

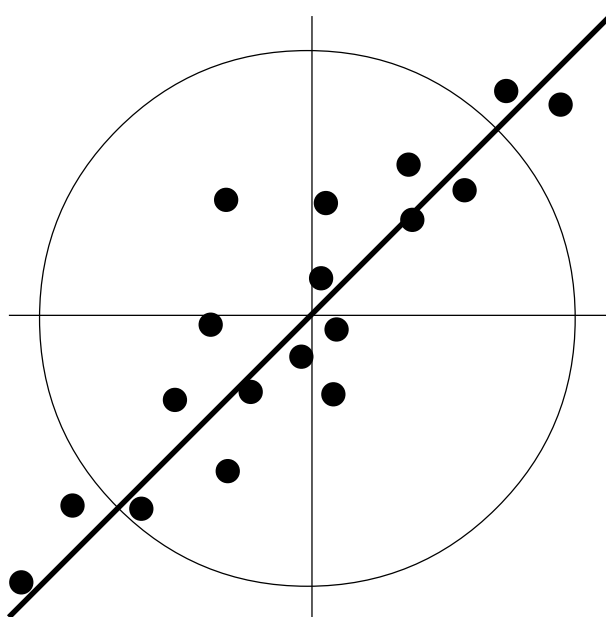
NIVA



RAPPORT LNR 4477-2002

Ringtester -
Industriavløpsvann

Ringtest 0125



Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5005 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-niva

9296 Tromsø
Telefon (47) 77 75 03 00
Telefax (47) 77 75 03 01

Tittel RINGTESTER – INDUSTRIAVLØPSVANN	Løpenr. (for bestilling) 4477-2002	Dato 21012002
	Prosjektnr. Undernr. O-89014	Sider Pris 107
Forfatter(e) Torgunn Sætre Merete Grung	Fagområde Analytisk kjemi	Distribusjon
	Geografisk område	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Norsk institutt for vannforskning	Oppdragsreferanse
---	-------------------

<p>Sammendrag</p> <p>Ved en ringtest i oktober-november 2001 bestemte 97 deltakere pH, suspendert stoff (tørrestoff og gløderest), sum organisk stoff (kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon), totalfosfor, totalnitrogen og ni tungmetaller i syntetiske vannprøver. Ved ringtesten, som har utgangspunkt i SFTs kontroll med industriutslipp, er 87 % av resultatene bedømt som akseptable, det beste resultatet i denne ringtestserien. Andelen deltakere som bestemmer metaller med plasmaeksitert atomemisjon har gått noe opp, mens andelen som benytter atomabsorpsjon i flamme har gått noe ned i forhold til tidligere ringtester. Bestemmelse av totalnitrogen og totalfosfor med forenklede metoder gir, som ved tidligere ringtester, en stor andel uakseptable resultater. Ved denne ringtesten var andelen akseptable resultater ved bestemmelse av totalt organisk karbon langt høyere enn det som tidligere er registrert, mens bestemmelse av krom viste det svakeste resultatet noen gang.</p>

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Industriavløpsvann 2. Ringtest 3. Prestasjonsprøving 4. Utslippskontroll 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Industrial waste water 2. Interlaboratory test comparison 3. Proficiency testing 4. Effluent control
---	---

Merete Grung
Prosjektleder

Torgunn Sætre
Prosjektansvarlig
ISBN 82-577-4125-6

Rainer G. Lichtenthaler
Forskningsjef

Ringtester - Industriavløpsvann

Ringtest 0125

Forord

Som et ledd i kontrollen med industriutslipp har Statens forurensningstilsyn (SFT) pålagt en rekke bedrifter rapporteringsplikt. For utslipp til vann kan en slik egenrapportering blant annet inkludere resultater av utførte vannanalyser.

SFT forutsetter at bedriftene sørger for tilfredsstillende kvalitetssikring av analysene. For analyser foretatt i eget laboratorium kan dette skje ved at bedriftene deltar i et ringtestsystem som dekker de aktuelle variabler. Analyser foretatt av et eksternt laboratorium skal også være kvalitetssikret, for eksempel ved at laboratoriet er akkreditert.

Etter avtale med SFT arrangerer Norsk institutt for vannforskning (NIVA) ringtester for bedrifter og laboratorier som foretar analyser av industrielt avløpsvann. Den første ble arrangert sommeren 1989 og er senere videreført med to ringtester i året.

