

O-92017

Ringtest for kommunalt avløpsslam



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Prosjektnr.: O-92017	Undernr.:
Løpenr.: 2788	Begr. distrib.:

Hovedkontor Postboks 69, Korsvoll 0808 Oslo 8 Telefon (47 2) 23 52 80 Telefax (47 2) 95 21 89	Sørlandsavdelingen Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47 41) 43 033 Telefax (47 41) 44 513	Østlandsavdelingen Rute 866 2312 Ottestad Telefon (47 65) 76 752 Telefax (47 65) 78 402	Vestlandsavdelingen Breiviken 5 5035 Bergen - Sandviken Telefon (47 5) 95 17 00 Telefax (47 5) 25 78 90	Akvaplan-NIVA A/S Søndre Tollbugate 3 9000 Tromsø Telefon (47 83) 85 280 Telefax (47 83) 80 509
--	---	--	--	--

Rapportens tittel: Ringtest for kommunalt avløpsslam	Dato: September	Trykket: NIVA 1992
	Faggruppe: ANA	
Forfatter(e): Håvard Hovind	Geografisk område:	
	Antall sider: 32	Opplag: 100

Oppdragsgiver: NIVA	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
-------------------------------	---

Ekstrakt: Våren 1992 ble det gjennomført en ringtest for laboratorier som ønsker å utføre kontrollanalyser av slam fra kommunale renseanlegg. Både tungmetaller og nyttestoffer ble bestemt i avvannet slam fra Bekkelaget renseanlegg, og i Standard Referansemateriale, BCR-144, med sertifiserte verdier for tungmetaller. 81 - 92 % akseptable resultater ble oppnådd for Cu, Zn og Ca i naturlig slam, mens resultatene var langt fra tilfredsstillende for Hg, Cd, Pb, Cr og Ni, hvor bare ca. halvparten av resultatene ble vurdert som akseptable. Arbeidsrutinene må forbedres ved de fleste laboratorier før tilfredsstillende kontroll av tungmetaller i slam kan gjennomføres rutinemessig på landsbasis.

4 emneord, norske

1. Kommunalt slam
2. Tungmetaller
3. Ringtest
4. Kvalitetssikring

4 emneord, engelske

1. Municipal sludge
2. Heavy metals
3. Intercalibration
4. Quality assurance

Prosjektleder

Håvard Hovind

For administrasjonen

Rainer Lichtenthaler

ISBN 82-577-2167-0

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Oslo

O - 92017

RINGTEST FOR KOMMUNALT AVLØPSSLAM

SEPTEMBER 1992

Saksbehandler: Håvard Hovind

For administrasjonen: Rainer Lichtenthaler

INNHOOLD

	Side
1. Sammen drag og konklusjon	3
2. Bakgrunn	4
3. Gjennomføring	4
3.1 Deltakere	4
3.2 Slamprøver	4
3.3 Analysevariable og metoder	4
3.4 Prøveutsendelse og resultatrapportering	5
3.5 Behandling av analysedata	5
4. Resultater	5
4.1 Kvikksølv	6
4.2 Kadmium	7
4.3 Bly	7
4.4 Krom	7
4.5 Kopper	7
4.6 Nikkel	8
4.7 Sink	8
4.8 Kalsium	8
4.9 Kalium	8
4.10 Totalfosfor	8
4.11 Kjeldah-nitrogen	11
4.12 Totalnitrogen	11
4.13 Totalt tørrstoffinnhold	11
4.14 Glødetap	11
4.15 Totalt organisk karbon	11
4.16 pH i vannekstrakt	11
5. Vurdering av resultatene	11
6. Henvisninger	13
TILLEGG	
1. Forslag til analysedeklarasjon for slam	14
2. Alfabetisk oversikt over deltakerne ved ringtesten	15
3. Sertifikat for Standard Referansemateriale BCR 144	16
4. Laboratoriernes oppfatning av leveringstid for slamanalyser	17
5. Analyseresultatene fra de enkelte deltakere	18

1. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Arbeidet med å regulere bruken av slam fra kommunale renseanlegg har pågått en tid, og det foreligger nå et forslag til nye forskrifter for bruken av slikt slam som jordforbedringsmiddel. Dette medfører at det må kontrolleres at konsentrasjonen av tungmetaller ligger under et visst nivå, samtidig som man ønsker en analysedeklarasjon som gir informasjon om nyttestoffene i slammet.

Etter ønske fra Statens forurensningstilsyn ble det organisert en ringtest for alle laboratorier som kunne være villige til å påta seg slike kontrollanalyser av slam i fremtiden. Ringtesten ble gjennomført våren 1992, og det ble benyttet et Standard Referansemateriale med sertifiserte verdier (BCR 144) samt en naturlig prøve av avvannet slam fra Bekkelaget renseanlegg. Følgende analysevariable ble bestemt i begge prøver: kvikksølv, kadmium, bly, krom, kopper, nikkel og sink. I det våte slammet skulle også bestemmes kalsium, kalium, totalfosfor, kjeldahl-nitrogen eller totalnitrogen, totalt tørrstoffinnhold, totalt organisk karbon eller glødetap, og pH i et vannuttrekk av slammet.

Ved vurderingen av analyseresultatene ble resultater som lå innenfor $\pm 20\%$ av medianverdien (eller sann verdi for prøve A) karakterisert som akseptable. Laboratoriens middelverdier ble benyttet ved disse vurderingene. Andel akseptable resultater varierte fra en analysevariabel til en annen, således var 50 - 90 % av resultatene for prøve A akseptable, mens 43 - 94 % av resultatene for prøve B var akseptable. Det var gjennomgående best resultater for kopper, sink og kalsium, hvor 81 - 92 av resultatene var akseptable for den naturlige prøven. Derimot var resultatene langt fra tilfredsstillende for kvikksølv, kadmium, bly, krom og nikkel i samme prøve, hvor bare ca. halvparten av resultatene ble vurdert som akseptable. Ved rutinemessig kontroll av slam som skal brukes som jordforbedringsmiddel er ikke dette akseptabelt.

Bare noen få laboratorier kan allerede levere resultater med tilstrekkelig kvalitet for de aktuelle analysevariable i slam. Med systematisk arbeid med metodene kan flere av laboratoriene som deltok i denne ringtesten utvide analyseprogrammet til å omfatte de analysevariable som er aktuelle for kontroll av kommunalt avløps slam. Enkelte av laboratoriene må arbeide mye både med forbehandlingsprosedyrene for slammet og selve analysemetodene før de fungerer tilfredsstillende i rutinesammenheng. Noen laboratorier mangler utstyr som skal til for å utføre alle analysene.

Som dokumentasjon av analysekvaliteten foreslås at det skal fremlegges resultater fra de kontrollanalysene som utføres av Standard Referansemateriale sammen med prøvene.

Videre foreslås at det om et års tid gjennomføres en ny ringtest for å kontrollere hvordan kvaliteten ved slamanalysene da er ved laboratoriene som ønsker å gjennomføre disse rutinemessig.

2. BAKGRUNN

Arbeidet med å regulere bruken av slammet fra kommunale renseanlegg har pågått i lang tid, og det foreligger nå et forslag til nye forskrifter for bruken av kommunalt avløpsslam som jordforbedringsmiddel (1). Dette medfører at det skal utføres jevnlige kontrollanalyser av slikt slam, og dette bør gjennomføres før slammet kjøres ut til brukeren. Det skal først og fremst kontrolleres at konsentrasjonen av tungmetaller ligger under et visst nivå. Dessuten ønsker man en "vare-deklarasjon" som gir informasjon om nyttestoffene i slammet. Et forslag til en slik analyserapport er gjengitt i Tillegg 1.

Etter ønske fra Statens Forurensningstilsyn ble det organisert en ringtest for alle laboratorier som kunne tenkes å være villige til å påta seg slike kontrollanalyser av slam. Ringtesten ble gjennomført våren 1992, og det ble påpekt at myndighetene helst så at laboratoriene utførte analyser både av tungmetaller og nyttestoffer.

3. GJENNOMFØRING

3.1 DELTAKERE

Det ble sendt ut en invitasjon til å delta i ringtesten til alle fylkeslaboratorier samt andre private og offentlige laboratorier som kunne tenkes å være interesserte i å utføre slike analyser. Ialt ble 33 laboratorier invitert til å delta i ringtesten, og 27 svarte positivt til dette. Senere trakk ett av disse laboratoriene seg fra deltakelse. En alfabetisk oversikt over hvilke laboratorier som deltok i ringtesten er gjengitt i Tillegg 2.

