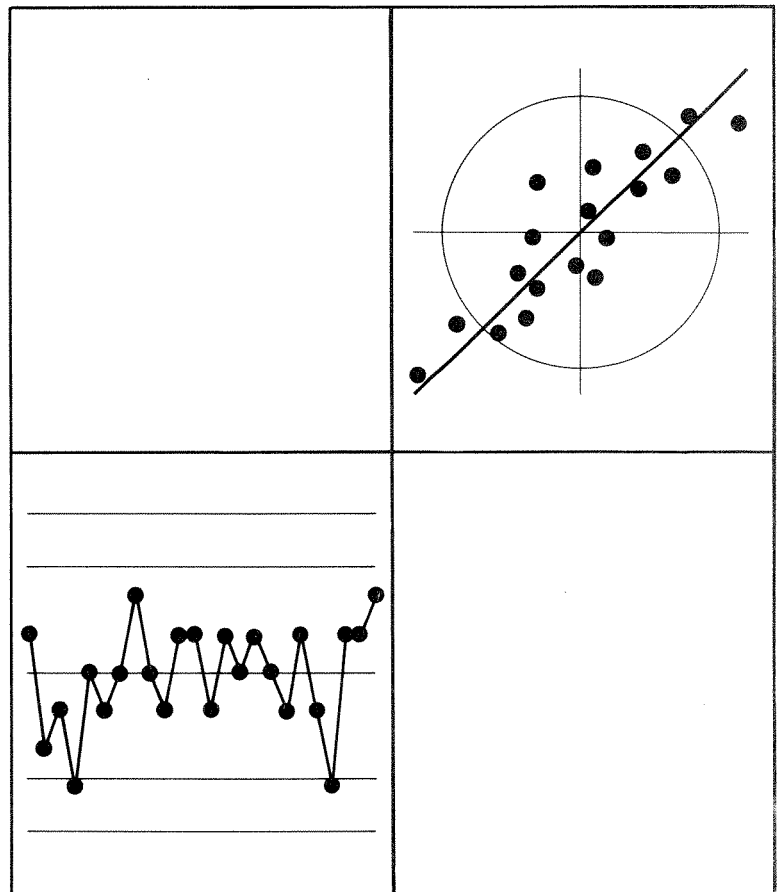


O-
86038
O-86038

2010

Kvalitetstest av vannlaboratorier

Løst fosfat, totalfosfor
og suspendert stoff



NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Hovedkontor
Postboks 333
0314 Oslo 3
Telefon (02) 23 52 80

Sørlandsavdelingen
Grooseveien 36
4890 Grimstad
Telefon (041) 43 033

Østlandsavdelingen
Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (065) 76 752

Vestlandsavdelingen
Breiviken 2
5035 Bergen - Sandviken
Telefon (05) 25 97 00

Prosjektnr.: 0-86038
Undernummer:
Løpenummer: 2010
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: KVALITETSTEST AV VANNLABORATORIER Løst fosfat, totalfosfor og suspendert stoff	Dato: 24.7.1987
Forfatter (e): Dahl, Ingvar	Prosjektnummer: 0-86038
	Faggruppe:
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 35

Oppdragsgiver: Institutt for georessurs- og forurensningsforskning	Oppdragsg. ref. (evt. NTNF-nr.):
---	----------------------------------

Ekstrakt:

Ved en ringtest sommeren 1986 bestemte 4 regionale laboratorier løst fosfat, totalfosfor og suspendert stoff i naturlig og syntetisk prøvemateriale. Resultatene for totalfosfor var meget tilfredsstillende, mens løst fosfat og suspendert stoff til dels ga systematisk lave verdier. Blandsuspensjoner av kaolin og mikrokrystallinsk cellulose er velegnet til laboratorieintern kvalitetskontroll av suspendert stoff.

4 emneord, norske:

1. Ringtest
2. Kvalitetskontroll
3. Fosforbestemmelse
4. Suspendert stoff


4 emneord, engelske:

1. Intercalibration
2. Quality control
3. Phosphorus determination
4. Suspended matter

Prosjektleder:


Ingvar Dahl

For administrasjonen:


Richard F. Wright

ISBN 82-577-1260-4

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Oslo

0-86038

KVALITETSTEST AV VANNLABORATORIER

Løst fosfat, totalfosfor og suspendert stoff

24. juli 1987

Saksbehandler: Ingvar Dahl

For administrasjonen: Richard F. Wright

1. SAMMENDRAG

I forbindelse med GEFOs utprøving av tiltak mot arealavrenning i landbruket blir det utført vannanalyser ved fire regionale laboratorier. På oppdrag av GEFO organiserte NIVA et program for sikring av analysekvaliteten ved bestemmelse av løst fosfat, totalfosfor og suspendert stoff (tørrstoff). I programmet inngikk en ringtest og laboratorienes løpende, interne kvalitetskontroll.

Ringtesten ble gjennomført sommeren 1986 etter en metode som gjør det mulig å skjelne mellom systematiske og tilfeldige analysefeil hos deltagerne. Løst fosfat og totalfosfor ble dels bestemt i naturlige vannprøver tilsatt kjente fosfatmengder, dels i syntetiske løsninger laget av laboratoriene ved gitt fortykning av et konsentrat. For suspendert stoff ble det analysert kaolinsuspensjoner.

Evaluerings av resultatene skjedde med bakgrunn i at de primært skal benyttes ved beregninger av stofftransport. For løst fosfat og totalfosfor ble det satt en akseptansegrense på rundt $\pm 5\%$ av sann verdi; en del høyere hos prøver med lavt fosforinnhold. Akseptansegrensen for suspendert stoff var $\pm 10\%$.

Ved bestemmelse av løst fosfat fikk to laboratorier systematisk lave resultater. Hos ett av dem skyldtes dette adsorpsjon av fosfat til membranfilteret som ble brukt ved filtreringen. For totalfosfor var resultatene samlet sett meget tilfredsstillende.

Resultatene ved bestemmelse av suspendert stoff lå gjennomgående for lavt. Mulige årsaker var systematiske feil ved prøveuttak eller gal korreksjon for filterets vekttap under tørkingen. To prøver ga særlig lave resultater ved ringtesten pga. adsorpsjon av kaolin til de spesielle plastflaskene som disse prøvene var distribuert på. Det ble ikke påvist adsorpsjonseffekter for andre flasketyper eller ved analyse av naturlige vannprøver.

Studier av langtidsstabilitet hos suspensjoner viste at blandinger av kaolin og mikrokrySTALLinsk cellulose egner seg godt til kontroll ved bestemmelse av suspendert stoff. En nylig utgitt håndbok [NIVA 1986] gir en generell beskrivelse av kvalitetskontroll innenfor vannanalyse.

INNHOOLD

	Side
1. SAMMENDRAG	3
2. BAKGRUNN OG MÅL	5
3. ORGANISERING	5
4. RESULTATER	6
4.1 Løst fosfat	6
4.2 Totalfosfor	6
4.3 Suspendert stoff	7
5. EVALUERING	23
6. HENVISNINGER	24
Tillegg 1. YODENS RINGTESTMETODE	26
Tillegg 2. GJENNOMFØRING AV RINGTESTEN	27
Tillegg 3. SUSPENDERT STOFF - KVALITETSKONTROLL	34

FIGURER

1- 3. Løst fosfat - Naturlig ferskvann	9
4- 5. Løst fosfat - Fortynnet prøvekonsentrat	12
6. Løst fosfat - "Kalibreringskurve", prøve G-J	14
7- 9. Totalfosfor - Naturlig ferskvann	15
10-11. Totalfosfor - Fortynnet prøvekonsentrat	18
12-14. Suspendert stoff - Kaolinsuspensjoner	20
15. Stabilitet av kaolinsuspensjoner	31
16. Sedimentering av kaolinsuspensjoner	32

TABELLER

1. Oversikt over resultatene ved ringtesten	8
2. Evaluering av resultatene ved ringtesten	23
2.1. Deltagernes analyseresultater ved ringtesten	28
2.2. Kontrollresultater for løst fosfat og totalfosfor	29
2.3. Kontrollresultater for suspendert stoff (kaolin)	30
2.4. Analyseresultater for suspensjoner lagret i 92 døgn	33

2. BAKGRUNN OG MÅL

Institutt for georessurs- og forurensningsforskning (GEFO) skal i perioden 1985-88 prøve ut tiltak mot avrenning fra dyrket mark, og kartlegge effekten i vassdrag. Som ledd i undersøkelsene blir det utført vannanalyser ved

Avløpssambandet Nordre Øyeren (ANØ)
Vannlaboratoriet for Hedmark (VLH)
Rogalandsforskning, Avd. for vannforskning
Innherrred kjøtt- og næringsmiddelkontroll.

GEFO ba høsten 1985 Norsk institutt for vannforskning (NIVA) om å planlegge og organisere en kvalitetstest av laboratoriene. Testen skulle omfatte bestemmelse av løst fosfat, totalfosfor og suspendert stoff. Målet var å sikre pålitelige og sammenlignbare analysedata.

3. ORGANISERING

Det ble etablert et enkelt kvalitetssikringsprogram for de aktuelle analysevariable. Dette besto av en ringtest, supplert med løpende, intern kvalitetskontroll ved laboratoriene. Ringtesten ble gjennomført i mai-juni 1986. Et notat med en foreløpig evaluering av resultatene ble sendt GEFO og deltagerne i juli. Den foreliggende sluttrapport inkluderer resultater fra etterundersøkelser ved NIVA høsten 1986.

Som forberedelse til ringtesten anbefalte NIVA en utvidelse av laboratorienes kvalitetskontroll ved bestemmelse av løst fosfat og totalfosfor [NIVA 1986]. På grunnlag av en forstudie ble det dessuten utarbeidet et eget kontrollprogram for suspendert stoff. En revidert utgave av programmet finnes i *Tillegg 3*.

Selve ringtesten ble organisert etter en metode hvor deltagerne analyserer prøver som parvis hører sammen. For hvert prøvepar avsettes resultatene i et diagram, slik at det enkelte laboratoriums verdier fremkommer som et punkt. Punktets plassering i diagrammet gir et mål for analysefeilens art og størrelse. Denne såkalte Youdens metode er beskrevet i *Tillegg 1*.

Det ble benyttet standardiserte analysemetoder ved ringtesten. Prøver til bestemmelse av løst fosfat og totalfosfor var dels naturlig vann tilsatt kjente fosfatmengder (A-F), dels syntetiske løsninger (G-J) fremstilt av deltagerne selv ved oppgitt fortykning av et konsentrat. Suspendert stoff ble bestemt i kaolinsuspensjoner (K-P). Ringtestens gjennomføring og NIVAs undersøkelser er nærmere omtalt i *Tillegg 2*.

4. RESULTATER

Ringtesteresultatene er illustrert i figur 1-14, der hvert laboratorium er representert med et punkt og et identifikasjonsnummer. En oversikt over resultatene for samtlige analysevariable og prøver er gjengitt i tabell 1, sammen med sanne verdier og statistiske data. Den enkelte deltagers resultater er oppført i tabell 2.1 (Tillegg 2).

4.1 Løst fosfat

To av laboratoriene (2 og 4) bestemte løst fosfat manuelt etter Norsk Standard, NS 4724, mens de to andre benyttet en automatisert versjon av standarden.

Analyseresultatene er vist i figur 1-5. Laboratorium 3 og 4 oppnådde meget gode resultater for samtlige prøvers vedkommende. Verdiene fra laboratorium 1 og 2 lå derimot systematisk for lavt.

Laboratorium 1 fikk særlig lave resultater ved analyse av de naturlige prøvene (A-F). Laboratoriet har senere dokumentert at dette hovedsakelig skyldtes adsorpsjon av fosfat til cellulosemembranfilteret (Gelman GA-6) som ble anvendt for å skille løst og partikulært bundet fosfor. Andre typer membranfiltre i vanlig bruk (Millipore HAWP, Sartorius SM) gir ikke adsorpsjon. Laboratoriet har etter dette lagt om sin filtreringsrutine, og har også reanalysert enkelte prøver for derved å kunne korrigere tidligere data.

For laboratorium 1 og 2 er resultatene fra analyse av de syntetiske løsningene (G-J) fremstilt som funksjon av tilsvarende sanne verdier. Disse "kalibreringskurvene" er presentert i figur 6. Hos begge laboratorier er avviket fra sann verdi i hovedsak proporsjonalt med konsentrasjonen. Det tyder på feil under kalibrering av metoden. Årsaken kan også være ulik konserveringsrutine for prøver og kalibreringsløsninger slik at syremengden i reaksjonsblandningene ikke blir den samme.

