.0	72.0	12.0	16.0	16.0	18.0	59.0	78.0
14	31.0	26.0	91.0	71.0	16.0	21.0	21.0	25.0	60.0	81.0
15	31.6	27.2	96.5	74.5	17.5	22.8	21.9	26.3	64.9	87.5
16	32.1	26.6	92.4	71.9	16.8	22.2	20.8	23.0	55.7	73.7
17	32.1	28.1	92.8	72.9	19.4	25.5	20.5	24.3	61.2	82.2
18	32.0	29.0	88.0	68.0	20.0	26.0	23.0	26.0	64.0	84.0
19	35.0	30.0	92.0	68.0			21.0	26.0	64.0	85.0

	NH4-N MIKG/L		NH4-N MIKG/L		NH4-N MIKG/L		NH4-N MIKG/L		NH4-N MIKG/L	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	51.0	59.0	109.	100.	31.0	36.0	23.0	27.0	63.0	82.0
2	47.0	51.1	105.	94.5	23.2	27.0	16.8	20.7	54.0	74.8
3										
4	45.0	50.0	110.	100.	17.0	22.0	19.0	25.0	54.0	75.0
5	35.0	35.0	75.0	80.0	18.0	16.0	12.5	15.0	36.0	50.0
6	47.0	52.0	105.	89.0	26.0	38.0	17.0	21.0	54.0	72.0
7	36.0	41.0	90.0	78.0	10.0	14.0	19.0	22.0	56.0	72.0
8	58.0	60.3	108.	99.3			21.5	26.0	50.0	61.3
9	48.4	53.2	113.9	104.4	23.1	27.5	18.1	21.6	53.9	72.0
10	46.0	48.0	101.	89.0	23.0	28.0	18.0	22.0	55.0	72.0
11	48.0	50.0	116.	105.			18.0	22.0	59.0	81.0
12	43.0	39.0	85.0	76.0			13.0	17.0	42.0	59.0
13	42.0	45.0	85.0	74.0	21.0	19.0	22.0	25.0	45.0	52.0
14	46.0	51.0	105.	91.0	22.0	26.0	17.0	21.0	53.0	71.0
15	31.7	32.1	83.3	74.0	14.3	41.6	17.1	22.4	55.3	71.6
16	45.2	49.3	104.9	99.8	18.9	22.4	15.4	18.3	52.7	72.8
17	40.9	47.1	88.6	78.6	21.4	25.6	17.7	21.5	53.8	71.3
18	37.0	40.0	96.0	82.0	17.0	14.0	12.0	21.0	52.0	69.0
19	58.0	64.0	117.	102.			19.0	23.0	59.0	78.0

	TOT-N MIKG/L		TOT-N MIKG/L		TOT-N MIKG/L		TOT-N MIKG/L		TOT-N MIKG/L	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	119.	131.	300.	280.	166.	190.	85.8	94.4	240.	306.
2	118.	146.	295.	274.	145.	169.	57.7	79.0	212.	292.
3	155.	155.	305.	280.	135.	175.	80.0	100.	245.	330.
4	122.	129.	289.	262.	117.	136.	80.0	92.0	225.	299.
5	130.	140.	295.	268.	160.	172.	75.0	95.0	235.	308.
6	123.	134.	311.	290.	162.	175.	78.0	95.0	235.	314.
7	65.0	70.0	203.	196.	123.	150.	90.0	110.	268.	342.
8	142.5	155.5	336.5	313.5			89.9	101.3	254.3	335.
9	140.	141.	314.	280.	147.	177.	70.0	91.0	231.	344.
10	148.	162.	325.	297.	193.	209.	83.0	102.	236.	316.
11	188.	178.	324.	296.			91.0	97.0	233.	304.
12	185.	188.	299.	278.			69.0	81.0	204.	270.
13	257.	217.	349.	305.	224.	243.	121.	125.	300.	336.
14	116.	129.	302.	276.	142.	180.	66.0	75.0	210.	280.
15	88.4	98.0	228.	195.	104.	117.	121.	134.	277.	360.
16	131.	145.	308.	277.	177.	197.				
17	137.	156.	325.	291.	148.	171.	97.0	117.	292.	389.
18	128.	136.	312.	272.	192.	200.	60.0	99.0	207.	332.
19	148.	163.	300.	294.			82.0	92.0	229.	305.

