

Intern KVALITETS KONTROLL

Håndbok for vannanalyselaboratorier

O-8101501

Intern kvalitetskontroll

Håndbok for vannanalyselaboratorier

Oslo, september 1986

Håvard Hovind

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Om håndboken

Med støtte fra Nordisk Ministerråd har en felles nordisk arbeidsgruppe utarbeidet en danskspråklig «Håndbog i intern kvalitetskontroll på vandlaboratorier». Arbeidsgruppen har bestått av:

Vibeke B. Jensen, Vandkvalitetsinstituttet, Danmark

Kirsti Haapala, Vattenstyrelsen, Finland
Håvard Hovind, Norsk institutt for vannforskning, Norge

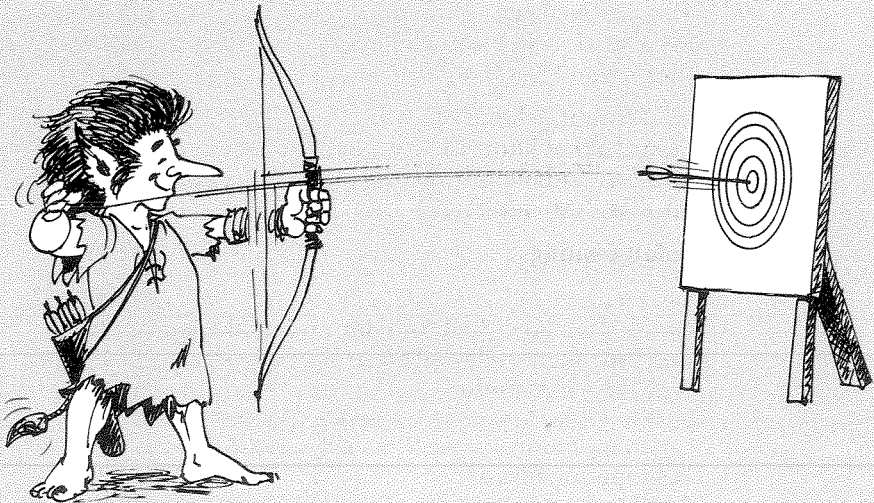
Östen Lindgren, Statens naturvårdsverk, Sverige.

Den foreliggende versjon av håndboken er forkortet og betydelig omarbeidet. Årsaken er at det i Norge allerede finnes en rapport om laboratorieintern kvalitetskontroll, utgitt

av NIVA i egenskap av nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser. Det enkle kontrollopplegg som er skissert i rapporten er godt innarbeidet ved mange laboratorier og bør ikke uten videre endres. Mer omfattende kontrollmetoder kan komme i tillegg på et senere tidspunkt.

Håndboken inneholder alle praktiske opplysninger som er nødvendig for å gjennomføre daglig kvalitetskontroll i vannanalyselaboratorier. Det er lagt vekt på å gjøre boken lett forståelig og enkel i bruk. Dette kan i noen grad ha skjedd på bekostning av kravet til presis, statistisk uttrykksmåte.

Utgivelse av håndboken er finansiert av miljøvernmyndighetene over referanselaboratoriets budsjett.



Kontrollet

Innhold

Om håndboken	2
Introduksjon	4
Feil ved kjemiske analyser	5
Tilfeldige feil	5
Normalfordelingen	6
Systematiske feil	7
Repeteerbarhet og reproduserbarhet	8
Krav til analysekvalitet	8
Kontrollprogram	9
Prinsippet for kontrolldiagrammer	9
Fremstilling av kontrolldiagrammer	9
Forskjellige former for kontroll	10
Kontrollanalyse av syntetisk løsning	10
Dobbeltanalyse av naturlig prøve	11
Gjenvinning av tilsatt stoff	11
Blindprøvekontroll	11
Valg av kontrolløpplegg	11
Tolking av kontrolldata	12
Kvalitetskontroll i praksis	13
Fremstilling av kontrolløsning	13
Bearbeidelse av kontrolldata	14
Fastlegging av kontrollinjer	14
Vurdering av systematiske feil	14
Vurdering av tilfeldige feil	15
Utvidet kvalitetskontroll	16
Åpen og lukket kontroll	16
Kontroll av forbehandling	16
Kontroll av prøvetaking	16
Anbefalt lesning	17
Bilag	18
1. Norsk Standard (NS) for vannundersøkelser ..	18
2. Referansematerialer og kontrolløsninger	20
3. Praktiske eksempler	24
<i>Bruk av forskjellige typer kontrolldiagrammer</i>	24
<i>Spredning innenfor og mellom analyseserier</i>	27
4. Begreper og formler	29
5. Statistiske tabeller	31

Introduksjon

Laboratorieintern kvalitetskontroll innebærer en løpende, kritisk vurdering av egne analysemetoder og arbeidsrutiner. Det viktigste hjelpemidlet i denne virksomheten er bruk av *kontrolldiagrammer*. Utgangspunktet er at laboratoriet alltid skal analysere spesielle kontrolløsninger sammen med prøvene. Resultatene avsettes umiddelbart i kontrolldiagrammet. På denne måten er det mulig å finne ut om analysefeilen holder seg innenfor gitte grenser. Hvis ikke, må det gjennomføres tiltak for å identifisere feilkildene og fjerne dem. Figur 1 viser én type kontrolldiagram, X-diagrammet.

Denne håndboken beskriver et program for intern kvalitetskontroll ved laboratorier som utfører kjemiske vannanalyser. Ved utarbeidelse av kontrollopplegg er det vesentlig å ha klart for seg hva resultatene skal brukes til. Det er forutsetningen for å kunne velge egnede metoder, stille kvalitetskrav til analysene og fastsette feilgrenser.

Figur 1.

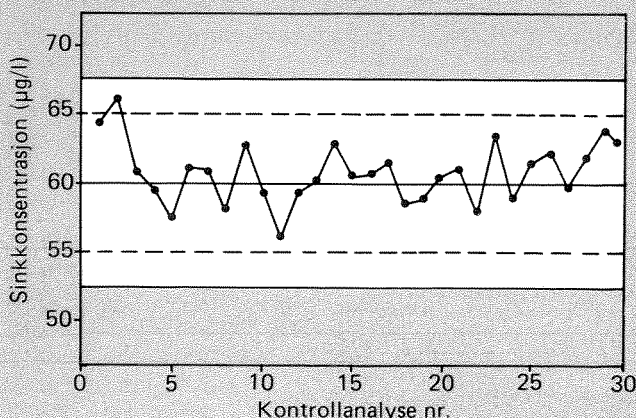
Kontrolldiagram (X-diagram) ved bestemmelse av sink i vann. Diagrammet bygger på 30 løpende analyser av en syntetisk kontrolløsning med kjent sinkinnhold. Løsningen ble analysert sammen med prøvene hver gang laboratoriet utførte sinkbestem-

Det er ikke mulig å kontrollere alle feilkilder med enkle midler. For å få et fullstendig bilde av analysens presisjon og nøyaktighet må flere former for kontroll benyttes. I praksis er det nødvendig å foreta en avveining mellom informasjonsbehovet og arbeidet som går med til kontrollen.

Kvalitetskontroll er viktig i enhver sammenheng. For analyser som foretas regelmessig, anbefales at prinsippene i håndboken følges fullt ut. I de tilfeller hvor analysene utføres mer sjelden bør laboratoriet utøve et visst skjønn og eventuelt modifisere opplegget.

For å sikre at analysedata fra ulike kilder er sammenlignbare må den interne kontrollen på laboratoriet inngå i et overordnet kvalitetssikringssystem. Andre viktige elementer i et slikt system er ringtester (interkalibreringer) og – for visse typer undersøkelser – parallellanalyser.

meler. Det enkelte kontrollresultat ble straks avsatt i diagrammet. Midtlinjen uttrykker middelveidien, mens de ytterste, heltrukne linjene – aksjonsgrensene – tilsvarer tre ganger standardavviket ved analysen.



Feil ved kjemiske analyser

I likhet med andre måleoperasjoner er kjemiske analyser utsatt for feil. Dette gjør at analyseresultatene avviker mer eller mindre fra «sann» verdi. Feilene kan inndeles i to hovedtyper:

- Tilfeldige feil, som i første rekke påvirker presisjonen ved analysene
- Systematiske feil, som påvirker resultatene nøyaktighet.

I virkeligheten vil avviket mellom et analyseresultat og den sanne verdi skyldes en

Figur 2.

Virkning av tilfeldige og systematiske feil på analyseresultatene, illustrert ved prestasjonene til en som skyter på blink.

kombinasjon av tilfeldige og systematiske feil. Dette er forsøkt illustrert i figur 2.

Tilfeldige feil

Tilfeldige feil skyldes uregelmessige og ukontrollerbare variasjoner i de mange enkeltfaktorer som påvirker analyseresultatet: små endringer i volumet av tilsatte reagenser, ulik reaksjonstid, varierende kontaminering av laboratorieutstyr, ustabilitet hos måleinstrumenter, avlesningsusikkerhet, osv.

Analysere vi en prøve gjentatte ganger, oppnår vi derfor ikke en serie med identiske resultater. Enkeltverdiene ligger mer eller mindre spredt innenfor et bestemt område. Denne spredningen skyldes tilfeldige feil og gir uttrykk for presisjonen ved analysen. Feilen varierer helt tilfeldig, og vi kan ikke på forhånd si noe om i hvilken retning den vil forskyve resultatene.

Hvorledes kan vi nå så beskrive fordelingen av resultatene og få et mål for størrelsen av de tilfeldige feil?

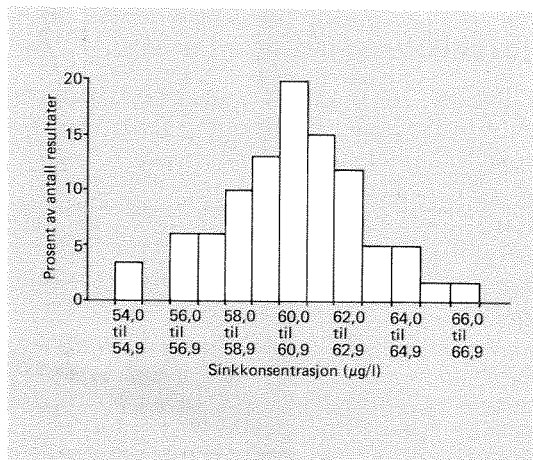
Eksempel

Ved et laboratorium har internkontrollen resultert i følgende analyseresultater for en løsning som inneholder 60,0 $\mu\text{g/l}$ sink:

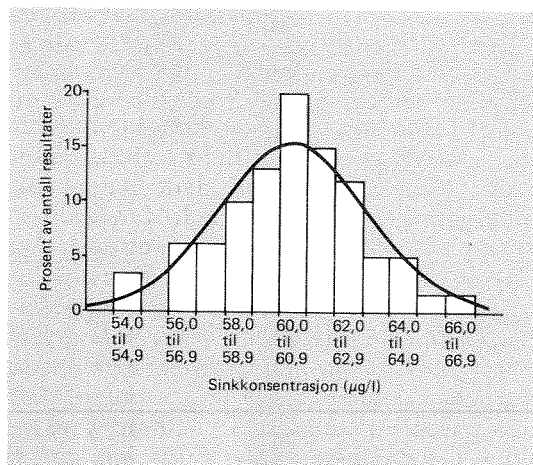
64,5	66,3	61,1	59,7	57,4
61,2	60,9	58,2	63,0	59,5
56,0	59,4	60,2	62,9	60,5
60,8	61,5	58,5	58,9	60,5
61,2	57,8	63,4	58,9	61,5
62,3	59,8	61,7	64,0	62,7
61,0	65,4	60,0	59,2	57,0
62,5	57,7	56,2	62,9	62,5
56,5	60,2	58,2	56,5	64,7
54,5	60,5	59,5	61,6	60,8
58,7	54,4	62,2	59,0	60,3
60,8	59,5	60,0	61,8	63,8



Vi kan vanskelig danne oss et klart bilde av presisjonen ved analysen bare ved å se på tallene. En grafisk fremstilling gir langt bedre oversikt. Figur 3 er et histogram med kontrollresultatene inndelt i grupper. Den enkelte gruppe er representert med en stolpe og høyden angir hvor mange resultater gruppen inneholder.