4.2 Totalfosfor

Alle laboratoriene oppsluttet prøvene manuelt i henhold til NS 4725. Selve sluttbestemmelsen var den samme som for løst fosfat.

Analyseresultatene, som er vist i figur 7-11, var totalt sett meget tilfredsstillende. Laboratorium 1 fikk systematisk høye verdier for prøvepar EF (naturlig vann). Tilsvarende gjaldt laboratorium 3 for prøvepar GH (syntetiske løsninger).

4.3 Suspendert stoff

Ved bestemmelse av suspendert stoff (tørrstoff) fulgte tre av laboratoriene NS 4733, annen utgave. Laboratorium 2 benyttet første utgave av standarden, som ikke gir retningslinjer for korreksjon av resultatene pga. filterets vekttap under tørking. Alle laboratoriene brukte glassfiberfilter av type Whatman GF/C ved filtreringen.

Analyseresultatene er vist i figur 12-14. Prøvepar MN ga stort sett brukbare resultater, men laboratorium 3 og 4 fikk noe lave verdier for én av prøvene. Hos prøvepar OP lå de fleste resultatene for lavt. Avvikene syntes dels å være systematiske (laboratorium 3 og 4), dels av mer tilfeldig art (laboratorium 1 og 2).

Hos prøvepar KL (figur 12) representerer diagrammets øvre høyre hjørne de antatt sanne verdier, henholdsvis 32 og 27 mg/L. Verdiene er gjennomsnitt av NIVAs kontrolldata for prøver tatt direkte fra polyetylenkannene som suspensjonene ble fremstilt og lagret i. Lagringstiden var 17-28 døgn, se tabell 2.3 og figur 15 i Tillegg 2. Deltagernes resultater lå svært spredt og langt lavere enn dette.

NIVAs undersøkelser bekreftet de altfor lave og ikke reproduerbare resultatene ved analyse av delprøver tatt fra ringtestprøvene K og L (tabell 2.3). Årsaken var etter alt å dømme adsorpsjon av kaolin til veggene hos de spesielle plastflaskene som disse suspensjonene var overført til. Det ble ikke påvist adsorpsjonseffekter ved bruk av glassflasker eller plastemballasje av annet fabrikat. Det er heller ikke noe som tyder på at adsorpsjon av naturlig suspendert stoff til plast utgjør et praktisk analyseproblem.

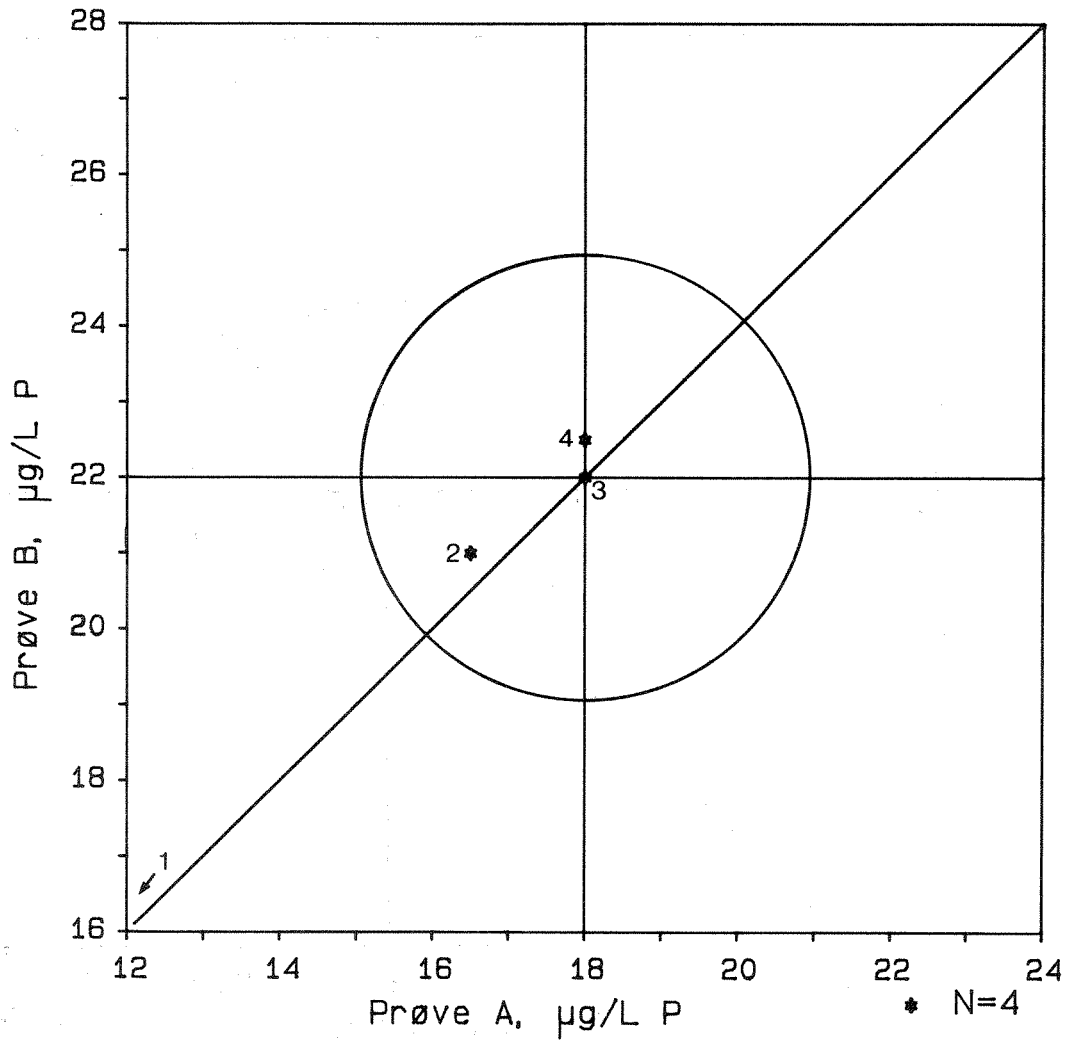
Laboratoriene bør være oppmerksom på et par forhold som kan føre til systematisk lave analyseresultater: Vanlige målesylindere har tendens til å gi for lite prøveuttak og må kontrolleres, eventuelt kalibreres. Det er videre nødvendig å korrigere for filterets vekttap under såvel tørking som gløding.

Det anbefales å videreføre den interne kvalitetskontrollen av suspendert stoff som ble etablert i forbindelse med ringtesten. Ved å bruke blandsuspensjoner av kaolin og mikrokrySTALLinsk cellulose fås et realistisk kontrollopplegg både for tørrstoff- og gløderestbestemmelsen (Tillegg 3).

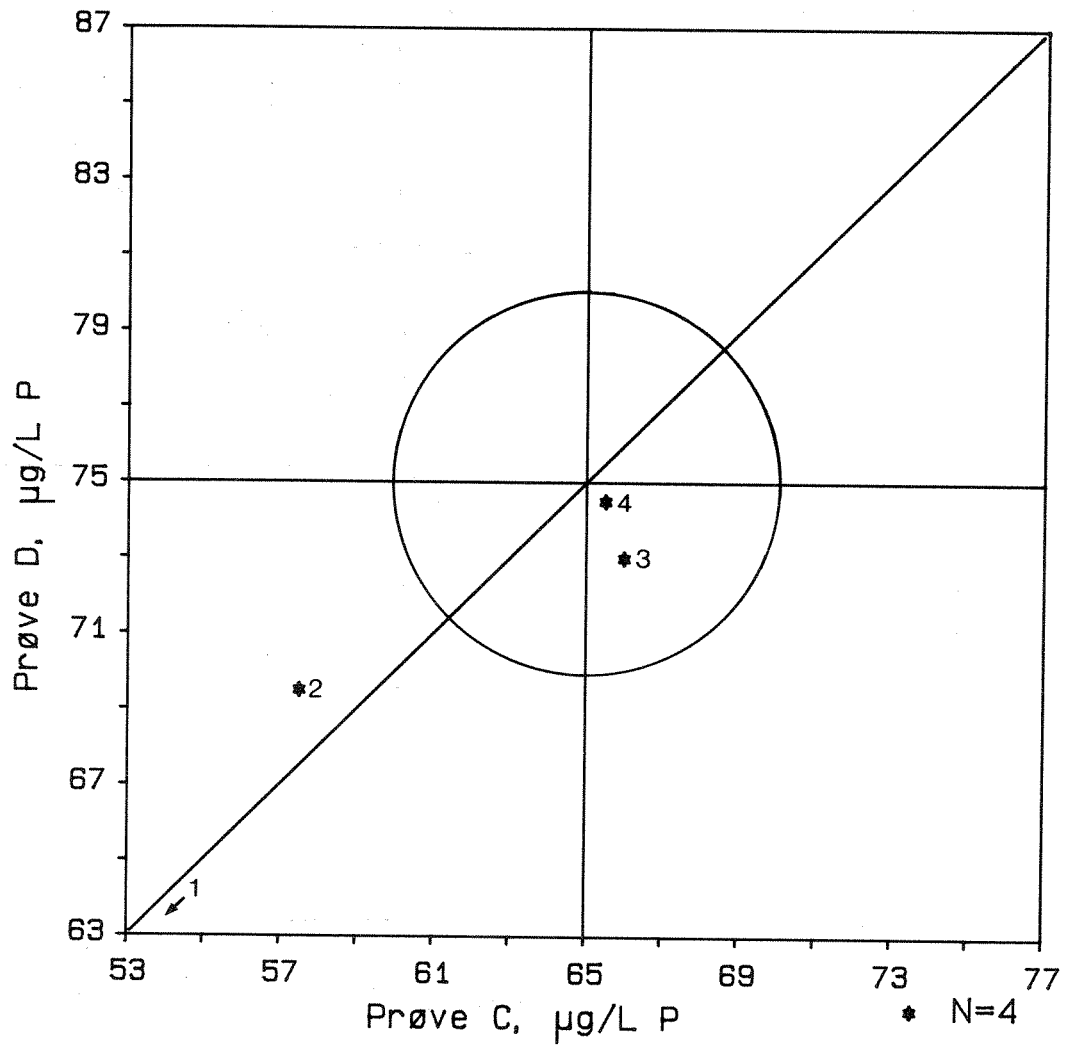
Tabell 1. Oversikt over resultatene ved ringtesten

Variabel og enhet	Prøve-type	Prøve-merket	Sann verdi	Median-verdi	Middel-verdi	Stand.avvik Kons.	%
Løst fosfat, µg/L P	Naturlig ferskvann	A	18	18	17,5	0,87	4,9
		B	22	22	21,8	0,76	3,5
		C	65	61,5	63,0	4,8	7,6
		D	75	71,3	72,3	2,6	3,5
		E	179	176	173	9,0	5,2
		F	160	160	160	9,1	4,6
	Syntetisk løsning	G	32	31,5	30,1	2,2	8,3
		H	40	39,5	36,9	3,9	10,6
		I	160	153	151	9,4	6,2
		J	200	191	190	9,7	5,1
Total-fosfor, µg/L P	Naturlig ferskvann	A	47	46,3	46,5	1,22	2,6
		B	38	38	38,3	1,26	3,3
		C	176	176	176	1,7	1,0
		D	160	160	160	0,8	0,5
		E	1100	1100	1108	31	2,8
		F	1130	1130	1135	25	2,2
	Syntetisk løsning	G	208	207	209	4,5	2,1
		H	260	259	261	6,5	2,5
		I	1040	1045	1048	17	1,6
		J	1300	1300	1305	19	1,5
Susp. stoff, mg/L	Kaolin-suspensjon	K	-	14	13,5	4,8	36
		L	-	14	14,8	2,4	16
		M	189	189	189	3,3	1,8
		N	209	192	194	11,9	6,2
		O	1420	1330	1320	118	9,0
		P	1450	1295	1290	29	2,3