Ringtestene er åpne for alle interesserte og finansieres i sin helhet av deltagerne gjennom en avgift. Avgiften er kr. 4.000 pr. ringtest uavhengig av hvilke eller hvor mange analyser det enkelte laboratorium velger å utføre.

Oslo, 21. januar 2002

Torgunn Sætre

Innhold

Sammendrag	5
Summary	6
1. Organisering	7
2. Evaluering	8
3. Organisering	9
4. Resultater	11
4.1 pH	11
4.2 Suspendert tørrstoff og gløderest	11
4.3 Kjemisk oksygenforbruk, COD _{Cr}	11
4.4 Totalt organisk karbon	12
4.5 Totalfosfor	12
4.6 Totalnitrogen	12
4.7 Metaller	13
4.7.1 Aluminium	13
4.7.2 Bly	13
4.7.3 Jern	13
4.7.4 Kadmium	13
4.7.5 Kobber	13
4.7.6 Krom	13
4.7.7 Mangan	14
4.7.8 Nikkel	14
4.7.9 Sink	14
5. Litteratur	51
Vedlegg A. Youdens metode	53
Vedlegg B. Gjennomføring	54
Vedlegg C. Datamateriale	62

Sammendrag

Som et ledd i kontrollen med industriutslipp har Statens forurensningstilsyn (SFT) pålagt en rekke bedrifter rapporteringsplikt. SFT forutsetter at bedriftene sørger for tilfredsstillende kvalitetssikring av utførte vannanalyser, f. eks. gjennom å delta i ringtester. Etter avtale med SFT arrangerer Norsk institutt for vannforskning (NIVA) ringtester to ganger i året. Disse er åpne for alle interesserte og finansieres av deltakerne.

Ringtestene omfatter de vanligste analysevariabler i SFTs kontrollprogram for bedrifter med utslipp til vann: pH, suspendert stoff (tørrstoff, gløderest), kjemisk oksygenforbruk, totalt organisk karbon, totalfosfor og totalnitrogen, samt metallene aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, krom, mangan, nikkel og sink. Deltakerne analyserer stabile, syntetiske vannprøver med kjente stoffmengder. Hvert prøvesett består av fire prøver, gruppert parvis i to konsentrasjonsnivåer.

Ved evaluering av resultatene settes "sann" verdi som hovedregel lik beregnet stoffmengde i prøven. For prøvepar i "høyt", respektive "lavt" konsentrasjonsnivå fastlegges akseptansegrensen i utgangspunktet til ± 10 og $\pm 15\%$ av middelveidien for parets to sanne verdier. I enkelte tilfeller blir grensen justert på grunnlag av analysens vanskelighetsgrad eller de aktuelle metoders følsomhet (tabell 1).

For hver analysevariabel og hvert prøvepar blir resultatene fremstilt i et Youdendiagram (figur 1-32). Her er verdiene til det enkelte laboratorium representert med et punkt. Plasseringen av punktet i diagrammet gir et mål for analysefeilens art og størrelse (*Vedlegg A*). En sirkel med akseptansegrensen som radius er lagt inn i diagrammet. Resultatpar som faller innenfor sirkelen har totalfeil lavere enn grensen og regnes som akseptable.

Ringtest nr. 25 i rekken, betegnet 0125, ble arrangert i oktober-november 2001 med 97 deltakere. En sammenstilling av antatte stoffkonsentrasjoner i prøvene ("sanne" verdier) ble distribuert i slutten av november samme år, slik at laboratorier med avvikende resultater kunne sette i gang feilsøking.

Hovedtyngden av analysene ble utført etter gjeldende Norsk Standard eller med likeverdige metoder (tabell B1), men det er fortsatt enkelte laboratorier som bruker eldre utgaver av standardene. Fremdeles er det mange laboratorier som bestemmer totalfosfor, eventuelt også totalnitrogen, med svært enkle metoder. All erfaring fra ringtestene viser at de enkle metodene ikke kan forventes å gi pålitelige analyseresultater under industriens egenkontroll av utslipp. Også blant de som benyttet automatiserte teknikker i sluttbestemmelsen av totalfosfor var det ved denne ringtesten svake prestasjoner, med i underkant av 60% akseptable resultater.

