

RAPPORT LNR 3484-96

Prøvnings-
sammenligning for
kvikksølv i vann
1996

Tetthet 13.546 g/cm³

Atommasse 200.59

Hg - hydrargyrum



GIFTIG

Atomnummer 80

Kokepunkt 356.58°C

Smeltepunkt -38.87°C

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.: O-92017	Udennr.:
Løpenr.: 3484-96.	Begr. distrib.:

Hovedkontor	Sørlandsavdelingen	Østlandsavdelingen	Vestlandsavdelingen	Akvaplan-NIVA A/S
Postboks 173, Kjelsås 0411 Oslo Telefon (47) 22 18 51 00 Telefax (47) 22 18 52 00	Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47) 37 04 30 33 Telefax (47) 37 04 45 13	Rute 866 2312 Ottestad Telefon (47) 62 57 64 00 Telefax (47) 62 57 66 53	Thormøhlensgt 55 5008 Bergen Telefon (47) 55 32 56 40 Telefax (47) 55 32 88 33	Søndre Tollbugate 3 9000 Tromsø Telefon (47) 77 68 52 80 Telefax (47) 77 68 05 09

Rapportens tittel: Prøvningsammenligning for kvikksølv i vann 1996	Dato: Mai	Trykket: NIVA 1996
	Faggruppe: ANA	
Forfatter(e): Håvard Hovind	Geografisk område:	
	Antall sider: 26	Opplag: 100

Oppdragsgiver: NIVA	Oppdragsg. ref.:
------------------------	------------------

Ekstrakt: I januar - februar 1996 ble det gjennomført en prøvningsammenligning for bestemmelse av kvikksølv i vann, både i syntetiske løsninger og i naturlige ferskvanns- og sjøvannsprøver, tilsatt kjente mengder av en kvikksølv-løsning. Deltakere var laboratorier fra Danmark, Finland og Norge. 46 laboratorier bestemte kvikksølv med sin egen rutinemetode, som i de aller fleste tilfeller var kalddamp atomabsorpsjon. Omtrent to tredjedeler av laboratoriene benyttet direkte bestemmelse, mens knapt en fjerdedel benyttet oppkonsentrering med gullfelle. Blant alle disse benyttet omtrent halvparten tinnklorid som reduksjonsmiddel, mens den andre halvparten benyttet natriumborhydrid. De beste resultater ble oppnådd med de mest følsomme metodene: gullfelle-teknikk og atomfluorescens. Bare seks av laboratoriene oppnådde akseptable resultater for alle tre prøveparene. De sanne verdier ble definert som medianverdien av de rapporterte resultater, og akseptansegrensene ble definert som sann verdi $\pm 20\%$. Denne grensen kan virke streng for de laboratorier som hadde de høyeste deteksjonsgrensene. Det er relativt få laboratorier som kan bestemme kvikksølv med tilstrekkelig presisjon og nøyaktighet ved de laveste konsentrasjonene. Generelt er det relativt mange laboratorier som har systematisk avvikende resultater, 56 % av resultatparene var akseptable ved ca 1 $\mu\text{g/l}$, 38 % ved 0.1 - 0.2 $\mu\text{g/l}$ og bare 22 % ved 0.03 - 0.05 $\mu\text{g/l}$.

4 emneord, norske

1. Kvikksølv
2. Prøvningsammenligning
3. Vannanalyser
4. Kvalitetskontroll

4 emneord, engelske

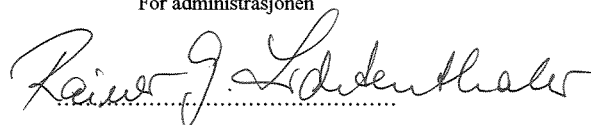
1. Mercury
2. Interlaboratory comparison
3. Water analysis
4. Quality control

Prosjektleder



Håvard Hovind

For administrasjonen



Rainer G. Lichtenthaler

ISBN 82-577-3024-6

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Oslo

O - 92017

PRØVNINGSSAMMENLIGNING FOR KVIKKSØLV I VANN

1996

MAI 1996

Saksbehandler: Håvard Hovind

For administrasjonen: Rainer Lichtenthaler

INNHold

	Side
1. Sammen drag og konklusjon	3
2. Bakgrunn	4
3. Gjennomføring	4
3.1 Deltakere	4
3.2 Vannprøver	4
3.3 Metoder	5
3.4 Prøveutsendelse og resultatrapportering	6
3.5 Behandling av analysedata	6
4. Resultater	11
4.1 Vurdering av resultatene	12
5. Henvisninger	15
 TILLEGG	
Youdens metode	17
Tabell 3. NIVAs resultater ved kontrollanalysene	18
Tabell 4. Alfabetisk oversikt over deltakerne	19
Tabell 5. Analyseresultatene fra de enkelte deltakere	20
Tabell 6. Statistikk - kvikksølv	21

1. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

I 1991 ble det opprettet en nasjonal akkrediteringsordning for laboratorier i Norge. Ansvaret for gjennomføring av ordningen er tillagt Norsk Akkreditering (NA), som er en avdeling i Justervesenet. Ved akkreditering i henhold til EN 45001 står kravet til sporbarhet av målingene sentralt. For analyselaboratoriene betyr dette at nøyaktigheten av resultatene må kunne dokumenteres, og en måte å gjøre dette på er gjennom deltakelse i prøvings-sammenligninger.

Det er sjelden at det dukker opp tilbud om deltakelse i prøvings-sammenligninger for bestemmelse av kvikksølv i vann, og spesielt i lave konsentrasjoner, dessuten er det ofte begrenset hvilke laboratorier som får mulighet til å delta i enkelte av disse prøvningene. Etter henvendelser fra flere norske laboratorier med forespørsel om NIVA kunne organisere en slik prøvings-sammenligning, ble det sendt ut en spørreskjema til laboratoriene for å kartlegge hvor stort behovet kunne være. Denne forespørselen ble også sendt til de øvrige nordiske land, og da som en henvendelse gjennom det nasjonale referanselaboratorium, eller det sentrale vannlaboratorium, i Danmark, Finland og Sverige. Invitasjon til å delta i prøvings-sammenligningen ble sendt til alle laboratorier som kunne tenkes å utføre slike analyser rutinemessig. 46 laboratorier deltok i denne kvalitetstesting for bestemmelse av kvikksølv i ferskvann og sjøvann, som ble gjennomført i januar - februar 1996.

Prøvings-sammenligningen ble organisert etter en metode der deltakerne analyserer prøver som hører sammen parvis. Det ble sendt ut tre prøvepar hvor konsentrasjonen og sammensetningen av prøvene var parvis sammenlignbare. Prøvepar AB var syntetiske løsninger, mens prøvepar CD var filtrert naturlig ferskvann tilsatt kjente mengder kvikksølv. Prøvepar EF var sjøvann tilsatt lave konsentrasjoner av kvikksølv.

Ved vurderingen av analyseresultatene ble medianverdien av de innsendte resultater brukt som "sann verdi", og de som lå innenfor medianverdien $\pm 20\%$ ble karakterisert som akseptable. Andelen av akseptable resultater varierte svært mye mellom prøvene, og de beste resultatene ble oppnådd ved de høyeste konsentrasjonene. Således ble 56 % av resultatparene bedømt som akseptable for prøvene A og B (ca. 1 $\mu\text{g/l}$), mens det bare var 22 % akseptable resultatpar for prøvene E og F (0.03 - 0.05 $\mu\text{g/l}$). Det er få laboratorier som benytter tilstrekkelig følsomme metoder til å kunne bestemme kvikksølv i meget lave konsentrasjoner.

Bare 5 av 46 laboratorier hadde akseptable resultater for alle tre prøvepar. De beste resultatene ble først og fremst oppnådd blant de laboratorier som benytter de mest følsomme metodene, som for kvikksølv er kalddamp atomabsorpsjon etter oppkonsentrering med gullfelle, samt atomfluorescens.

2. BAKGRUNN

I 1991 ble det opprettet en nasjonal akkrediteringsordning for laboratorier i Norge. Ansvaret for gjennomføring av ordningen er tillagt Norsk Akkreditering (NA), som er en avdeling i Justervesenet. Ved akkreditering i henhold til EN 45001 står kravet til sporbarhet av målingene sentralt. For analyselaboratoriene betyr dette at nøyaktigheten av resultatene må kunne dokumenteres, og en måte å gjøre dette på er gjennom deltakelse i prøvingssammenligninger.