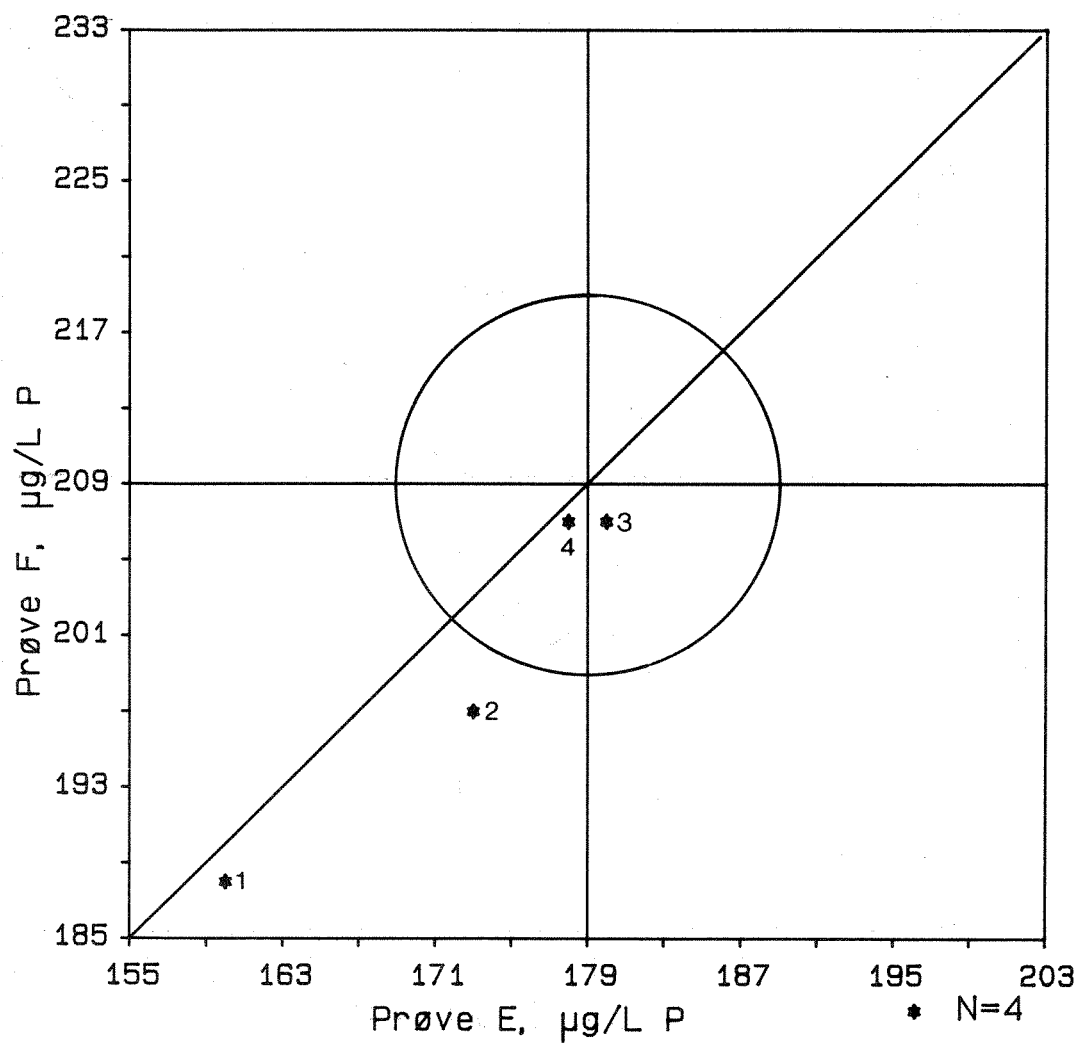
Figur 1. LØST FOSFAT
Naturlig ferskvann



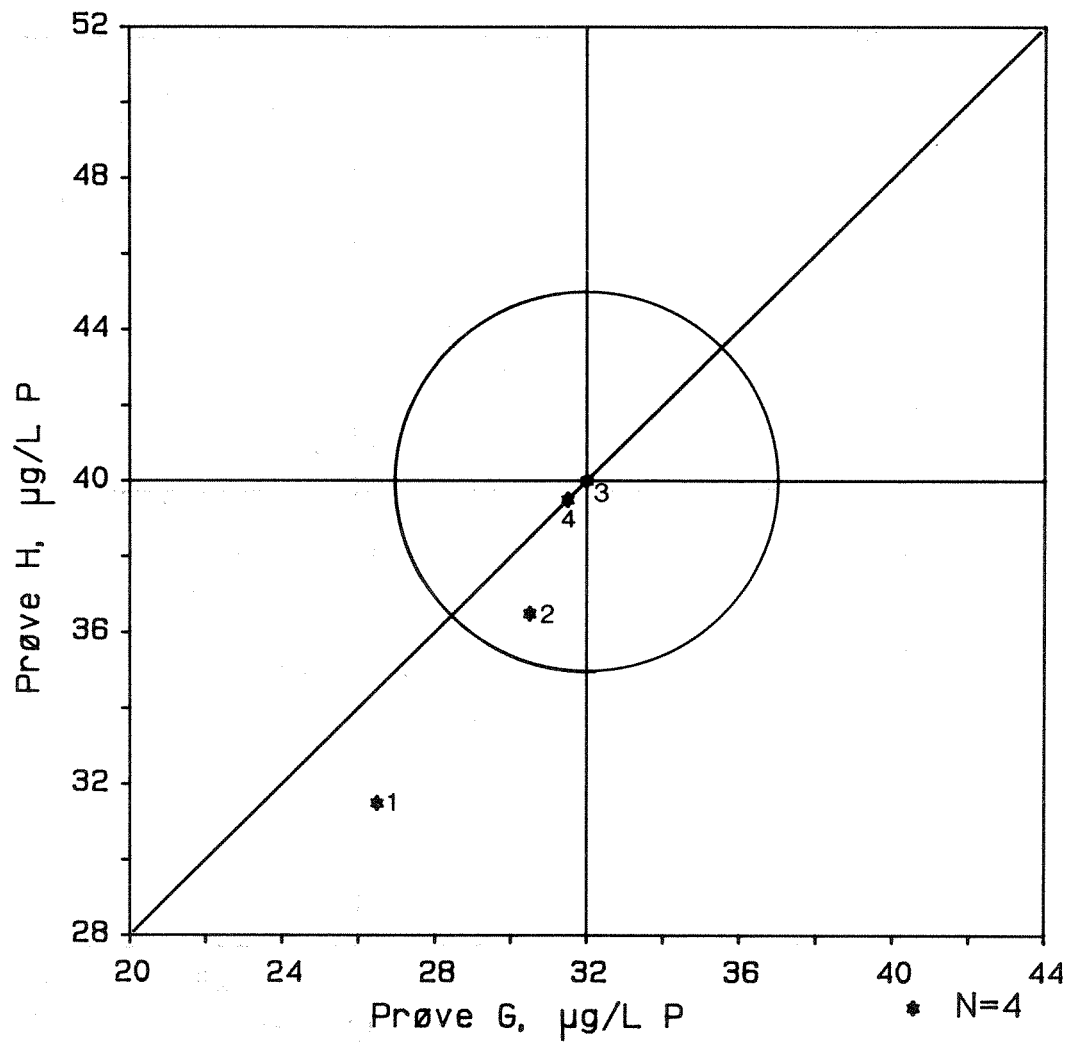
Figur 2. LØST FOSFAT
Naturlig ferskvann



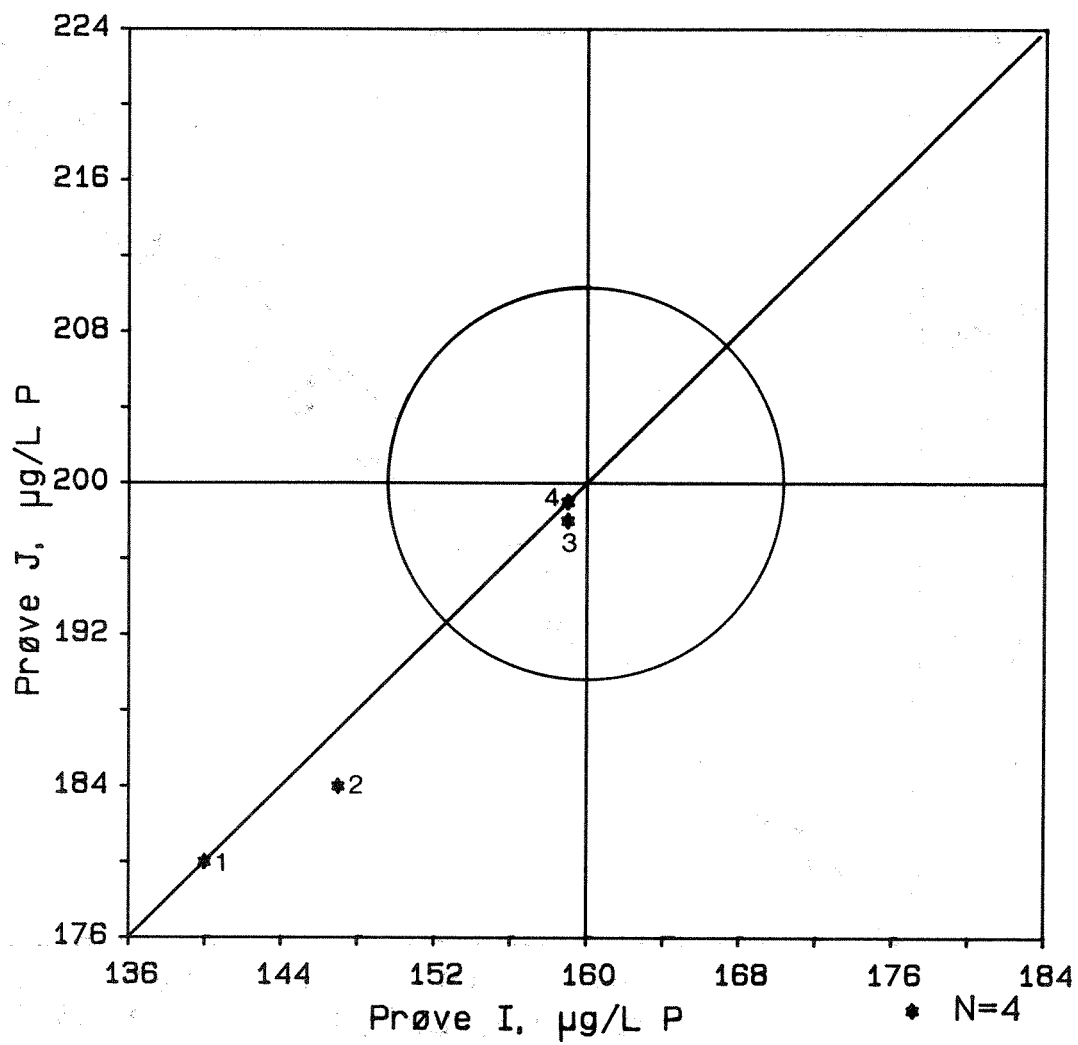
Figur 3. LØST FOSFAT
Naturlig ferskvann



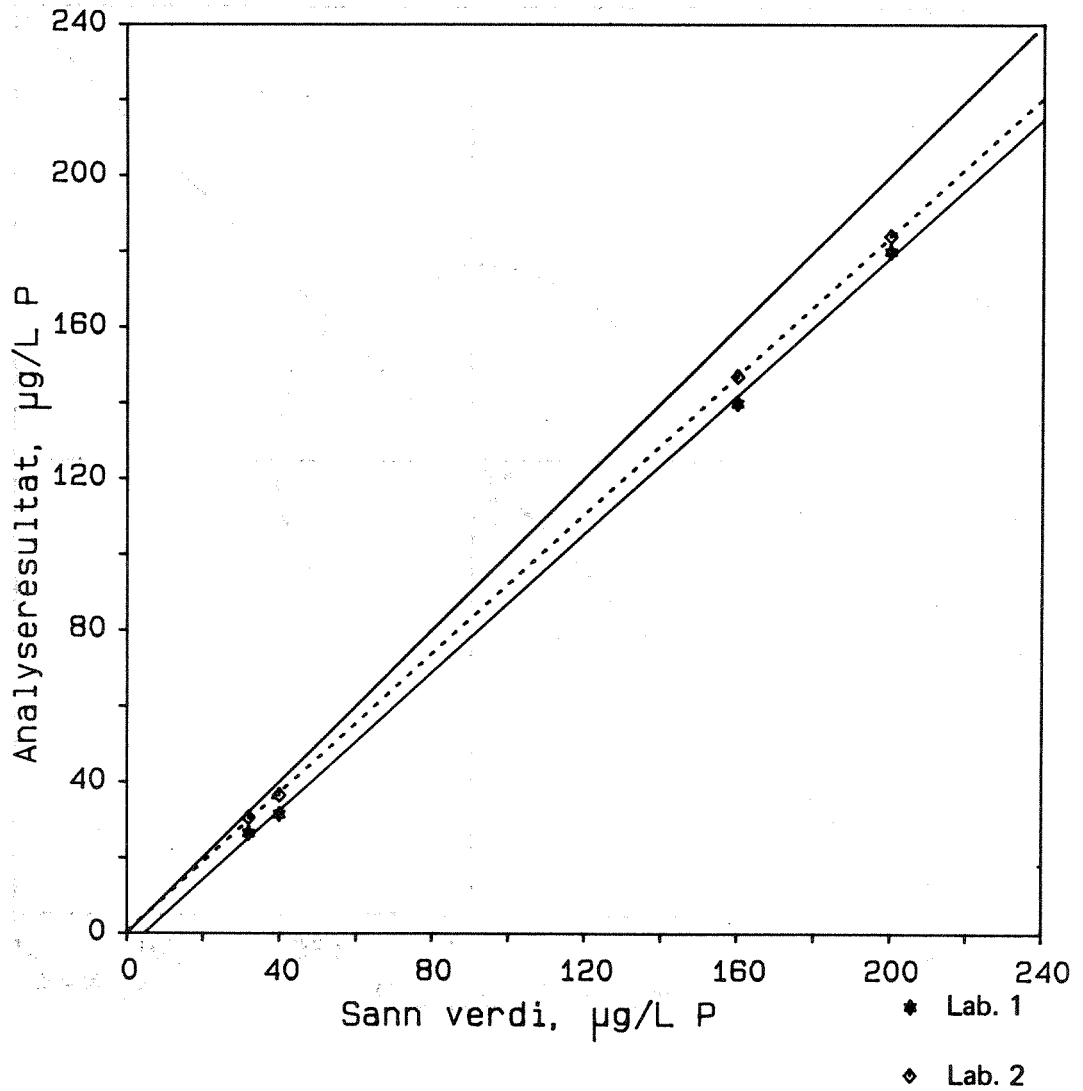
Figur 4. LØST FOSFAT
Fortynnet prøvekonsentrat