Ringtest 0125 utmerket seg med en gjennomgående bedre analysekvalitet enn det som har vært vanlig tidligere. Med få unntak var prestasjonene på samme nivå eller bedre enn det som har vært tilfelle tidligere. Ved denne ringtesten utmerket bestemmelsen av kobber og sink seg med meget høy kvalitet, med totalt hhv. 98 og 96% akseptable resultater. Resultatene for krom var imidlertid meget svake, med kun 71% akseptable resultater. pH bestemmelsen er av høy kvalitet med 95% akseptable resultater. Bestemmelse av TOC var også av det beste som er oppnådd i denne ringtestserien, med 94% akseptable resultater (tabell 1).

Totalt er 87% av resultatene ved ringtest 0125 bedømt som akseptable, det beste resultatet som er oppnådd i industriringtestene. Resultatet kunne ha vært enda bedre dersom alle deltakerne hadde hatt en systematisk kvalitetssikring av hele analysevirksomheten. Gjennomføring av løpende kvalitetskontroll [Hovind 1986] danner forutsetningen for å kunne evaluere egne metoder og rutiner. Standard referansematerialer (SRM) anbefales ved kontroll av resultatenes nøyaktighet, men prøver fra tidligere ringtester kan være til god nytte.

Summary

Title: Interlaboratory Comparison Exercise – Industry Effluents, Exercise 0125

Year: 2002

Author: Torgunn Sætre, Merete Grung

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-4125-6

As part of the control with industrial effluents, the Norwegian Pollution Control Authority (SFT) has instructed a series of industrial companies to periodically report the composition of their effluents. The companies have to fulfill certain analytical quality requirements. This may be achieved by participating in interlaboratory comparison exercises. In accordance with agreement between NIVA and SFT, NIVA arranges two exercises each year. The samples distributed represents industrial effluent water.

The interlaboratory comparison exercises cover the most common analytical variables included in SFT's control programme of industrial effluents; pH, suspended matter (dry substance and residue on ignition), chemical oxygen demand, total organic carbon, total phosphorus, total nitrogen, aluminium, lead, iron, cadmium, copper, chromium, manganese, nickel and zinc. All samples are synthetic and stable. Each set of samples includes four samples, grouped in two by concentration levels.

The true values of the substance in the samples are most often set as the calculated values. The limits of acceptance are most often set to $\pm 10\%$ and $\pm 15\%$ for the high and low concentration levels respectively, while ± 0.2 pH units are always used as the limit of acceptance for the pH measurement.

The Youden method for statistical handling of the data is employed, and the results are presented graphically in Youden plots (figure 1-32). Each participant's pair of results is represented as a point in the diagrams. Each laboratory's location in the diagram gives information regarding the kind and magnitude of the error. A circle showing the limit of acceptance is given in the plots.

Exercise number 25, named 0125, was arranged in October-November 2001 with 97 participants. The "true" values were distributed to all participants late November 2001, to let those laboratories with deviating values have the opportunity to start their troubleshooting as soon as possible.

The majority of the analyses were conducted following the Norwegian Standard or other documented methods (table B1), but some participants still are using annulled standards. For the determination of total phosphorus and total nitrogen, some laboratories were employing simplified methods. Employing more sophisticated methods could increase the quality of the analyses.

The participants' performance was the best ever during these interlaboratory comparison exercises. The determination of the heavy metals copper and zinc were very good with 98 and 96% acceptable results, as opposed to chromium with 71% acceptable results only. Both precision and accuracy in the determination of pH and especially TOC were high, and of the best results ever with 95 and 94% acceptable results respectively.

87% of the results in exercise 0125 are acceptable, which is the best result ever during these intercomparisons (table 1). Even better results could be achieved with a systematic quality assurance of the whole analytical procedure. The practice of continuous quality assurance [Hovind 1986] is a prerequisite to be able to evaluate methods and routines. Standard reference materials (SRM) are recommended while controlling the results and methods, but in lack of SRMs, samples from previous exercises may be used.

1. Organisering

Ringtestene blir organisert etter en metode hvor deltakerne analyserer vannprøver som hører sammen parvis. Resultater for hver analysevariabel og hvert prøvepar avsettes i et Youdendiagram [Youden og Steiner 1975]. Her er verdiene til det enkelte laboratorium representert med et punkt, som merkes med laboratoriets identitetsnummer. Punktets plassering i diagrammet gir et direkte mål for analysefeilens art og størrelse. Metoden er beskrevet i *Vedlegg A*.