Det er svært sjelden at det dukker opp tilbud om deltakelse i prøvningssammenligninger for bestemmelse av kvikksølv i vann, og spesielt i lave konsentrasjoner, dessuten er det ofte begrenset hvilke laboratorier som får mulighet til å delta i enkelte av disse prøvningene. Etter henvendelser fra flere norske laboratorier med forespørsel om NIVA kunne organisere en slik prøvningssammenligning, ble det sendt ut en spørreskjema til laboratoriene for å kartlegge hvor stort behovet kunne være. Denne forespørselen ble også sendt til de øvrige nordiske land, og da som en henvendelse gjennom det nasjonale referanselaboratorium, eller det sentrale vannlaboratorium, i Danmark, Finland og Sverige.

Omtrent femti laboratorier svarte at de var interessert i å delta i en slik kvalitetstesting for bestemmelse av kvikksølv i ferskvann og sjøvann.

Prøvningssammenligningen ble gjennomført januar - februar 1996.

3. GJENNOMFØRING

3.1 DELTAKERE

Invitasjon til å delta i prøvningssammenligningen ble sendt til alle laboratorier som kunne tenkes å utføre slike analyser rutinemessig i Norge. I Danmark var det Vandkvalitetsinstituttet (VKI), i Sverige Institutet för Tillämpad Miljöforskning (ITM) og i Finland Vattenstyrelsen (VS) som videresendte invitasjonen til aktuelle laboratorier i de respektive land. Ialt svarte 29 laboratorier i Norge positivt til dette, 26 i Danmark, 4 i Finland og ingen i Sverige (hvor det ble henvist til deltakelse i prøvningssammenligningen organisert av CEN/TC 230/WG 1/TG 7). Noen få laboratorier ga senere beskjed om at de allikevel ikke kunne delta av ulike årsaker. En alfabetisk oversikt over de ialt 46 laboratorier som deltok i prøvningssammenligningen er gjengitt i Tabell 4 i Tillegget.

3.2 VANNPRØVER

Prøvningssammenligningen ble organisert etter en metode der deltakerne analyserer prøver som hører sammen parvis. Det ble sendt ut tre prøvepar hvor konsentrasjonen og sammensetningen av prøvene var parvis sammenlignbare. Prøvepar AB var syntetiske løsninger. Disse ble framstilt ved først å løse opp 250 g natriumklorid i porsjoner på 25 liter avionisert vann, og deretter tilsette 250 ml suprapure salpetersyre. Deretter ble prøve A framstilt ved tilsetning av 375 µl av en kvikksølvnitratløsning med konsentrasjon 10 mg/l.

På tilsvarende måte ble prøve B framstilt ved at 25 liter av den salpetersure saltløsningen tilsatt 500 µl av samme kvikksølvnitratløsning. Den beregnede kvikksølvkonsentrasjon i prøve A og B skulle da være henholdsvis 0.15 og 0.20 µg/l (eller 150 og 200 ng/l). Konserveringsmetoden

med tilsetning av salpetersyre og natriumklorid ble benyttet for disse løsningene, fordi forsøk ved NIVA har vist at kvikksølvkonsentrasjonen er stabil over flere måneder selv for konsentrasjoner ned mot 1 ng/l når ionestyrken i løsningen er tilstrekkelig høy.

Prøvepar CD ble framstilt av naturlig overflatevann - hentet i Maridalsvannet utenfor Oslo - som på forhånd var filtrert gjennom membranfilter med nominell porevidde 0.45 µm. Til hver porsjon på 25 liter av dette vannet ble det tilsatt 50 g kaliumdikromat og 250 ml suprapure salpetersyre. Det ble deretter tilsatt henholdsvis 3 og 2 ml av en 10 mg/l kvikksølvnitratløsning til to utgangsløsningene. Dette gir en beregnet konsentrasjon av kvikksølv i prøvene C og D på henholdsvis 0.80 og 1.20 µg/l. Etterat prøvene var sendt ut til deltakerne ble det oppdaget at disse to prøveløsningene inneholdt for høy konsentrasjon av kaliumdikromat i forhold til forslaget til CEN-standard (prEN 12388), hvor konsentrasjonen av kaliumdikromat i den ferdig konserverte løsningen skal være 0.05 mg/l, mens den her ble 2 g/l. Dette må tas hensyn til ved vurdering av resultatene for disse to prøvene.

Prøvepar EF var naturlig sjøvann som ble hentet inn fra 40 meters dyp utenfor Drøbak i Oslofjorden, og ble filtrert gjennom 0.45 µm membranfilter før bruk. To porsjoner på 25 liter av dette vannet ble tilsatt 250 ml suprapure salpetersyre. Deretter ble det tilsatt henholdsvis 75 og 125 µl av en 10 mg/l kvikksølvnitratløsning til 25 liter av det syrekonserverte sjøvannet. Dette skulle tilsvare en kvikksølvkonsentrasjon på henholdsvis 0.030 og 0.050 µg/l (30 og 50 ng/l) i prøve E og F.

Ved utsendelsen av prøvene til laboratoriene ble det opplyst at konsentrasjonen av kvikksølv i prøvene A - D var 0.1 - 2 µg/l, mens den i prøvene E og F var 0.01 - 0.1 µg/l.

I løpet av perioden januar til mars ble det foretatt jevnlig kontrollanalyser av delprøver fra disse seks løsningene ved NIVAs laboratorium. Dette ble gjennomført for å kontrollere at prøvene virkelig var stabile i den aktuelle perioden.

Resultatene for disse kontrollanalysene er gjengitt i Tabell 3 i Tillegget. Som det framgår av disse resultatene er prøvene stabile gjennom hele den aktuelle perioden. Avviket mellom den teoretisk beregnede verdi på grunnlag av tilsatt kvikksølvmengde, og middelerdien ved kontrollmålingene, kan skyldes ulike små feilkilder. Det ble ved tillagingen av løsningene tilsatt meget små volum av utgangsløsningen av kvikksølv, og det ble foretatt en relativt grov oppmåling av volumet på 25 liter vann. Ved lave konsentrasjoner er dessuten kontaminering en reell feilkilde. I dette tilfelle ble det påvist at den for store mengden av kaliumdikromat i prøve C og D bidro til økte blindverdier for disse to løsningene.

3.3 METODER

Deltakerne ble stilt fritt med hensyn til hvilken analysemetode de ønsket å benytte til bestemmelse av kvikksølv ved denne prøvingsssammenligningen. Det ble spurt etter detaljerte opplysninger om metoden i rapporterings skjemaet, slik at det skulle være mulig å foreta en vurdering av metodene i forhold til hverandre. Deltakerne ble bedt om å rapportere bare ett resultat for hver prøve.

Det er flere metoder som er egnet for bestemmelse av kvikksølv ved de aktuelle konsentrasjonsnivåer, og den mest utbredt metode av de som benyttes idag er kalddamp atomabsorpsjon. Andre aktuelle metoder som ble benyttet ved denne prøvings-

sammenligningen var atomfluorescens (to laboratorier), ICP-AES (ett laboratorium) og nøytronaktivering (ett laboratorium). Ved bruk av atomabsorpsjon kan man benytte flere mulige framgangsmåter: bestemmelsen kan foretas direkte, eller det kan foretas en oppkonsentrering av kvikksølv før sluttbestemmelsen. Blant oppkonsentreringsmetodene er det gullfelleteknikken som dominerer idag, selv om det også finnes andre alternativer. I tillegg har man muligheten for å velge mellom tinnklorid og natriumborhydrid som reduksjonsmiddel ved bestemmelsen, både ved direkte bestemmelse og ved bruk av gullfelleteknikk. De ulike kombinasjonene av reduksjonsmidler og bestemmelsesmåter som ble benyttet av deltakerne framgår av Tabell 1. Følgende forkortelser er benyttet for metodene i denne rapporten

CVAAS/Sn	kalddamp atomabsorpsjon, reduksjon med tinnklorid
CVAAS/NaBH ₄	samme, men reduksjon med natriumborhydrid
CVAAS/Sn-Au	samme, reduksjon med tinnklorid og gullfelleteknikk
CVAAS/NaBH ₄ -Au	samme, reduksjon med natriumborhydrid og gullfelleteknikk
AFS	atomfluorescens
ICP-AES	induktivt koblet plasma emisjonsspektrometri
NA	nøytronaktivering

3.4 PRØVEUTSENDELSE OG RESULTATRAPPORTERING

Det ble sendt ut 250 ml av hver prøveløsning til deltakerne, i henhold til de ønsker som var framkommet på påmeldingsskjemaene med hensyn til konsentrasjonsnivå og prøvetyper. Noen svært få laboratorier ba om å få tilsendt mer prøveløsning, og dette ønsket ble etterkommet. Prøvene ble sendt til deltakerne i uke 4, mandag 22 og tirsdag 23 januar 1996, og ankom til praktisk talt alle laboratoriene i løpet av samme uke. Deltakerne ble bedt om å analysere prøvene så raskt som mulig, og sende inn resultatene ikke senere enn 1 mars. Med ulike begrunnelser ba noen få laboratorier om forskyvning av rapporteringsfristen, noe som ble innvilget. Dette medførte en viss forsinkelse i utsendelse av en oversikt over foreløpig sanne verdier, og denne ble sendt til laboratoriene 13 mars.