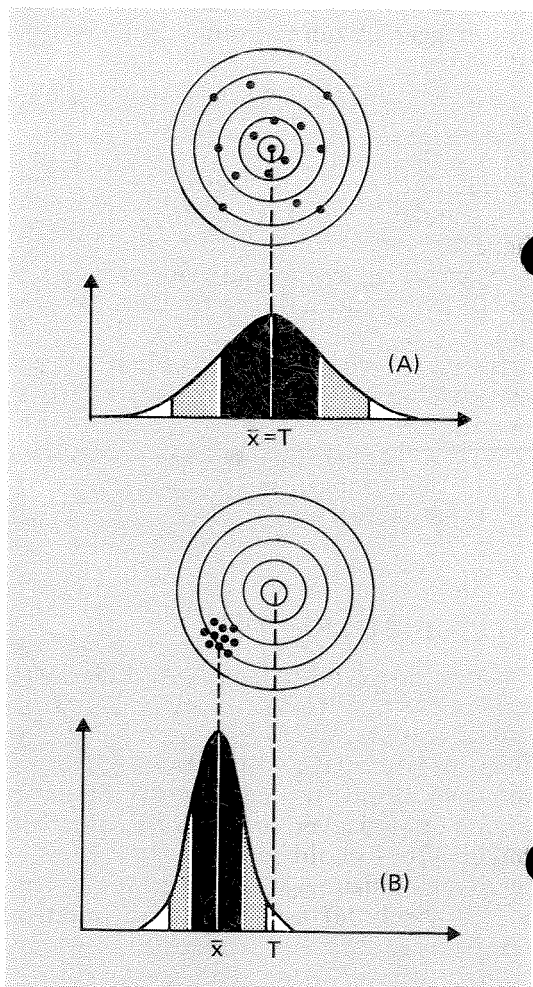
Figur 3. Histogram som illustrerer fordelingen av kontrollresultater i eksemplet ovenfor. Resultatene er sortert i grupper etter stigende konsentrasjon. Hver gruppe er representert med en stolpe der høyden viser hvor mange resultater det er i gruppen, regnet i prosent av det totale antall.



Figur 4. Sammenheng mellom normalfordelingskurve og histogram. Kurven er beregnet på grunnlag av det samme datamateriale som er presentert i histogrammet (figur 3).

Normalfordelingen

Hvis vi øker antall målinger og sorterer verdiene i grupper med stadig trangere grenser, vil resultatfordelingen i mange tilfeller nærme seg den glatte kurven i figur 4. Denne er et eksempel på en frekvenskurve, normalfordelingskurven. Normalfordelingen dan-



Figur 5. Normalfordelingskurvens form avhenger av presisjonen ved analysen: Dårlig presisjon gir stort standardavvik og den tilhørende kurve blir bred og lav (A). Er presisjonen god, blir standardavviket lite og normalfordelingskurven tilsvarende høy og smal (B). Beliggenheten av kurvens maksimum uttrykker nøyaktigheten ved analysen: I eksempel A faller middelverdien praktisk talt sammen med sann verdi. I tilfelle B ligger resultatene systematisk for lavt (\bar{x} = middelverdi, T = sann verdi).

ner grunnlag for de diagrammer som brukes i laboratorieintern kvalitetskontroll.

Den totale tilfeldige feil er summen av et stort antall meget små uavhengige, systematiske feil som oppstår på de ulike trinn i analyseprosessen. Resultater som er påvirket av slike kombinasjoner av feil er oftest normalfordelt. Dette er en forutsetning for å kunne anvende vanlige statistiske metoder, som bygger på normalfordelingen, ved behandling av kontrolldata.

Når resultatene er normalfordelt, er middelverdien (\bar{x}) gitt ved beliggenheten av kurvens maksimum. Kurvens form er bestemt av spredningen i enkeltresultatene, uttrykt ved standardavviket (s). Dette er illustrert i figur 5.

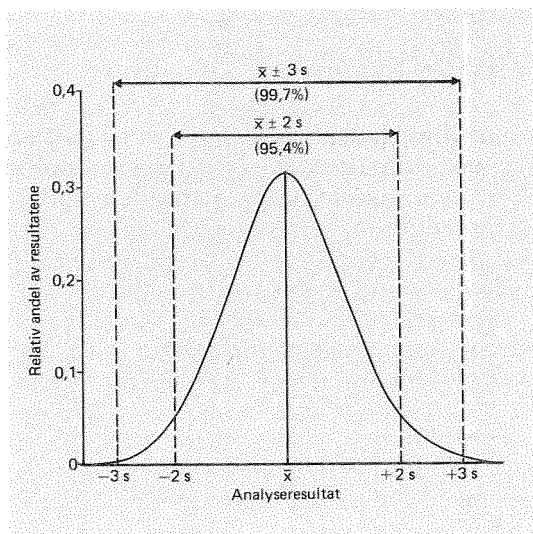
På grunnlag av normalfordelingen kan vi beregne hvordan verdiene teoretisk skal fordele seg, se figur 6. Ca. 95 % av alle resultater ligger innenfor middelverdien ± 2 ganger standardavviket, mens hele 99,7 % av resultatene ligger innenfor middelverdien ± 3 ganger standardavviket. Vi utnytter dette under fremstillingen av kontrolldiagrammer.

Systematiske feil

Systematiske feil fører til at resultatene har en tendens til å ligge enten over eller under den sanne verdi. Denne type feil påvirker ikke formen på normalfordelingskurven, men gjør at kurvens maksimum (middeilverdien) blir forskjøvet, se figur 5. Systematiske feil skyldes forhold som er knyttet til selve analysemetoden, og kan deles inn i konstante (absolutte) og proporsjonale (relative) feil.

Konstante feil er uavhengige av konsentrasjonen og uttrykkes helst i konsentrasjonseheter. De viktigste årsakene er

- at metoden ikke er tilstrekkelig selektiv, slik at andre stoffer forstyrrer (interfererer) ved analysen
- feil ved instrumenter og laboratorieutstyr, f. eks. utstyr som benyttes ved pipettering og fortynning
- ukorrekt eller manglende blindprøvekorreksjon.



Figur 6. Normalfordelingskurve som viser sannsynligheten for at et analyseresultat vil falle innenfor gitte grenser (\bar{x} = middeilverdi, s = standardavvik).

Proporsjonale feil er avhengige av konsentrasjonen og uttrykkes helst i relative enheter, f. eks. prosent. Slike feil oppstår særlig ved kalibreringen, blant annet som følge av at

- kalibreringskurven regnes som lineær i et konsentrasjonsområde hvor dette ikke er tilfelle
- kurvens helling er forskjellig ved analyse av (syntetiske) kalibreringsløsninger og naturlige prøver.

Det finnes også feil som ikke uten videre kan klassifiseres som tilfeldige eller systematiske. Et eksempel på dette har vi ved automatiserte analyser, der det forekommer at en prøve påvirker den neste (smitteeffekt). Ettersom feilen avhenger av analysevariabel og metode, kan den betraktes som systematisk. Men samtidig er den hverken konstant eller proporsjonal, da størrelsen beror på konsentrasjonen i foregående prøve. Ved analyse av en serie prøver i tilfeldig rekkefølge kan denne feiltypen anses som en del av de tilfeldige feil.

Enkelte feil kan gi seg både systematiske og tilfeldige utslag, f. eks. slike som skyldes dårlig arbeidsteknikk hos analytikeren eller annen menneskelig svikt.

Repeterbarhet og reproduserbarhet

Begrepet *repeterbarhet* benytter vi i de tilfeller hvor en analyse blir utført flere ganger i rekkefølge av én person i et gitt laboratorium – med samme utstyr og måleinstrumenter. Spredningen i enkeltresultater under slike betingelser representerer nedre grense for hva en bestemt analytiker kan oppnå.

Begrepet *reproduserbarhet* anvender vi når analysebetingelsene varierer, f. eks. ved at analysene utføres av flere personer, foregår i forskjellige laboratorier, med vekslende utstyr eller ved ulike tidspunkter. Størst spredning får vi dersom flere av de faktorer som påvirker resultatene varierer samtidig.

Presisjonen under rutinemessig utførte analyser vil ligge et sted mellom disse ytterpunktene.

Krav til analysekvalitet

Strengt tatt lar det seg ikke gjøre å garantere at en bestemt analyseverdi er absolutt «riktig». Det er allikevel fullt mulig å levere resultater med tilstrekkelig nøyaktighet og presisjon for formålet. Før vi kan stille krav til analysekvaliteten, er det nødvendig å vite hva resultatene skal brukes til.

Ved utslippskontroll blir resultatene sammenlignet med fastlagte grensekonsentrasjoner som ikke skal overskrides. Disse er

gjærne forholdsvis høye. I slike tilfeller kan det være forsvarlig å stille beskjedne krav til nøyaktighet og presisjon.

Overvåking av tilstanden i en lite påvirket resipient er en langt mer krevende analyseoppgave. Ofte er det tale om å bestemme stoffer i konsentrasjoner nær metodens deteksjonsgrense. Her må nødvendigvis kravet til nøyaktighet bli vesentlig strengere.

Det er ikke utarbeidet spesifikke krav til analysekvalitet for de enkelte variable og prøvetyper. Følgende generelle retningslinjer kan være til hjelp:

- Analysemetodens deteksjonsgrense bør være mindre enn 10 % av den laveste konsentrasjon som ønskes kontrollert eller «overvåket» (se ovenfor).
- Den tilfeldige feil, uttrykt ved standardavviket, bør være mindre enn 5 % av analyseresultatet eller 25 % av deteksjonsgrensekrevet. Den største av de to verdier gjelder.
- Den systematiske feil bør være mindre enn 10 % av analyseresultatet eller 50 % av deteksjonsgrensekrevet. Den største av de to verdier gjelder. (I praksis er ofte den systematiske feil ukjent og må anslås på grunnlag av datamaterialet.)

Hvis disse betingelser er oppfylt, vil analyseresultatene i de fleste tilfeller (95 %) ikke avvike mer enn 20 %, eventuelt med en størrelse som svarer til deteksjonsgrensekrevet, fra antatt sann verdi.

Kontrollprogram

Prinsippet for kontroll-diagrammer

Kontrolldiagrammer er et enkelt, statistisk hjelpemiddel under den daglige kontroll av rutinemessig utførte analyser. Diagrammene bygger på egenskapene ved tilfeldige variasjoner, gitt ved normalfordelingen (figur 6). Sammenhengen mellom normalfordelingskurven og et tilsvarende kontrolldiagram (X-diagram) er illustrert i figur 7.