Tabell 3.2

STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	11.0
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	7.57
SANN VERDI:	32.1	STANDARDVAVIK:	2.75
MIDDELVERDI:	33.44	RELATIVT STANDARDVAVIK:	8.23 %
MEDIAN:	32.55	RELATIV FEIL:	4.19 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	20.0	U	:	17	32.1	:	9	34.3
6	30.0		:	16	32.1	:	19	35.0
3	30.0		:	1	32.5	:	12	36.0
14	31.0		:	2	32.6	:	10	36.0
15	31.6		:	7	33.0	:	4	37.0
13	32.0		:	8	33.8	:	11	41.0
18	32.0		:					

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	7.00
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	4.65
SANN VERDI:	26.9	STANDARDVAVIK:	2.16
MIDDELVERDI:	27.27	RELATIVT STANDARDVAVIK:	7.91 %
MEDIAN:	27.9	RELATIV FEIL:	1.38 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	16.5	U	:	16	26.6	:	8	28.8
13	23.0		:	15	27.2	:	11	29.0
2	24.1		:	1	27.8	:	18	29.0
3	25.0		:	7	28.0	:	10	30.0
6	25.0		:	17	28.1	:	12	30.0
4	25.0		:	9	28.3	:	19	30.0
14	26.0		:					

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.3

STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	11.8
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	11.2
SANN VERDI:	92.0	STANDARDVVIK:	3.35
MIDDELVERDI:	92.2	RELATIVT STANDARDVVIK:	3.63 %
MEDIAN:	92.2	RELATIV FEIL:	0.22 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	75.0	U	:	14	91.0	:	6	94.0
4	87.0		:	13	91.0	:	7	95.0
3	88.0		:	19	92.0	:	10	95.0
18	88.0		:	16	92.4	:	15	96.5
11	89.0		:	17	92.8	:	9	96.7
2	89.4		:	1	93.0	:	8	98.8
12	90.0		:					

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	8.80
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	9.10
SANN VERDI:	72.0	STANDARDVVIK:	3.02
MIDDELVERDI:	72.19	RELATIVT STANDARDVVIK:	4.18 %
MEDIAN:	72.45	RELATIV FEIL:	0.26 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	55.0	U	:	16	71.9	:	7	74.0
4	68.0		:	12	72.0	:	15	74.5
3	68.0		:	13	72.0	:	10	75.0
18	68.0		:	17	72.9	:	11	76.0
19	68.0		:	6	73.0	:	8	76.3
2	68.8		:	1	73.2	:	9	76.8
14	71.0		:					

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.4

STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	10.2
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	8.17
SANN VERDI:	18.0	STANDARDVVIK:	2.86
MIDDELVERDI:	17.1	RELATIVT STANDARDVVIK:	16.72 %
MEDIAN:	17.1	RELATIV FEIL:	-5.0 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	10.0	:	6	17.0	:	10	19.0
13	12.0	:	7	17.0	:	17	19.4
14	16.0	:	2	17.1	:	4	20.0
1	16.5	:	15	17.5	:	18	20.0
16	16.8	:	3	18.0	:	9	20.2

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	11.3
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	11.25
SANN VERDI:	23.0	STANDARDVVIK:	3.35
MIDDELVERDI:	22.49	RELATIVT STANDARDVVIK:	14.91 %
MEDIAN:	22.8	RELATIV FEIL:	-2.2 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	15.0	:	16	22.2	:	10	25.0
13	16.0	:	2	22.4	:	17	25.5
14	21.0	:	15	22.8	:	4	26.0
1	21.2	:	6	23.0	:	18	26.0
7	22.0	:	3	23.0	:	9	26.3