3.2 SLAMPRØVER

Det ble sendt ut to slamprøver, en prøve av tørket og homogenisert slam, og en prøve av vått slam. Den tørkede prøven var et Standard Referansemateriale, BCR 144, med sertifiserte verdier for tungmetaller og enkelte andre analysevariable. En kopi av sertifikatet for dette materialet er gjengitt i Tillegg 3. Dette materialet er et kommunalt avløpsslam med noe høyere konsentrasjoner for enkelte av tungmetallene enn hva som er normalt for norske slamtyper. Det våte slammet ble hentet fra en av slamtankene for avvannet slam ved Bekkelaget renseanlegg i Oslo.

3.3 ANALYSEVARIABLE OG METODER

Deltakerne ble bedt om å utføre minst tre parallelle bestemmelser for hver enkelt analysevariabel, slik at det var mulig å beregne et standard avvik for hvert laboratorium, i tillegg til standardavviket mellom laboratoriene. Den tørkede prøven skulle bare analyseres med hensyn på tungmetallene, mens den våte prøven skulle gjennomgå hele analyseprogrammet.

Deltakerne ble bedt om å bestemme følgende analysevariable i begge prøvene: kvikksølv, kadmium, bly, kobber, krom, nikkel og sink. I tillegg skulle følgende analysevariable bestemmes i den våte prøven: kalsium, kalium, totalfosfor, kjeldahlnitrogen eller

totalnitrogen, totalt tørrstoffinnhold, organisk stoff eller glødetap, og pH i et vannuttrekk av slammet. Alle resultater skulle angis i mikrogram pr gram tørrstoff, eller i prosent av tørrstoffet.

Det er utarbeidet en "Veiledning for prøvetaking og analyse av slamprøver" (2), som inneholder en angivelse av hvordan slamprøvene skal forbehandles, og hvilke analysemetoder som anbefales benyttet ved bestemmelse av de enkelte analysevariable. Deltakerne ble anbefalt å følge denne veilederen ved analyse av de tilsendte prøvene.

3.4 PRØVEUTSENDELSE OG RESULTATRAPPORTERING

Det tørkede slammet ble delt opp i delprøver som inneholdt noe i overkant av 2 gram og overført til 8-dramsglass (prøve A), mens det ble tatt ut omtrent 100 gram av det våte slammet i glass med vid hals og skrulokk (prøve B). Prøvene ble oppbevart i kjølerom ved 4 °C til de ble sendt fra NIVA. Prøvene ble sendt til deltakerne fredag 6. mars 1992, og ankom til laboratoriene i løpet av den etterfølgende uken, med noen svært få unntak.

Ettersom slammet ved renseanleggene må lagres til analyseresultatene foreligger, er det ønskelig at analysene utføres så raskt som mulig, slik at den til enhver tid lagrete slammengde ikke blir altfor stor. Ved påmeldingen ble laboratoriene derfor bedt om å angi hvor lang ventetid de mente man må regne med ved rutinemessig analyse av slamprøver. En oversikt over disse svarene er gjengitt i Tillegg 4. Laboratoriene ble gitt en frist på knappe to måneder til å rapportere resultatene, og nesten alle overholdt denne.

3.5 BEHANDLING AV ANALYSEDATA

For hvert enkelt laboratorium som hadde sendt inn tre eller flere resultater, ble det beregnet middelerdi og standard avvik av de innsendte resultatene. Ved bare to parallelle bestemmelser er kun middelerdien beregnet. For hver analysevariabel er medianverdien av alle laboratorienes middelerdier bestemt, dessuten ble middelerdi og standardavvik beregnet. Laboratorier med middelerdier som avviker meget sterkt fra medianverdien, ble utelatt ved de statistiske beregningene. Disse er gjengitt i parentes i tabellene i Tillegg 5.

4. RESULTATER

Laboratorienes enkeltresultater er presentert i Tabellene 4 - 18 i Tillegg 5, hvor det også er gjengitt den beregnede middelerdi og standard avvik for hver analysevariabel for hvert enkelt laboratorium. Medianverdien for laboratorienes middelerdier er også gjengitt, samt den sanne verdi der denne eksisterer (BCR 144), i tillegg til middelerdien og standardavviket mellom laboratorienes middelerdier. Resultater som avviker meget sterkt fra medianverdien er utelatt ved beregningene, og er derfor gjengitt i parentes i disse tabellene.

Resultater som ligger innenfor medianverdien $\pm 20\%$ er karakterisert som akseptable i denne rapporten, og laboratorienes middelerdier er benyttet ved disse vurderingene. I tabellene 2 og 3 er gitt en vurdering av middelerdien fra de enkelte laboratorier, og akseptable resultater er merket med stjerne (*), mens systematisk for høye resultater er merket med pluss (+) og

systematisk for lave resultater med minus (-). Resultater som er utelatt ved de statistiske beregninger er gjengitt i parentes. Ett laboratorium (nr. 21) byttet om resultatene for prøve A og B, men dette er rettet her.

Tabell 1. Oversikt over sanne verdier og medianverdier i slamprøvene ved denne ringtesten. Sanne verdier er de sertifiserte verdiene for prøve A (se Tillegg 1), verdiene i parentes er kun orienterende verdier.

Metall, enhet	Prøve A					Prøve B			
	Sann verdi	Median	Middel	Std. avvik	Antall	Median	Middel	Std. avvik	Antall*
Hg, µg/g	1.49±0.22	1.71	1.80	0.64	14	2.38	2.65	0.76	15
Cd, µg/g	3,41±0.25	3.67	4.12	1.52	23	2.79	3.02	1.13	26
Pb, µg/g	495±19	470	461	39.2	25	71.6	67.9	20.7	27
Cr, µg/g	485±44	462	461	94.0	23	47.3	49.8	12.8	23
Cu, µg/g	713±26	687	681	71.6	26	634	607	98.0	27
Ni, µg/g	942±22	935	945	149	25	27.6	30.4	9.7	26
Zn, µg/g	3143±103	3090	2971	441	26	598	601	79.4	26
Ca, %	(4.06)	4.04	3.97	0.49	20	1.59	1.61	0.46	25
K, %	(0.65)	0.102	0.097	0.029	18	0.17	0.161	0.052	24
P, %	(2.22)	2.10	2.00	0.24	7	2.05	1.97	0.34	20
KJEN, %		1.93	2.08	0.54	5	3.03	2.98	0.53	17
N, %		1.94	1.94		1	3.87	3.87		2
TTS, %		95.0	94.8	0.50	4	20.59	20.60	0.56	26
TGT, %		59.8	60.5	11.6	3	49.9	50.0	0.93	23
TOC, %		32.9	32.9		2	20.8	20.0	5.1	3
pH						7.81	7.86	0.29	24

* ett laboratorium har oppgitt resultater for to metoder

4.1 KVIKKSØLV

Henholdsvis 14 og 15 laboratorier sendte inn resultater for kvikksølv i prøve A og B. Bare omtrent halvparten av disse rapporterte resultater som ble definert som akseptable, dvs de ligger innenfor sann verdi (eller medianverdien) $\pm 20\%$. For referanseprøven er både medianverdi og middelværdi høyere enn sann verdi, samtidig som middelværdien er høyere enn medianverdien for begge prøvene. Dette er typisk når systematiske feil fører til at flere laboratorier får altfor høye resultater. Både interferenseffekter og mulig kontaminering kan være årsak til dette. Ved tørking av prøvene før oppslutning anbefales frysetørking istedenfor oppvarming ved 110 °C. Det er gjennomgående bra presisjon ved bestemmelsen ved de enkelte laboratorier, men de systematiske feil er dominerende.

4.2 KADMIUM

Alle deltakerne - unntatt ett laboratorium - sendte inn resultater for kadmium. Men som det fremgår av Tabellene 2 og 3 er bare 56 % av middelverdiene definert som akseptable for begge prøver. Presisjonen innen laboratoriene er jevnt over bra (relativt standardavvik 5 - 10 % ved de parallelle bestemmelsene), men systematiske feil fører til mange avvikende resultater slik at presisjonen mellom laboratoriene blir dårlig. Således er 2 middelverdier for lave og 9 for høye for referanseprøven, mens det for den våte prøven var 6 for lave og 5 for høye resultater. De fleste laboratoriene benyttet flammeløs atomabsorpsjon ved bestemmelsen, men noen laboratorier benyttet flamme, og de fleste av disse fikk systematiske avvik for kadmium. De som benyttet ICP fikk resultater sammenlignbare med de som benyttet grafittovn. Ett laboratorium (nr. 10) som bestemte kadmium i både våt og tørket prøve B, fikk for høyt resultat for den våte prøven.

4.3 BLY

Samtlige deltakere sendte inn resultater for bly, og alle unntatt tre rapporterte verdier innenfor sann verdi $\pm 20\%$ for prøve A. For den våte prøven var bare noe over halvparten av middelverdiene akseptable, dette kan til en viss grad henge sammen med at konsentrasjonen i det våte slammet var langt lavere enn i referansematerialet. Den dominerende andel av de avvikende resultater var systematisk for lave. Presisjonen ved de enkelte laboratorier var svært variabel ved bestemmelse av dette metallet, med et relativt standard avvik som varierte fra $< 1\%$ til langt over 10% . Høye konsentrasjoner av jern og fosfat vil kunne interferere ved denne bestemmelsen.