3.5 BEHANDLING AV ANALYSEDATA

Ved registrering og behandling av data fra deltakerne i denne prøvningssammenligningen ble benyttet følgende programvare:

Borland Paradox for DOS, versjon 3.5
 MS Excel for Windows, versjon 5.0
 MS Word for Windows, versjon 6.0

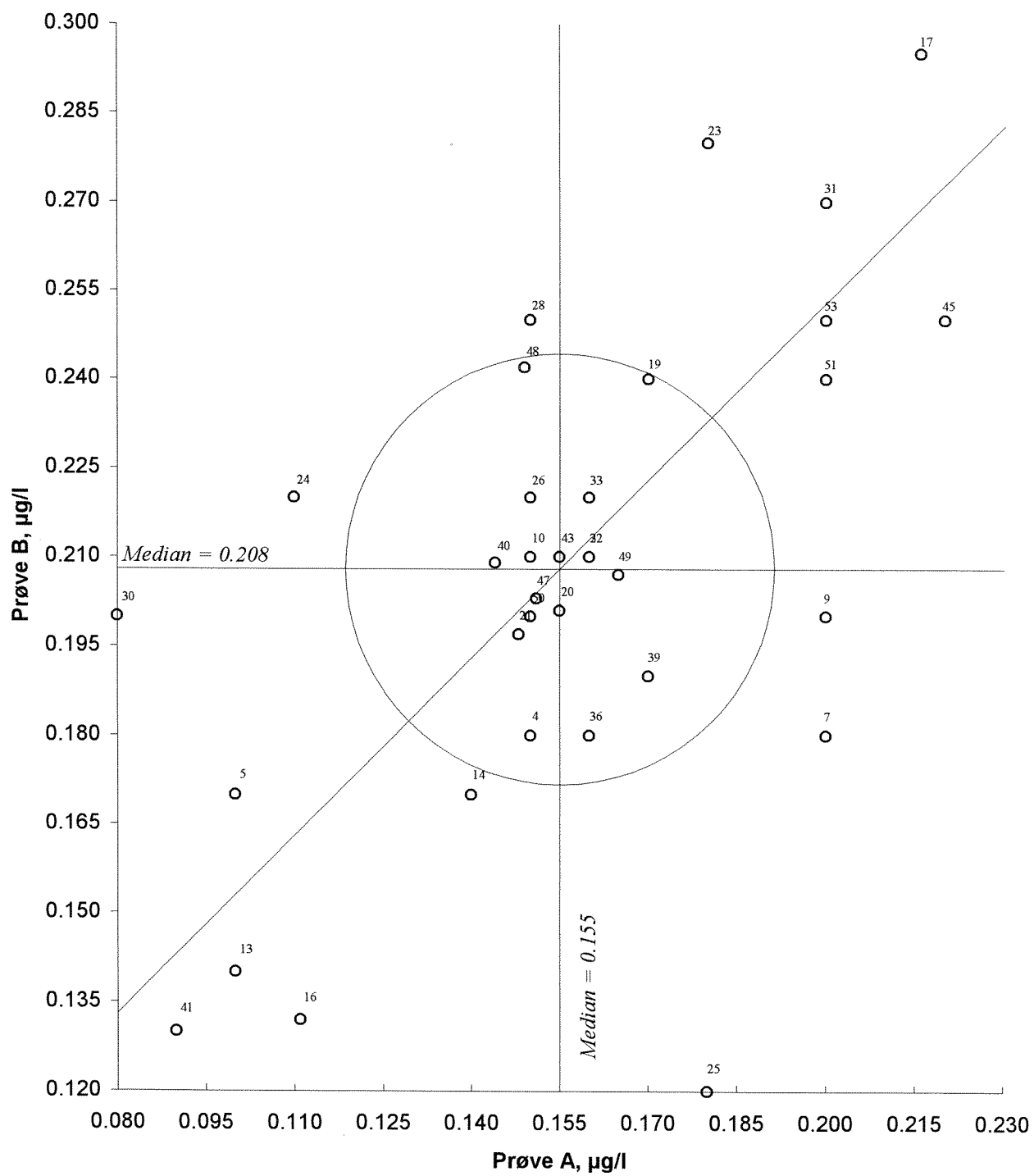
Administrative opplysninger om deltakerne og alle data fra prøvningssammenligningen lagres i *Paradox*. Ved hjelp av makroer foretas statistiske beregninger og det produseres grunnlag for figurer og tabeller. *Excel* anvendes til framstilling av Youdendiagrammer og rapporttabeller. Rapporter og brev skrives i *Word*.

Medianverdien av de rapporterte resultater fra alle laboratoriene ble bestemt for hver enkelt prøve, i tillegg ble også middelveidien og standardavviket beregnet. Analyseresultater der en