Ringtestene omfatter de vanligste analysevariabler i SFTs kontrollprogram for bedrifter med utslipp til vann: pH, suspendert stoff (tørrstoff, gløderest), sum organisk materiale (kjemisk oksygenforbruk, totalt organisk karbon), totalfosfor og totalnitrogen, samt metallene aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, krom, mangan, nikkel og sink.

Av praktiske grunner er ringtestene basert på analyse av syntetiske vannprøver. Hver analysevariabel inngår i et sett med fire prøver, gruppert parvis etter konsentrasjon ("høyt" og "lavt" nivå). Det kreves i utgangspunktet at laboratoriene følger analysemetoder utgitt som Norsk Standard (NS). Alternativt kan automatiserte varianter av standardmetodene eller avanserte instrumentelle teknikker benyttes.

Ringtest nr. 25 i rekken, betegnet 0125, ble arrangert i oktober-november 2001 med 97 deltakere. En sammenstilling av antatte stoffkonsentrasjoner i prøvene ("sanne" verdier) ble distribuert i slutten av november samme år, slik at laboratorier med avvikende resultater kunne sette i gang feilsøking.

Den praktiske gjennomføring av ringtesten er nærmere omtalt i *Vedlegg B*, som dessuten inneholder en alfabetisk liste over deltakerne.

Deltakernes resultater og statistiske data er samlet i *Vedlegg C*.

2. Evaluering

Før en analyse settes igang er det vesentlig å ha klart for seg hva resultatene skal brukes til. Dette er grunnlag for å stille nødvendige krav til nøyaktighet og presisjon ved analysen (*Vedlegg A*). Bedømmelse av resultater kan foretas på basis av absolutte nøyaktighetskrav eller ved å anvende statistiske kriterier, oftest relatert til standardavviket ved analysen.

Formålet med ringtestene er å sikre kvaliteten av analysedata som inngår i industribedriftenes egenrapportering til SFT. Etersom ringtestopplegget bygger på analyse av stabile, syntetiske vannprøver med kjente stoffmengder, er det funnet formålstjenlig å sette absolutte krav til deltakernes resultater. Kravene vil variere med analysevariabel, konsentrasjon og prøvenes sammensetning forøvrig.

Ved evaluering av resultatene settes "sann" verdi som hovedregel lik beregnet stoffmengde i prøven. For pH velges medianverdien av laboratorienes resultater som sann verdi. Beregnede konsentrasjoner, NIVAs kontrollresultater og deltakernes medianverdier ved ringtest 0125 er sammenstilt i tabell B4.

Middelverdi av prøveparets to sanne verdier danner basis for å fastlegge grense for akseptable resultater. For prøvepar i "høyt", respektive "lavt" konsentrasjonsnivå settes akseptansegrensen i utgangspunktet til ± 10 og $\pm 15\%$ av middelverdien. I tilfeller hvor konsentrasjonene er lave i forhold til metodens presisjon eller analysen har høy vanskelighetsgrad blir grensen oppjustert. Ved denne ringtesten gjelder det gløderest av suspendert stoff og total nitrogen. For totalt organisk karbon, totalfosfor og mangan er $\pm 10\%$ valgt som grense uavhengig av konsentrasjon. Grenseverdi for pH settes alltid til $\pm 0,2$ pH enheter. Akseptansegrensene er oppført i tabell 1.

I figur 1-32 er det avsatt en sirkel med akseptansegrensen som radius. Resultatpar som faller innenfor sirkelen har totalfeil under grensen (*Vedlegg A*) og regnes som akseptable. Antall resultatpar totalt og andelen akseptable par er gjengitt i tabell 1. Tabellen viser også prosentvis akseptable resultater ved ringtest 0125 sammenlignet med motsvarende tall for de tre foregående ringtestene.

Den alt overveiende del av analysene ble utført etter gjeldende Norsk Standard eller med likeverdige metoder (tabell B1).