4.4 KROM

Ialt 23 laboratorier sendte inn resultater for krom i begge prøvene. For referanseprøven var bare fire av middelverdiene utenfor den generelle grensen på $\pm 20\%$, mens hele 57% av middelverdiene for prøve B ble bedømt som ikke akseptable etter samme kriterium. Det faktum at kromkonsentrasjonen i prøve B bare var omtrent en tiendedel i forhold til konsentrasjonen i prøve A, kan være en medvirkende årsak til dette. Det var både systematisk for høye og for lave verdier blant de avvikende resultatene, slik at standardavviket mellom laboratoriene ble langt større enn presisjonen innen hvert enkelt laboratorium, som jevn over kan betegnes som bra.

4.5 KOPPER

Alle laboratoriene sendte inn resultater for kopper i begge prøver, med bra resultater for begge prøvetypene. Bare henholdsvis tre og to middelverdier lå utenfor den generelle grensen på $\pm 20\%$. Resultatene for kopper er derfor tilfredsstillende for begge prøver.

4.5 NIKKEL

24 av de 26 deltakerne sendte inn resultater for nikkel. Også her var det langt større andel akseptable verdier for prøve A enn for prøve B, henholdsvis 75 og 54 %. Konsentrasjonen av nikkel var langt lavere i prøve B enn i prøve A, omtrent en tyvendedel, noe som må antas å være medvirkende årsak til at det er langt færre akseptable resultater for prøve B. Forøvrig kan interferenseffekter gjøre seg gjeldende, det er således mulig at ikke-atomær absorpsjon ved 232 nm kan føre til for høye resultater, dessuten kan høy jernkonsentrasjon føre til reduksjon av atomabsorpsjonssignalet. Det er både systematisk for høye og for lave resultater blant de avvikende middelverdier.

4.7 ZINK

Alle deltakerne sendte inn resultater for sink, og det var høy andel akseptable resultater for begge prøvene, henholdsvis 88 og 81 %. Med ett unntak var alle avvikende middelverdier for lave.

4.8 KALSIMUM

For kalsium ble det mottatt resultater fra henholdsvis 20 og 25 laboratorier for prøve A og B. Også for dette metallet var andelen akseptable resultater meget stor, henholdsvis 90 og 83 %. Avvikende middelverdier var med ett unntak systematisk for lave. For prøve A er det god overensstemmelse mellom laboratorienes resultater og den sanne verdi. Forøvrig er det jevnt god presisjon innen og mellom laboratoriene.

4.9 KALIUM

Det ble mottatt resultater for kalium fra 18 laboratorier for prøve A og 24 for prøve B. Henholdsvis 67 og 74 av resultatene ble bedømt som akseptable for de to prøvene. Blant de avvikende verdier var de fleste systematisk for lave. For referanseprøven var det angitt en orienterende konsentrasjon på 0.65 % kalium, mens medianverdien ble bestemt til 0.102. Årsaken til denne forskjellen er ikke klarlagt med sikkerhet, men den orienterende verdi er fremkommet etter en totalopplutning av materialet med flussyre. Forøvrig er det vel kjent at høy syrestyrke kan undertrykke signalet ved atomabsorpsjon, men samtidig må det påpekes at de som benyttet ICP også fikk sammenlignbare resultater.

4.10 TOTALFOSFOR

Bare 8 laboratorier rapporterte resultater for totalfosfor i prøve A, mens 22 sendte inn resultater for prøve B. For sistnevnte prøve ble 73 % av middelverdiene bedømt som akseptable. Blant de avvikende verdiene var alle unntatt ett systematisk for lave. Hvis løsningen under opplutningen kokes inn til tørrhet, eller tilnærmet tørrhet, kan man risikere å få altfor lave resultater for totalfosfor. Ett laboratorium (nr. 17) har utført opplutningen i vannbad og benyttet derfor vesentlig lengre tid enn det som er angitt i veidningen siden temperaturen er lavere, men denne fremgangsmåten er ikke akseptabel for denne prøvetypen.

TABELL 2. VURDERING AV MIDDELVERDIENE FRA DE ENKELTE LABORATORIER -

Prøve A. Tegnene har følgende betydning: * resultatet ligger innenfor sann verdi eller medianverdi $\pm 20\%$, + resultatet er systematisk for høyt, - resultatet er systematisk for lavt. Tegn plassert i parentes representerer verdier som ikke er tatt med ved de statistiske beregninger. Laboratorium nr 10 har angitt resultater bestemt med to metoder. % OK angir hvor mange prosent av resultatene for en analysevariabel som er akseptable.

NR.	HG	CD	PB	CR	CU	NI	ZN	CA	K	P	KJEN
1		*	*	*	*	*	*	*	*		
2	+	-	*	*	*	*	*				
3	+	*	*	*	*	-	*				
4	+	+	*	*	*	*	*				
5	*	*	-	-	-	-	-	*	*		
6	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
7	+	*	*	*	*	+	*	*	*		
8		*	*	-	*	+	*	*	+	*	
9		+	*	*	*	*	*	*			
10	*/+	*	*	*	*	*/*	*	*	-	*	*
11		(+)	*		+		-				
12		-	*	*	*	*	*	*	*		
13		*	*	*	*	*	*	*	*		
14	+	+	*	*	*	*	*	*	*		
15	*	*	*	*	*	*	*				
16	*	*	*	*	*	*	*	*	*		
17			*		*		*	-	*	(+)	
18		+	*	+	*	+	*	-	*	*	*
19		*	*	*	*	*	*	*		-	+
20		*	-	-	-	-	*	*	-		
21		+	*	*	*	*	*	*	*		
22		+	*		*	*	-	*	-		
23		+	(-)	*	*	*	*	*	+		
24	-	(+)	*	*	*	*	*				
25	*	*	*	*	*	*	*	*	-	*	
26	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	%										
OK	50	56	88	83	88	75	88	90	67	75	80

TABELL 3. VURDERING AV MIDDELVERDIENE FRA DE ENKELTE LABORATORIER -

Prøve B. Tegnene har følgende betydning: * resultatet ligger innenfor sann verdi eller medianverdi $\pm 20\%$, + resultatet er systematisk for høyt, - resultatet er systematisk for lavt. Tegn plassert i parentes representerer verdier som ikke er tatt med ved de statistiske beregninger. Laboratorium nr 10 har angitt resultater bestemt med to metoder. % OK angir hvor mange prosent av resultatene for en analysevariabel som er akseptable.

NR.	HG	CD	PB	CR	CU	NI	ZN	CA	K	P	KJEN
1		-	-	-	*	-	*	*	*	-	*
2	+	-	*	+	*	*	+				
3	+	*	*	*	*	+	*	*	*	*	*
4	+	*	*	+	*	*	*	*	*	-	*
5	+	*	*	*	*	-	-	*	*	*	*
6	*	*	-	-	*	-	-	*	*	*	*
7	*	*	-	-	*	*	*	*	-	*	
8		-	*	+	*	*	-	*	*	*	*
9	*	+	-	+	*	*	*	*	*	*	*
10	*	*/+	*/	*/	*/	+/*	*/	*/	*/	*/	*/
11		+	+		-	-				*	*
12		-	*	*	*	+	*	-	*	(-)	-
13	*	*	+	(+)	*	*	*	*	*	*	
14	+	+	-	+	*	*	*	*	*	*	*
15	*	*	*	+	*	*	*	*	*	*	*
16	*	*	-	*	*	+	*	*	*	*	*
17			*		*		*	-	*	(+)	
18		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
19		*	*	-	*	*	*	*		*	*
20		*	*	*	*	*	*	-	-		
21		+	+	*	*	+	*	*	-	*	
22		-	-		-	*	*	+	-		
23		-	-	+	*	-	*	*	+	*	*
24	-	+	+	*	*	+	*	*	+	-	*
25	*	*	*	*	*	+	*	*	*	(-)	
26	*	*	*	-	*	*	*	*	*	*	*
% OK	60	56	54	43	92	54	81	83	74	73	94

4.11 KJELDAHL-NITROGEN

Det ble mottatt 5 resultatsett for prøve A og 16 for prøve B for Kjeldahl-nitrogen, og bare en av middelverdiene lå utenfor den generelle grensen på $\pm 20\%$. Det er tilfredsstillende presisjon ved bestemmelsen.