Når det utføres et stort antall analyser av samme prøve, ligger de aller fleste resultatene i nærheten av middelverdien, og antallet avtar raskt med avstanden fra denne. Kontrolldiagrammet inneholder to linjer – såkalte *alarmgrenser* – i en avstand fra middelverdien (midttlinjen) lik ± 2 ganger standardavviket. Forutsatt at resultatene er normalfordelt, finner vi gjennomsnittlig hvert tyvende resultat (5 %) utenfor grensene. Ved den løpende internkontroll må vi være på vakt hvis enkeltresultater til stadighet faller utenfor alarmgrensene.

Figur 7.
Sammenheng mellom normalfordelingskurve og kontrolldiagram (se teksten).

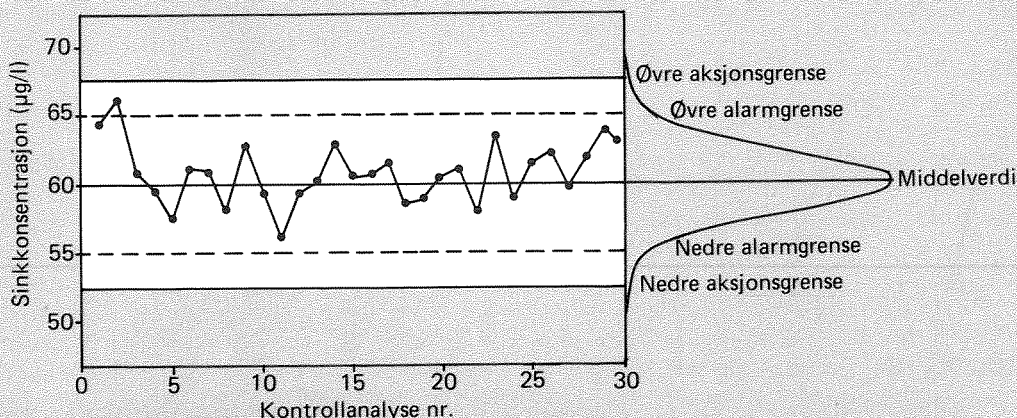
I kontrollidiagrammet er det også lagt inn to linjer i en avstand fra midttlinjen som tilsvarer ± 3 ganger standardavviket. Linjene kalles gjerne *aksjonsgrenser*. Utenfor disse finner vi gjennomsnittlig bare tre av tusen resultater (0,3 %). Hvis et kontrollresultat faller utenfor aksjonsgrensene, tar vi det derfor som tegn på at noe er galt med analysen. Vi sier at analysen er *ute av statistisk kontroll* og setter straks i verk tiltak for å påvise og eliminere mulige feil.

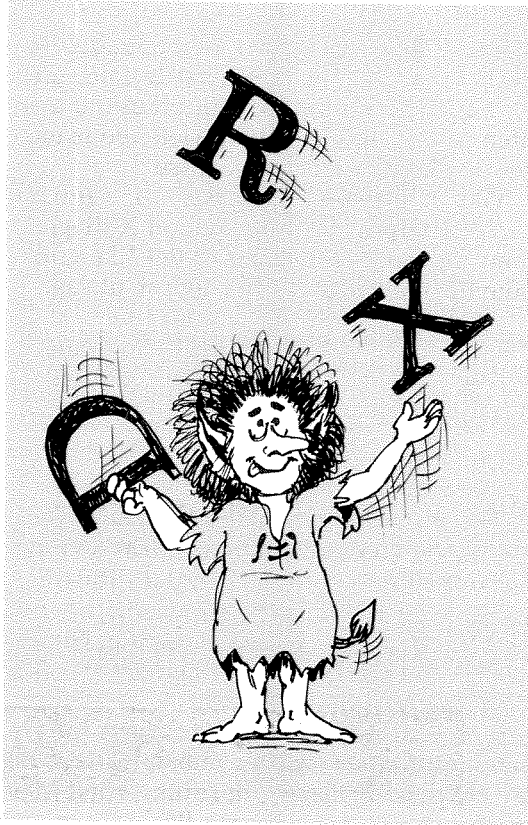
Det teoretiske grunnlag for bruk av kontrollidiagrammer er nærmere beskrevet i spesiallitteraturen, se under anbefalt lesning.

Fremstilling av kontroll-diagrammer

Ved innføring av intern kvalitetskontroll på laboratoriet benytter vi følgende fremgangsmåte: Det tas med en kontrollprøve hver gang den aktuelle analyse utføres. Resultatene avsettes fortløpende i kontrollidiagrammet. Når det foreligger 10 til 20 resultater, beregnes middelverdi og standardavvik.

Deretter fastlegges kontrollinjene i diagrammet. Middelverdien er representert ved





midtlinjen, mens foreløpige alarmgrenser og aksjonsgrenser avmerkes i en avstand henholdsvis ± 2 og ± 3 ganger standardavviket. Foretar laboratoriet rutinemessig to eller flere analyser pr. prøve, plasseres de tilsvarende grenser ved $\pm 2/\sqrt{n}$ og $\pm 3/\sqrt{n}$ ganger standardavviket, der n er antall parallelle analyser.

Kontrollinjene gir et direkte bilde av presisjonen (reproduserbarheten) ved laboratoriets analyser. Etter hvert som nye kontrollresultater kommer til, må beregningene gjentas og grensene eventuelt justeres.

En annen og prinsipielt forskjellig måte å konstruere kontrolldiagrammene på er å gå ut fra nærmere angitte kvalitetskrav, f. eks. hvor stor spredning som er tillatt ved analysen. Slike krav bør ta utgangspunkt i hva resultatene skal brukes til. Spredningen kan også beregnes på grunnlag av de generelle maksimumskrav til tilfeldige feil (standardavvik) som er omtalt tidligere.

Forskjellige former for kontroll

Innenfor kjemisk vannanalyse benytter vi hovedsakelig tre typer diagrammer ved internkontrollen:

- X-diagrammer, som bygger på kontrollresultatene fordelt omkring en sann eller forventet verdi
- R-diagrammer, basert på kontroll av differansen mellom de to resultatene ved en dobbeltanalyse
- D-diagrammer, hvor gjenvinning av en tilsatt stoffmengde blir kontrollert.

Ved en passende kombinasjon av de tre typer diagrammer er det mulig å kontrollere både tilfeldige feil, systematiske feil og metodens deteksjonsgrense. I prinsippet kan samtlige diagrammer benyttes ved de forskjellige former for kontroll. I praksis er hver diagramtype oftest knyttet til en bestemt kontrollform.

Kontrollanalyse av syntetisk løsning

Den mest brukte kontroll er analyse av en syntetisk prøveløsning med antatt kjent konsentrasjon. Denne løsningen fremstilles av et egnet referansemateriale, uavhengig av de vanlige kalibreringsløsningene. En sammenstilling av referansematerialer og kontrollløsninger finnes i Bilag 2.

En prøve av kontrolløsningen tas med hver gang vi utfører analysen rutinemessig. Ved kontrollen benyttes et X-diagram med middelveidien, eventuelt beregnet konsentrasjon (sann verdi), som midtlinje. Resultatene av kontrollanalysene avsettes fortløpende i diagrammet. Dette er illustrert i figur 1.

Spredningen i kontrollresultatene er uttrykk for de tilfeldige feil ved analysen. Ved å sammenligne middelveidien med den sanne verdi, kan vi også få et vink om analysemetoden er påvirket av systematiske feil.

Dersom forsøk viser at de tilfeldige feil ved analyse av syntetiske kontrolløsninger og naturlige vannprøver er tilnærmet like store, gir denne kontrollformen et direkte

mål for reproduserbarheten ved laboratoriets rutinebestemmelser.

Dobbeltanalyse av naturlig prøve

Et mer representativt bilde av de tilfeldige feil får vi ved å utføre to parallelle analyser av en tilfeldig valgt, naturlig vannprøve. Differansen mellom de to kontrollresultatene avsettes i et R-diagram, med null som midtlinje. Det er viktig at det andre resultatet konsekvent trekkes fra det første, og at det tas hensyn til fortegnet når differansen avmerkes i diagrammet. Et eksempel er gitt i Bilag 3.

Dobbeltanalyser gir et mål for repeterbarheten, dvs. spredningen i resultater innenfor en serie. Denne kontrollen kan være nyttig når de tilfeldige feil ved analyse av kontrolløsninger og naturlige prøver ikke er sammenlignbare.

Den aktuelle forbindelse kan være så lite stabil at det skjer konsentrasjonsendringer i løpet av kort tid. I så fall må kontrollen gjennomføres på en måte som gjør at manglende stabilitet kommer til uttrykk i resultatene. Dette oppnår vi ved å plassere den ene delprøven i begynnelsen og den annen mot slutten av analyseserien.

Gjenvinning av tilsatt stoff

De tidligere omtalte kontrollformene gir ingen direkte opplysninger om systematiske feil som skyldes forstyrrende forbindelser i prøven. Slik informasjon kan vi få ved å kontrollere gjenvinningen av det stoff som skal bestemmes.

Kontrollen utføres ved å splitte prøven i to og tilsette en kjent mengde referansemateriale (Bilag 2) til den ene. Begge delprøver analyseres og differansen mellom de to resultatene avsettes i et D-diagram. Som midtlinje i diagrammet benyttes tilsatt stoffmengde, se eksemplet i Bilag 3.

Denne fremgangsmåten er spesielt egnet til kontroll av analyser som utføres ved hjelp av addisjonsmetoden. Da sammensetningen av prøvene ofte er svært ulik, kan eventuelle forstyrrende effekter variere ganske mye fra prøve til prøve. D-diagrammet blir derfor vanskelig å tolke hvis ikke kontrollprøvene er valgt med omhu.

Blindprøvekontroll

Kontroll av blindprøven er nødvendig for å bestemme analysemetodens deteksjonsgrense. Løpende blindprøvekontroll bidrar dessuten til å avsløre eventuelle feil ved reagensene og kontaminering av disse.

Ved kontrollen avmerker vi vanligvis selve blindprøveresultatene i et X-diagram, men for enkelte analyser er det like greit å benytte målt signal eller avlest utslag. Vi legger normalt ikke inn kontrollinjer i disse diagrammene. I Bilag 3 finnes et eksempel.

Alternativt kan differansen mellom to blindprøveverdier avsettes i et R-diagram.

Valg av kontrollopplegg

For å sikre analysekvaliteten burde alle nyttige former for kontroll anvendes rutinemessig. Men i praksis er det nødvendig å foreta en avveining mellom hva vi ønsker av informasjon og hvor mye arbeid som det er realistisk å legge i kontrollopplegget.

Hver analysevariabel må vurderes for seg. Som minimumskontroll anbefales analyse av en syntetisk prøveløsning, kombinert med bruk av X-diagrammer. På denne måten kan vi kontrollere både systematiske og tilfeldige feil og få et inntrykk av spredningen mellom de enkelte analyseserier (reproduserbarhet). Dette er særlig viktig når hensikten med analysene er å kartlegge små konsentrasjonsendringer i prøver som er tatt over lang tid.

Opplegget bør senere suppleres med kontroll av naturlige vannprøver ved hjelp av R-diagrammer. Denne kontrollformen benytter vi til å undersøke spredningen i resultater innen én og samme analyseserie (reperbarhet). Om nødvendig kan kontrollen utvides ytterligere ved gjenvinningsforsk med tilsatt stoff.