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.5

STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN

PRØVE G

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	7.20
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	3.95
SANN VERDI:	20.1	STANDARDVVIK:	1.99
MIDDELVERDI:	20.41	RELATIVT STANDARDVVIK:	9.74 %
MEDIAN:	21.0	RELATIV FEIL:	1.52 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

13	16.0	:	17	20.5	:	15	21.9
2	17.6	:	16	20.8	:	7	22.0
11	18.0	:	12	21.0	:	10	22.0
5	18.0	:	14	21.0	:	8	22.5
4	19.0	:	19	21.0	:	18	23.0
6	19.0	:	1	21.2	:	9	23.2
3	20.0	:					

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE H

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	9.50
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	5.07
SANN VERDI:	24.2	STANDARDVVIK:	2.25
MIDDELVERDI:	24.52	RELATIVT STANDARDVVIK:	9.19 %
MEDIAN:	24.6	RELATIV FEIL:	1.33 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

13	18.0	:	3	24.0	:	18	26.0
5	21.0	:	17	24.3	:	19	26.0
2	22.9	:	1	24.6	:	9	26.3
16	23.0	:	14	25.0	:	15	26.3
6	24.0	:	10	26.0	:	7	27.0
11	24.0	:	12	26.0	:	8	27.5
4	24.0	:					

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.6

STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN

PRØVE I

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDE:	15.0
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	13.13
SANN VERDI:	60.3	STANDARDVVIK:	3.62
MIDDELVERDI:	60.76	RELATIVT STANDARDVVIK:	5.96 %
MEDIAN:	60.0	RELATIV FEIL:	0.76 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	52.5	:	6	60.0	:	9	63.6
16	55.7	:	14	60.0	:	7	64.0
11	56.0	:	3	60.0	:	18	64.0
1	58.8	:	2	61.2	:	19	64.0
13	59.0	:	17	61.2	:	15	64.9
4	59.0	:	10	63.0	:	8	67.5
12	60.0	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE J

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDE:	20.0
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	22.14
SANN VERDI:	80.5	STANDARDVVIK:	4.71
MIDDELVERDI:	81.35	RELATIVT STANDARDVVIK:	5.78 %
MEDIAN:	82.0	RELATIV FEIL:	1.06 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	70.0	:	3	80.0	:	18	84.0
16	73.7	:	14	81.0	:	7	85.0
11	78.0	:	6	82.0	:	19	85.0
13	78.0	:	17	82.2	:	9	85.9
1	78.0	:	2	82.4	:	15	87.5
12	80.0	:	10	83.0	:	8	90.0
4	80.0	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.7

STATISTIKK, AMMONIUM-NITROGEN

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDDEN:	26.3
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	50.3
SANN VERDI:	47.0	STANDARDVAVIK:	7.09
MIDDELVERDI:	44.73	RELATIVT STANDARDVAVIK:	15.85 %
MEDIAN:	45.6	RELATIV FEIL:	-4.82 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	31.7	:	12	43.0	:	2	47.0
5	35.0	:	4	45.0	:	11	48.0
7	36.0	:	16	45.2	:	9	48.4
18	37.0	:	10	46.0	:	1	51.0
17	40.9	:	14	46.0	:	8	58.0
13	42.0	:	6	47.0	:	19	58.0

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDDEN:	31.9
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	72.04
SANN VERDI:	52.0	STANDARDVAVIK:	8.49
MIDDELVERDI:	48.17	RELATIVT STANDARDVAVIK:	17.62 %
MEDIAN:	49.65	RELATIV FEIL:	-7.36 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	32.1	:	17	47.1	:	2	51.1
5	35.0	:	10	48.0	:	6	52.0
12	39.0	:	16	49.3	:	9	53.2
18	40.0	:	4	50.0	:	1	59.0
7	41.0	:	11	50.0	:	8	60.3
13	45.0	:	14	51.0	:	19	64.0

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.8

STATISTIKK, AMMONIUM-NITROGEN

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDE:	42.0
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	157.81
SANN VERDI:	109.	STANDARDVVIK:	12.56
MIDDELVERDI:	99.87	RELATIVT STANDARDVVIK:	12.58 %
MEDIAN:	104.95	RELATIV FEIL:	-8.37 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	75.0	:	18	96.0	:	8	108.
15	83.3	:	10	101.	:	1	109.
13	85.0	:	16	104.9	:	4	110.
12	85.0	:	6	105.	:	9	113.9
17	88.6	:	14	105.	:	11	116.
7	90.0	:	2	105.	:	19	117.