4.12 TOTALNITROGEN

Bare to av deltakerne bestemte totalnitrogen ved en forbrenningsmetode. Det ene laboratoriet fikk ved denne metoden resultater som var sammenlignbare med resultatene for Kjeldahl-nitrogen for begge prøvene. Det andre laboratoriet fikk høyere resultater for prøve B.

4.13 TOTALT TØRRSTOFFINNHOLD

Det ble mottatt resultater for totalt tørrstoffinnhold fra 4 laboratorier for prøve A, mens alle bestemte denne analysevariabelen i prøve B. Alle resultatene er akseptable, og presisjonen er bra ved denne bestemmelsen.

4.14 GLØDETAP

Tre laboratorier bestemte glødetapet i referansematerialet, mens 23 sendte inn resultater for prøve B. Noen laboratorier hadde angitt resultatet i forhold til den våte prøven. Ettersom det ikke var uttrykkelig presisert i oversendelsespapirene som fulgte prøven at alle resultater skulle angis i forhold til tørrstoffinnholdet, ble laboratoriene gitt anledning til å rette disse resultatene. Alle middelverdiene ble dermed akseptable.

4.15 TOTALT ORGANISK KARBON

Bare tre laboratorier bestemte totalt organisk karbon ved forbrenningsmetode, og med noe forskjellige resultater.

4.16 PH I VANNEKSTRAKT

24 av deltakerne bestemte pH i et vannekstrakt av prøve B, hvor 10 gram vått slam ble rystet ut med 100 ml vann. Resultatene varierte fra 7.4 til 8.4.

5. VURDERING AV RESULTATENE

En vurdering av om et analyseresultat er akseptabelt eller ikke, er avhengig av hva det skal brukes til. Ved fastsettelse av akseptansgrensene ved denne ringtesten har vi valgt å bruke de generelle krav til den totale feil som anvendes internasjonalt: $\pm 20\%$ av den sanne verdi, eller av medianverdien av de innsendte resultater når den sanne verdi ikke er kjent. Av Tabellene 2

og 3 fremgår hvilke laboratoriers middelverdier som er akseptable, disse er merket med stjerne (*).

Det er gjennomgående større andel akseptable resultater for prøve A enn for prøve B. Dette kan henge sammen med at prøve A er tørket og homogenisert før delprøvene ble tatt ut til de enkelte av deltakerne, slik at prøvene er tilstrekkelig homogene og dermed kan være mer sammenlignbare enn tilsvarende delprøver tatt ut av prøve B. Konsentrasjonen av de enkelte elementene som skulle bestemmes er dessuten gjennomgående høyere i prøve A enn i prøve B. Av Tabellene 2 og 3 fremgår også at det er en viss forskjell i andel akseptable resultater for de enkelte elementene. Dette kan skyldes at enkelte elementer er mer utsatt for interferenseffekter under bestemmelsen enn andre. Således er resultatene for kopper generelt lite påvirket av interferenser, og resultatene for dette elementet er meget bra ved denne ringtesten.

For prøve A er det gjennomgående bra overensstemmelse mellom sann verdi og medianverdien for de enkelte elementer. Det faktum at medianverdien for alle elementer unntatt kvikksølv og kadmium er lavere enn den sertifiserte verdi, er ikke uventet når vi vet at de sertifiserte verdier er bestemt etter en totaloppløsning av slammet med flussyre. En viss del av det uorganiske materiale i slammet nedbrytes ikke fullstendig ved oppløsning med salpetersyre i autoklav. Erfaring med oppløsning av sedimenter indikerer at man som regel oppnår fullstendig oppløsning av kadmium og kvikksølvforbindelser.

De fleste av laboratoriene benyttet atomabsorpsjon ved bestemmelse av metallene, bare noen svært få brukte ICP. Flamme atomabsorpsjon ble benyttet for alle metallene unntatt kvikksølv, selv om mange brukte grafittovn ved bestemmelse av kadmium, og noen få ved bestemmelse av bly, krom og nikkel. For kadmium ser det ut til at man har oppnådd best resultater med grafittovn, mens det ikke er noen signifikant forskjell for de andre metallene. Unntatt er ett laboratorium (nr. 11) som benyttet potensiometrisk stripping ved metallbestemmelsene, og som fikk mange avvikende resultater.

Det fremgår ikke helt klart om alle laboratoriene har regnet om resultatene til å gjelde for tørrstoffet i prøvene. For prøve B måtte flere laboratorier korrigere resultatene av denne grunn, en mulighet de ble gitt da det ikke fremgikk helt entydig av oversendelsespapirene som fulgte prøvene at det var slike resultater vi ønsket tilsendt. For prøve A kan det således være noen resultater som ikke er korrigert for vanninnholdet.

Det blir et praktisk problem mange steder å lagre det avvannede slammet ved renseanleggene før det blir kjørt ut til brukeren, derfor vil det sannsynligvis bli et krav i fremtiden at analysene utføres raskt. Av Tillegg 4 fremgår hva laboratoriene selv mener er realistisk leveringstid for analyseresultater for slam, og det er åpenbart at de fleste mener at omtrent to ukers leveringstid er praktisk gjennomførlig og akseptabelt. Noen laboratorier sier at de kan levere resultater noe raskere, men at det må avtales et eget opplegg for dette.

Til sammenligning ble laboratoriene gitt åtte ukers svarfrist ved denne ringtesten, den lange fristen henger sammen med at påsken falt innenfor dette tidsrommet. De første resultatene ble mottatt fire uker etterat laboratoriet hadde mottatt prøven, men de aller fleste sendte inn resultatene etter syv - åtte uker. Et fåtall laboratorier overskred tidsfristen av ulike grunner!

De analysevariable som det må legges mest vekt på ved kontrollen, er miljøgiftene kadmium og kvikksølv, samt krom. Derfor er også de strengeste kontrollkravene knyttet til disse

mottatt fire uker etterat laboratoriet hadde mottatt prøven, men de aller fleste sendte inn resultatene etter syv - åtte uker. Et fåtall laboratorier overskred tidsfristen av ulike grunner!

De analysevariable som det må legges mest vekt på ved kontrollen, er miljøgiftene kadmium og kvikksølv, samt krom. Derfor er også de strengeste kontrollkravene knyttet til disse metallene. Men som det fremgår av tabellene 2 og 3, er de dårligste resultatene oppnådd for disse metallene, idet bare omtrent halvparten av resultatene kan bedømmes som akseptable ut fra et generelt nøyaktighetskrav på $\pm 20\%$ av medianverdien ("sann verdi"). Dessuten må det også understrekes at bare noe over halvparten av laboratoriene har utført bestemmelse av kvikksølv som er en av nøkkelparameterne.

Det understrekes på det sterkeste at de laboratorier som har fått ikke akseptable resultater må gjennomgå metodene grundig, også forbehandlingsprosedyrene, og arbeide med disse til analysekvaliteten blir tilfredsstillende ved rutinemessig utførte analyser. Til kontroll av dette arbeidet benyttes Standard referansematerialer med sertifiserte verdier. Det anbefales at man benytter en type referansemateriale som er mest mulig sammenlignbart med de prøvene som skal analyseres, både med hensyn til konsentrasjonsnivået av hovedkomponentene og de aktuelle elementene. Dermed kan man til enhver tid kontrollere om bestemmelsen fungerer tilfredsstillende, og disse resultatene kan brukes som dokumentasjon av kvaliteten til resultatene ved rutinemessig analyse av slam. Om nødvendig kan det være aktuelt å hente inn eksternt hjelp til en detaljert gjennomgang av arbeidsprosedyrene.

6. HENVISNINGER

1. Utkast til forskrift for kloakkslam.
2. Veiledning for prøvetaking og analyse av slamprøver. NIVA 1990-12-31.

TILLEGG 1.

FORSLAG TIL ANALYSEDEKLARASJON FOR SLAM.

ANALYSEDEKLARASJON FOR SLAM

Renseanlegg:

Slambehandlingsmetode:

Prøvetakingsperiode:

.....