Kontrolløsnings konsentrasjon bør velges slik at den er typisk for det normale konsentrasjonsnivå i prøvene. Bruk av kontrolløsninger med konsentrasjoner som foreslått i Bilag 2 kan gjøre det enklere å sammenligne resultatene med andre laboratorier.

Øker standardavviket ved en analyse vesentlig med konsentrasjonen, bør vi

benytte to kontrolløsninger i nærheten av henholdsvis øvre og nedre grense for metodens bruksområde. Anvendes bare én kontrolløsning, bør den med høyest konsentrasjon velges. I tillegg kan kontrollen omfatte analyse av naturlige prøver i det midtre konsentrasjonsområde.

Vi bør kontrollere blindprøven regelmessig hvis analyseresultatene ligger nær metodens deteksjonsgrense eller hvis blindprøveverdien er stor. Utover dette kan blindprøvekontroll begrenses til forsøk med å bestemme en nedre, praktisk bestemmelsesgrense for metoden før den tas i rutinemessig bruk.

Tolkning av kontrolldata

Kontrollanalysene må gjennomføres konsekvent hver eneste gang laboratoriet foretar rutinebestemmelser. Det enkelte resultat skal straks avsettes i kontrollidiagrammet og vurderes etter gitte regler.

Det er nødvendig å være på vakt hvis et kontrollresultat faller utenfor kontrollinjene eller hvis det er en viss systematikk i fordelingen av resultatene over tid. Vi sier at resultatene er *ute av statistisk kontroll* når

- ett resultat faller utenfor aksjonsgrensene
- to til tre resultater etter hverandre faller utenfor alarmgrensene
- syv resultater i rekkefølge ligger på samme side av midtlinjen.

Det er vanskelig å gi generelle retningslinjer for hvordan laboratoriet skal reagere når analysen er ute av kontroll. De forskjellige analysevariable kan ikke behandles likt. For



”—nødvendig å være på vakt—”

noen analyser vil bruk av statistisk fastlagte kontrollinjer føre til at resultatene faller utenfor alarmgrensene urimelig ofte. Her bør analytikerens erfaring og skjønn være avgjørende ved vurderingen.

Ligger et resultat utenfor aksjonsgrensene, skal det straks foretas tre ekstra kontrollanalyser (ikke bare én). Hvis de nye resultatene faller innenfor alarmgrensene, fortsetter vi med rutineanalysene. I motsatt fall må vi først oppspore mulige feil og fjerne årsakene. Problemet og løsningen av dette bør dokumenteres for senere formål. Analyser som er utført etter siste akseptable kontrollresultat må gjentas.

Kvalitetskontroll i praksis

Den vanlige fremgangsmåte ved innføring av kvalitetskontroll på laboratoriet beskrives best gjennom et praktisk eksempel. Vi skal her ta for oss kontroll av totalt organisk karbon, TOC, i ferskvann.

Ved kontrollen benytter vi en syntetisk prøveløsning og avsetter resultatene i et X-diagram, se figur 8. Eksempler på bruk av andre kontrollformer og diagramtyper er gitt i Bilag 3.

Fremstilling av kontrolløsning

Innholdet av TOC i naturlig ferskvann er oftest mellom 1 og 10 mg/l C. Vi har valgt å

benytte en kontrolløsning med konsentrasjon 5 mg/l C.

Stamløsning, 1000 mg/l C: 2,125 g kaliumhydrogenftalat ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), som på forhånd er tørket 2 timer ved 120 °C, løses i avionisert vann og fortynnes til 1 liter i målekolbe. Løsningen er holdbar i minst to måneder når den oppbevares i kjøleskap.

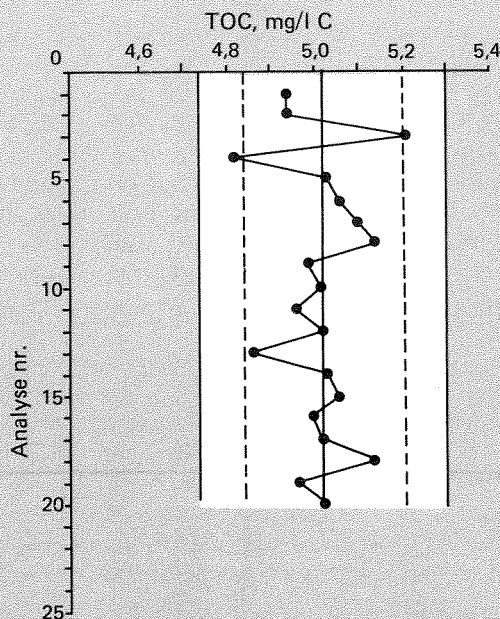
Kontrolløsning, 5,00 mg/l C: 5 ml av stamløsningen pipetteres i en 1 liters målekolbe og fortynnes med avionisert vann til merket. Denne løsningen er holdbar minst én uke i kjøleskap.

Vi analyserer kontrolløsningen – sammen med prøvene – hver gang laboratoriet utfører TOC-bestemmelser. Resultatene avsetter vi straks i X-diagrammet.

Figur 8.

Kontrolldiagram (X-diagram) ved bestemmelse av totalt organisk karbon, TOC, i vann. Diagrammet

bygger på 20 analyser av en syntetisk kontrolløsning med konsentrasjon 5,00 mg/l C.



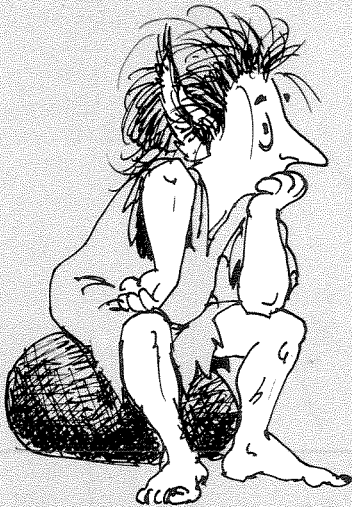
Dato	Kontrollresultat, mg/l C	Anmerkninger
4/6	4,94	Ny stamløsning
5/6	4,94	
6/6	5,21	Ustabil bakgrunn
7/6	4,82	Ustabil bakgrunn
10/6	5,03	
11/6	5,06	
13/6	5,10	Ny kontrolløsning
14/6	5,14	
17/6	4,99	
18/6	5,02	
19/6	4,96	
20/6	5,02	
24/6	4,86	Ny kontrolløsning
26/6	5,03	
27/6	5,06	
28/6	5,00	
1/7	5,02	
2/7	5,14	Ny kontrolløsning
3/7	4,96	
8/7	5,03	
9/7	4,60	Ute av kontroll

Bearbeidelse av kontrolldata

En praktisk fremgangsmåte ved registrering av kontrolldata er å skrive resultatene i et skjema rett ut for de tilhørende punkter i diagrammet. For oversiktens skyld kan selve kontrolldiagrammet dreies 90°, som i figur 8. I skjemaet noterer vi alle opplysninger som kan ha betydning for tolking av materialet, f. eks. bruk av nylaget stam- eller kontrolløsning, bytte av reagenser eller målecelle, instrumentelle problemer og skifte av analytiker. Skjemaene arkiveres, slik at vi senere kan kontrollere forholdene på et gitt tidspunkt.

I dette tilfelle er det utført 20 kontrollanalyser i løpet av en periode på seks uker. Vi foretar nødvendige statistiske beregninger ved bruk av formlene i Bilag 4. Det gir følgende data for vurdering av resultatene:

Sann verdi, mg/l C	5,00
Antall analyser (n)	20
Antall frihetsgrader (n-1)	19
Middelverdi (\bar{x}), mg/l C	5,02
Standardavvik (s), mg/l C	0,092
Relativt standardavvik, %	1,8



—fortsatt ute av kontroll—

Fastlegging av kontrollinjer

Middelverdien og standardavviket danner grunnlag for plassering av kontrollinjer i X-diagrammet. Vi avmerker alarmgrenser ved 5,20 og 4,84 mg/l C ($\bar{x} \pm 2s$). Tilsvarende legger vi inn aksjonsgrenser ved 5,30 og 4,74 mg/l C ($\bar{x} \pm 3s$).

Alle tyve kontrollresultater er innenfor aksjonsgrensene. Fall derimot ett eller flere resultater utenfor disse grensene, må de forkastes og middelverdi og standardavvik beregnes på ny. Vi beregner nye kontrollinjer og undersøker om de gjenværende resultater holder seg innenfor aksjonsgrensene. Utelatelse av enkeltverdier foretas før vurdering av systematiske og tilfeldige feil.

Vurdering av systematiske feil

For å undersøke om det er gjort systematiske feil under analysen sammenligner vi middelverdien med antatt sann verdi. Dette skjer ved hjelp av en t-test. Ved å sette inn de aktuelle data i formel 7 (Bilag 4) får vi t-verdien 0,97.

I tabell 1 (Bilag 5) kan vi finne den kritiske t-verdi, som svarer til at middelverdi og sann verdi med 95 % sannsynlighet ikke er like. Verdien er 2,09 (95 % konfidensnivå, 19 frihetsgrader).

Beregnet t-verdi er i dette tilfelle mindre enn kritisk t-verdi. Det tyder på at analyse-resultatene ikke er påvirket av systematiske feil. Statistiske metoder av denne typen vil som regel bare gi kriterier for å avgjøre om det foreligger signifikante forskjeller. At avvik ikke er påvist, utelukker ikke at systematiske feil er tilstede.

Kontrollresultat nr. 21 (ikke avmerket i diagrammet) ligger under nedre aksjonsgrense. Vi registrerer dette resultatet, men forkaster det og utfører tre nye kontrollanalyser. Forutsatt at alle tre resultater faller innenfor alarmgrensene kan vi gå videre med rutineanalysene. De tre kontrollresultatene tas med ved nye beregninger av middelverdi og standardavvik.

Er analysen fortsatt ute av kontroll, må vi vurdere hvilke feilkilder som kan være årsak

til avviket. Kontroll av reagensene og av kalibreringen er vanlige tiltak i slike tilfeller.

Vurdering av tilfeldige feil

Ifølge teorien skal gjennomsnittlig ett av tyve resultater (5 %) falle utenfor alarmgrensene. Her ser vi at to kontrollresultater (10 %) ligger så vidt utenfor disse grensene. Årsaken antas å ha vært ustabil bakgrunnssignal under målingene. Resultatene ble derfor bare tatt til etterretning. Standardavviket av kontrollresultatene er 0,092 mg/l C og relativt standardavvik 1,8 %. Totalt sett ble presisjonen ved kontrollserien funnet tilfredsstillende.

Størrelsen av de tilfeldige feil kan ha endret seg over tid. Vi bør derfor sammenligne med tidligere kontrollresultater, hvis slike finnes. La oss anta at forrige kontrollserie ga følgende data:

Antall analyser (n)	18
Antall frihetsgrader (n-1)	17
Middelverdi (\bar{x}), mg/l C	4,96
Standardavvik (s), mg/l C	0,140

For å vurdere om standardavvikene ved de to datasett er signifikant forskjellige kan vi benytte en *F-test*. Ved hjelp av formel 6 (Bilag 4) beregner vi *F*-verdien 2,32. I tabell 2 (Bilag 5) finner vi den kritiske verdi, $F \approx 2,5$, som svarer til 95 % sannsynlighet for at standardavvikene er forskjellige. Da beregnet verdi er mindre enn kritisk verdi, har vi

ikke kunnet påvise forandringer i de tilfeldige feil.