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDE:	31.0
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	125.14
SANN VERDI:	99.0	STANDARDVVIK:	11.19
MIDDELVERDI:	89.81	RELATIVT STANDARDVVIK:	12.46 %
MEDIAN:	90.0	RELATIV FEIL:	-9.28 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

13	74.0	:	18	82.0	:	16	99.8
15	74.0	:	10	89.0	:	4	100.
12	76.0	:	6	89.0	:	1	100.
7	78.0	:	14	91.0	:	19	102.
17	78.6	:	2	94.5	:	9	104.4
5	80.0	:	8	99.3	:	11	105.

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.9

STATISTIKK, AMMONIUM-NITROGEN

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	13.2
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	15.64
SANN VERDI:	18.4	STANDARDVVIK:	3.95
MIDDELVERDI:	19.51	RELATIVT STANDARDVVIK:	20.27 %
MEDIAN:	21.0	RELATIV FEIL:	6.03 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

7	10.0	:	16	18.9	:	9	23.1	
15	14.3	U	:	13	21.0	:	2	23.2
4	17.0	:	17	21.4	:	6	26.0	U
18	17.0	:	14	22.0	:	1	31.0	U
5	18.0	:	10	23.0	:			

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	14	VARIASJONSBREDDE:	14.0
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	29.33
SANN VERDI:	23.0	STANDARDVVIK:	5.42
MIDDELVERDI:	21.95	RELATIVT STANDARDVVIK:	24.67 %
MEDIAN:	22.4	RELATIV FEIL:	-4.55 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

7	14.0	:	16	22.4	:	10	28.0	
18	14.0	:	17	25.6	:	1	36.0	U
5	16.0	:	14	26.0	:	6	38.0	U
13	19.0	:	2	27.0	:	15	41.6	U
4	22.0	:	9	27.5	:			

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.10

STATISTIKK, AMMONIUM-NITROGEN

PRØVE G

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDE:	11.0
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	9.13
SANN VERDI:	18.4	STANDARDVVIK:	3.02
MIDDELVERDI:	17.56	RELATIVT STANDARDVVIK:	17.2 %
MEDIAN:	17.85	RELATIV FEIL:	-4.56 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

18	12.0	:	14	17.0	:	4	19.0
5	12.5	:	15	17.1	:	7	19.0
12	13.0	:	17	17.7	:	19	19.0
16	15.4	:	10	18.0	:	8	21.5
2	16.8	:	11	18.0	:	13	22.0
6	17.0	:	9	18.1	:	1	23.0

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE H

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDE:	12.0
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	8.93
SANN VERDI:	22.0	STANDARDVVIK:	2.99
MIDDELVERDI:	21.75	RELATIVT STANDARDVVIK:	13.74 %
MEDIAN:	21.8	RELATIV FEIL:	-1.14 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	15.0	:	18	21.0	:	15	22.4
12	17.0	:	17	21.5	:	19	23.0
16	18.3	:	9	21.6	:	4	25.0
2	20.7	:	11	22.0	:	13	25.0
14	21.0	:	7	22.0	:	8	26.0
6	21.0	:	10	22.0	:	1	27.0

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.11

STATISTIKK, AMMONIUM-NITROGEN

PRØVE I

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDDER:	27.0
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	39.8
SANN VERDI:	55.0	STANDARDVVIK:	6.31
MIDDELVERDI:	52.65	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.98 %
MEDIAN:	53.95	RELATIV FEIL:	-4.27 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	36.0	:	14	53.0	:	10	55.0
12	42.0	:	17	53.8	:	15	55.3
13	45.0	:	9	53.9	:	7	56.0
8	50.0	:	6	54.0	:	11	59.0
18	52.0	:	4	54.0	:	19	59.0
16	52.7	:	2	54.0	:	1	63.0