Tabell 1. Statistisk sammendrag

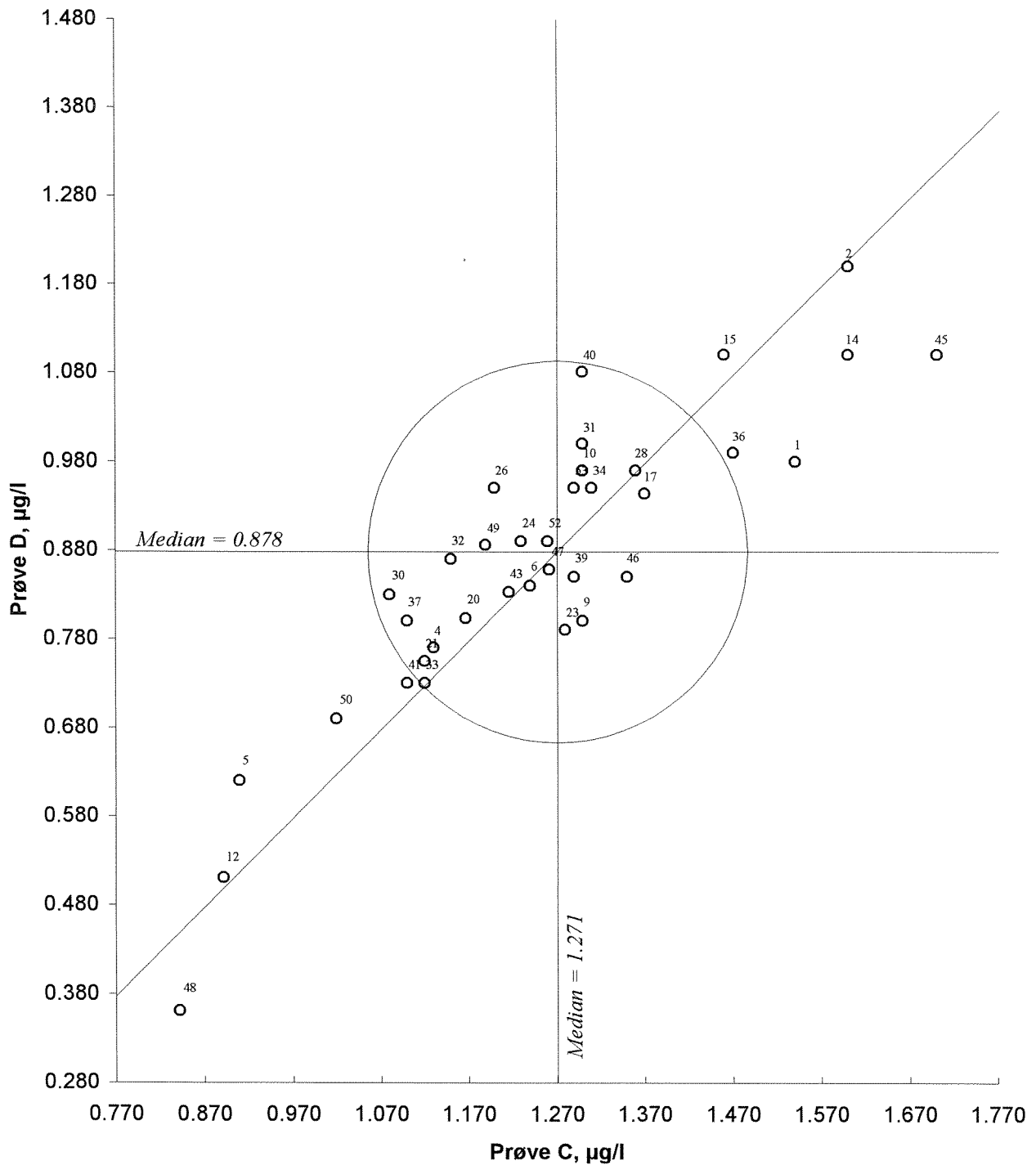
Analysevariable og metoder	Prøve- par	Sann verdi		Antall totalt	Antall utelatt	Median		Middelv. Std.av.		Relativt std.av.		Relativ feil %			
		Prøve 1	Prøve 2			Prøve 1	Prøve 2	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 1	Prøve 2		
Kvikksølv, alle	AB	0.155	0.208	46	12	0.155	0.208	0.157	0.035	0.207	0.041	22.3	19.9	1.0	-0.7
CVAAS/Sn				15	7	0.163	0.215	0.166	0.038	0.213	0.049	23.0	23.2	7.3	2.5
CVAAS/NaBH4				15	5	0.155	0.195	0.147	0.036	0.186	0.038	24.4	20.5	-5.2	-10.5
CVAAS/Sn-Au				7	0	0.165	0.21	0.168	0.046	0.226	0.027	27.6	12.2	8.4	8.5
CVAAS/NaBH4-Au				5	0	0.15	0.209	0.148	0.025	0.206	0.052	16.8	25.4	-4.5	-0.8
AFS				2	0			0.154		0.209				-0.6	0.2
ICP-AES				1	0			0.15		0.25				-3.2	20.2
NA				1	0			0.15		0.18				-3.2	-13.5
Kvikksølv, alle	CD	1.271	0.878	43	7	1.271	0.878	1.279	0.204	0.892	0.154	15.9	17.3	0.7	1.6
CVAAS/Sn				13	2	1.31	0.95	1.368	0.254	0.97	0.199	18.6	20.6	7.6	10.5
CVAAS/NaBH4				15	4	1.24	0.84	1.232	0.189	0.822	0.113	15.3	13.7	-3.1	-6.4
CVAAS/Sn-Au				6	0	1.226	0.878	1.28	0.22	0.924	0.104	17.2	11.3	0.7	5.2
CVAAS/NaBH4-Au				5	1	1.29	0.887	1.262	0.064	0.911	0.14	5.1	15.4	-0.7	3.8
AFS				2	0			1.12		0.743				-11.9	-15.4
ICP-AES				1	0			1.36		0.97				7.0	10.5
NA				1	0			1.13		0.77				-11.1	-12.3
Kvikksølv, alle	EF	0.027	0.048	22	13	0.027	0.048	0.027	0.005	0.047	0.007	19.5	15.4	0	-1.1
CVAAS/Sn				6	4			0.025		0.047				-7.4	-2.1
CVAAS/NaBH4				3	2			0.038		0.062				40.7	29.2
CVAAS/Sn-Au				5	2	0.028	0.04	0.026	0.005	0.044	0.007	20.4	15.7	-3.7	-8.3
CVAAS/NaBH4-Au				5	4			0.025		0.05				-7.4	4.2
AFS				2	0			0.026		0.045				-3.9	-7.1
NA				1	1			<0.07		<0.07				-	-

Hg



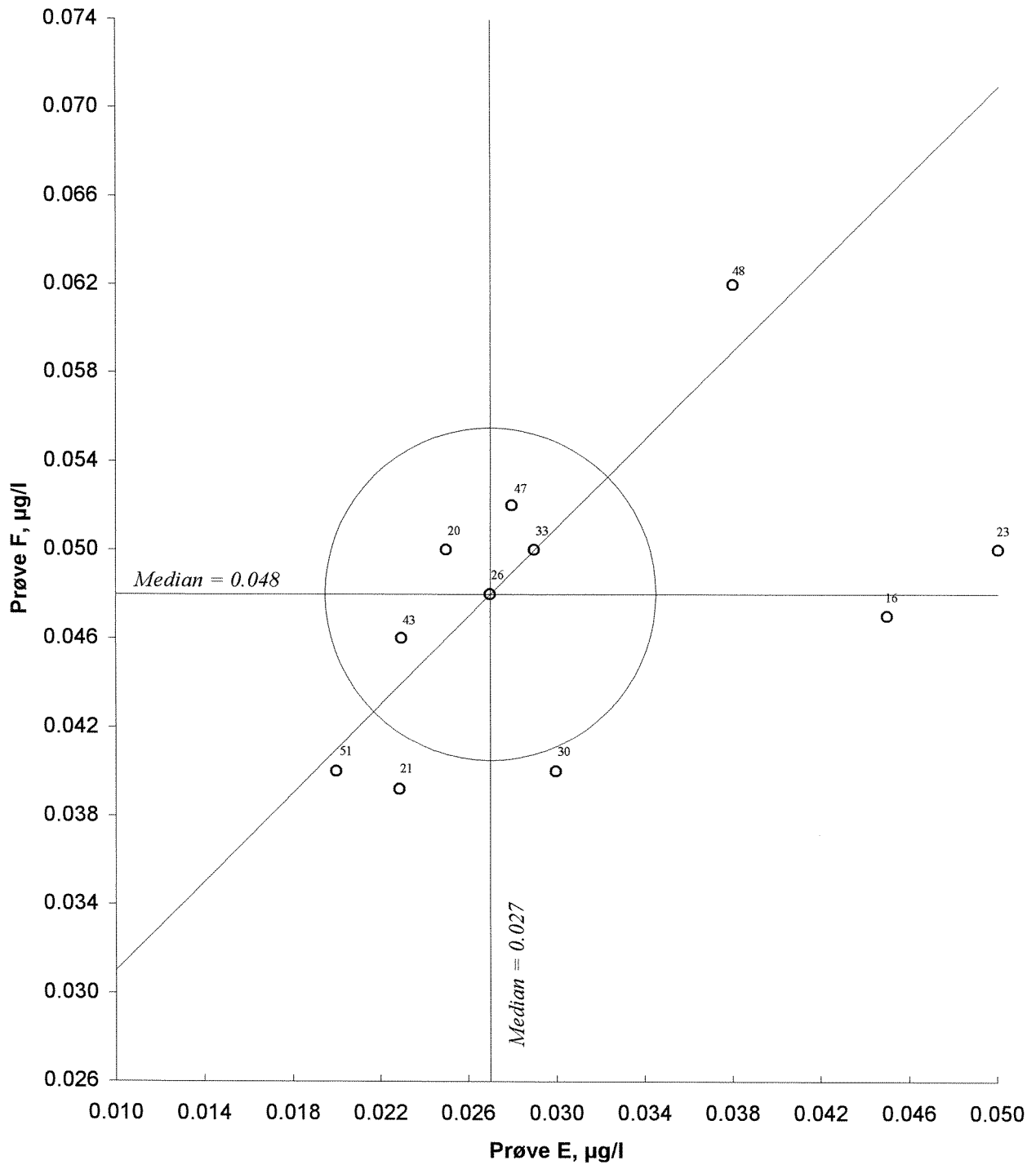
Figur 1. Youden-diagram for kvikksølv, Prøvepar AB
Akseptansegrenser, gitt ved sirkelen, er 20%

Hg



Figur 2. Youden-diagram for kvikksølv, prøvepar CD
Akseptansegrenser, gitt ved sirkelen, er 20%

Hg



Figur 3. Youden-diagram for kvikksølv, prøvepar EF
Akseptansegransene, gitt ved sirkelen, er 20%

eller begge verdier for et resultatpar er rapportert som mindre enn en grenseverdi ble forkastet før beregningene startet. De øvrige analyseresultatene ble behandlet etter følgende regler: Resultatpar utelates når en eller begge verdier avviker mer enn 50 % fra sann verdi. Som utgangspunkt for sann verdi ble konsentrasjonen beregnet på grunnlag av tilsatt mengde kvikksølv benyttet. Av de gjenstående data finnes middelerdi (\bar{x}) og standardavvik (s). Resultatpar med en eller begge verdier utenfor $\bar{x} \pm 3s$ forkastes før endelig beregning av medianverdi, middelerdi og standardavvik samt andre statistiske parametre ble gjennomført.