PRODUKTFAKTA:

pH	
Tørrestoff (TS), %	
Organisk stoff, % av TS	
Kjeldahl-Nitrogen, % av TS	
Total-Fosfor, % av TS	
Kalsium, % av TS	
Kalium, % av TS	

TUNGMETALLER	Analyseverdier	Tillatt maksimalinnhold	
		Jordbruks- /skogsareal	Grøntareal
Kadmium, mg/kg TS		4	10
Bly, mg/kg TS		100	300
Kvikksølv, mg/kg TS		5	7
Nikkel, mg/kg TS		80	100
Sink, mg/kg TS		700	3000
Kobber, mg/kg TS		1000	1500
Krom, mg/kg TS		125	200

TILLEGG 2.**ALFABETISK OVERSIKT OVER DELTAKERNE VED RINGTESTEN**

ADH Vannlaboratoriet, 4631 Kristiansand S
Agderforskning, 4890 Grimstad
Avløpssambandet Nordre Øyern, 2007 Kjeller
Chemlab Services, 5035 Sandviken
Fylkeslaboratoriet i Østfold, 1500 Moss
Fylkeslaboratoriet i Buskerud, 3023 Drammen
Holt Forskningsstasjon, 9001 Tromsø
Hordaland Fylkeslaboratorium, 5008 Bergen
Hydro Rjukan Næringspark, 3661 Rjukan
Innherred kjøtt- og næringsmiddelkontroll, 7700 Steinkjer
KOM-Senteret, 5751 Odda
Landbrukets Analysesenter, 1432 Ås-NLH
Miljølaboratoriet i Telemark, 3701 Skien
NIVA, 0808 Oslo
Norsk Analysesenter, 1361 Billingstad
Næringsmiddelkontrollen i Namdal, 7801 Namsos
Næringsmiddeltilsynet for Sør-Gudbrandsdal, 2601 Lillehammer
Næringsmiddelkontrollen i Trondheim, 7047 Trondheim
Næringsmiddeltilsynet i Tønsberg, 3101 Tønsberg
Oslo Vann- og Avløpsverk, 0506 Oslo
Romsdal Næringsmiddeltilsyn, 6400 Molde
Sentralrenseanlegg RA-2, 2011 Strømmen
SINTEF - MOLAB A/S, 8601 Mo
Skolmar Jordlaboratorium, 3201 Sandefjord
Vannlaboratoriet for Hedmark, 2312 Ottestad
Vestfjorden Avløpsselskap, 3470 Slemmestad

TILLEGG 3.

CERTIFIKAT FOR STANDARD REFERANSEMATERIALE BCR 144

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES

COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE - BCR

N°.811

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

CERTIFICATE OF ANALYSIS

BCR No 144			
Trace Elements in a Sewage Sludge			
Element	Mass fraction (based on dry mass)		Number of accepted sets of results p
	Certified value ⁽¹⁾ expressed as $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	95 % confidence interval ⁽²⁾ expressed as $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
Cd	3.41	± 0.25	14
Co	9.06	± 0.60	10
Cu	713	± 26	16
Mn	449	± 13	15
Hg	1.49	± 0.22	12
Ni	942	± 22	9
Pb	495	± 19	13
Zn	3143	± 103	15

(¹) This value is the unweighted mean of p accepted sets of results.
 (²) The 95 % confidence interval is a measure of the uncertainty and is applicable when the reference material is used for calibration purposes.
 When the reference material is used to assess the performance of a method, the user should refer to the recommendations laid down in the last chapter (instructions for use) of the certification report.

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The material consists of a homogeneous powder (particles have passed a sieve with apertures smaller than 90 μm). The material contains the following major and minor elements (not certified) expressed as their oxides (cg.g⁻¹):

Loss at 900 °C: 62.0

SiO₂: 13.64 MgO: 0.92 TiO₂: 0.19 P₂O₅: 5.08 Na₂O: 0.46

CaO: 5.68 Al₂O₃: 4.58 Fe₂O₃: 6.34 K₂O: 0.78

Additional information is presented on the attached sheet.

The RM is available in units of 50 g.

The material being recently prepared could not be tested for prolonged stability. Experiences with similar materials (RM Nos 145 and 146) indicated a good stability.

INSTRUCTIONS FOR USE

The moisture content can be determined by drying an aliquot of the sample for 24 h over phosphorus pentoxide. The aliquot for analysis should be taken as it is.

Once the bottle has been opened, the material is susceptible to contamination (e.g. laboratory dust or vapours) or losses.

The bottle should be stored preferably in a dark and cool place.

The recommended minimum sample intake is 100 mg.

As the material may segregate partly upon storage, remixing of the bottle contents prior to taking a sample is necessary. A poly tetrafluoro ethene ball is added for that purpose. Shaking during 2 - 4 minutes is usually sufficient.

WARNING

When working with this material the same health precautions should be applied as when working with real sludges.

Brussels, June 1983
Revised, October 1985

BCR
for certified true copy

TILLEGG 4 .

Laboratoriens oppfatning av hva som er rimelig leveringstid for analyseresultater ved slamanalyser.

Nr.	Rimelig leveringstid	Nr.	Rimelig leveringstid
1	Vet ikke	14	3 uker
2	2 - 3 uker	15	2 uker
3	1 mnd, evt. 1 - 2 uker ved avtale	16	1 uke
4	ca. 6 uker	17	3 - 4 uker, kortere ved avtale
5	ca. 3 uker	18	3 uker
6	3 - 4 uker	19	1 uke
7	5 dager (metaller), ellers 2 uker	20	10 - 14 dager, 3 - 4 ved avtale
8	4 uker	21	4 uker
9	1 uke	22	1-2 uker, 1 uke ved avtale
10	1 - 2 uker	23	1 uke
11	1 - 2 uker	24	ca. 2 uker
12	2 uker	25	1 - 3 dager
13	1 - 2 uker	26	4 uker, kortere ved avtale

TILLEGG 5.

ANALYSERESULTATENE FRA DE ENKELTE DELTAKERE

Tabell 4. Analyseresultater for kvikksølv ($\mu\text{g/g Hg}$).

Lab. nr.	Prøve A					Prøve B						
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S
2	2.12	1.69	1.76		1.86	0.23	3.32	3.13	4.52		3.66	0.75
3	3.6	3.5			3.55		4.7	4.1	5.0		4.60	0.46
4	1.9	2.1	2.0	1.9	1.98	0.096	2.7	3.0	3.2	3.0	2.98	0.21
5	1.2	1.2	1.8	1.7*	1.46	0.28	3.4	3.1	3.6		3.4	0.3
6	1.19	1.50	1.35	1.49#	1.40	0.30	2.25	2.25	2.17	2.07 ⁰	2.16	0.095
7	3.79	3.70	3.83		3.77	0.067	2.75	2.69	2.54		2.66	0.108
9							1.98	1.93	2.07		1.99	0.071
10	1.8	1.7			1.75		2.3				2.3	
10B	2.6	2.5	2.6		2.57	0.06						
13							2.32	2.23	2.39		2.31	0.08
14	2.0				2.0		3.01	2.94	2.61	2.99	2.89	0.19
15	1.66	1.66			1.66		2.38	2.37			2.38	
16	1.45	2.17			1.81		2.39	2.40	2.42	2.34	2.39	0.034
24	0.91	0.94	0.89		0.91	0.025	1.57	1.53	1.52		1.54	0.026
25	1.37	1.60	1.46		1.48	0.12	2.52	2.45	2.31		2.43	0.107
26	1.31	1.37	1.32		1.33	0.032	2.51	2.37	2.27		2.28	0.121
					Sann verdi	1.49 ± 0.22						
					Medianverdi	1.71						
					Middelverdi	1.80						
					Standard avvik	0.64						
					Antall resultater	14						
							2.38					
							2.65					
							0.76					
							15					

* X₅ = 1.4 # = 1.46 ⁰ X₅ = 2.05

Tabell 5. Analyseresultater for kadmium ($\mu\text{g/g Cd}$).

Lab. nr.	Prøve A					Prøve B						
	X_1	X_2	X_3	X_4	X	S	X_1	X_2	X_3	X_4	X	S
1	3.0				3.0	0.11	2.0	2.1			2.05	0.093
2	2.34	2.14	2.16		2.21	0.29	1.93	2.06	1.88		1.96	0.68
3	3.8	4.3	3.8		3.97	0.21	2.2	2.5	3.5		2.73	0.19
4	5.5	5.4	5.8		5.57	0.7	2.7	2.7	3.1	2.8	2.83	0.5
5	2.7	2.9	2.5	3.0*	3.2	0.18	2.7	3.0	2.6	3.0 ⁰	3.2	0.088
6	3.48	3.83	3.46	3.68#	3.67	0.067	2.83	3.01	3.07	2.97\$	2.97	0.108
7	3.79	3.70	3.83		3.77		2.75	2.69	2.54		2.66	0.19
8	3.15				3.15		1.59	1.69	1.93	1.98	1.80	0.058
9	4.9	4.8	4.9		4.87	0.058	4.3	4.4	4.3		4.33	0.12
10	4.2	3.8	3.9		3.97	0.21	2.9	3.1	2.9		2.97	0.06
10B							3.4	3.4	3.3		3.37	0.099
11	11.4	14.6	13.7		(13.2)	1.65	4.62	4.44	4.46		4.51	0.038
12	2.13	2.09	2.16		2.13	0.34	1.95	2.02	2.01		1.99	0.096
13	3.45	3.36	3.98		3.60	0.39	2.26	2.41	2.23		2.30	0.15
14	7.99	8.30	7.52	7.48	7.82		6.26	6.62	6.47	6.48	6.46	0.088
15	3.35	3.44			3.40		2.54	2.43			2.49	0.12
16	3.25	2.97			3.11		2.64	2.47	2.53	2.44	2.52	0.57
18	6.4				6.4		2.8	3.0	2.8		2.87	0.50
19	3.54				3.54		2.91	2.09	1.81		2.27	0.11
20	3.3	2.6	2.9		2.93	0.35	2.5	3.0	3.5		3.00	0.12
21	4.14	4.13	4.54		4.27	0.23	4.94	4.90	4.74		4.86	0.84
22	7.5	7.5	7.8		7.60	0.17	2.0	2.2	2.0	0.70	2.07	0.21
23	6.39	4.93	5.38	5.15	5.46	0.65	2.70	1.40	1.90		1.68	0.095
24	13.5	12.0	12.6		(12.7)	0.75	4.7	5.1	4.8		4.87	0.262
25	3.67	3.69	3.76		3.71	0.047	2.82	2.64	2.78		2.75	
26	3.28	3.62	3.26		3.39	0.202	3.20	2.69	3.05		2.98	