Totalt er 87% av resultatene ved ringtest 0125 bedømt som akseptable, det beste resultatet som er oppnådd i industriringtestene. Et enda bedre resultat kunne vært oppnådd ved en bedre resultatoppfølging og systematisk kvalitetssikring av hele analysevirksomheten. Gjennomføring av løpende kvalitetskontroll [Hovind 1986] danner forutsetningen for å kunne evaluere egne metoder og rutiner. Standard referansematerialer (SRM) anbefales ved kontroll av resultatenes nøyaktighet, men prøver fra tidligere ringtester kan være et godt alternativ.

3. Organisering

Ringtestene blir organisert etter en metode hvor deltagerne analyserer vannprøver som hører sammen parvis. Resultater for hver analysevariabel og hvert prøvepar avsettes i et Youdendiagram [Youden og Steiner 1975]. Her er verdiene til det enkelte laboratorium representert med et punkt, som merkes med laboratoriets identitetsnummer. Punktets plassering i diagrammet gir et direkte mål for analysefeilens art og størrelse. Metoden er beskrevet i *Vedlegg A*.

Ringtestene omfatter de vanligste analysevariabler i SFTs kontrollprogram for bedrifter med utslipp til vann: pH, suspendert stoff (tørrstoff, gløderest), sum organisk materiale (kjemisk oksygenforbruk, totalt organisk karbon), totalfosfor og totalnitrogen, samt metallene aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, krom, mangan, nikkel og sink. Biokjemisk oksygenforbruk (BOD), som har vært inkludert i ringtestprogrammet tidligere, er sløytet til fordel for aluminium.

Av praktiske grunner er ringtestene basert på analyse av syntetiske vannprøver. Hver analysevariabel inngår i et sett med fire prøver, gruppert parvis etter konsentrasjon ("høyt" og "lavt" nivå). Det kreves i utgangspunktet at laboratoriene følger analysemetoder utgitt som Norsk Standard (NS). Alternativt kan automatiserte varianter av standardmetodene eller avanserte instrumentelle teknikker benyttes.

Ringtest nr. 25 i rekken, betegnet 0125, ble arrangert i oktober-november 2001 med 97 deltagere. En sammenstilling av antatte stoffkonsentrasjoner i prøvene ("sanne" verdier) ble distribuert i slutten av november samme år, slik at laboratorier med avvikende resultater kunne sette i gang feilsøking.

Den praktiske gjennomføring av ringtesten er nærmere omtalt i *Vedlegg B*, som dessuten inneholder en alfabetisk liste over deltagerne.

Deltagernes resultater og statistiske data er samlet i *Vedlegg C*.

Tabell 1. Akseptansgrenser og evaluering

Analysevariabel Og enhet	Prøve- par	Sann verdi		Akseptans- grense, % *	Antall resultatpar		% akseptable res. ved ringtest			
		Prøve 1	Prøve 2		lalt	Akseptable	0125	0124	0023	0022
pH	AB	7,77	8,01	0,2 pH	91	88				
	CD	5,84	5,65	0,2 pH	91	85	95	95	94	89
Susp. stoff, tørrstoff, mg/l	AB	713	665	10	75	65				
	CD	166	190	15	75	64	86	64	70	87
Susp. stoff, gløderest, mg/l	AB	311	291	15	43	37				
	CD	73	83	20	43	35	84	63	68	65
Kjem. oks.forbr., COD _{Cr} , mg/l O	EF	1290	1370	10	61	54				
	GH	302	258	15	61	53	88	77	83	85
Totalt organisk karbon, mg/l C	EF	513	545	10	24	22				
	GH	120	103	10	24	23	94	81	86	82
Totalfosfor, mg/l P	EF	6,58	5,64	10	44	32				
	GH	1,88	1,41	10	44	36	77	75	72	75
Totalnitrogen, mg/l N	EF	17,5	15,0	15	27	23				
	GH	5,00	3,75	15	27	22	83	66	66	68
Aluminium, mg/l Al	IJ	1,70	1,50	10	24	18				
	KL	0,500	0,600	15	24	18	75	-	72	68
Bly, mg/l Pb	IJ	0,760	0,680	10	36	32				
	KL	0,240	0,200	15	36	26	81	76	83	80
Jern, mg/l Fe	IJ	0,350	0,420	15	46	41				
	KL	1,26	1,12	10	46	40	88	91	87	89
Kadmium, mg/l Cd	IJ	0,170	0,150	10	35	32				
	KL	0,050	0,060	15	35	32	91	89	88	86
Kobber, mg/l Cu	IJ	0,400	0,480	15	42	42				
	KL	1,44	1,28	10	42	40	98	93	94	85
Krom, mg/l Cr	IJ	0,850	0,750	10	40	28				
	KL	0,250	0,300	15	40	29	71	83	85	81
Mangan, mg/l Mn	IJ	0,400	0,480	10	40	35				
	KL	1,44	1,28	10	40	39	93	83	83	87
Nikkel, mg/l Ni	IJ	1,14	1,02	10	39	36				
	KL	0,360	0,300	15	39	36	92	92	95	85
Sink, mg/l Zn	IJ	1,33	1,19	10	41	40				
	KL	0,420	0,350	15	41	39	96	87	86	85
Totalt					1416	1237	87	[81]	82	82