Ved den endelige beregningen ble medianverdien for de gjenværende resultater benyttet som sann verdi.

Forkastede resultater er gjengitt i parentes i Tabell 5 i Tillegget.

4. RESULTATER

Laboratoriens enkeltresultater - ordnet etter stigende identitetsnummer - er gjengitt i Tabell 5 i Tillegget. Statistisk materiale fra den siste beregningsomgangen er oppført i tabellene 6.1 - 6.6 i Tillegget, hvor den beregnede medianverdi, middelerdi og standardavvik for hver prøve er gjengitt. Her er deltakernes resultater listet etter stigende verdier. Resultater som avviker for mye fra medianverdien er utelatt ved beregningene (se avsnitt 3.5), og er derfor merket med bokstaven U i tabellene 6.1 - 6.6.

For hver prøve er resultatene framstilt grafisk i et såkalt Youdendiagram, se figur 1 - 3. Her er verdiene fra det enkelte laboratorium presentert med en liten sirkel, som merkes med laboratoriets identitetsnummer. Sirkelens plassering i diagrammet gir et mål for analysefeilens art og størrelse. En sirkel med akseptansegrensen som radius er lagt inn i figur 1 - 3. Resultater som faller innenfor sirkelen har en totalfeil som er mindre enn grensen og regnes som akseptable. Akseptansegrensen er ved denne prøvingsammenligningen satt lik ± 20 . Metoden er nærmere beskrevet i Tillegget.

Samlet antall resultatpar og andel akseptable resultater framgår av tabell 2. Tabellen gjengir også det prosentvise antall resultater, og totalt sett ble bare 41 % av de rapporterte resultatpar bedømt som akseptable. Størst andel akseptable resultater (56 %) ble oppnådd for prøvepar CD med de høyeste kvikksølvkonsentrasjonene, mens det for prøvepar EF bare var 22 % akseptable resultater.

To av laboratoriene rapporterte to datasett for hvert prøvepar, og ved begge laboratorier var disse to datasettene bestemt med ulike teknikker. Ettersom vårt dataprogram for håndtering av data ved prøvingsammenligninger ikke aksepterer to datasett for samme prøvepar fra samme laboratorium, ble bare det ene settet fra hver av de to laboratoriene tatt med ved beregningene. Resultatene i det andre datasettet er gjengitt i tabellene 6.1 - 6.6, men de er satt i parentes da de ikke er tatt med i de endelige statistiske beregninger.

Ialt 46 laboratorier sendte inn resultater for prøvepar AB, av disse ble 6 utelatt fordi resultatene ble rapportert som "mindre enn" en nærmere angitt grenseverdi. Ytterligere 6 resultatpar ble utelatt ved de statistiske beregninger fordi de rapporterte verdier avvek altfor mye fra de sanne verdier (se side 11).

For prøvepar CD, hvor konsentrasjonen av kvikksølv er langt høyere enn i prøvepar AB, ble 7 av 43 resultatpar utelatt ved de statistiske beregningene, og bare ett av disse resultatparene var angitt som “mindre enn” en grenseverdi.

For prøvepar EF, hvor konsentrasjonen av kvikksølv er meget lav, var det bare 22 laboratorier som sendte inn resultater. Over halvparten av resultatparene ble utelatt ved de statistiske beregninger, hvorav 5 resultatpar var rapportert som “mindre enn” en grenseverdi.

4.1 VURDERING AV RESULTATENE

Tabell 2. Vurdering av laboratorienes analyseresultater for de enkelte prøvepar.

Tegnene som er benyttet har følgende betydning er beskrevet i avsnittet nedenfor. Nederst i tabellen er angitt antall laboratorier med akseptable resultater, samt den prosentvise andel akseptable resultater for hver prøvepar.

Labnr.	AB	CD	EF	Labnr.	AB	CD	EF
1	<	S+		26	*	*	*
2	(S+)	S+		26B	*	(S-)	
4	*	*	<	27	<	<	
5	S-	S-		28	T	*	
6	<	*	<	30	T	*	T
7	T			31	S+	*	(S+)
8	(S+)	S+	(S+)	32	*	*	
9	T	*		33	*	*	*
10	*	*	(S+)	34	<	*	
12	(S+)	S-	<	36	*	S+	
13	S-	(S+)		37	<	*	
14	S-	S+	<	39	*	*	
15	(S+)	S+		40	*	*	(T)
15B	<	S+		41	S-	S-	
16	S-	(S-)	(T)	43	*	*	*
17	S+	*	(S+)	45	S+	S+	(S+)
18	(S+)	(S+)		46	<	*	
19	*			47	*	*	*
20	*	*	*	48	*	(S-)	S+
21	*	*	S-	49	*	*	<
22	*	(S+)	(S+)	50	*	S-	
23	S+	*	<	51	S+		S-
24	T	*		52	(S+)	*	
25	T	(S-)		53	S+	*	
Totalt antall innsendte resultatpar					48	45	23
Antall akseptable resultater					18	25	5
Prosentvis andel akseptable resultater					38 %	56 %	22 %

Når en analyse planlegges er det vesentlig å ha klart for seg hva resultatene skal benyttes til. Dette er grunnlaget for å stille de nødvendige krav til nøyaktighet og presisjon ved analysen.

Bedømmelsen av resultatene kan skje ut fra absolutte nøyaktighetskrav eller ved bruk av statistiske kriterier, ofte relatert til standardavviket ved analysen. Ved denne prøvnings-sammenligningen ble det funnet hensiktsmessig å fastlegge absolutte kvalitetskrav til resultatene.

I Tabell 2 er det gjengitt en vurdering av analyseresultatene fra de enkelte laboratorier. Akseptable resultater er merket med stjerne (*), dvs. at resultatene ligger innenfor den sanne verdi $\pm 20\%$, mens resultater som er systematisk for høye er markert med bokstaven S og pluss (S+), og de som er systematisk for lave med bokstaven S og minus (S-). Resultater som er preget av store tilfeldige feil er merket med bokstaven T, mens tegnet < er benyttet for laboratorier som har rapportert resultater som "mindre enn" en gitt grenseverdi. Tegn som er satt i parentes representerer rapporterte verdier som er utelatt ved de statistiske beregninger.

Som det framgår av tabell 2 er andelen akseptable resultater meget lav, og det er bare for prøvepar CD at over halvparten av resultatene er vurdert som akseptable ut fra kriteriet at de da skal ligge innenfor medianverdien $\pm 20\%$. Dette kravet kan virke meget strengt ved så lave konsentrasjoner som det er i prøvepar AB og særlig i prøvepar EF.

For drikkevann er EU-kravet at vannet kan inneholde maksimum 0.5 $\mu\text{g/l}$ kvikksølv. Dette betyr, rent generelt, at det vil være tilstrekkelig med en analysemetode der deteksjonsgrensen er en tiendedel av dette, dvs 0.05 $\mu\text{g/l}$. Sett i forhold til dette burde vi benyttet langt videre akseptansegrenser ved evalueringen av resultatene for prøvepar EF. På den annen side er vår erfaring at naturlig forekommende vann, både ferskvann og sjøvann, normalt har et kvikksølvinnhold under 0.01 $\mu\text{g/l}$, og i de fleste norske vannforekomster også lavere enn 0.001 $\mu\text{g/l}$. For bestemmelse av kvikksølv på bakgrunnsnivå er det helt nødvendig med mer følsomme metoder enn hva de fleste av deltakerne ved denne prøvnings-sammenligningen har benyttet.