Sann verdi 3.41 \pm 0.25
Medianverdi 3.67
Middelverdi 4.12
Standard avvik 1.52
Antall resultater 23

* $X_5 = 3.2$ $X_6 = 3.1$ $X_7 = 3.5$ $X_8 = 4.6$ $X_5 = 3.0$ $X_6 = 3.8$ $X_7 = 3.6$ $X_8 = 3.9$
$X_5 = 3.91$ $X_6 = 3.68$ \$ $X_5 = 3.02$ $X_6 = 2.90$

Tabell 6. Analyseresultater for bly ($\mu\text{g/g Pb}$).

Lab. nr.	Prøve A					Prøve B						
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S
1	470				470		50	46			48	
2	430	423	418		424	6.0	66.3	68.4	72.6		69.1	3.21
3	435	444	478		452	22.7	83	78	67		76.0	8.2
4	508	471	458	460	474	23.2	56	58	62	58	58.5	2.5
5	353.7	321.7	327.5	384.1*	344	36.8	68.4	73.0	73.8	74.0*	71.6	4.4
6	402	474	442		439	36.1	55	55	56		55.3	0.58
7	495	502	528		508	17.4	55.6	55.0	53.9		54.8	0.86
8	470				470		69.4	69.4	79.4	79.4	74.4	5.8
9	452	441	455		449	7.4	52	50	48		50.0	2.0
10	494	492	484		490	5.3	70	78	70		72.7	4.62
10B							74	70	73		72.3	2.1
11	486	523	509		506	18.7	93.0	93.3	104.4		96.9	6.5
12	490	488	480		486	5.3	79.8	71.7	72.7		74.7	4.4
13	430	479	554		488	62.5	81	127	131		113	27.8
14	464.6	466.6	464.9	456.7	463	4.4	51.7	43.1	40.7	47.1	45.7	4.8
15	466	469			468		63.9	65.8			64.9	
16	432	418			425		57.0	56.5	57.4	56.1	56.8	0.57
17	412	447	432		430	17.6	60	61	60		60.3	0.58
18	460				460		88.3	85.2	83.7		85.7	2.35
19	472				472		73.4	76.3	76.4		75.4	1.70
20	379	370	365		371	7.1	67	68	66		67.0	1.0
21	554	452	459		488	57.0	81.6	94.3	89.6		88.5	6.4
22	489	498	493		493	4.5	18	20	21		19.7	1.5
23	80.4	102.4	122.7		(102)	21.2	42.5	18.5	12.6		24.5	15.8
24	467.9	467.6	465.3		467	1.4	98.0	98.0	98.7		98.2	0.40
25	482	483	489		485	3.8	75.8	74.9	70.0		73.6	3.12
26	495	496	503		498	4.40	84.1	88.7	82.6		85.1	3.18
					Sann verdi	495 ± 19						
					Medianverdi	470					71.6	
					Middelverdi	461					67.9	
					Standard avvik	39.2					20.7	
					Antall resultater	25					27	

$$\sum_{i=1}^{26} x_5 = 379.4 \quad \sum_{i=1}^{26} x_6 = 385.4 \quad \sum_{i=1}^{26} x_7 = 293.5 \quad \sum_{i=1}^{26} x_8 = 305.4 \quad + \quad \sum_{i=1}^{26} x_5 = 79.1 \quad \sum_{i=1}^{26} x_6 = 71.6 \quad \sum_{i=1}^{26} x_7 = 65.3 \quad \sum_{i=1}^{26} x_8 = 67.6$$

Tabell 7. Analyseresultater for krom ($\mu\text{g/g Cr}$).

Lab. nr.	Prøve A					Prøve B					
	X_1	X_2	X_3	X_4	S	X_1	X_2	X_3	X_4	X	S
1	450				450	30	29			29.5	
2	552	495	480		509	62.4	68.4	68.4		66.4	3.5
3	487	498	483		489	45.2	37.8	39.4		40.8	3.9
4	499	528	534	534	524	61	55	56	56	57.0	2.7
5	322.0	308.8	273.7	348.9*	311	36.8	39.0	41.2	43.1#	39.4	2.6
6	360	426	396		394	29	29	29		29.0	0.0
7	470	550	570		530	77	76	78		77.0	1.0
8	190				190	54.5	54.5	59.5	59.5	57.0	2.9
9	490	496	474		487	63	62	66		63.7	2.1
10	454	452	454		453	46	48	48		47.3	1.2
10B						44	43	43		43.3	0.58
12	403	408	410		407	51.5	59.0	55.1		55.2	3.8
13	543	537	541		540	275	287	283		(282)	6.1
14	521.2	523.3	515.2	533.6	523	65.6	64.9	63.8	66.2	65.1	1.0
15	554	554			554	62.4	62.3			62.4	
16	419	415			417	47.0	47.5	48.2	48.1	47.7	0.56
18	637				637	45.8	44.4	38.0		42.7	4.16
19	557				557	30.3	30.3	30.8		30.5	0.29
20	339	334	332		335	42	43	42		42.3	0.6
21	498	474	484		485	42.1	47.8	48.2		46.0	3.4
23	476	474	439	458	462	60	63	54	60	59.3	3.8
24	442.3	450.8	456.4		450	55.6	55.4	53.6		54.9	1.10
25	427	428	428		428	53.5	52.5	51.5		52.5	1.00
26	460	446	475		461	37.2	37.2	36.4		36.9	0.46
					485 \pm 44						
					462					47.3	
					461					49.8	
					94.0					12.8	
					23					23	

* $X_5 = 347.2$ $X_6 = 337.5$ $X_7 = 267.0$ $X_8 = 284.6$ # $X_5 = 42.5$ $X_6 = 38.9$ $X_7 = 36.0$ $X_8 = 37.7$

Tabell 8. Analyseresultater for kopper ($\mu\text{g/g Cu}$).

Lab. nr.	Prøve A					Prøve B				
	X_1	X_2	X_3	X_4	S	X_1	X_2	X_3	X_4	S
1	725				725	690	676		683	21.7
2	600	598	616		605	585	624	621	610	13.4
3	624	636	623		628	601	605	580	595	10.2
4	698	698	708	693	699	620	602	597	601	56.9
5	529.1	508.5	456.9	580.4*	515.1	555.2	588.7	588.5	608.3*	22.5
6	600	720	665		662	692	653	653	660	6.0
7	721	747	783		750	678	672	666	672	545
8	640				640	545	545		545	3.2
9	650	644	648		647	625	624	619	623	8.1
10	673	679	696		683	629	643	643	638	10.0
10B						649	634	630	638	9.8
11	870	882	911		888	490	490	507	496	10.8
12	720	726	717		721	657	674	677	669	9.8
13	723	708	711		714	596	601	582	593	15.4
14	731.9	730.2	742.9		735	670.3	649.6	645.7	677.1	632
15	701	707			704	631	632		632	5.4
16	655	639			647	603	593	603	605	7.5
17	667	611	654		644	674	666	681	674	7.8
18	692				692	672	657	661	663	13.0
19	655				655	674	651	652	659	9.8
20	577	562	573		571	568	573	554	565	28.9
21	624	617	607		616	490	539	541	523	16.3
22	676	696	700		691	179	211	190	193	21.0
23	744	729	683	699	714	641	665	689	669	7.2
24	790	785	790		788	707	708	720	712	5.8
25	670	663	670		668	627	637	637	634	20.3
26	710	709	675		698	628	618	657	634	
					713 \pm 26					
					687					
					681					
					71.6					
					26					

Sann verdi
Medianverdi
Middelverdi
Standard avvik
Antall resultater

* $x_5 = 579.4$ $x_6 = 574.3$ $x_7 = 435.0$ $x_8 = 456.9$ $x_5 = 582.8$ $x_6 = 475.5$ $x_7 = 491.4$ $x_8 = 470.1$

Tabell 9. Analyseresultater for nikkel ($\mu\text{g/g Ni}$).