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE J

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDDER:	32.0
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	78.07
SANN VERDI:	73.0	STANDARDVVIK:	8.84
MIDDELVERDI:	69.82	RELATIVT STANDARDVVIK:	12.65 %
MEDIAN:	72.0	RELATIV FEIL:	-4.35 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	50.0	:	17	71.3	:	16	72.8
13	52.0	:	15	71.6	:	2	74.8
12	59.0	:	9	72.0	:	4	75.0
8	61.3	:	10	72.0	:	19	78.0
18	69.0	:	7	72.0	:	11	81.0
14	71.0	:	6	72.0	:	1	82.0

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.12

STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOLD

PRØVE A

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDEN:	123.
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	846.75
SANN VERDI:	129.	STANDARDVVIK:	29.1
MIDDELVERDI:	132.44	RELATIVT STANDARDVVIK:	21.97 %
MEDIAN:	130.5	RELATIV FEIL:	2.67 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

7	65.0	:	18	128.	:	10	148.
15	88.4	:	5	130.	:	19	148.
14	116.	:	16	131.	:	3	155.
2	118.	:	17	137.	:	12	185.
1	119.	:	9	140.	:	11	188.
4	122.	:	8	142.5	:	13	257. U
6	123.	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE B

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDEN:	118.
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	735.84
SANN VERDI:	138.	STANDARDVVIK:	27.13
MIDDELVERDI:	142.03	RELATIVT STANDARDVVIK:	19.1 %
MEDIAN:	143.	RELATIV FEIL:	2.92 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

7	70.0	:	5	140.	:	17	156.
15	98.0	:	9	141.	:	10	162.
14	129.	:	16	145.	:	19	163.
4	129.	:	2	146.	:	11	178.
1	131.	:	3	155.	:	12	188.
6	134.	:	8	155.5	:	13	217. U
18	136.	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOLD

PRØVE C

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	146.
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	1158.67
SANN VERDI:	301.	STANDARDVVIK:	34.04
MIDDELVERDI:	301.08	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.31 %
MEDIAN:	305.	RELATIV FEIL:	0.03 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

7	203.	:	19	300.	:	9	314.
15	228.	:	14	302.	:	11	324.
4	289.	:	3	305.	:	10	325.
2	295.	:	16	308.	:	17	325.
5	295.	:	6	311.	:	8	336.5
12	299.	:	18	312.	:	13	349.
1	300.	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE D

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	19	VARIASJONSBREDDE:	118.5
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	950.4
SANN VERDI:	273.	STANDARDVVIK:	30.83
MIDDELVERDI:	274.97	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.21 %
MEDIAN:	280.	RELATIV FEIL:	0.72 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	195.	:	16	277.	:	17	291.
7	196.	:	12	278.	:	19	294.
4	262.	:	1	280.	:	11	296.
5	268.	:	3	280.	:	10	297.
18	272.	:	9	280.	:	13	305.
2	274.	:	6	290.	:	8	313.5
14	276.	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.14

STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOLD

PRØVE E

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBEREDDE:	120.
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	1006.95
SANN VERDI:	159.	STANDARDVVIK:	31.73
MIDDELVERDI:	155.67	RELATIVT STANDARDVVIK:	20.38 %
MEDIAN:	148.	RELATIV FEIL:	-2.1 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	104.	:	2	145.	:	1	166.
4	117.	:	9	147.	:	16	177.
7	123.	:	17	148.	:	18	192.
3	135.	:	5	160.	:	10	193.
14	142.	:	6	162.	:	13	224.

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE F

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBEREDDE:	126.
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	901.97
SANN VERDI:	183.	STANDARDVVIK:	30.03
MIDDELVERDI:	177.4	RELATIVT STANDARDVVIK:	16.93 %
MEDIAN:	175.	RELATIV FEIL:	-3.06 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

15	117.	:	5	172.	:	1	190.
4	136.	:	3	175.	:	16	197.
7	150.	:	6	175.	:	18	200.
2	169.	:	9	177.	:	10	209.
17	171.	:	14	180.	:	13	243.