Hvis derimot *F*-testen tyder på at det er signifikant forskjell mellom standardavvikene, må vi undersøke om analysebetingelsene er endret, f. eks. gjennom innføring av nye arbeidsrutiner. Et skifte av laboratoriepersonell virker gjerne inn på presisjonen ved analysen, spesielt hvis den krever mye øvelse. Dersom flere personer veksler om å utføre en bestemt analyse, må samtlige foreta kontrollanalyser.

Ved beregning av felles middelverdi og standardavvik for flere kontrollserier benytter vi formlene 9 og 10 (Bilag 4). Slike beregninger er aktuelle etter at internkontrollen har vært praktisert en tid, f. eks. når stamløsningen er brukt opp eller middelverdien av kontrollresultatene varierer fra én serie til en annen.

Den tilfeldige feil øker i alminnelighet hvis flere av faktorene som påvirker analyseresultatet varierer. Derfor er spredningen innenfor en enkelt analyseserie som regel mindre enn mellom ulike serier analysert over tid. For rutineanalyser er det mest realistisk å beregne spredningen på grunnlag av data fra flere serier i en passende periode.

Ved et egnet kontrollopplegg er det mulig å få et mål både for spredningen som har sin årsak i tilfeldige feil innenfor en bestemt analyseserie og den som skyldes tilfeldige feil mellom forskjellige serier. Slike opplysninger er verdifulle når vi søker de viktigste feilkildene ved en analyse. Et eksempel finnes i Bilag 3.

Utvidet kvalitetskontroll

Åpen og lukket kontroll

Bruk av kontrolldiagrammer er i utgangspunktet en form for åpen kontroll. Den som utfører en bestemt analyse vet til enhver tid hvilke prøver som er kontrollprøver. Det kan føre til at man legger mer omtanke og arbeid i kontrollanalysene enn rutineanalysene, men er neppe noe problem så lenge analytikeren har formålet med kontrollen klart for seg.

I et lukket kontrollsystem kan alle de kontrollformer som er omtalt tidligere benyttes. Kontrollen gjennomføres ved at en utpekt person sørger for at nødvendige kontrollprøver følger de øvrige prøvene under analysen. Kontrollprøvene kan for eksempel være syntetiske løsninger med kjente stoffkonsentrasjoner.

En kombinasjon av åpen og lukket kontroll er nyttig når vi ønsker å sammenligne analysefeilen med den totale feil. Sistnevnte inkluderer feil som oppstår under innsamling og forbehandling av prøvene.

Kontroll av forbehandling

Det kontrollprogram som er beskrevet hittil sier intet om mulige feil som skyldes forbe-

handling (f. eks. filtrering) og lagring av prøvene før analyse. Feil av denne art kommer i tillegg til dem som forekommer under den egentlige analysen.

Eventuell kontaminering fra prøveflasker og -glass lar seg lett kontrollere: Den aktuelle emballasje fylles med avionisert eller destillert vann og tilsettes konserveringsmiddel hvis dette er rutine. Løsningene registreres som vanlige prøver og følger disse gjennom laboratoriet. Resultatene avsettes i diagrammer for blindprøvekontroll.

Kontroll av prøvetaking

Ideelt sett burde også prøvetaking dekkes av kvalitetskontrollen. Det byr imidlertid på praktiske problemer hvis prøvene blir levert eller sendt laboratoriet av utenforstående.

I de tilfeller hvor laboratoriet deltar i prøvetakingen er det enklere å skaffe informasjon: Ved å samle inn flere prøver fra samme stasjon/dyp kan vi få et bilde av usikkerheten ved denne prosessen. For noen analysevariable kan vi kontrollere lagringseffekter ved å konservere en delprøve i felt, mens hovedprøven bringes ukonservert til laboratoriet.



”—glass lar seg lett kontrollere—”

Anbefalt lesning

Caulcutt, R. & R. Boddy: Statistics for analytical chemists. London, 1983.

Cheeseman, R.V. & A.L. Wilson: Manual on analytical quality-control for the water industry. Water Research Centre, Technical Report TR 66, 1978.

Duncan, A.J.: Quality control and industrial statistics. Illinois, 1974.

Gardiner, J. & A.L. Wilson: Accuracy required of analytical results for water quality data banks. Water Research Centre, Technical Report TR 34, 1976.

Hovind, H.: Kontrolldiagrammer som hjelpemiddel i kontrollen av kjemiske analysedata. Norsk institutt for vannforskning, 1981.

Jensen, V.B., K. Haapala, H. Hovind & Ö. Lindgren: Håndbog i intern kvalitetskontrol på vandlaboratorier. Utarbeidet for Nordisk Ministerråd. Vandkvalitetsinstituttet, 1984.

Kateman, G. & F.W. Pijpers: Quality control in analytical chemistry. Chemical Analysis, vol. 60. New York, 1981.



Bilag 1

Norsk Standard (NS) for vannundersøkelser

Fysisk-kjemiske analysemetoder pr. 1. september 1986

Analysegruppe	NS	Standarden beskriver	Måleområde
Enkle fysiske målinger	4720	Måling av pH	—
	4721	Måling av konduktivitet	—
	4722	Bestemmelse av fargetall	2-70 mg/l Pt
	4723	Nefelometrisk bestemmelse av turbiditet	0,1-40 FTU
Uorganiske hovedkomponenter	4727	Bestemmelse av klorid	10-250 mg/l Cl
	4756	Bestemmelse av klorid. Potensiometrisk titrering	1-100 mg/l Cl
	4769	Bestemmelse av klorid. Fotometrisk metode	0,1-5 mg/l Cl
	4754	Alkalitet. Potensiometrisk titrering	>0,02 mmol/l
	4755	Aciditet. Potensiometrisk titrering	>0,02 mmol/l
	4726	Bestemmelse av kalsium	2-150 mg/l Ca
	4728	Bestemmelse av summen av kalsium og magnesium. Titrimerisk metode	0,05-4 mmol/l
	4776	Metaller i vann. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Spesielle retningslinjer for kalsium og magnesium	0,02-7 mg/l Ca 0,002-0,5 mg/l Mg
	4775	Metaller i vann. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Spesielle retningslinjer for natrium og kalium	0,01-1 mg/l Na 0,02-2 mg/l K
Tungmetaller m.v.	4741	Bestemmelse av jern. Fotometrisk metode	5-1500 µg/l Fe
	4742	Bestemmelse av mangan. Fotometrisk metode	5-1000 µg/l Mn
	4747	Bestemmelse av aluminium. Fotometrisk metode	10-600 µg/l Al
	4770	Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Generelle prinsipper og retningslinjer	—
	4771	Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Ekstraksjon	—
	4772	Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Spesielle retningslinjer for aluminium	0,03-100 mg/l Al
	4773	Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Spesielle retningslinjer for bly, jern, kadmium, kobolt, kobber, nikkel og sink	0,01-20 mg/l Pb 0,005-10 mg/l Fe 0,002-2 mg/l Cd 0,005-10 mg/l Co 0,002-10 mg/l Cu 0,005-10 mg/l Ni 0,005-2 mg/l Zn

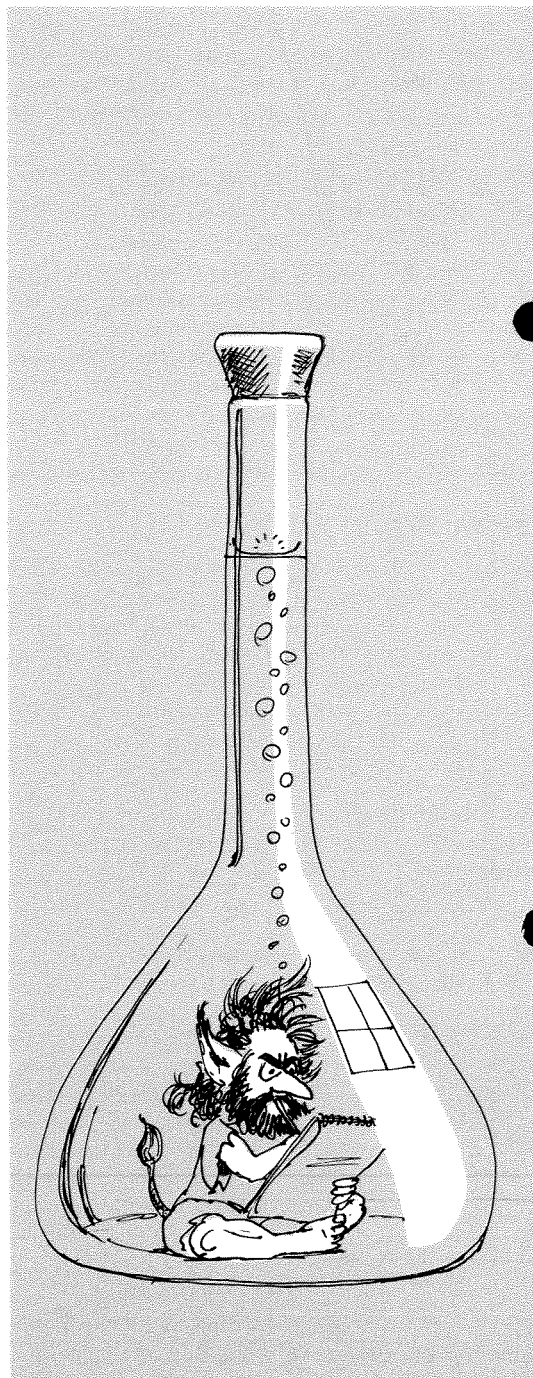
Analysegruppe	NS	Standarden beskriver	Måleområde
	4774	Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Spesielle retningslinjer for mangan	0,005-10 mg/l Mn
	4777	Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved atomabsorpsjonsspektrofotometri i flamme. Spesielle retningslinjer for krom	0,05-10 mg/l Cr
Næringsalter og pigmenter	4724	Bestemmelse av fosfat	2-800 µg/l P
	4725	Bestemmelse av totalfosfor. Oppslutning med peroksoedisulfat	2-800 µg/l P
	4746	Bestemmelse av ammonium-nitrogen	1-1200 µg/l N
	4744	Bestemmelse av nitritt-nitrogen	1-500 µg/l N
	4745	Bestemmelse av summen av nitritt- og nitrat-nitrogen	5-500 µg/l N
	4743	Bestemmelse av nitrogeninnhold etter oksydasjon med peroksoedisulfat (totalnitrogen)	10-1200 µg/l N
	4766	Bestemmelse av klorofyll α, spektrofotometrisk måling i acetonekstrakt	> 1 µg/l
	4767	Bestemmelse av klorofyll α, spektrofotometrisk måling i metanolekstrakt	> 1 µg/l
Diverse uorganiske forbindelser	4729	Bestemmelse av klor. Fotometrisk metode	0,03-3 mg/l Cl ₂
	4731	Bestemmelse av klor. Titrimerisk metode	0,03-3 mg/l Cl ₂
	4734	Bestemmelse av oppløst oksygen	> 0,1 mg/l O ₂
	4735	Bestemmelse av sulfid i naturlig vann. Kolorimerisk metode	0,01-2 mg/l S
	4737	Bestemmelse av sulfid i avløpsvann. Kolorimerisk metode	0,03-5 mg/l S
	4740	Bestemmelse av fluorid	0,1-1000 mg/l F
Organiske forbindelser	4738	Bestemmelse av fenoler	0,001-50 mg/l
	4739	Bestemmelse av anioniske overflateaktive stoffer	0,025-100 mg/l
	4752	Bestemmelse av olje og fett. Gravimerisk metode	> 2 mg/l
	4753	Bestemmelse av olje og fett. Infrarødspektrofotometrisk metode	0,1-100 mg/l
Uspesifikke stoffer	4759	Bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk, COD-Mn. Oksydasjon med permanganat	1-10 mg/l O
	4748	Bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk, COD-Cr. Oksydasjon med dikromat	10-700 mg/l O
	4749	Biokjemisk oksygenforbruk, BOD. Fortynningsmetode	> 2 mg/l O
	4758	Biokjemisk oksygenforbruk, BOD. Manometrisk metode	> 10 mg/l O
	4733	Bestemmelse av suspendert stoff i avløpsvann og dets gløderest	> 5 mg/l
	4760	Bestemmelse av grove partikler og fibre i avløpsvann og deres gløderest	> 5 mg/l
	4764	Tørrstoff og gløderest i vann, slam og sedimenter	> 20 mg/l

Referansematerialer og kontrolløsninger

Analyse av syntetiske prøver er et viktig element i internkontrollen. Kjemiske forbindelser – referansematerialer – egnet til fremstilling av kontrolløsninger og som tilsetning til naturlige prøver er oppført nedenfor. For hvert stoff er angitt eventuell tørking (i °C og timer), innveid mengde til stamløsningen og forslag til konsentrasjon av kontrolløsningen(e). For oversiktens skyld er analysene gruppert på tilsvarende måte som i Bilag 1.