Lab. nr.	Prøve A					Prøve B				
	X_1	X_2	X_3	X_4	S	X_1	X_2	X_3	X_4	S
1	960				960	20	23			21.5
2	900	930	900		910	31.3	27.6	29.8		29.6
3	737	759	705		734	40.4	35.5	25.6		33.8
4	916	920	929	916	920	23	23	23	24	23.3
5	642.6	608.8	599.5	698.2*	625.8	19.5	21.7	20.9	22.9*	21.4
6	852	1000	940		931	< 18	< 18	< 18		1.8
7	1138	1198	1261		1199	28.7	27.7	30.3		1.31
8	1260				1260	22.3	21.8	26.8	25.3	2.4
9	933	933	940		935	27	32	37		5.0
10	1130	1126	1120		1125	46	44	46		1.2
10B						44.1	41.9	42.1		1.2
10C	843	847	861		850	27	29	28		1.0
10D						26	25	25		0.58
12	886	910	924		907	35.2	33.8	34.3		0.71
13	959	944	952		952	31	23	22		4.9
14	1014	1046	1035		1032	18.8	23.2	24.5		3.0
15	981	983			982	23.3	24.3			23.8
16	845	863			854	38.8	38.6	38.9	39.3	0.29
18	1192				1192	29.2	28.8	28.6		0.31
19	927				927	24.5	21.4	23.6		1.6
20	621	751	764		712	22	23	26		2.1
21	799	778	827		801	33.4	37.3	38.2		2.6
22	963	929	928		940	27	25	23		2.0
23	958	945	999	1029	983	11	23	20	33	9.1
24	1069	1052	1067		1063	39.4	39.3	39.4		0.06
25	862	869	862		864	63.7	63.7	64.2		0.29
26	940	1010	960		970	26.3	27.9	27.1		0.80

Sann verdi 942 ± 22
 Medianverdi 935
 Middelvei 945
 Standard avvik 149
 Antall resultater 25

* $X_5 = 674.1$ $X_6 = 690.6$ $X_7 = 543.8$ $X_8 = 548.5$ $X_9 = 25.0$ $X_{10} = 20.7$ $X_{11} = 19.4$ $X_{12} = 21.1$

Tabell 10. Analyseresultater for sink ($\mu\text{g/g Zn}$).

Lab. nr.	Prøve A				Prøve B							
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S
1	3200				3200		625	613			619	
2	2985	3107	3304		3132	161	1038	641	786		822	201
3	2865	2830	2810		2835	27.8	565	558	547		557	9.1
4	3024	2966	3018	3043	3013	32.9	581	573	602	598	589	13.8
5	2238	2108	1971	2329*	2171	176.7	438.0	495.7	489.1	515.5*	477	32.5
6	2800	3174	3042		3005	190	602	601	595		299	3.8
7	3640	3770	3670		3693	68.1	655	655	659		656	2.3
8	2700				2700		402	430			414	
9	3020	3130	3110		3087	58.6	647	660	664		657	8.9
10	2900	2910	2950		2920	26.5	559	570	568		566	5.9
10B							552	536	564		551	14.0
11	2430	2350	2470		2417	61.1	22.8	22.3	22.4		22.5	0.26
12	3186	3240	3177		3201	34.1	607	605	622		611	9.3
13	3138	3098	3117		3118	20.0	632	651	631		638	11.3
14	3195	3147	3154	3253	3187	48.4	587.0	593.5	597.5	590.2	592	4.5
15	3089	3095			3092		554	571			563	
16	2970	2960			2965		587	584	587	578	584	4.2
17	3136	3188	3060		3128	64.4	601	600	616		606	9.0
18	3240				3240		712	696	716		708	10.6
19	3140				3140		627	615	621		621	6.0
20	2890	2820	2830		2847	37.9	515	516	510		514	3.2
21	2690	2720	2780		2730	45.8	518	482	494		498	18.3
22	1463	1486	1696		1548	128	687	439	640		607	101
23	3630	3480	3700	3590	3600	92.0	640	692	696	727	689	36.1
24	3530	3490	3490		3503	23.1	653	650	660		654	5.1
25	2630	2600	2600		2610	17.3	598	583	583		588	8.7
26	3130	3200	3170		3167	35.1	628	618	686		644	36.7
			Sann verdi		3143 ± 103							
			Medianverdi		3090							598
			Middelverdi		2971							601
			Standard avvik		441							79.4
			Antall resultater		26							26

* $x_5 = 2363$ $x_6 = 2377$ $x_7 = 1986$ $x_8 = 1993$ $x_9 = 521.3$ $x_{10} = 450.0$ $x_{11} = 451.4$ $x_{12} = 453.4$

Tabell II. Analyseresultater for kalsium (prosent Ca).

Lab. nr.	Prøve A					Prøve B						
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S
1	4.0				4.0		1.7	1.7				
3							1.31	1.32	1.31		1.31	0.006
4							1.58	1.65	1.58	1.57	1.60	0.037
5	3.95	4.01	4.03	3.99*	4.0	0.0	1.63	1.64	1.80	1.78*	1.7	0.1
6	3.44	4.09	3.67		3.73	0.33	1.46	1.48	1.55		1.50	0.047
7	4.47	4.35	4.71	3.86	4.35	0.36	1.53	1.55	1.55	1.57	1.55	0.016
8	4.62				4.62		1.68	1.73	1.63	1.63	1.67	0.048
9	4.03	4.14	4.05		4.07	0.059	1.83	1.71	1.71		1.75	0.069
10	3.92	3.90	3.95		3.92	0.025	1.56	1.60	1.60		1.59	0.023
10B							1.57	1.50	1.54		1.54	0.035
12	4.05	4.26	4.14		4.15	0.11	1.12	1.12	1.09		1.11	0.017
13	4.19	4.07	4.14		4.13	0.06	1.66	1.73	1.67		1.69	0.038
14	4.33	4.32	4.26	4.34	4.31	0.04	1.61	1.58	1.57	1.56	1.58	0.02
15							1.66	1.63			1.65	
16	3.89	4.13			4.01		1.60	1.60	1.62	1.55	1.59	0.030
17	2.54	2.60	2.58		2.57	0.031	0.86	0.86	0.84		0.85	0.012
18	3.06				3.06		1.38	1.31	1.31		1.33	0.040
19	4.29				4.29		1.71	1.70	1.75		1.72	0.026
20	3.68	3.69	3.66		3.68	0.015	1.12	1.15	1.09		1.12	0.030
21	3.82	3.96	4.03		3.94	0.11	1.53	1.65	1.52		1.57	0.072
22	3.53	3.55	3.53		3.54	0.01	3.71	3.92	3.05		3.56	0.45
23	4.756	4.870	4.710	4.603	4.74	0.111	1.774	1.837	1.800	1.903	1.83	0.056
24							1.66	1.65	1.65		1.65	0.006
25	4.16	4.16	4.16		4.16	0.000	1.47	1.51	1.50		1.49	0.021
26	4.28	4.28	3.96		4.17	0.19	1.65	1.60	1.72		1.66	0.060
Sann verdi												
4.06 (ikke sertifisert)												
Medianverdi												
4.04												
Middelverdi												
3.97												
Standard avvik												
0.49												
Antall resultater												
20												

* X₅ = 1.68 0 X₅ = 4.061.59
1.61
0.46
25

Tabell 12. Analyseresultater for kalium (prosent K).

Lab. nr.	Prøve A					Prøve B						
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S
1	0.092				0.092		0.17	0.17			0.17	0.002
3							0.174	0.173	0.171		0.173	0.008
4							0.17	0.16	0.17	0.18	0.17	0.0
5	0.08	0.08	0.08	0.09*	0.1	0.0	0.17	0.16	0.18	0.17*	0.2	0.00
6	0.10	0.11	0.11		0.107	0.006	0.19	0.19	0.19		0.19	0.005
7	0.109	0.114	0.120	0.097	0.110	0.010	0.107	0.111	0.118	0.108	0.111	0.024
8	0.147				0.147		0.18	0.17	0.21	0.22	0.195	0.006
9							0.18	0.17	0.17		0.173	0.003
10	0.073	0.071	0.066		0.070	0.004	0.143	0.148	0.149		0.147	0.004
10B							0.147	0.140	0.143		0.143	0.006
12	0.11	0.10	0.11		0.107	0.006	0.18	0.19	0.18		0.183	0.00
13	0.10	0.10	0.10		0.10	0.00	0.18	0.18	0.18		0.18	0.00
14	0.119	0.114	0.125		0.119	0.006	0.148	0.143			0.146	0.006
15							0.16	0.16			0.16	0.006
16	0.102	0.105			0.104		0.172	0.172	0.179	0.164	0.172	0.006
17	0.09	0.09	0.11		0.097	0.012	0.16	0.16	0.17		0.163	0.008
18	0.085				0.085		0.150	0.153	0.165		0.156	0.001
20	0.054	0.053	0.055		0.054	0.001	0.092	0.093	0.090		0.092	0.055
21	0.113	0.119	0.115		0.116	0.03	0.077	0.069	0.079		0.075	0.001
22	0.019	0.018	0.019		0.019	0.001	0.011	0.013	0.011		0.012	0.006
23	0.131	0.120	0.123	0.124	0.124	0.005	0.238	0.234	0.233	0.246	0.238	0.006
24							0.29	0.28	0.28		0.28	0.006
25	0.0762	0.0746	0.0768		0.076	0.001	0.157	0.166	0.167		0.163	0.006
26	0.120	0.098	0.128		0.113	0.013	0.138	0.198	0.195		0.177	0.034

Sann verdi

Medianverdi 0.65 (ikke sertifisert)
Middelverdi 0.102
Standard avvik 0.097
Antall resultater 0.029
18

* X₅ = 0.16 0 X₅ = 0.08

Tabell 13. Analyseresultater for fosfor (prosent P).