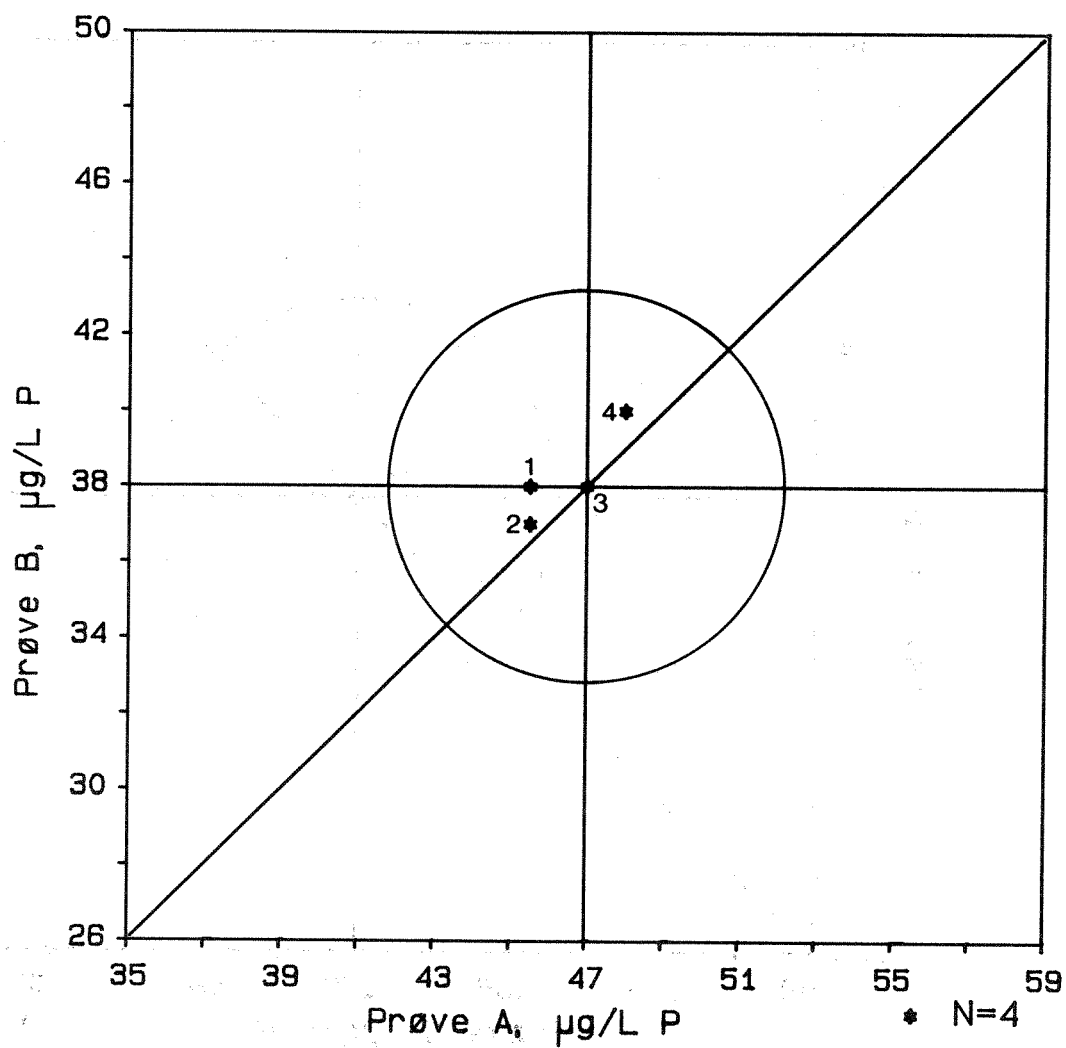
Figur 5. LØST FOSFAT
Fortynnet prøvekonsentrat



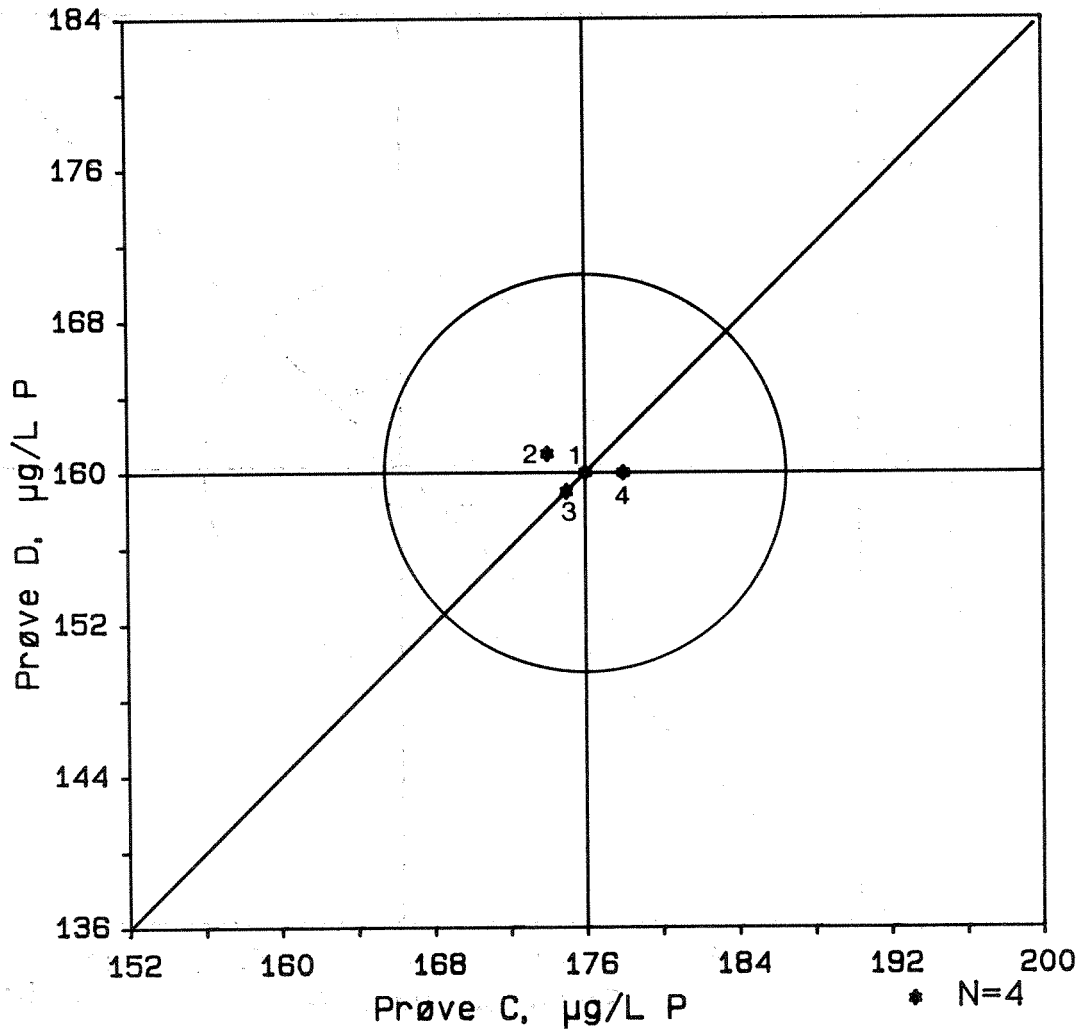
Figur 6. LØST FOSFAT
"Kalibreringskurve", prøve G-J