Laboratoriene ble bedt om å angi deteksjonsgrensen for den metoden de benyttet ved denne prøvnings-sammenligningen, og av disse var det bare to som ikke hadde gitt opplysninger om dette. I oversikten nedenfor er laboratoriene gruppert etter hvilken deteksjonsgrense de har angitt, og som det framgår av denne er det stor spredning. De laboratorier som er representert i gruppene med lavest deteksjonsgrense benyttet gullfelleteknikk eller atomfluorescens. De laboratorier som benyttet direkte bestemmelse finnes i gruppene med de høyeste deteksjonsgrensene. Det er åpenbart av underordnet betydning hvilken lysvei man har i målecellen, da det ikke er noen korrelasjon mellom lysveien laboratoriene har benyttet og deteksjonsgrensen de har angitt.

Deteksjonsgrense	Antall laboratorier
0.0005 - 0.005	5
0.01 - 0.04	9
0.05 - 0.07	10
0.09 - 0.2	10
0.3 - 0.5	8
2	1

De aller fleste av laboratoriene har benyttet en eller annen versjon av kalddamp atomabsorpsjon (CVAAS) ved bestemmelsen, mens to laboratorier benyttet atomfluorescens, ett laboratorium benyttet ICP atomemisjonspektroskopi, og ett laboratorium

nøytronaktivering. De to sistnevnte teknikkene var ikke følsomme nok til at de kunne brukes til bestemmelse av kvikksølv i prøvpar EF, men de ga resultater som var sammenlignbare med de sanne verdier for de to andre prøveparene. Atomfluorescens (etter behandling med bromklorid) ga meget gode resultater også ved de laveste konsentrasjonene.

Blant de laboratorier som anvendte CVAAS, benyttet omtrent halvparten tinnklorid som reduksjonsmiddel, mens den andre halvparten benyttet natriumborhydrid. Av Tabell 1 framgår det at bruken av tinnklorid som reduksjonsmiddel ga gjennomgående høyere resultater enn natriumborhydrid ved den direkte bestemmelsen, både for prøvpar AB og CD. Dette framgår også av det faktum at middelverdien er høyere enn medianverdien når man bruker tinnklorid. 5 av de 6 resultatparene som ble utelatt før de endelige statistiske beregninger ble gjennomført, var basert på direkte bestemmelse med tinnklorid som reduksjonsmiddel, mens bare ett av de utelatte resultatene var basert på bruk av natriumborhydrid. En slik entydig forskjell er ikke tilstede ved bruk av gullfelleteknikk, da resultatene for de to metodene blir mer sammenlignbare.

Standardavviket indikerer ingen klar forskjell i presisjon mellom direkte bestemmelse og bruk av gullfelleteknikk, men dette skyldes nok for en stor del reglene for utelatelse av resultater ved Youdenteknikken, da resultatpar som ligger mer enn tre standardavvik fra den sanne verdi blir utelatt før den endelige beregning av de statistiske størrelser.

For prøvpar CD er en langt større andel av resultatene - framkommet med gullfelleteknikken - innenfor akseptansegrensene enn ved den direkte bestemmelsen, og dette gjelder både ved reduksjon med tinnklorid og med natriumborhydrid. Generelt ser det ut til at bruk av gullfelleteknikk gir riktigere resultater enn ved direkte bestemmelse med kalddamp atomabsorpsjon. Dette er ganske naturlig da metodens følsomhet er langt bedre med gullfelleteknikk enn ved den direkte bestemmelsen. Det er bare to laboratorier som har benyttet atomfluorescens, men denne metoden ser ut til å være like bra.

Ved sammenligning av Figur 1 og 2 ser man at det er større tilfeldige feil ved de lavere konsentrasjonene i prøveparene AB og EF enn for CD, hvor resultatparene ligger langs 45°-linjen. Vi finner således ingen resultatpar som er preget av dominerende tilfeldige feil for prøveparet CD hvor kvikksølvkonsentrasjonen er langt høyere enn for prøveparene AB og EF.

Det er færre resultatpar som ble utelatt for CD, hvor konsentrasjonen av kvikksølv var høyere, men antall resultatpar med store avvik er allikevel for stort. Men for prøvpar CD er det både systematisk høye og lave resultater, mens det for AB hovedsakelig var systematisk for høye resultater. Det er åpenbart at kontaminering er en alvorlig feilkilde ved mange laboratorier.

Ved de lave konsentrasjonene i prøvpar EF er det langt færre laboratorier som har rapportert resultater enn for de to andre prøveparene. Dette gjenspeiler det faktum at det åpenbart er få laboratorier som behersker bestemmelse av kvikksølv i så lave konsentrasjoner, selv om de aller fleste naturlige vannprøver inneholder konsentrasjoner av kvikksølv som er langt lavere enn dette. Dessuten er det noe færre laboratorier som bestemmer kvikksølv i sjøvann, noe som kom klart fram ved den innledende spørreundersøkelsen som ble gjennomført før prøvningssammenligningen.

Det ble benyttet to ulike metoder for konservering av prøvene ved denne prøvningssammenligningen. For prøvpar AB og EF ble det benyttet salpetersyre som konserveringsmiddel, og i prøvpar AB som ble framstilt av avionisert vann og derfor har et meget lavt saltinnhold, ble

det i tillegg tilsatt natriumklorid. Dette ble gjort fordi langvarige lagringsforsøk ved NIVA har vist at prøver med kvikksølvkonsentrasjoner ned på ng/l-nivå er stabile i flere måneders lagring når saltinnholdet er tilstrekkelig høyt. I sjøvann er det således ikke nødvendig å tilsette natriumklorid.

Prøvepar CD var det meningen å konservere i henhold til Norsk Standard, NS 4768. Ifølge denne standarden skal konserveringsløsningen lages ved å løse 2 g kaliumdikromat i 1000 ml konsentrert salpetersyre, og av denne løsningen skal det tilsettes 5 ml til 100 ml prøve. Konsentrasjonen av kaliumdikromat i den konserverte prøven blir da 100 mg/l (eller 0.32 mmol/l). I forslaget til CEN-standard for bestemmelse av kvikksølv med gullfelleteknikk (prEN 12338) lages det en konserveringsløsning ved å løse 5 g kaliumdikromat i 500 ml konsentrert salpetersyre og fortynne dette til 1000 ml med vann. Av denne tas ut 10 ml til 1000 prøve, slik at konsentrasjonen av kaliumdikromat i dette tilfelle blir 50 mg/l. Ved en feiltakelse ble det tilsatt 50 kaliumdikromat til 25 l prøveløsning, dvs konsentrasjonen av kaliumdikromat i løsningen var 2000 mg/l, dvs 20 ganger høyere enn foreskrevet i Norsk Standard (dvs 6.4 mmol/l), og 40 ganger høyere enn i forslaget til CEN-standard. Flere laboratorier unnlot å rapportere resultater for disse to prøvene på grunn av dette.

Forsøk med en rekke fortynninger av disse løsningene helt opp til 1:40, og bestemmelse med gullfelleteknikk, ga sammenlignbare resultater for alle fortynningene. Dette indikerer at ved gullfelleteknikken med tinnklorid som reduksjonsmiddel oppstår ingen problemer med for mye kaliumdikromat i prøvene. Ved en annen forsøksrekke ble det tilsatt økende mengde tinnkloridreagens, og også i dette tilfelle ble det sammenlignbare resultater for alle de ulike tilsetningene. Ut fra disse forsøkene skulle det ikke by på spesielle problemer at prøvepar CD var tilsatt for mye kaliumdikromat.

5. HENVISNINGER

Norsk Akkreditering: Rapport fra Norsk Akkrediteringskomite P 2. Prøvningsammenligninger og referansematerialer. 1994

Norges Standardiseringsforbund: Norsk Standard NS 4768. Bestemmelse av kvikksølv ved kalddamp atomabsorpsjonsspektrometri. Oksidasjon med salpetersyre.

CEN / TC 230 / WG 1 / TG 7: prEN 12338. Water analysis - Determination of mercury - Enrichment methods by amalgamation.

TILLEGG

YOUDENS METODE

Prinsipp og presentasjon

Youdens metode bygger på at deltakerne analyserer parvise prøver med tilnærmet lik sammensetning. Det foretas én bestemmelse pr. analysevariabel og prøve. Resultatene for hvert prøvepar framstilles grafisk ved at det enkelte laboratoriums resultater blir avsatt i diagrammet som en punkt, merket med tilhørende identitetsnummer (figur 1 - 3).