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.15

STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOLD

PRØVE G

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDDE:	39.3
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	130.47
SANN VERDI:	79.0	STANDARDVVIK:	11.42
MIDDELVERDI:	78.4	RELATIVT STANDARDVVIK:	14.57 %
MEDIAN:	80.0	RELATIV FEIL:	-0.76 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

2	57.7	:	6	78.0	:	8	89.9
18	60.0	:	4	80.0	:	7	90.0
14	66.0	:	3	80.0	:	11	91.0
12	69.0	:	19	82.0	:	17	97.0
9	70.0	:	10	83.0	:	15	121. U
5	75.0	:	1	85.8	:	13	121. U

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE H

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDDE:	42.0
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	115.27
SANN VERDI:	95.0	STANDARDVVIK:	10.74
MIDDELVERDI:	95.04	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.3 %
MEDIAN:	95.0	RELATIV FEIL:	0.05 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

14	75.0	:	1	94.4	:	8	101.3
2	79.0	:	6	95.0	:	10	102.
12	81.0	:	5	95.0	:	7	110.
9	91.0	:	11	97.0	:	17	117.
4	92.0	:	18	99.0	:	13	125. U
19	92.0	:	3	100.	:	15	134. U

U = UTELATTE RESULTATER

Tabell 3.16

STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOLD

PRØVE I

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDE:	96.0
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	781.63
SANN VERDI:	238.	STANDARDVVIK:	27.96
MIDDELVERDI:	240.74	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.61 %
MEDIAN:	235.	RELATIV FEIL:	1.15 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

12	204.	:	9	231.	:	3	245.
18	207.	:	11	233.	:	8	254.3
14	210.	:	5	235.	:	7	268.
2	212.	:	6	235.	:	15	277.
4	225.	:	10	236.	:	17	292.
19	229.	:	1	240.	:	13	300.

U = UTELATTE RESULTATER

PRØVE J

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	18	VARIASJONSBREDE:	119.
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	843.75
SANN VERDI:	317.	STANDARDVVIK:	29.05
MIDDELVERDI:	320.11	RELATIVT STANDARDVVIK:	9.07 %
MEDIAN:	315.	RELATIV FEIL:	0.98 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

12	270.	:	1	306.	:	8	335.
14	280.	:	5	308.	:	13	336.
2	292.	:	6	314.	:	7	342.
4	299.	:	10	316.	:	9	344.
11	304.	:	3	330.	:	15	360.
19	305.	:	18	332.	:	17	389.

U = UTELATTE RESULTATER

miniringtester

Tidligere rapporter

Miniringtest 8101

Ortofosfat, totalfosfor, nitrat
og totalnitrogen
25. juni 1981

Miniringtest 8202

Ortofosfat, totalfosfor, nitrat,
ammonium og totalnitrogen
26. april 1982

Miniringtest 8203

Ortofosfat, totalfosfor, nitrat,
ammonium og totalnitrogen
27. august 1982

Miniringtest 8204

Aluminium, bly, jern, kadmium,
kobber, mangan og sink
22. desember 1982

Miniringtest 8305

Aluminium, bly, jern, kadmium,
kobber, mangan og sink
30. mars 1983

Miniringtest 8306

Ortofosfat, totalfosfor, nitrat,
ammonium og totalnitrogen
24. juni 1983

Miniringtest 8307

Nitrat, ammonium og
totalnitrogen
30. november 1983

Miniringtest 8408

Aluminium, bly, jern, kadmium,
kobber, mangan og sink
30. mars 1984

Miniringtest 8409

Fosfat, totalfosfor, nitrat
ammonium og totalnitrogen
21. juni 1984

Miniringtest 8410

Nitrat, ammonium og
totalnitrogen
7. desember 1984

Miniringtest 8511

Fosfat og totalfosfor
24. april 1985

Rapporter bestilles hos:

Norsk institutt for vannforskning, Postboks 333, Blindern, Oslo 3
Tlf. (02) 23 52 80