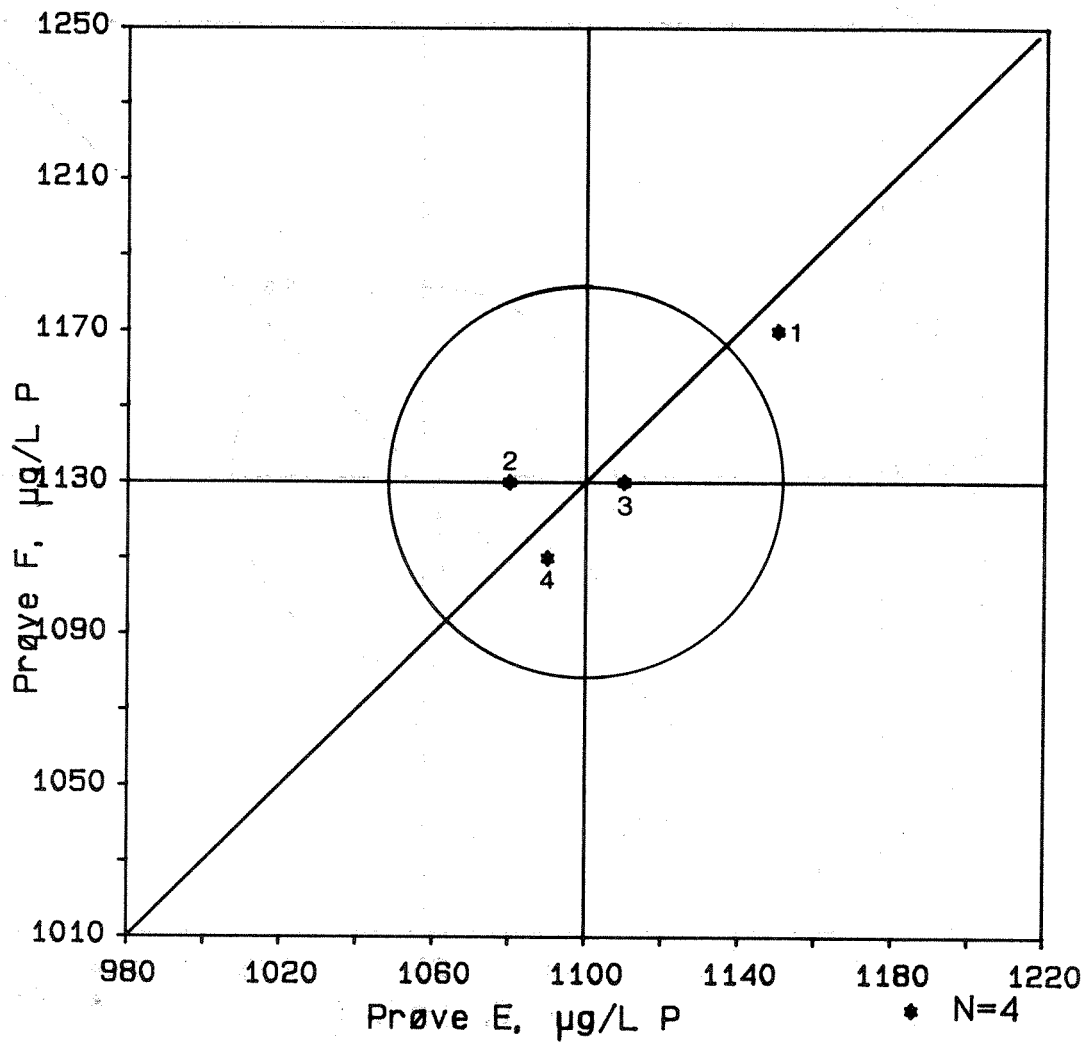
Figur 7. TOTALFOSFOR
Naturlig ferskvann



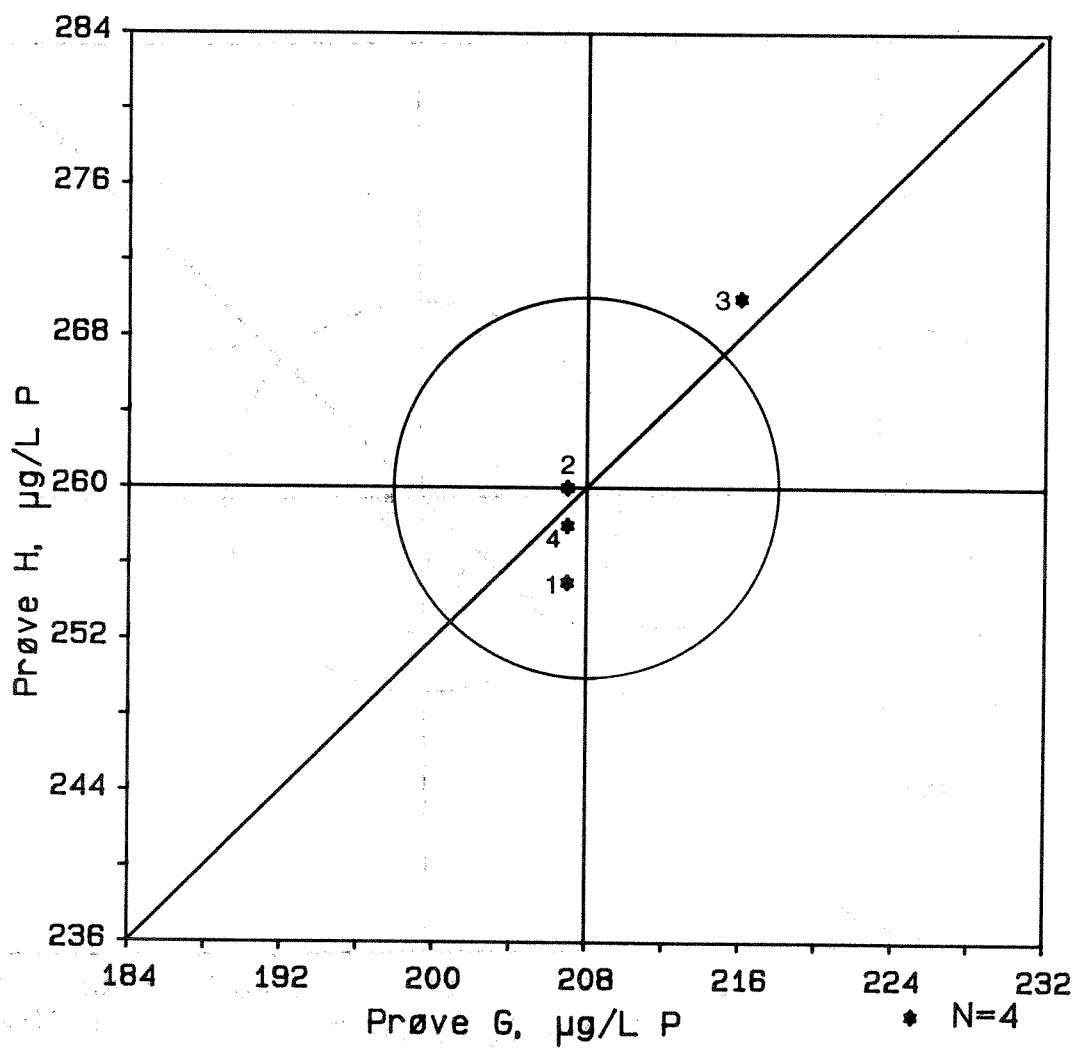
Figur 8. TOTALFOSFOR
Naturlig ferskvann



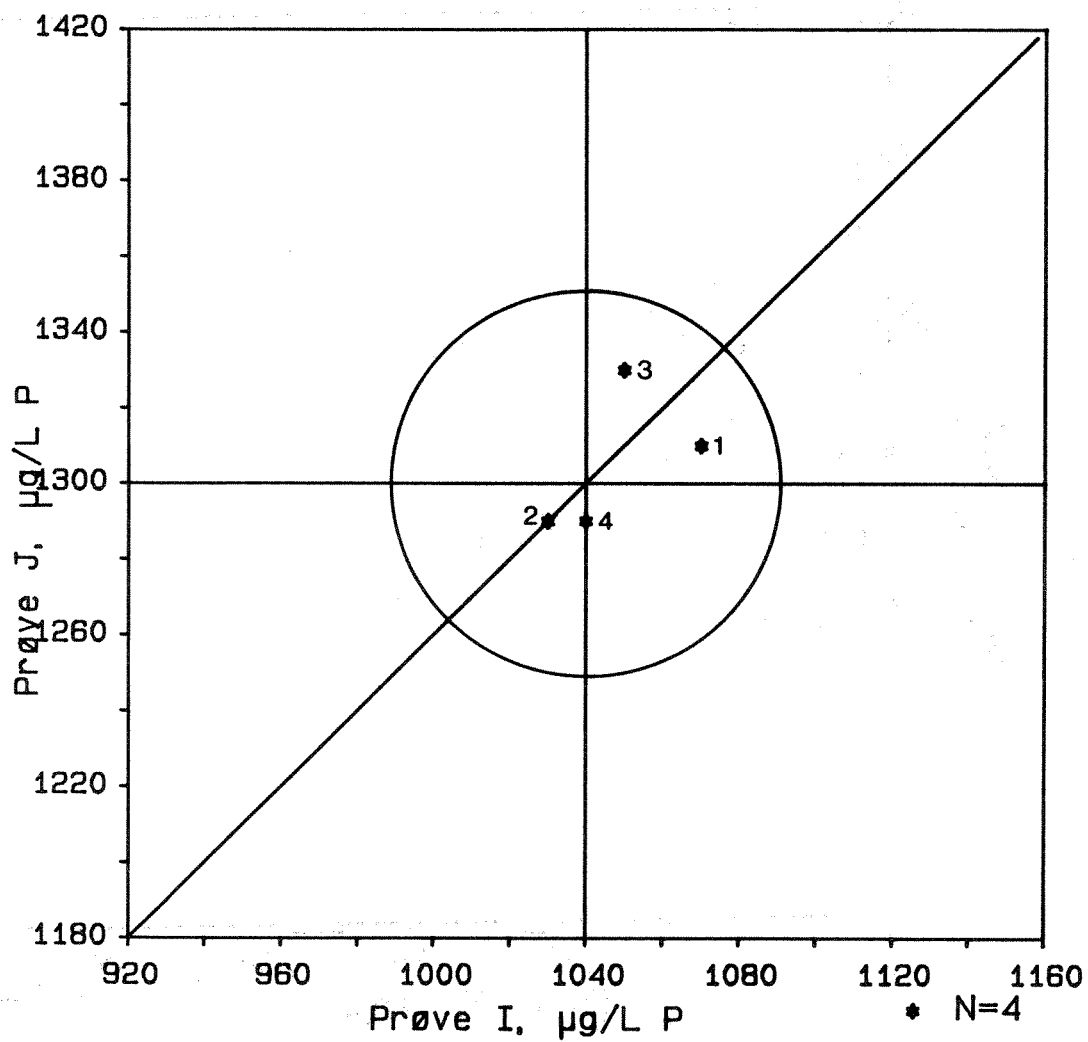
Figur 9. TOTALFOSFOR
Naturlig ferskvann



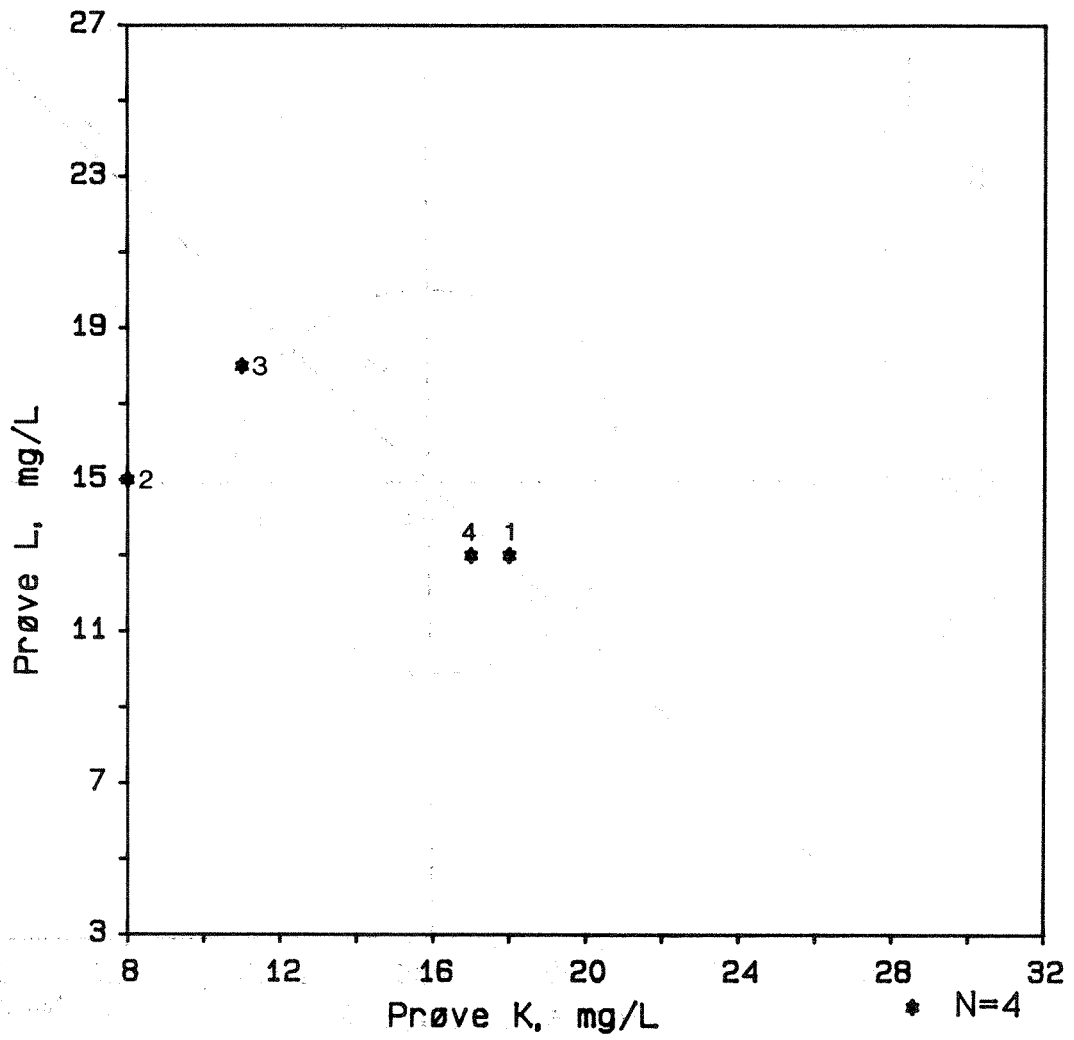
Figur 10. TOTALFOSFOR
Fortynnet prøvekonsentrat