Tolkning av resultater

Presentasjonsmåten gjør det mulig - på en enkel måte - å skjelve mellom tilfeldige og systematiske feil hos deltakerne. De to linjene som viser prøvenes 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 en tendens til å gruppere seg langs 45° -linjen, som uttrykker differansen mellom de sanne verdier. Dette viser at deltakerne 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 45° -linjen uttrykker bidraget fra systematiske feil, mens avstanden vinkelrett på denne viser bidraget fra tilfeldige feil. Totalfeilens størrelse er gitt ved avvikene for de to resultater i prøveparet:

$$\text{Totalfeil} = \sqrt{(\text{Sann}_1 - \text{Resultat}_1)^2 + (\text{Sann}_2 - \text{Resultat}_2)^2}$$

Årsaker til analysefeil

Analysefeil kan deles inn i to hovedtyper (NIVA 1986): Tilfeldige feil innvirker primært på analysens presisjon, mens systematiske feil avgjør nøyaktigheten av resultatene. I praksis vil avvik mellom et resultat og en sann verdi skyldes en kombinasjon av de to feiltyper.

Tilfeldige feil stammer fra uregelmessige og ukontrollerbare variasjoner i de mange enkeltfaktorer som påvirker analyseresultatet: små endringer i reagensvolum, ulik reaksjonstid, vekslende kontaminering av utstyr, ustabile måleinstrumenter, avlesningsusikkerhet osv.

Systematiske feil henger gjerne sammen med forhold knyttet til selve metoden. De kan deles i konstante (absolutte) feil, som ikke påvirkes av konsentrasjonen og proporsjonale (relative) feil, som er konsentrasjonsavhengige. De viktigste årsaker til konstante feil er interferens fra andre stoffer under analysen, pipetterings- og fortynningsfeil samt ukorrekt eller manglende blindprøvekorreksjon. Proporsjonale feil oppstår særlig dersom kalibreringskurven regnes som lineær i et konsentrasjonsområde hvor dette ikke er tilfelle eller når de syntetiske løsninger metoden kalibreres mot gir en annen helning på kurven enn ved analyse av reelle prøver.

Enkelte feil kan gi seg både tilfeldige og systematiske utslag, f.eks. slike som beror på dårlig arbeidsteknikk eller annen svikt hos analytikeren. En spesiell feil forekommer ved automatiserte analyser, der én prøve kan påvirke den neste (smitteeffekt).

Tabell 3. NIVAs resultater ved kontrollanalyse av delprøver av løsningene A - E gjennom hele testperioden. Dato for uttak av delprøvene framgår av tabellen. Alle beregnede og målte verdier er i denne tabellen gitt i ng/l.

Prøve	A	B	C	D	E	F
Tilsatt	150	200	1200	800	30	50
Prøve 9/1	146	194	1220	791	32.0	54.8
Prøve 24/1	147	208	1288	840	28.0	51.0
Prøve 1/2	150	202	1254	867	28.0	51.0
Prøve 21/2	151	203	1262	858	27.7	51.7
Prøve 14/3	151	203	1246	846	28.1	55.3
Prøve 17/4	155	203	1284	848	31.3	55.0
Middelverdi	151	204	1267	852	28.6	52.8
Standard avvik	2.9	2.4	18.5	10.7	1.5	2.2
Relativt std. avvik	1.9	1.2	1.5	1.3	5.2	4.2

Tabell 4. Alfabetisk oversikt over deltakerne ved prøvningssammenligningen for kvikksølv i vann

Laboratoriets navn	Adresse	Poststed
Agderforskning	Televeien 1	4890 Grimstad
Alex Stewart Environmental Services A/S	Tyssedalsvegen 16	5750 Odda
AnalyCen A/S	Vesterballevej 4	7000 Fredericia
Dansk Teknologisk Institut	Teknologiparken	8000 Århus
dk-TEKNIK	Gladsaxe Møllevej 15	2860 Søborg
DMU, Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi	Frederiksborgvej 399	4000 Roskilde
Finnish Environment Agency	Håkansåkervegen 4 - 6	00430 Helsingfors
FORCE Institutterne	Kemisk Afdeling	2605 Brøndby
Fylkeslaboratoriet i Østfold	Solgård Skog 4	1539 Moss
Fælleskommunal Levnedsmiddelkontrol	Københavns Amt Vest	2600 Glostrup
Geological Survey of Finland		02150 Esbo
Hygiejnelaboratoriet A/S	Plantagevej 37	6270 Tønder
Institutt for energetikk, Avd. Re Le		2007 Kjeller
KK-Laboratoriet A/S	Lindholmsvej 3	5800 Nyborg
Kokemaenjoen Vesistonvesiensvej.	P.O. Box 265	33101 Tampere
Københavns Levnedsmiddelkontrol	Flæsketorvet 75	1711 København V
Laboratoriet for miljø og levnedsmidler	Ollerupvej 8	9100 Ålborg
Landbrukets Analysecenter		1432 Ås
Miljøcentret i Næstved I/S	Ved Åsen 1	4700 Næstved
Miljø-Kemi	Dansk Milj Center A/S	8464 Galten
Miljølaboratoriet	Postboks 2502	3702 Skien
Miljø- og Levnedsmiddelcenter	Sjælland Øst I/S	4600 Køge
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen	Fiolgade 13 A	3000 Helsingør
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen Varde	Laboratorievej 16	6800 Varde
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen	Klostermarken 10	8800 Viborg
MLK Fyn I/S	Kemisk Afdeling	5220 Odense SØ
MLK Vestjylland I/S	Wedellsborgvej 8	7400 Herning
MLK Østjylland I/S	Bohrsvej 1	8600 Silkeborg
NINA, Analyselaboratoriet		7005 Trondheim
NMT i Midt-Rogaland	Forusbeen 3	4033 Forus
NOAH AS	Postboks 33	3081 Holmestrand
Norsk Analyse Center AS	Postboks 24	1361 Billingstad
Norsk Institutt for Vannforskning	Postboks 173 Kjelsås	0411 Oslo
Norzink AS	Eitrheim	5750 Odda
Næringsmiddelkontrollen i Trondheim	Landbruksvegen 5	7047 Trondheim
Næringsmiddeltilsynet i Salten	Postboks 4004 Jensvoll	8017 Bodø
Næringsmiddeltilsynet i Tønsberg	Postboks 2009 Postterminalen	3103 Tønsberg
Rogalandsforsk - Miljølaboratoriet	Postboks 2503 Ullandhaug	4004 Stavanger
Sentrallaboratoriet NRV og RA-2	Strandveien 25	2010 Strømmen
SINTEF Molab AS	Svenskevn. 20	8601 Mo
Statens Institutt for Folkehelse	Geitmyrsveien 75	0462 Oslo
Steins Laboratorium A/S	Miljø & Energi Division	6650 Brørup
Sønderjyllands Højspændingsvæ+A21rk	Flensborgvej 125	6200 Åbenrå
Tinfos Jernverk A/S	Postboks 246	4480 Kvinesdal
Vandkvalitetsinstituttet	Agern Alle 11	2970 Hørsholm
VEAS	Bjerkåsholmen 125	3470 Slemmestad

Tabell 5. Analyseresultatene fra de enkelte deltakerne. Resultatene er angitt i µg/l, mens verdiene i parentes er utelatt alle beregninger.