Til å begynne med er det ofte hensiktsmessig å fremstille separate kontrolløsninger for den enkelte analysevariabel. Senere, etter å ha fått noe erfaring, kan det være mer rasjontelt å lage felles stamløsninger for grupper av analyser, f.eks. til kontroll av hovedkationer (kalsium, magnesium, natrium, kalium) eller nitrogenvariable (ammonium, nitrat, totalnitrogen). Bruk av samme referansemateriale for forskjellige formål kan spare arbeid. For eksempel kan en kaliumkloridløsning benyttes til å kontrollere bestemmelser både av kalium, klorid og konduktivitet. Laboratoriets rutiner er avgjørende for hvorledes kontrollopplegget best skal gjennomføres i praksis.

Ved gjenvinningsforsøk med naturlige prøver bør mengden stoff som tilsettes være så stor at konsentrasjonsøkningen blir 10 % eller mer.



Enkle fysiske målinger

Analysevariabel (Norsk Standard)	Referansemateriale (tørketemp. og -tid)	Stoffmengde i stamløsningen	Konsentrasjon av kontrolløsning
pH (NS 4720, 2. utg.)	KH_2PO_4 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,39 g/l 4,43 g/l = pH 6,87	pH 6,87
Konduktivitet (NS 4721)	KCl (110°/1-2 h)	7,456 g/l = 100 mmol/l	0,5 mmol/l = 7,390 mS/m
Fargetall (NS 4722)	K_2PtCl_6 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + kons. HCl	2,492 g/l 2,00 g/l 200 ml/l = 1000 mg/l Pt	20 mg/l Pt
Turbiditet (NS 4723)	Formazin	Se NS 4723 = 400 FTU	2 FTU

Uorganiske hovedkomponenter

Analysevariabel (Norsk Standard)	Referansemateriale (tørketemp. og -tid)	Stoffmengde i stamløsningen	Konsentrasjon av kontrolløsninger
Klorid (NS 4756/4769)	NaCl (110°/1-2 h)	1,648 g/l = 1000 mg/l Cl	1 mg/l Cl 10 mg/l Cl
Sulfat	Na_2SO_4 (110°/2 h)	1,479 g/l = 1000 mg/l SO_4	1 mg/l SO_4 10 mg/l SO_4
Alkalitet (NS 4754)	Na_2CO_3 (270-300°/2 h)	2,120 g/l = ca. 20 mmol/l	0,2 mmol/l 2 mmol/l
Aciditet (NS 4755)	Kaliumhydrogenftalat (120°/2 h)	4,085 g/l = ca. 20 mmol/l	0,2 mmol/l 2 mmol/l
Kalsium (NS 4776)	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,3668 g/l = 100 mg/l Ca	0,5 mg/l Ca 5 mg/l Ca
Magnesium (NS 4776)	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,014 g/l = 100 mg/l Mg	0,05 mg/l Mg 0,5 mg/l Mg
Natrium (NS 4775)	NaCl (110°/1-2 h)	0,2542 g/l = 100 mg/l Na	0,2 mg/l Na 1 mg/l Na
Kalium (NS 4775)	KCl (110°/1-2 h)	0,1907 g/l = 100 mg/l K	0,2 mg/l K 2 mg/l K

Tungmetaller m.v.

Analysevariabel (Norsk Standard)	Referansemateriale (tørketemp. og -tid)	Stoffmengde i stamløsningen	Konsentrasjon av kontrolløsninger
Jern (NS 4741)	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + 4 M H_2SO_4	0,702 g/l 10 ml/l = 100 mg/l Fe	50 $\mu\text{g/l}$ Fe 1200 $\mu\text{g/l}$ Fe
Mangan (NS 4742)	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 4 M H_2SO_4	0,308 g/l 10 ml/l = 100 mg/l Mn	50 $\mu\text{g/l}$ Mn 800 $\mu\text{g/l}$ Mn
Aluminium (NS 4747)	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ + 4 M H_2SO_4	1,758 g/l 10 ml/l = 100 mg/l Al	100 $\mu\text{g/l}$ Al 500 $\mu\text{g/l}$ Al
Metaller, bestemt ved atomabsorpsjon	Metallsalter, evt. i form av konsentrater (handelsvare)	Se NS 4772-74 og NS 4777 = 1000 mg/l	–

Næringsalter

Analysevariabel (Norsk Standard)	Referansemateriale (tørketemp. og -tid)	Stoffmengde i stamløsningen	Konsentrasjon av kontrolløsninger
Fosfat (NS 4724, 2. utg.)	KH_2PO_4 (105°/1 h) + 4 M H_2SO_4	0,2197 g/l 10 ml/l = 50 mg/l P	20 $\mu\text{g/l}$ P 750 $\mu\text{g/l}$ P
Totalfosfor (NS 4725, 3. utg.)	Dinatrium-adenosin- 5'-monofosfat, 5 H_2O + 4 M H_2SO_4	0,6315 g/l 10 ml/l = 50 mg/l P	20 $\mu\text{g/l}$ P 750 $\mu\text{g/l}$ P
Ammonium (NS 4746)	NH_4Cl (105°/2 h)	0,3819 g/l = 100 mg/l N	50 $\mu\text{g/l}$ N 1000 $\mu\text{g/l}$ N
Nitritt (NS 4744)	NaNO_2 (110°/2 h)	0,4922 g/l = 100 mg/l N	10 $\mu\text{g/l}$ N 100 $\mu\text{g/l}$ N
Nitritt + nitrat (NS 4745)	KNO_3 (110°/2 h)	0,7218 g/l = 100 mg/l N	50 $\mu\text{g/l}$ N 500 $\mu\text{g/l}$ N
Totalnitrogen (NS 4743)	Dinatrium-dihydrogen- etylendiamintetra- acetat, 2 H_2O (EDTA) (80°/2 h)	1,329 g/l = 100 mg/l N	100 $\mu\text{g/l}$ N 1000 $\mu\text{g/l}$ N

Andre uorganiske forbindelser

Analysevariabel (Norsk Standard)	Referansemateriale (tørketemp. og -tid)	Stoffmengde i stamløsningen	Konsentrasjon av kontrolløsning
Klor (NS 4729/4731)	NaOCl i 0,1 M NaOH (handelsvare)	ca. 35 mg/l Cl ₂	0,5 mg/l Cl ₂
Fluorid (NS 4740)	NaF	0,2210 g/l = 100 mg/l F	0,5 mg/l F

Uspesifikke stoffer

Analysevariabel (Norsk Standard)	Referansemateriale (tørketemp. og -tid)	Stoffmengde i stamløsningen	Konsentrasjon av kontrolløsning
Totalt organisk karbon	Kaliumhydrogenftalat (120°/2 h)	2,125 g/l = 1000 mg/l C	5 mg/l C
Kjemisk oksygen- forbruk, COD-Cr (NS 4748)	Kaliumhydrogenftalat (120°/2 h)	0,4251 g/l = 500 mg/l O	50 mg/l O
Biokjemisk oksy- genforbruk, BOD ₇ (NS 4749/4758)	D-glukose L-glutaminsyre (70-80°/3 h)	0,150 g/l 0,150 g/l	Se NS 4749 = 225 ± 10 mg/l O
Suspendert stoff (NS 4733, 2. utg.)	Kaolin Mikrokrystallinsk cellulose (105°/1 h)	1,000 g/l 1,000 g/l = 2 g/l tørrstoff + 1 g/l gløderest	25 mg/l kaolin 25 mg/l cellulose = 50 mg/l tørrstoff + 25 mg/l gløderest

Praktiske eksempler

Bruk av forskjellige typer kontrolldiagrammer

1. Dobbelanalyse av naturlig prøve: R-diagram

Bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk ved oksydasjon med permanganat, COD-Mn, anvendes som mål på innholdet av lett nedbrytbart organisk stoff i lite belastet ferskvann. Selv under standardiserte betingelser varierer oksydasjonsgraden med arten av organisk materiale i prøven. Helst burde vi derfor benytte en syntetisk løsning med kjent oksygenforbruk til internkontrollen. Et egnet referansemateriale, som både er stabilt i løsning og gir en oksydasjonsgrad av samme størrelse som for naturlig vann, finnes dessverre ikke.

Av den grunn gjennomfører vi kontrollen som en dobbeltanalyse av naturlige prøver.

Differansen mellom de to resultatene avsettes i et R-diagram, se figur 9. For at variasjonen i kontrollresultatene ikke skal bli for stor, har vi valgt å benytte prøver med COD-verdi i området 2-7 mg/l O.

Bearbeidelse av kontrolldata

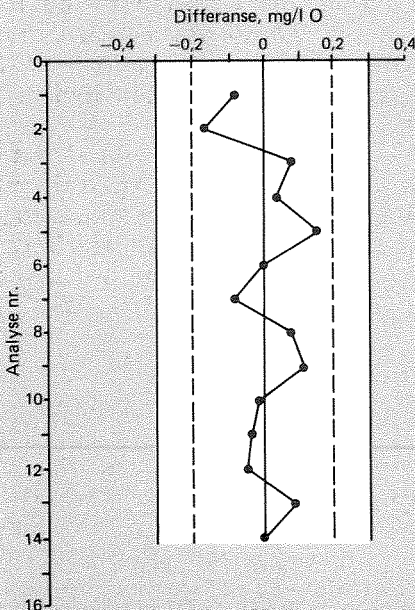
I løpet av tre måneder er det foretatt 14 kontrollanalyser. Resultatparene er oppført i skjemaet (figur 9). Ved beregning av differansen er det andre resultatet konsekvent trukket fra det første, slik at forventet middeldifferanse blir lik null. Bruk av formlene i Bilag 4 gir følgende data:

Antall dobbeltanalyser	14
Middelværdi av 1. analyse, mg/l O	4,00
Middelværdi av differanser, mg/l O	0,013
Standardavvik av differanser, mg/l O	0,089

Figur 9.

Kontrolldiagram (R-diagram) ved bestemmelse av vannets kjemiske oksygenforbruk, COD-Mn. Dia-

grammet bygger på 14 dobbeltanalyser av naturlige vannprøver i området 2-7 mg/l O.