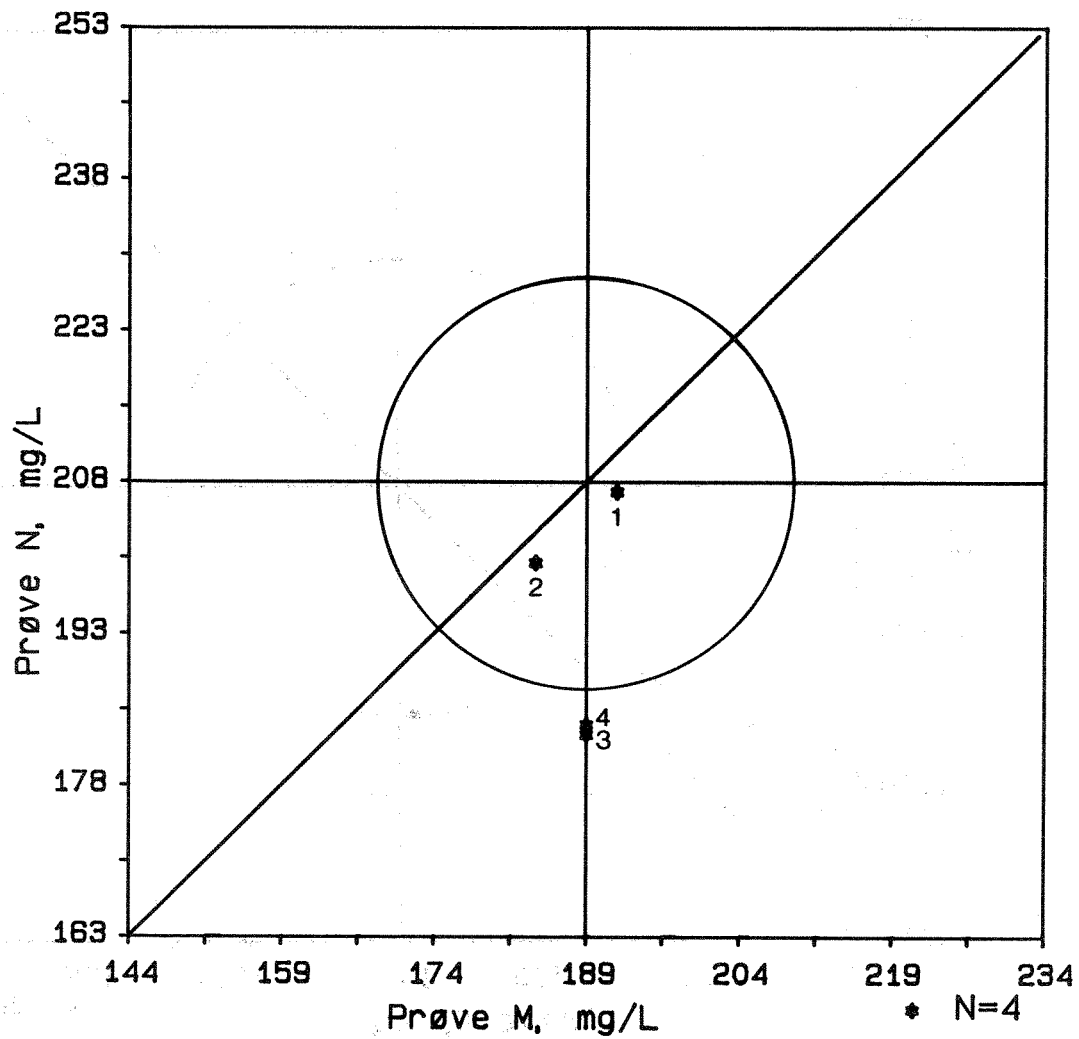
Figur 11. TOTALFOSFOR
Fortynnet prøvekonsentrat



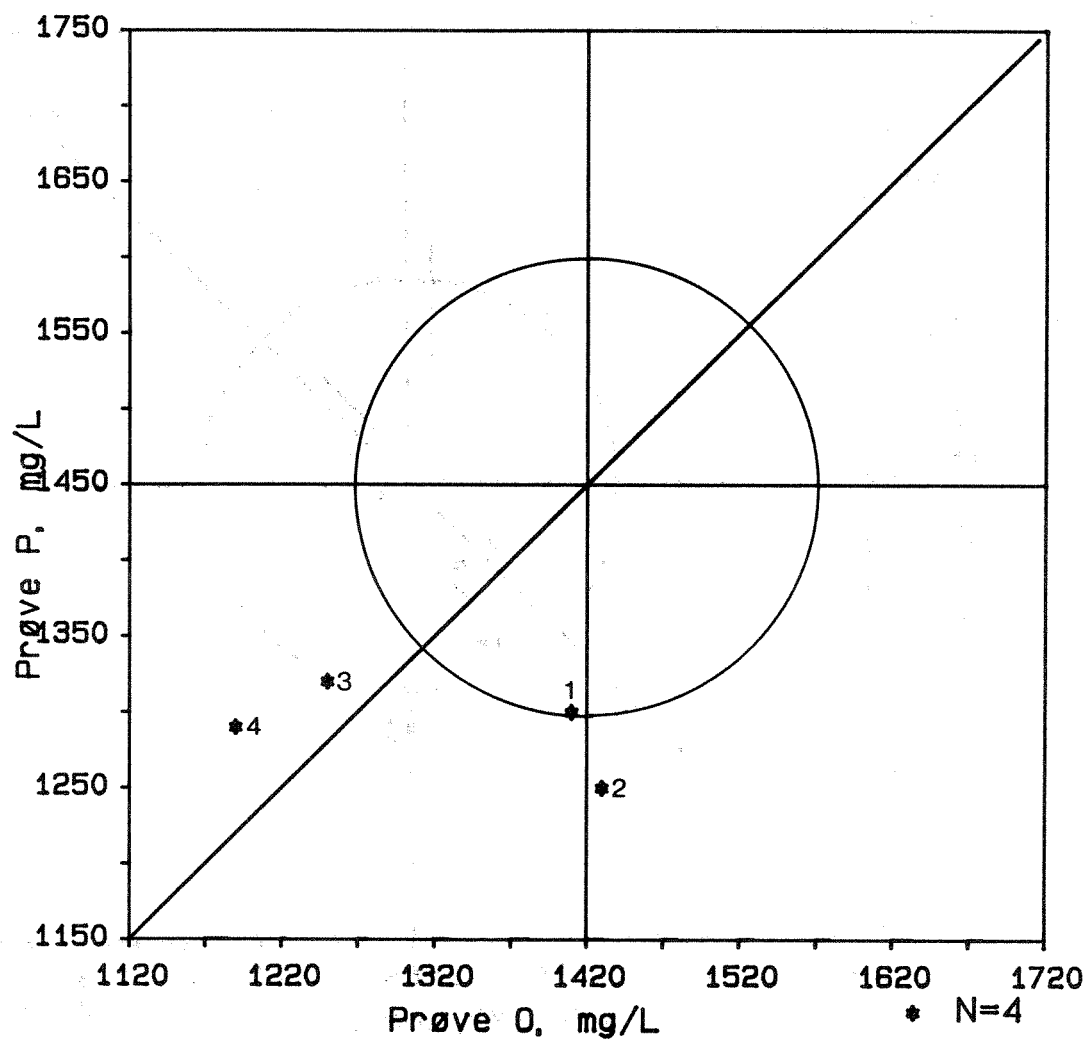
Figur 12. SUSPENDERT STOFF
Kaolinsuspensjoner



Figur 13.3 SUSPENDERT STOFF
Kaolinsuspensjoner



Figur 14. SUSPENDERT STOFF
Kaolinsuspensjoner



5. EVALUERING

Vurderingen av om et analyseresultat kan anses som akseptabelt, beror i stor grad på hva det skal brukes til. Er med andre ord resultatet tilstrekkelig nøyaktig for formålet? Resultatet kan enten bedømmes på grunnlag av absolutte krav - uavhengig av øvrige resultater - eller ved hjelp av statistiske kriterier, f. eks. i relasjon til presisjonen (standardavviket) ved analysen.

Under evaluering av denne ringtesten ble det tatt hensyn til at laboratorienes analyseresultater primært skal benyttes ved beregninger av stofftransport i vassdrag. Ut fra dette - og i samråd med GEFO - ble det fastlagt absolutte nøyaktighetskrav ved ringtesten. Disse varierte med analysevariabel og konsentrasjonsnivå.

For løst fosfat og totalfosfor ble det i utgangspunktet valgt en akseptansegrense på $\pm 5\%$ av midlere sann verdi hos de enkelte prøvepar. For prøver med forholdsvis lavt fosforinnhold var det rimelig å sette en prosentvis høyere grense. Av praktiske grunner ble grenseverdiene justert noe og gitt i konsentrasjonsheter ($\mu\text{g/L P}$).

Tabell 2. Evaluering av resultatene ved ringtesten

Variabel og enhet	Prø-ver	Sanne verdier	Aksept.grense Kons. (%)	Akseptable result. (av 4)
Løst fosfat, $\mu\text{g/L P}$	AB	18 - 22	3 (15)	3
	CD	65 - 75	5 (7,1)	2
	EF	179 - 209	10 (5,2)	2
	GH	32 - 40	5 (14)	3
	IJ	160 - 200	10 (4,3)	2
Total-fosfor, $\mu\text{g/L P}$	AB	47 - 38	5 (12)	4
	CD	176 - 160	10 (6,0)	4
	EF	1100 - 1130	50 (4,5)	3
	GH	208 - 260	10 (4,3)	3
	IJ	1040 - 1300	50 (4,3)	4
Susp. stoff, mg/L	KL	-	-	-
	MN	189 - 208	20 (10,1)	2
	OP	1420 - 1450	150 (10,5)	1

For suspendert stoff ble det satt en akseptansegrense som tilsvarte ca. $\pm 10\%$ av midlere sann verdi hos prøveparet; også her gitt i konsentrasjonsheter (mg/L). Som følge av adsorpsjonsproblemer med prøvene K og L, ble resultatene ikke bedømt.

Ved evaluering av fosforresultatene ble sann verdi satt lik beregnet konsentrasjon hos de syntetiske prøveløsningene (G-J). Som sann verdi hos de naturlige prøvene (A-F) ble medianverdi av ringtestresultatene benyttet for totalfosfor, og middelværdi av NIVAs kontrollresultater for løst fosfat. Kontrollanalysene var også basis for fastsettelse av sann verdi hos kaolinsuspensjonene (M-P).

Grunnlag for og resultatet av evalueringen er sammenfattet i tabell 2. En sirkel med radius tilsvarende akseptansegrensen er lagt inn i hvert av ringtestdiagrammene. Resultatpar som faller innenfor sirkelen anses som akseptable (Tillegg 1).

6. HENVISNINGER

NORGES STANDARDISERINGSFORBUND [1983]: Vannundersøkelse. Bestemmelse av suspendert stoff i avløpsvann og deres gløderest. NS 4733, 2. utg.

NORGES STANDARDISERINGSFORBUND [1984]: Vannundersøkelse. Bestemmelse av fosfat. NS 4724, 2. utg.

NORGES STANDARDISERINGSFORBUND [1984]: Vannundersøkelse. Bestemmelse av totalfosfor. Oppslutning med peroksodisulfat. NS 4725, 3. utg.

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING [1986]: Intern kvalitetskontroll. Håndbok for vannanalyselaboratorier. O-8101501, 32 p.

WATER RESEARCH CENTRE [1980]: The determination of suspended solids and ash in waters by filtration and ignition. TR 127, 31 p.

WATER RESEARCH CENTRE [1981]: Accuracy of determination of total suspended solids and ash (non-volatile suspended solids) in river waters. TR 163, 20 p.

TILLEGG

1. YODENS RINGTESTMETODE

Prinsipp og tolking
Årsakene til analysefeil

2. GJENNOMFØRING AV RINGTESTEN

Analysevariabler og metoder
Fremstilling av prøver
Rapportering og oppfølging
NIVAs kontrollanalyser
Suspendert stoff - referansematerialer

3. SUSPENDERT STOFF - KVALITETSKONTROLL

Orientering
Prinsipp
Materialer og suspensjoner
Kontrollanalyser
Kontrolldiagram

Tillegg 1: YODENS RINGTESTMETODE

Prinsipp og tolking

Youdens metode bygger på at deltagerne analyserer parvise prøver med tilnærmet lik sammensetning. Det foretas én bestemmelse pr. analysevariabel og prøve. For hvert prøvepar avsettes resultatene i et diagram, slik at det enkelte laboratoriums verdier fremkommer som et punkt.

Den grafiske presentasjonsmåten (se f. eks. figur 1) gjør det mulig å skjelne mellom tilfeldige og systematiske analysefeil hos deltagerne. De to linjene som representerer prøvenes antatt sanne verdier deler diagrammet i fire kvadranter. I et tenkt tilfelle hvor analysen utelukkende er påvirket av tilfeldige feil vil punktene fordele seg jevnt over kvadrantene. I praksis har de derimot en tendens til å gruppere seg langs diagonalen. Dette gjenspeiler at laboratoriene ofte gjør samme systematiske feil ved analyse av to nærstående prøver.

Grensen for akseptable resultater kan angis som en sirkel med sentrum i skjæringspunktet mellom linjene som markerer de sanne verdier. Avstanden fra det enkelte punkt til sirkelens sentrum er et mål for laboratoriets totale analysefeil. Avstanden parallelt med diagonalen uttrykker størrelsen av de systematiske feil, mens avstanden vinkelrett på denne linjen antyder bidraget fra de tilfeldige feil.

Årsakene til analysefeil

Tilfeldige feil skyldes uregelmessige og ukontrollerbare variasjoner i de mange enkeltfaktorer som påvirker analyseresultatet: små endringer i reagensvolum, ulik reaksjonstid, vekslende kontaminering av utstyr, ustabilitet hos måleinstrument, avlesningsusikkerhet m.v.

Systematiske feil henger ofte sammen med forhold knyttet til selve metoden, og kan inndeles i konstante og proporsjonale feil. Enkelte feil kan gi seg både tilfeldige og systematiske utslag, f. eks. slike som beror på dårlig arbeidsteknikk eller annen svikt hos analytikeren.