Labnr.	A	B	C	D	E	F
1	(<0.3)	(<0.3)	1.54	0.98		
2	0.9	0.4	1.6	1.2		
4	0.15	0.18	1.13	0.77	(<0.07)	(<0.07)
5	0.10	0.17	0.91	0.62		
6	(<0.5)	(<0.5)	1.24	0.84	(<0.5)	(<0.5)
7	0.2	0.18	-	-		
8	0.25	0.31	1.85	1.24	0.06	0.09
9	0.2	0.2	1.3	0.8		
10	0.15	0.21	1.3	0.97	0.075	0.063
12	0.287	0.302	0.892	0.511	(<0.05)	(<0.05)
13	0.10	0.14	1.91	1.48		
14	0.14	0.17	1.6	1.1	(<0.1)	(<0.1)
15	0.323	0.312	1.46	1.10		
(15 B	<0.7	<0.7	1.44	1.06)		
16	0.111	0.132	0.559	0.419	0.045	0.047
17	0.216	0.295	1.37	0.944	0.093	0.106
18	0.4	0.3	3.0	2.5		
19	0.17	0.24				
20	0.155	0.201	1.167	0.803	0.025	0.05
21	0.148	0.197	1.12	0.755	0.0229	0.0392
22	0.16	0.21	2.14	1.48	0.07	0.06
23	0.18	0.28	1.28	0.79	(<0.05)	0.05
24	0.11	0.22	1.23	0.89		
25	0.18	0.12	0.67	0.37		
26	0.15	0.22	1.2	0.95		
(26 B	0.15	0.20	0.75	0.32)	0.027	0.048
27	(<2)	(<2)	(<2)	(<2)		
28	0.15	0.25	1.36	0.97		
30	0.08	0.20	1.08	0.83	0.03	0.04
31	0.2	0.27	1.3	1	0.081	0.092
32	0.16	0.21	1.15	0.87		
33	0.16	0.22	1.12	0.73	0.029	0.05
34	-99	-99	1.31	0.95		
36	0.16	0.18	1.47	0.99		
37	-99	-99	1.1	0.8		
39	0.17	0.19	1.29	0.85		
40	0.144	0.209	1.3	1.081	0.031	0.091
41	0.09	0.13	1.1	0.73		
43	0.155	0.21	1.216	0.833	0.023	0.046
45	0.22	0.25	1.7	1.1	0.07	0.1
46	-99	-99	1.35	0.85		
47	0.151	0.203	1.262	0.858	0.028	0.052
48	0.149	0.242	0.842	0.361	0.038	0.062
49	0.165	0.207	1.19	0.886		
50	0.15	0.2	1.02	0.69		
51	0.2	0.24			0.02	0.04
52	0.3	0.335	1.26	0.89		
53	0.2	0.25	1.29	0.95		

Tabell 6.1. Statistikk - kvikksølv

Prøve A

Analysemetode: Alle

Enhet: ug/l

Antall deltakere	46	Variasjonsbredde	0.14
Antall utelatte resultater	12	Varians	0.001
Sann verdi	0.155	Standardavvik	0.035
Middelverdi	0.157	Relativt Standardavvik	22.60 %
Median	0.155	Relativ feil	1.00 %

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

27	< 2	U	48	0.149	19	0.17
(15 B	< 0.7	U)	26	0.15	25	0.18
34	< 0.5	U	(26 B	0.15)	23	0.18
6	< 0.5	U	50	0.15	51	0.2
37	< 0.4	U	4	0.15	9	0.2
1	< 0.3	U	28	0.15	7	0.2
46	< 0.2		10	0.15	31	0.2
30	0.08		47	0.151	53	0.2
41	0.09		43	0.155	17	0.216
13	0.1		20	0.155	45	0.22
5	0.1		32	0.16	8	0.25 U
24	0.11		36	0.16	12	0.287 U
16	0.111		33	0.16	52	0.3 U
14	0.14		22	0.16	15	0.323 U
40	0.144		49	0.165	18	0.4 U
21	0.148		39	0.17	2	0.9 U

U = Utelatte resultater

Tabell 6.2. Statistikk - kvikksølv

Prøve B

Analysemetode: Alle

Enhet: $\mu\text{g/l}$

Antall deltakere	46	Variasjonsbredde	0.175
Antall utelatte resultater	12	Varians	0.002
Sann verdi	0.208	Standardavvik	0.041
Middelverdi	0.207	Relativt Standardavvik	19.70 %
Median	0.208	Relativt error	-0.70 %

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

27	< 2	U	39	0.19	33	0.22
(15 B	< 0.7	U)	21	0.197	51	0.24
34	< 0.5	U	50	0.2	19	0.24
6	< 0.5	U	9	0.2	48	0.242
37	< 0.4	U	30	0.2	28	0.25
1	< 0.3	U	(26 B	0.20)	45	0.25
46	< 0.2		20	0.201	53	0.25
25	0.12		47	0.203	31	0.27
41	0.13		49	0.207	23	0.28
16	0.132		40	0.209	17	0.295
13	0.14		32	0.21	18	0.3 U
14	0.17		43	0.21	12	0.302 U
5	0.17		22	0.21	8	0.31 U
36	0.18		10	0.21	15	0.312 U
4	0.18		26	0.22	52	0.335 U
7	0.18		24	0.22	2	0.4 U

U = Utelatte resultater

Tabell 6.3. Statistikk - kvikksølv

Prøve C

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	43	Variasjonsbredde	0.958
Antall utelatte resultater	7	Varians	0.041
Sann verdi	1.271	Standardavvik	0.204
Middelverdi	1.279	Relativt Standardavvik	16.00 %
Median	1.271	Relativt error	0.70 %

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

27	< 2	U	20	1.167	34	1.31	
16	0.559	U	49	1.19	46	1.35	
25	0.67	U	26	1.2	28	1.36	
(26 B	0.75	U)	43	1.216	(15 B	1.44)	
48	0.842	U	24	1.23	17	1.37	
12	0.892		6	1.24	15	1.46	
5	0.91		52	1.26	36	1.47	
50	1.02		47	1.262	1	1.54	
30	1.08		23	1.28	2	1.6	
41	1.1		39	1.29	14	1.6	
37	1.1		53	1.29	45	1.7	
21	1.12		9	1.3	8	1.85	
33	1.12		31	1.3	13	1.91	U
4	1.13		40	1.3	22	2.14	U
32	1.15		10	1.3	18	3	U

U = Utelatte resultater

Tabell 6.4. Statistikk - kvikksølv

Prøve D

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	43	Variasjonsbredde	0.729
Antall utelatte resultater	7	Varians	0.024
Sann verdi	0.878	Standardavvik	0.154
Middelverdi	0.892	Relativt Standardavvik	17.60 %
Median	0.878	Relativt error	1.60 %

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

27	< 2	U	20	0.803	28	0.97
(26 B	0.32	U)	30	0.83	10	0.97
48	0.361	U	43	0.833	1	0.98
25	0.37	U	6	0.84	36	0.99
16	0.419	U	39	0.85	31	1.0
12	0.511		46	0.85	(15 B	1.06)
5	0.62		47	0.858	40	1.081
50	0.69		32	0.87	14	1.1
33	0.73		49	0.886	15	1.1
41	0.73		52	0.89	45	1.1
21	0.755		24	0.89	2	1.2
4	0.77		17	0.944	8	1.24
23	0.79		26	0.95	13	1.48 U
9	0.8		34	0.95	22	1.48 U
37	0.8		53	0.95	18	2.5 U

U = Utelatte resultater

Tabell 6.5. Statistikk - kvikksølv**Prøve E**

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	22	Variasjonsbredde	0.018
Antall utelatte resultater	13	Varians	0
Sann verdi	0.027	Standardavvik	0.005
Middelverdi	0.027	Relativt Standardavvik	19.50 %
Median	0.027	Relativt error	0.00 %

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

6	< 0.5	U	20	0.025	23	< 0.05	U
14	< 0.1	U	26	0.027	8	0.06	U
4	< 0.07	U	47	0.028	22	0.07	U
12	< 0.05	U	33	0.029	45	0.07	U
49	< 0.013	U	30	0.03	10	0.075	U
51	0.02		40	0.031	31	0.081	U
21	0.023		48	0.038	17	0.093	U
43	0.023		16	0.045			U

U = Utelatte resultater

Tabell 6.6. Statistikk - kvikksølv

Prøve F

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	22	Variasjonsbredde	0.023
Antall utelatte resultater	13	Varians	0
Sann verdi	0.048	Standardavvik	0.007
Middelverdi	0.047	Relativt Standardavvik	15.20 %
Median	0.048	Relativt error	-1.10 %

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

6	< 0.5	U	43	0.046	48	0.062
14	< 0.1	U	16	0.047	10	0.063
4	< 0.07	U	26	0.048	8	0.09
12	< 0.05	U	33	0.05	40	0.091
49	< 0.013	U	20	0.05	31	0.092
21	0.039		23	0.05	45	0.1
51	0.04		47	0.052	17	0.106
30	0.04		22	0.06		

U = Utelatte resultater

Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås
0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00
Telefax: 22 18 52 00

Ved bestilling av rapporten,
oppgi løpenummer 3484-96.

ISBN 82-577-3024-6