Dato	Kontrollresultater, mg/l O		Differanse 1 - 2	Anmerkninger
	1	2		
5/2	4,63	4,71	0,08	
6/2	6,47	6,63	0,16	
7/2	2,55	2,47	0,08	
13/2	3,69	3,65	0,04	
14/2	4,85	4,69	0,16	Vannbad reparert
19/2	4,50	4,50	0	
27/2	4,65	4,73	0,08	
5/3	2,94	2,86	0,08	
6/3	4,32	4,20	0,12	
19/3	2,58	2,59	0,01	Ny permanganat
20/3	3,41	3,44	0,03	
28/3	5,83	5,87	0,04	
17/4	2,93	2,83	0,10	
18/4	2,63	2,63	0	

Fastlegging av kontrollinjer

Middelverdi og standardavvik av differansene danner utgangspunkt for plassering av kontrollinjer i R-diagrammet. Vi avmerker alarmgrenser ved $\pm 0,18$ mg/l O ($0 \pm 2s$) og aksjonsgrenser ved $\pm 0,27$ mg/l O ($0 \pm 3s$).

Samtlige kontrollresultater ligger innenfor aksjonsgrensene. Hvis ikke, forkaster vi de resultater som faller utenfor og beregner middelverdi og standardavvik på ny. Deretter fastlegger vi nye kontrollinjer og undersøker om de gjenværende resultater er innenfor aksjonsgrensene. I så fall kan vi vurdere om det foreligger systematiske eller tilfeldige feil.

Vurdering av systematiske feil

Ved denne kontrollformen har vi ingen sann verdi å sammenligne analyseresultatene med. Derimot kan vi undersøke om det er systematisk avvik mellom de to enkeltverdiene i resultatparet.

Ved hjelp av en t-test kan vi avgjøre om middeldifferansen er forskjellig fra null. Innsetting av de aktuelle data i formel 7 (Bilag 4) gir t-verdien 0,55. I tabell 1 (Bilag 5) finner vi at den kritiske t-verdi er 2,16 (95 % konfidensnivå, 13 frihetsgrader). Beregnet verdi er altså mindre enn kritisk verdi. Det betyr at avviket fra null ikke er statistisk signifikant.

Vurdering av tilfeldige feil

Standardavviket av differansene er 0,089 mg/l O. Dette gir uttrykk for metodens reproduserbarhet, dvs. den best mulige presisjon. Presisjonen ved rutineanalysene – reproduserbarheten – må antas å være dårligere, siden den er påvirket av variasjoner i analysebetingelsene fra dag til dag.

Sammenligning av den tilfeldige feil (standardavviket) ved ulike analyseserier gjøres ved hjelp av en F-test, som beskrevet tidligere for syntetiske kontrollønsninger.

2. Gjenvinning av tilsatt stoff:

D-diagram

Direkte bestemmelse av bly i ferskvann med flammeløs atomabsorpsjon gir ofte for lave resultater på grunn av kjemisk interferens,

særlig hvis vannet har høyt humusinnhold. Som kontroll på interferenseffekter kan vi undersøke om det er mulig å gjenvinne en tilsatt mengde bly.

Til kontrollen velger vi naturlige vannprøver med et blyinnhold i området 1-10 $\mu\text{g/l}$, slik at variasjonen i kontrollresultatene ikke blir for stor. Prøven splittes i to og 10 ml av den ene delprøven tilsettes 10 μl av en blyløsning med konsentrasjon 2 mg/l, hvilket tilsvarer et konsentrasjonstillegg på 2 $\mu\text{g/l}$.

Vi analyserer begge delprøver og avmerker differansen i et D-diagram, se figur 10.

Bearbeidelse av kontrolldata

Resultatene av de 12 kontrollanalyser som er foretatt i løpet av seks måneder er oppført i skjemaet (figur 10). Ved å bruke formlene i Bilag 4 fås følgende data:

Sann verdi (T), $\mu\text{g/l}$ Pb	2,00
Antall analyser	12
Middelverdi av differanser, $\mu\text{g/l}$ Pb	1,83
Standardavvik av differanser, $\mu\text{g/l}$ Pb	0,115

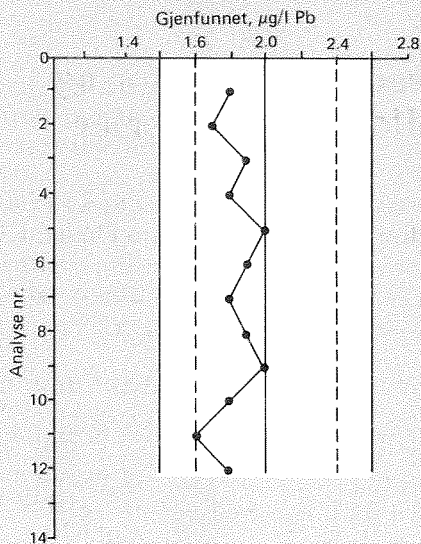
Fastlegging av kontrollinjer

Hvis vi benytter et innsamlet datamateriale til å finne plasseringen av kontrollinjene i D-diagrammet, kan vi oppleve at analysen blir bedømt som «ute av kontroll» forholdsvis ofte. Ettersom de statistisk fastlagte alarmgrensene i dette tilfelle ligger ved 1,77 og 2,23 $\mu\text{g/l}$ Pb ($T \pm 2s$), vil én av kontrollverdiene falle under nedre grense.

Vi har i stedet valgt å anse et standardavvik på 0,2 $\mu\text{g/l}$ som akseptabelt ved bestemmelse av bly i denne konsentrasjonsområdet. Alarmgrensene blir i så fall liggende ved 1,6 og 2,4 $\mu\text{g/l}$ Pb og de tilsvarende aksjonsgrenser ved 1,4 og 2,6 $\mu\text{g/l}$ Pb ($T \pm 3s$).

Vurdering av systematiske feil

Ved hjelp av en t-test kan vi sammenligne gjennfunnet mengde bly med den som er tilsatt. Med formel 7 (Bilag 4) beregner vi t-verdien 5,12 for kontrollresultatene. Tabell 1 (Bilag 5) gir en kritisk t-verdi lik 2,20 (95 % konfidensnivå, 11 frihetsgrader). Her er altså beregnet verdi større enn kritisk verdi. Vi tar dette som en indikasjon på at kontrollen har gitt systematisk avvikende resultater.



Dato	Kontrollresultater, µg/l Pb		Gjenfunnet 1-2	Anmerkninger
	1	2		
13/1	6,0	4,1	1,8	
22/1	3,5	1,8	1,7	
4/2	9,4	7,5	1,9	
25/2	5,0	3,2	1,8	Nytt grafitrør
20/3	7,7	5,7	2,0	
10/4	8,0	6,1	1,9	Nytt grafitrør
2/5	9,7	7,9	1,8	
15/5	6,8	4,9	1,9	
27/5	10,5	8,5	2,0	
12/6	7,4	5,6	1,8	Nytt grafitrør
24/6	5,1	3,5	1,6	
17/7	8,8	7,0	1,8	

Figur 10.

Kontrolldiagram (D-diagram) ved bestemmelse av bly i vann med flammeløs atomabsorpsjon. Dia-

grammet bygger på gjenvinning av en kjent mengde bly, tilsatt 12 naturlige vannprøver.

Vurdering av tilfeldige feil

Det er vanskelig å gi noe sikkert anslag for størrelsen av de tilfeldige feil ved denne kontrollformen, siden gjenfunnet mengde bly avhenger av den enkelte prøves sammensetning. Vi har dessuten anvendt kontrollprøver med konsentrasjoner nær metodens deteksjonsgrense, fordi innholdet av bly ved de aller fleste rutineanalysene ligger på dette nivået.

Ideelt sett burde konsentrasjonene vært vesentlig høyere. Prøver med blyinnhold under deteksjonsgrensen bør helt unngås ved kontrollanalysene.

3. Blindprøvekontroll: X-diagram

Bestemmelse av vannets nitrogeninnhold (totalnitrogen) etter oksydasjon med peroksoedisulfat gir alltid målbare blindprøveverdier. Det skyldes i stor grad at nitrogen blir tilført prøvene fra kjemikalier og fortynningsvann under oppslutningen. Regelmessig blindprøvekontroll er nødvendig for å kunne korrigere for dette nitrogentilskuddet.

Blindprøvene fremstilles ved å autoklavere avionisert (destillert) vann med oksydationsløsning i henhold til NS 4743. Verdiene avsettes i et X-diagram, se figur 11. Vi sløyfer oftest kontrollinjer i diagrammet, da variasjoner i blindprøveverdiene ikke nødvendigvis har sammenheng med feil under selve analysen.

Bearbeidelse av kontrolldata

I skjemaet (figur 11) er oppført 30 løpende blindprøveverdier over en kontrollperiode på fem måneder. Vi bruker formlene i Bilag 4 og får følgende data:

Antall bestemmelser	30	(28)
Middelverdi, µg/l N	18,0	(17,0)
Standardavvik, µg/l N	4,59	(2,59)

Tallene i parentes får vi ved å forkaste de to høyeste enkeltverdiene, se nedenfor.

Vurdering av resultatene

Middelverdien av blindprøveverdiene er beregnet til 18,0 µg/l N med standardavvik

4,59 $\mu\text{g/l}$ N. Forutsatt normalfordeling bør 95 % av verdiene ligge mellom 9 og 27 $\mu\text{g/l}$ N ($\bar{x} \pm 2s$). Dette tilsvarer omtrent den faktiske situasjon ved at 28 av verdiene faller innenfor disse grensene.

Størrelsen av blindprøveverdiene kan variere noe fra én analyseserie til en annen. Gode rutiner for rengjøring av utstyr og ved selve analysen fører gjerne til forholdsvis konstante verdier, men med enkelte høye «slengere» som skyldes tilfeldig kontaminering. Det er derfor hensiktsmessig å benytte middelverdien når analysedata skal korrigeres. I dette tilfelle utelater vi de to høyeste verdiene og gjentar beregningene. Den nye middelverdien, 17 $\mu\text{g/l}$ N, brukes ved korrekturen.

Standardavviket av blindprøveverdiene kan anvendes til å anslå analysemetodens deteksjonsgrense. Ved å sette inn i formel 12 (Bilag 4) finner vi grensen 12 $\mu\text{g/l}$ N. Da nitrogeninnholdet i naturlig vann normalt er

minst ti ganger høyere, skaper ikke blindprøvebidraget problemer under analysen.

Spredning innenfor og mellom analyseserier

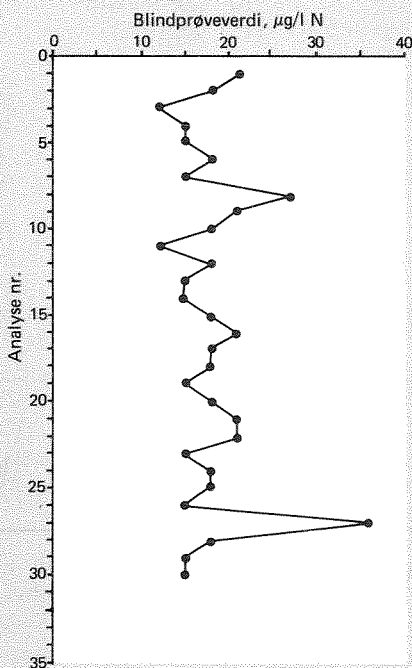
Det totale standardavvik (s) ved rutinemessig utførte analyser kan deles i to ledd. Disse representerer bidragene fra standardavviket henholdsvis innenfor (s_A) og mellom (s_B) forskjellige analyseserier. La oss betrakte et praktisk eksempel:

Under etablering av internkontroll har vi foretatt ti parallelle bestemmelser av fosfat og totalfosfor; for sistnevnte er hver delprøve oppsluttet. I tillegg har vi utført en enkeltbestemmelse av de samme variable på ti ulike tidspunkter (dager). Kontrolløsningen inneholder 36,1 $\mu\text{g/l}$ fosfatfosfor og 46,1 $\mu\text{g/l}$ totalfosfor.