Ved en variant av metoden analyserer laboratoriene også prøver som de selv lager ved gitt fortykning av et konsentrat. Foruten den vanlige fremstilling i Youden-diagrammer kan dataene avsettes som funksjon av sann verdi. Dette resulterer i en "kalibreringskurve" (kfr. figur 6), som gir nyttig tilleggsinformasjon om årsakene til systematiske feil. En linje parallell med diagonalen tyder på konstante feil. Har linjen en annen helning, kan det skyldes proporsjonale feil.

Tillegg 2: GJENNOMFØRING AV RINGTESTEN

Analysevariabler og metoder

Etter oppdragsgivers ønske omfattet ringtesten bestemmelse av løst fosfat, totalfosfor og suspendert stoff (tørrstoff). Deltagerne ble bedt om å følge Norsk Standard ved analysene:

Løst fosfat	-	NS 4724, 2. utg. (februar 1984)
Totalfosfor	-	NS 4725, 3. utg. (februar 1984)
Suspendert stoff	-	NS 4733, 2. utg. (oktober 1983)

Det var anledning til å bruke automatiserte fosfatmetoder. For totalfosfor blir prøvene i slike tilfeller oksidert manuelt etter NS 4725. Deretter utføres den fotometriske bestemmelsen med autoanalysator.

Som ledd i forberedelsene til ringtesten utarbeidet NIVA et program for laboratorieintern kvalitetskontroll av suspendert stoff, basert på kaolin som referansemateriale.

Fremstilling av prøver

Utgangspunktet for fremstilling av "naturlige" prøver til bestemmelse av løst fosfat og totalfosfor var vann fra en innsjø (Maridalsvann) og en leirepåvirket, forurenset elv (Hølenelva). Grovpartikulært materiale i elvevannet ble fjernet ved filtrering gjennom glassfiberfilter, Whatman GF/C. Både innsjø- og elvevann ble stabilisert ved to måneders lagring ved romtemperatur, og analysert for å finne det naturlige innhold av løst fosfat og totalfosfor.

Prøver til ringtesten ble laget ved å blande de to typer vann i varierende forhold, tilsette kjente fosformengder og konservere med 1 mL svovelsyre, 4 mol/L, pr. 100 mL løsning. Uorganisk fosfor ble tilført som kaliumdihydrogenfosfat og organisk bundet fosfor i form av dinatrium-adenosin-5'-monofosfat. På denne måten ble det fremstilt seks parvise prøver (AB, CD, EF), som tilsvarte tre konsentrasjonsnivåer. Prøvene ble blandet og oppbevart i beholdere av polyetylen og fordelt på polyetylenflasker noen døgn før distribusjon til deltagerne.

Det ble også fremstilt et prøvekonsentrat, betegnet X, ved å løse kjente mengder uorganisk og organisk fosfor i avionisert vann. Deltagerne ble bedt om å lage fire syntetiske prøver (G, H, I, J) ved å behandle konsentratet slik: Henholdsvis 4, 5, 20 og 25 mL fortynnes til 100 mL med laboratoriets eget avioniserte, eventuelt destillerte,

vann og tilsettes 1 mL svovelsyre, 4 mol/L, som konserveringsmiddel. Disse prøvene representerte to ulike konsentrasjonsnivåer.

Som utgangsmateriale for ringtestprøver til bestemmelse av suspendert stoff ble det benyttet et aluminiumsilikat, kaolin. Det ble laget seks parvise prøver (KL, MN, OP), som fordelte seg på tre konsentrasjonsnivåer. Prøvene ble fremstilt og lagret i polyetylenkanner, og tappet på annen plastemballasje like før utsendelsen.

Tabell 2.1. Deltagernes analyseresultater ved ringtesten

Analysevariabel og enhet	Prøve merket	Analyseresultater			
		Lab. 1	Lab. 2	Lab. 3	Lab. 4
Løst fosfat* µg/L P	A	6	16,5	18	18
	B	6,5	21	22	22,5
	C	32,5	57,5	66	65,5
	D	37,5	69,5	73	74,5
	E	160	173	180	178
	F	188	197	207	207
	G	26,5	30,5	32	31,5
	H	31,5	36,5	40	39,5
	I	140	147	159	159
	J	180	184	198	199
Totalfosfor* µg/L P	A	45,5	45,5	47	48
	B	38	37	38	40
	C	176	174	175	178
	D	160	161	159	160
	E	1150	1080	1110	1090
	F	1170	1130	1130	1110
	G	207	207	216	207
	H	255	260	270	258
	I	1070	1030	1050	1040
	J	1310	1290	1330	1290
Suspendert stoff mg/L	K	18	8	11	17
	L	13	15	18	13
	M	192	184	189	189
	N	207	200	183	184
	O	1410	1430	1250	1190
	P	1300	1250	1320	1290

* Laboratoriernes verdier avrundet av NIVA etter samme regler

Rapportering og oppfølging

Prøvene ble distribuert 21. mai 1986, med to ukers frist for retur av resultater. Tabell 2.1 viser resultatene fra de enkelte laboratorier.

Et notat med NIVAs foreløpige evaluering av ringtestresultatene ble sendt oppdragsgiver og deltagerne 3. juli. Laboratoriene fikk anledning til å komme med skriftlige kommentarer til notatet, og eventuelt korrigere egne resultater for regne- eller skrivefeil.

Laboratorium 1 oppga systematisk svært lave fosfatverdier ved ringtesten. Med dette som utgangspunkt besøkte NIVA laboratoriet for å drøfte analysemetodikk og arbeidsrutiner. Årsaken til laboratoriets problemer med fosfatbestemmelsen er omtalt under kap. 4.1.

To laboratorier hadde kommentarer til bestemmelsen av suspendert stoff og bruk av kaolin som referansmateriale. På grunnlag av kommentarene og resultater ved selve ringtesten fant NIVA behov for å foreta visse etterundersøkelser. Resultatene er referert nedenfor.

NIVAs kontrollanalyser

Både før, under og etter gjennomføring av ringtesten ble det tatt delprøver av samtlige prøver til kontrollanalyse ved NIVA.

Tabell 2.2. Kontrollresultater for løst fosfat og totalfosfor, µg/L P

PRØVE	FOSFAT				TOTALFOSFOR			
	Beregnet verdi	NIVAs resultater x	± s	n	Beregnet verdi	NIVAs resultater x	± s	n
A	-	18,8	0,69	6	-	47,1	1,4	9
B	-	22,3	0,26	6	-	37,9	1,4	9
C	-	64,6	1,7	7	-	174	3,3	6
D	-	74,5	1,2	7	-	158	2,7	6
E	-	179	4,0	7	-	1071	20	6
F	-	209	4,1	7	-	1107	20	6
G*	32	32,1	1,1	7	208	207	3,3	6
H*	40	39,6	1,3	7	260	258	7,3	6
I*	160	159	1,0	6	1040	1014	22	6
J*	200	199	3,3	6	1300	1266	24	6

* Laget ved fortynning av prøvekonsentratet X

Fosfat og totalfosfor ble bestemt i 6-9 prøveserier over et tidsrom på to måneder. Analyseresultatene viste at samtlige prøver var stabile i denne perioden. Middelerverdi (\bar{x}) og standardavvik (s) av resultatene er oppført i tabell 2.2.

Til bestemmelse av suspendert stoff ble det tatt delprøver både mens prøvene befant seg i de opprinnelige polyetylenkannene og etter at de var overført til ringtestflasker. Tabell 2.3 inneholder et sammendrag av resultatene.

Tabell 2.3. Kontrollresultater for suspendert stoff (kaolin), mg/L

PRØVE*	DELPRØVER TATT FRA POLYETYLENKANNER						RINGTESTPRØVER		
	Lagret 1-14 døgn			Lagret 17-28 døgn			Lagret 6-17 døgn		
	\bar{x}	$\pm s$	n	\bar{x}	$\pm s$	n	\bar{x}	$\pm s$	n
K	35	0,7	4	32	0,7	4	19	7	9
L	29	0,9	4	27	0,6	4	17	13	9
M	195	1,4	5	193	2,4	4	189	1,1	9
N	213	4,4	5	215	2,1	4	208	2,0	9
O	1440	9	5	1410	14	4	1420	13	9
P	1530	21	5	1480	10	4	1450	9	9

* Beregnet verdi henholdsvis 35, 30, 200, 220, 1500 og 1600 mg/L

Som det ses av figur 15, var suspensjonene rimelig stabile under fire ukers lagring i originalemballasjen. Konsentrasjonene viste imidlertid en svakt synkende tendens, slik at middelerverdiene fra siste halvdel av perioden var gjennomgående lavere enn fra første.

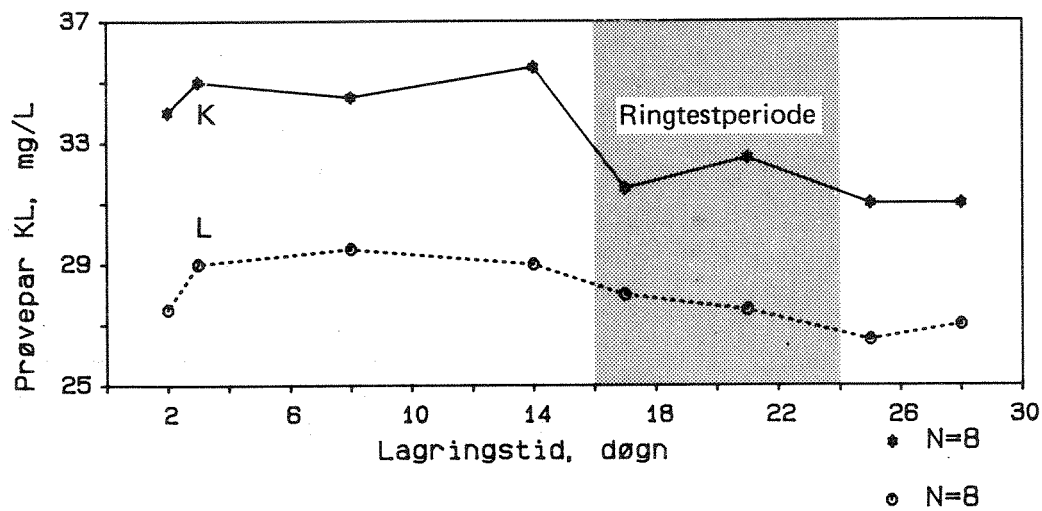
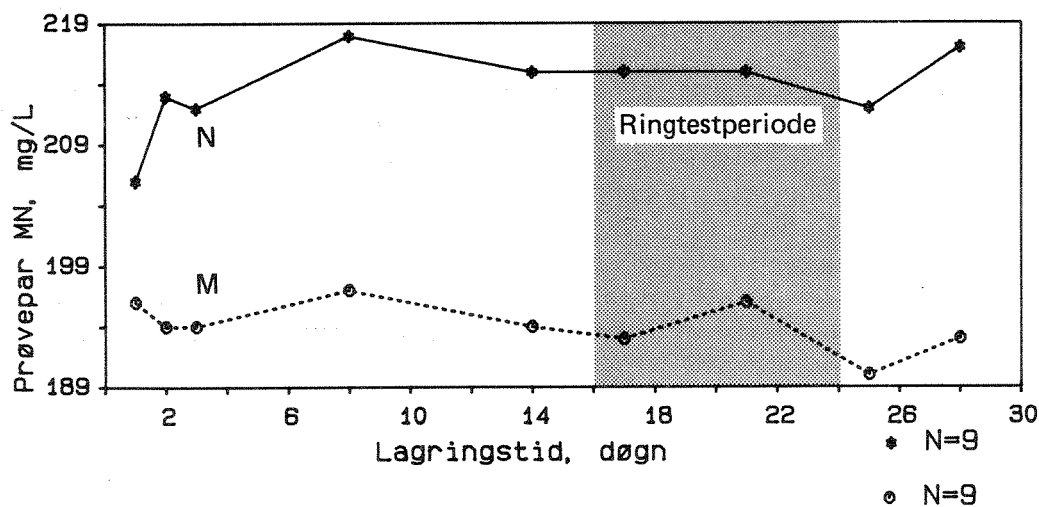
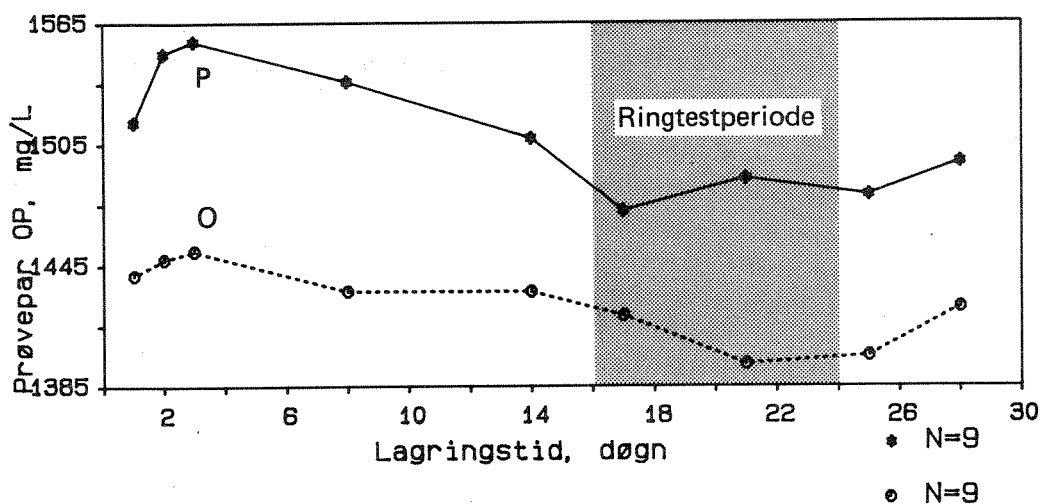
Kontrollresultater for ringtestprøvene M-P lå noe under de tilsvarende verdier hos lagersuspensjonene (tabell 2.3), men overensstemmelsen var likevel fullt akseptabel. Derimot ga analyser av prøveparet KL altfor lave og lite reproducerbare verdier. Videre undersøkelser tydet på at årsaken var adsorpsjon av kaolin til flaskenes innside. Av tilfeldige grunner var disse to prøvene blitt tappet på en egen type plastflaske.