Lab. nr.	Prøve B				Prøve A						
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S	X ₁	X ₂	X ₃	X	S
1	1.25	1.25	1.19		1.23	0.035					
3	1.70	1.85	1.55		1.70	0.15					
4	1.72	1.45	1.67		1.61	0.14					
5	2.20	1.92	1.92		2.0	0.2					
6	2.13	2.13	2.13		2.13	0.00	2.11	2.09	2.11	2.103	0.012
7	2.29	2.25	2.32		2.29	0.035					
8	1.88	1.93	1.88	1.93	1.905	0.029	2.10			2.10	
9	2.23	2.22	2.27		2.24	0.026					
10	2.20	2.23	2.25		2.23	0.025	2.08	2.09	2.12	2.10	0.021
10B	2.27	2.23	2.22		2.24	0.026					
11	1.8	2.1	2.2		2.03	0.21					
12	0.32	0.35			(0.335)						
13	1.75	1.70	1.84		1.76	0.07					
15	2.28	2.35			2.32						
16	2.03	2.09	2.05	2.06	2.06	0.025					
17	4.2	2.7	11.4		(6.10)	4.65	5.5	11.6	11.8	9.63	3.58
18	2.23	2.26	2.24		2.24	0.015	2.18			2.18	
19	2.05	1.68			1.87		1.48			1.48	
21	2.43	2.44	2.43		2.43	0.006					
23	2.032	1.791	1.997	1.624	1.86	0.19					
24	1.19	1.25	1.15		1.20	0.050					
25	0.452	0.452	0.446		(0.450)	0.003	2.01	2.01	2.01	2.01	0.00
26	2.17	2.04	2.10		2.10	0.065	1.99	2.04	2.12	2.05	0.065
	Sann verdi										
	Medianverdi										
	Middelverdi										
	Standard avvik										
	Antall resultater										
	20										
	2.22 (ikke sertifisert)										
	2.10										
	2.00										
	0.24										
	7										

Tabell 14. Analyseresultater for kjeldahlnitrogen (prosent N).

Lab. nr.	Prøve B				Prøve A						
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S	X ₁	X ₂	X ₃	X	S
1	3.45	3.39	3.42		3.42	0.030					
3	2.88	2.89	2.92		2.90	0.020					
4	3.35	3.32	3.33		3.33	0.015					
5	3.3	3.4	3.4		3.4	0.1					
6	2.64	2.67	2.67		2.66	0.017	1.94	1.93	1.94	1.93	0.015
8	3.37	3.27	3.47	3.47	3.40	0.096					
9	3.37	3.36	3.34		3.36	0.015					
10	2.70	2.73	2.72		2.72	0.015	1.92	1.91	1.96	1.93	0.026
10B	3.02	3.17	3.14		3.11	0.079					
11	2.72	2.89	2.95		2.81	0.12					
12	1.25	1.22	1.27		1.25	0.025					
15	3.24	3.21			3.32						
18	2.72	2.94	2.80	2.96	2.86	0.115	1.55	1.75	1.71	1.67	0.106
19	3.59	3.24			3.42		3.03			3.03	
23	2.872	2.820	2.850	2.866	2.85	0.023					
24	3.00	3.07	3.01		3.03	0.038					
26	2.78				2.78		1.78	1.86	1.90	1.85	0.061
					Medianverdi					1.93	
					Middelverdi					2.08	
					Standard avvik					0.54	
					Antall resultater					5	

Totalnitrogen (forbrenningsmetode) (prosent N)

Lab. nr.	Prøve B			Prøve A							
	X ₁	X ₂	X ₃	X	S	X ₁	X ₂	X ₃	X	S	
13	4.58	5.08	5.12	4.59	4.93	0.30					
26	2.81	2.81	2.78	2.80	2.80	0.017	1.95	1.95	1.93	1.94	0.012

Tabell 15. Analyseresultater for tørrstoffinnhold (prosent).

Lab. nr.	Prøve B				Prøve A						
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X	S	X ₁	X ₂	X ₃	X	S
1	19.9	19.8	19.9		19.9	0.058	93.9	94.0	94.3	94.1	0.2
2	20.4	20.5	20.5		20.5	0.06					
3	20.8	21.6	21.3		21.2	0.40					
4	20.2	20.1	20.4		20.2	0.15					
5	20.2	20.3	20.1		20.2	0.1					
6	21.66	21.66	21.64		21.65	0.012					
7	20.77	20.72	20.64		20.71	0.066					
8	20.1	20.2			20.2		95.1			95.1	
9	19.8				19.8						
10	20.8	20.8	20.6		20.7	0.12					
11	20.71	20.56	20.69		20.65	0.08					
12	20.1	19.8	19.5		19.8	0.30					
13	20.03				20.03						
14	20.8	20.7	21.0		20.8	0.15					
15	20.4	20.4			20.4		95.2			95.2	
16	20.7	21.1	20.9	20.7	20.9	0.19					
17	20.3	20.2	20.3	20.4	20.3	0.082					
18	20.7	20.6	20.7		20.6	0.021					
19	20.3				20.3						
20	20.9	20.1	20.5		20.5	0.40					
21	20.7	21.3	21.2		21.1	0.32					
22	20.2	22.6	24.2		22.3	2.0					
23	20.8	20.6	21.2	21.2	21.0	0.30					
24	20.68	20.66	20.67		20.67	0.01					
25	20.70	20.63	20.37		20.57	0.17					
26	20.7	20.7	20.7		20.7	0.00	94.8			94.8	
					20.59					95.0	
					20.60					94.8	
					0.56					0.50	
					26					4	
					Medianverdi						
					Middelverdi						
					Standard avvik						
					Antall resultater						

Tabell 17. Analyseresultater for totalt organisk karbon (prosent).

Lab. nr.	Prøve B				Prøve A			
	X ₁	X ₂	X ₃	S	X ₁	X ₂	X ₃	S
10	24.6	24.6	24.6	0.00	35.2	35.0	35.0	0.12
13	14.46	14.63	14.42	0.12				
26	21.9	20.4	20.1	9.6	30.8	30.5	30.5	1.73

Tabell 18. Analyseresultater for pH i vannekstrakt.

Lab. nr.	Prøve B				s
	x_1	x_2	x_3	x	
1	7.58	7.61	7.63	7.61	0.025
2	7.81			7.81	
3	7.97	7.98	7.98	7.98	0.006
4	7.8	7.8		7.8	
5	7.41	7.41	7.42	7.41	0.006
7	7.60	7.60	7.60	7.60	0.00
9	7.60	7.60	7.58	7.59	0.012
10	8.07	8.10	8.07	8.08	0.017
11	8.32	8.33	8.16	8.27	0.095
12	8.01	7.94	8.01	7.99	0.040
13	7.81			7.81	
14	8.3	8.1	8.2	8.2	0.1
15	8.14			8.14	
16	7.76	7.71	7.72	7.73	0.026
17	7.78	7.63	7.44	7.62	0.17
18	7.77	7.82	7.93	7.84	0.082
19	8.4			8.4	
20	7.65	7.70	7.65	7.67	0.029
21	7.75	7.77	7.83	7.78	0.040
22	8.34			8.34	
23	7.90	7.91	7.91*	7.90	0.014
24	8.18	8.21		8.20	
25	7.51	7.55	7.52	7.53	0.021
26	7.45			7.45	
Medianverdi				7.81	
Middelverdi				7.86	
Standard avvik				0.29	
Antall resultater				24	

* $x_4 = 7.88$

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Postboks 69 Korsvoll, 0808 Oslo
ISBN 82-577-2167-0