Figur 11.

Diagram for blindprøvekontroll (X-diagram) ved bestemmelse av totalnitrogen i vann. Diagrammet

gjengir 30 blindprøveverdier funnet under rutinemessig utførte analyser.



Dato	Kontrollresultat, $\mu\text{g/l}$ N	Anmerkninger
11/4	21	
12/4	18	
16/4	12	
24/4	15	
25/4	15	
6/5	18	
7/5	15	
8/5	27	Kontaminering ?
15/5	21	
22/5	18	
23/5	12	
31/5	18	
6/6	15	
7/6	15	
18/6	18	Ny persulfat
19/6	21	
26/6	18	
27/6	18	
3/7	15	
11/7	18	
23/7	21	
24/7	21	
7/8	15	
8/8	18	
9/8	18	
15/8	15	
22/8	36	Kontaminering ?
23/8	18	
29/8	15	
11/9	15	



”—tyder på—kalibreringsfeil—”

Ved hjelp av formel 2 (Bilag 4) beregner vi standardavviket for parallellanalysene, s_A , på vanlig måte. Tilsvarende beregner vi det totale standardavviket, s , for analysene utført over tid. Ved å sette inn disse verdiene i formel 4 finner vi så standardavviket, s_B , som skyldes variasjoner fra dag til dag:

Analysevariabel	s_A	s_B	s
Fosfat, $\mu\text{g/l P}$	0,25	0,76	0,80
Totalfosfor, $\mu\text{g/l P}$	1,1	0,46	1,2

For fosfat er s_B mye større enn s_A . Det tyder på at kalibreringsfeil er den dominerende årsak til spredningen, f. eks. ved at helningen av kalibreringskurven varierer fra dag til den neste. For totalfosfor er forholdet omvendt. Her kan vi gå ut fra at oppslutningstrinnet er hovedkilden til spredningen.

Generelt gjelder at kontaminering og analysefeil er de viktigste feilkilder når s_A er betydelig større enn s_B . Dersom s_A er uavhengig av konsentrasjonen, vil kontaminering være den sannsynlige feilkilde. Er derimot s_A proporsjonal med konsentrasjonen, er det antagelig reaksjonsbetingelsene eller feil under selve måleoperasjonen som er utslagsgivende.

Begreper og formler

Begreper

Nøyaktighet

Grad av overensstemmelse mellom sann verdi og analyseresultat. Nøyaktigheten er påvirket både av systematiske og tilfeldige feil.

Presisjon

Grad av overensstemmelse mellom enkeltresultater; kfr. repeterbarhet og reproduserbarhet. Presisjonen øker når de tilfeldige feil avtar, dvs. spredningen i resultatene blir mindre.

Repeterbarhet

Grad av overensstemmelse mellom enkeltresultater ved gjentatte analyser av identiske prøver med samme metode og under like betingelser.

Reproduserbarhet

Grad av overensstemmelse mellom enkeltresultater ved analyse av identiske prøver med samme metode, men under varierende betingelser.

Systematisk feil («bias»)

Avvik mellom sann verdi og middelveidien av et stort antall analyseresultater.

Tilfeldig feil

Avvik som skyldes ukontrollerbare variasjoner i analysebetingelsene.

Total feil

Summen av systematiske og tilfeldige feil.

Påvisningsgrense

Den laveste konsentrasjon av en forbindelse som med gitt sannsynlighet – vanligvis 95 % – kan skjernes fra null.

Deteksjonsgrense

Den laveste konsentrasjon av en forbindelse som med gitt sannsynlighet – vanligvis 95 % – kan bestemmes ved en spesifisert metode (kfr. formel 12).

Konfidensnivå

Sannsynlighet (f. eks. 95 %) for at en bestemt hypotese er korrekt.

Frihetsgrader

Antall uavhengige sammenligninger som kan foretas mellom enkeltresultater.

Formler

Middelveidi (\bar{x})

Summen av alle enkeltresultatene (χ) dividert med antallet (n):

$$\bar{x} = \frac{\sum \chi}{n} \quad (1)$$

Standardavvik (s)

Mål for spredningen av enkeltresultater (χ) rundt middelveidien (\bar{x}):

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\chi - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2)$$

Relativt standardavvik, (variasjonskoeffisient, CV)

Standardavviket uttrykt i prosent av middelveidien:

$$CV = \frac{100 s}{\bar{x}} \quad (3)$$

Totalt standardavvik

Kan deles i to ledd som uttrykker standardavviket henholdsvis innenfor (s_A) og mellom (s_B) ulike analyseserier:

$$s = \sqrt{s_A^2 + s_B^2} \quad (4)$$

Standardavvik av differanser

Beregnes ved bruk av R- eller D-diagrammer (d er differansen mellom de to verdiene):

$$s = \sqrt{\frac{\sum d^2 - (\sum d)^2/n}{n-1}} \quad (5)$$

F-test (kfr. Bilag 5, tabell 2)

Brukes til å vurdere om standardavvikene (s_1 og s_2) for to analyseserier er signifikant forskjellige:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \quad s_1 > s_2 \quad (6)$$

t-test (kfr. Bilag 5, tabell 1)

Brukes til å vurdere om det er signifikant forskjell mellom middelveiden for en analyseserie (\bar{x}) og sann verdi (T):

$$t = \frac{\bar{x} - T}{s} \sqrt{n}, \quad (7)$$

eventuelt mellom middelveiene (\bar{x}_1 og \bar{x}_2) for to ulike analyseserier:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_c} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}, \quad (8)$$

hvor s_c er det kombinerte standardavviket, se (11).

Kombinert middelveidi (\bar{x}_c) for flere analyseserier

Beregnes på grunnlag av middelveiene for de enkelte serier:

$$\bar{x}_c = \frac{\sum n\bar{x}}{\sum n} \quad (9)$$

Kombinert standardavvik (s_c) for flere analyseserier

Beregnes på grunnlag av standardavvikene for de enkelte serier:

$$s_c = \sqrt{\frac{\sum (n-1)s^2}{\sum (n-1)}} \quad (10)$$

Er det tale om to analyseserier, kan (10) skrives:

$$s_c = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (11)$$

Deteksjonsgrense (DL)

Kan anslås på grunnlag av standardavviket (s) av blindprøveverdiene:

$$DL \approx 4,65 s \quad (12)$$

ved et konfidensnivå på 95 %.

Statistiske tabeller

Tabell 1. Kritiske t-verdier (2-sidig test)

Frihetsgrader	Konfidensnivå, %				Frihetsgrader	Konfidensnivå, %			
	90	95	99	99,9		90	95	99	99,9
1	6,31	12,7	63,7	637	21	1,72	2,08	2,83	3,82
2	2,92	4,30	9,92	31,6	22	1,72	2,07	2,82	3,79
3	2,35	3,18	5,84	12,9	23	1,71	2,07	2,81	3,77
4	2,13	2,78	4,60	8,61	24	1,71	2,06	2,80	3,75
5	2,01	2,57	4,03	6,86	25	1,71	2,06	2,79	3,73
6	1,94	2,45	3,71	5,96	26	1,71	2,06	2,78	3,71
7	1,89	2,36	3,50	5,41	27	1,70	2,05	2,77	3,69
8	1,86	2,31	3,36	5,04	28	1,70	2,05	2,76	3,67
9	1,83	2,26	3,25	4,78	29	1,70	2,05	2,76	3,66
10	1,81	2,23	3,17	4,59	30	1,70	2,04	2,75	3,65
11	1,80	2,20	3,11	4,44	35	1,69	2,03	2,72	3,59
12	1,78	2,18	3,05	4,32	40	1,68	2,02	2,70	3,55
13	1,77	2,16	3,01	4,22	45	1,68	2,01	2,69	3,52
14	1,76	2,14	2,98	4,14	50	1,68	2,01	2,68	3,50
15	1,75	2,13	2,95	4,07	55	1,67	2,00	2,67	3,48
16	1,75	2,12	2,92	4,02	60	1,67	2,00	2,66	3,46
17	1,74	2,11	2,90	3,97	80	1,67	1,99	2,64	3,42
18	1,73	2,10	2,88	3,92	100	1,66	1,98	2,63	3,39
19	1,73	2,09	2,86	3,88	120	1,66	1,98	2,62	3,37
20	1,72	2,09	2,85	3,85	∞	1,64	1,96	2,58	3,29

Tabell 2. Kritiske F-verdier ved 95 % konfidensnivå (2-sidig test)

Frihetsgr. avner (s_2^2)	Frihetsgrader i teller (s_1^2)														
	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120
4	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,90	8,84	8,75	8,66	8,56	8,51	8,46	8,41	8,36	8,31
5	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,68	6,62	6,52	6,43	6,33	6,28	6,23	6,18	6,12	6,07
6	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,52	5,46	5,37	5,27	5,17	5,12	5,07	5,01	4,96	4,90
7	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,82	4,76	4,67	4,57	4,47	4,42	4,36	4,31	4,25	4,20
8	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,36	4,30	4,20	4,10	4,00	3,95	3,89	3,84	3,78	3,73
9	4,72	4,48	4,32	4,20	4,10	4,03	3,96	3,87	3,77	3,67	3,61	3,56	3,51	3,45	3,39
10	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,78	3,72	3,62	3,52	3,42	3,37	3,31	3,26	3,20	3,14
12	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,44	3,37	3,28	3,18	3,07	3,02	2,96	2,91	2,85	2,79
15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,12	3,06	2,96	2,86	2,76	2,70	2,64	2,58	2,52	2,46
20	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,84	2,77	2,68	2,57	2,46	2,41	2,35	2,29	2,22	2,16
24	3,38	3,15	2,99	2,87	2,78	2,70	2,64	2,54	2,44	2,33	2,27	2,21	2,15	2,08	2,01
30	3,25	3,03	2,87	2,75	2,65	2,57	2,51	2,41	2,31	2,20	2,14	2,07	2,01	1,94	1,87
40	3,13	2,90	2,74	2,62	2,53	2,45	2,39	2,29	2,18	2,07	2,01	1,94	1,88	1,80	1,72
60	3,01	2,79	2,63	2,51	2,41	2,33	2,27	2,17	2,06	1,94	1,88	1,82	1,74	1,67	1,58
120	2,89	2,67	2,52	2,39	2,30	2,22	2,16	2,05	1,94	1,82	1,76	1,69	1,61	1,53	1,43

INTERN KVALITETSKONTROLL
Håndbok for vannanalyselaboratorier
September 1986

Oppdragsnr O-8101501
Undernr I
Løpenr 1897
ISBN 82 577 1116 0

Redaktør Ingvar Dahl
Design og illustrasjon Petter Wang, mNGD
Montasje og figurer Iren Halvorsen
Sats Grafisk kontor, NTNf
Trykk Nortrykk as



**ref
lab**

ISBN 82-577-1116-0