Suspendert stoff - referansmaterialer

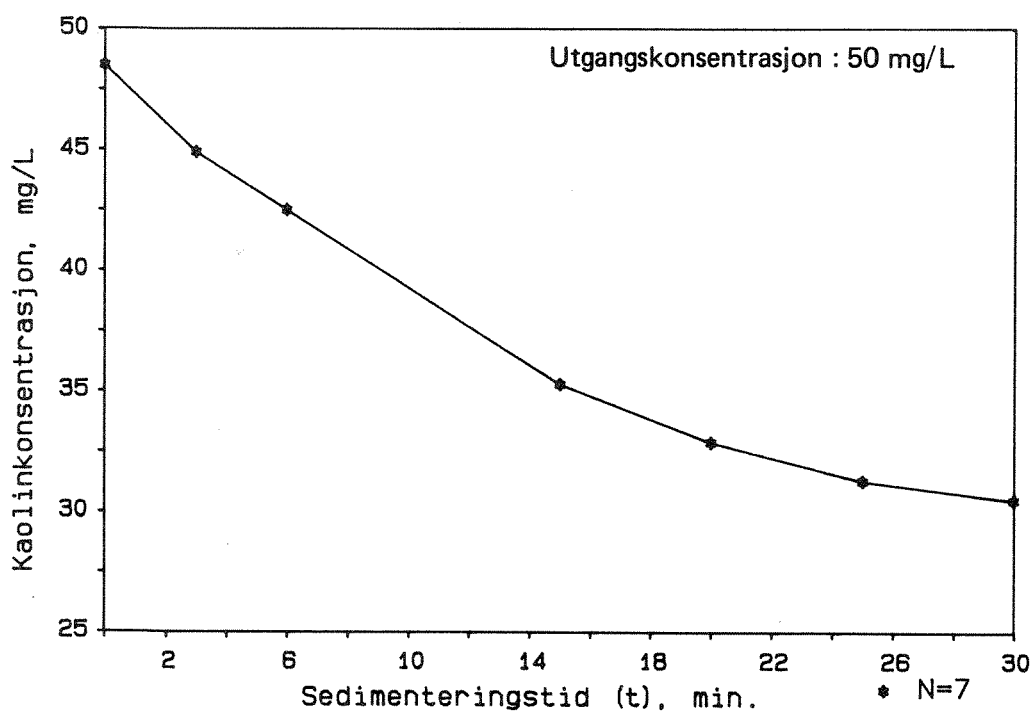
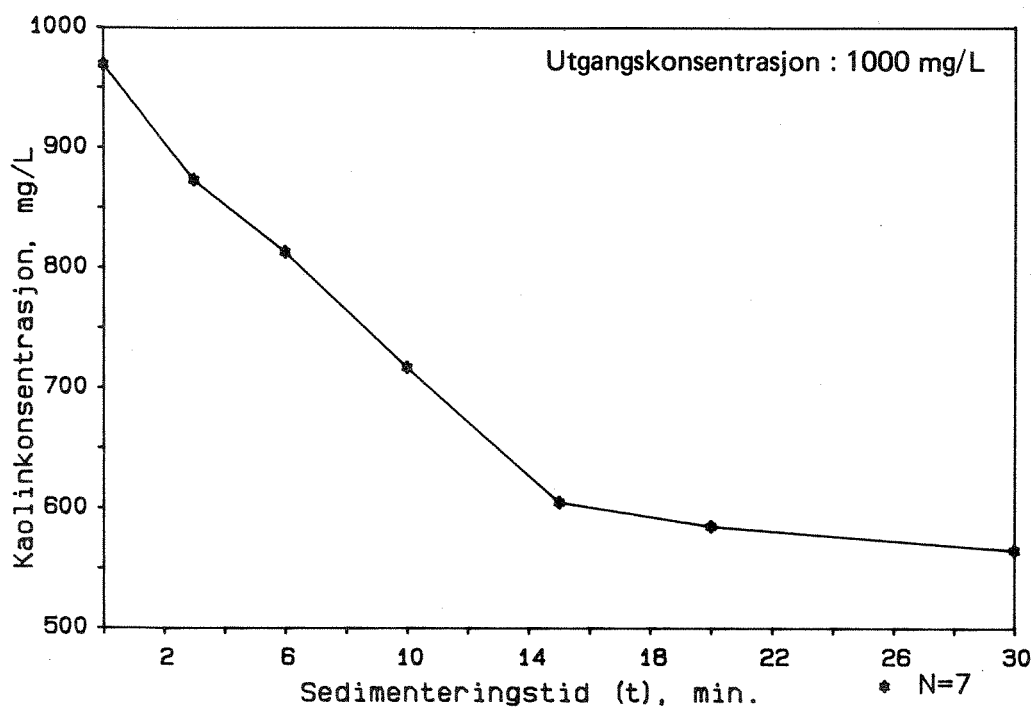
På basis av to engelske rapporter [Water Research Centre 1980, 1981] og NIVAs egne undersøkelser ble kaolin valgt som referansmateriale for suspendert stoff ved ringtesten.

Figur 15. STABILITET AV KAOLINSUSPENSJONER

Lagret ved romtemp. og ristet før uttak



Figur 16. SEDIMENTERING AV KAOLINSUSPENSJONER
Homogenisert før første prøveuttak (t=0)



Resultater fra noen enkle sedimenteringsforsøk, utført på to kaolinsuspensjoner med utgangskonsentrasjon henholdsvis 50 og 1000 mg/L, er illustrert i figur 16. Ca. 40 % av kaolinet sedimenterer i løpet av en halv time. Synkehastigheten er dermed så lav at det ikke oppstår praktiske vanskeligheter ved uttak av prøver. Grovpartikulært, mineralsk materiale i naturlig vann sedimenterer gjerne langt raskere.

Stabiliteten av kaolinsuspensjonene som var laget til ringtesten fremgår av figur 15, og er kommentert ovenfor.

Det ble senere foretatt supplerende studier av langtidsstabilitet hos suspensjoner. Disse var dels fremstilt av kaolin alene, dels av like mengder kaolin og mikrokrystallinsk cellulose. Utgangskonsentrasjonene var 50 og 1000 mg/L. Resultater både for suspendert stoff (tørrstoff, SS) og gløderest av dette (GR) er sammenfattet i tabell 2.4. Etter tre måneders lagring ga blandsuspensjonene nær 100 % gjenvinning ved tørrstoffbestemmelsen. Gløderesten tilsvarte et utbytte på 43 ± 1 %.

Tabell 2.4 Analyseresultater for suspensjoner lagret i 92 døgn, mg/L

RESULTATER *	KAOLIN				KAOLIN + CELLULOSE			
	50 mg/L		1000 mg/L		50 mg/L		1000 mg/L	
	SS	GR	SS	GR	SS	GR	SS	GR
Middelverdi	49,3	42,9	987	886	50,1	21,0	999	435
Stand.avvik	0,5	0,5	7	9	0,7	0,6	5	3
Utbytte, %	98,5	85,7	98,7	88,6	100,1	42,0	99,9	43,5

* Utført 6 parallelle bestemmelser

Blandsuspensjoner av kaolin og mikrokrystallinsk cellulose er velegnet til kvalitetskontroll, også fordi de har en gløderest som er representativ for naturlige vannprøver. (Kaolinsuspensjoner gir hele 85-90 % rest ved den aktuelle glødetemperatur.) Et kontrollopplegg som bygger på begge referansematerialer er beskrevet i Tillegg 3.

To viktige forutsetninger for å oppnå tilfredsstillende presisjon og nøyaktighet er at det korrigeres for filterets vekt tap under analysen (NS 4733, pkt. 7.2-3), og at måleutstyret leverer korrekt prøvevolum. Målesylindere - særlig om nominelt volum er under 100 mL - gir ofte for lite prøveuttak pga. adhesjon til veggene. De bør derfor kalibreres før bruk.

Tillegg 3: SUSPENDERT STOFF - KVALITETSKONTROLL

Orientering

Programmet beskriver laboratorieintern kvalitetskontroll ved bestemmelse av suspendert stoff og dets gløderest i vann.

Kontrollsuspensjonene lages av like deler kaolin og mikrokrystallinsk cellulose. Ved å bruke kalibrert måleutstyr og korrigere for filterets vekttap gjenfinnes 98-100 % suspendert stoff (tørrstoff). Bestemmelse av gløderest gir et utbytte på 40-45 %.

Prinsipp

En syntetisk kontrollsuspensjon, fremstilt av kaolin og mikrokrystallinsk cellulose, tas med hver gang laboratoriet bestemmer suspendert stoff og gløderest av dette. Kontrollresultatet avsettes omgående i et X-diagram og vurderes i henhold til statistisk fastlagte grenser.

Materialer og suspensjoner

Bruk destillert eller avionisert vann ved fremstilling av blandsuspensjoner og under analysen.

Oppbevar alle suspensjoner ved romtemperatur. Suspensjonene er meget stabile, men bør fornyes etter en tids bruk for å motvirke konsentrasjonsendringer som følge av mangelfull homogenisering ved prøveuttak.

Stamsuspensjon, 2000 mg/L tørrstoff

Tørk kaolin (Merck, art. 1906) og mikrokrystallinsk cellulose (Merck, art. 2330) i 1 time ved 105 °C. Overfør 1,000 g av hvert stoff til en 1 L målekolbe med ca. 300 mL vann. Rist til alt er suspendert og for-tynn med vann til merket.

Stamsuspensjonen inneholder 2000 mg/L suspendert stoff (tørrstoff). Gløderesten ved 550 °C er 430-440 mg/L.

Kontrollsuspensjon, 50 mg/L tørrstoff

Rist stamsuspensjonen godt, pipettér 25 mL i en 1 L målekolbe og for-tynn med vann til merket.

Kontrollsuspensjonen inneholder 50 mg/L suspendert stoff (tørrstoff). Gløderesten ved 550 °C er 20-22 mg/l.

Kontrollanalyser

Analysér kontrollsuspensjonen hver gang suspendert stoff, eventuelt gløderest, bestemmes rutinemessig. Bruk stamsuspensjonen til kontroll av prøver med høye stoffkonsentrasjoner. Utfør analysen etter NS 4733.

Kontrollér at måleutstyret gir korrekt uttak av prøve. Velg prøvevolum slik at mengden tørrstoff på filteret blir 5-100 mg. La filteret lufttørke et par timer før det plasseres i tørkeskap, for å unngå klebing til underlaget.

Korriger resultatet for filterets vekttap under tørking og gløding.

Kontrolldiagram

Avsett kontrollresultatene fortløpende i et X-diagram (eventuelt med separate diagrammer for tørrstoff og gløderest). Ta standpunkt til om det enkelte resultat er akseptabelt.

Beregn middelværdi og standardavvik etter at det er samlet inn 10-20 resultater, og fastlegg kontrollinjer i X-diagrammet: La middelværdien være midtlinje og avmerk alarm- og aksjonsgrenser ved henholdsvis ± 2 og ± 3 ganger standardavviket.

Gjenta beregningene når 10-20 nye kontrolldata foreligger og korriger kontrollinjene.