*Akseptansgrensene (se side 7) gjelder ringtest 0125

4. Resultater

Samtlige analyseresultater i ringtest 0125 er fremstilt grafisk i figur 1-32. Det enkelte laboratorium representeres her med et punkt merket med tilhørende identitetsnummer. Dersom avviket overskrider det dobbelte av feilgrensen, vil punktet ofte ikke komme med i diagrammet.

Et statistisk sammendrag av resultatene fra ringtesten, sortert på analysevariabel og prøvepar, finnes i tabell 2. Gjennom en oppsplitting av materialet fremkommer også resultatene for hver metode.

Tabell B1 inneholder en oversikt over de metoder som ble brukt ved ringtesten. I tabell B4 er NIVAs kontrollresultater er gjengitt. Deltakernes resultater etter stigende identitetsnummer er listet i tabell C1, mens statistisk materiale for hver variabel er oppført i tabell C2.

4.1 pH

Med unntak av to deltakere, benyttet alle deltakere NS 4720 ved bestemmelse av pH. Enkelte laboratorier hadde ikke kalibrert i hele måleområdet, slik standarden krever. Resultatene er gjengitt i figur 1-2.

Både nøyaktighet og presisjon i bestemmelsen var god, med 95% akseptable resultater. Dette er på samme nivå som ved de to foregående ringtestene.

4.2 Suspendert tørrstoff og gløderest

Langt de fleste som bestemte suspendert tørrstoff og gløderest gjorde bruk av gjeldende Norsk standard, NS 4733, 2. utg. Ni av deltakerne filtrerte prøvene i Büchnertrakt i stedet for den anbefalte filteroppsatsen. To laboratorier gjorde bruk av NS-EN 872 ved tørrstoffbestemmelsen, mens ett laboratorium benyttet en annen metode. Resultatene er gjengitt i figur 3-4 (tørrstoff) og 5-6 (gløderest).

Ved ringtest 0125 var andelen akseptable resultater 86% for bestemmelse av suspendert tørrstoff, noe som er langt bedre enn ved de to foregående ringtestene. Andelen akseptable resultater var på samme nivå for begge prøveparene. Det er innslag av både tilfeldige og systematiske feil i tallmaterialet. Noen laboratorier har mangelfull sluttkontroll, og har rapportert resultater i gal enhet.

For suspendert gløderest ligger andelen akseptable resultater, 84%, langt over det som har vært gjennomgående for ringtestene (tabell 1). For begge prøveparene er resultatene preget av både systematiske og tilfeldige feil.

4.3 Kjemisk oksygenforbruk, COD_{Cr}

Kjemisk oksygenforbruk, COD_{Cr}, bestemmes ved oksidasjon med dikromat. Fremgangsmåten er empirisk og oksidasjonsbetingelsene er nøye fastlagt i NS 4848, som ble fulgt av 44% av deltakerene. De øvrige gjorde bruk av forenklede "rørmetoder" basert på oksidasjon av prøvene i ampuller som er tilsatt reagenser på forhånd. Etter Norsk Standard finnes det aktuelle oksygenforbruket ved titrering, mens rørmetodene har fotometrisk sluttbestemmelse. Resultatene er presentert i figur 7-8.

Andelen akseptable resultater var noe høyere enn ved de tre foregående ringtestene, og lik for de to konsentrasjonsområdene, hhv. 87 og 89% (tabell 1). Det var heller ingen markert forskjell mellom metodene som ble benyttet.

4.4 Totalt organisk karbon

Blant de 24 deltakerne som målte totalt organisk karbon, fulgte 13 gjeldene standard, NS-EN 1484, 7 fulgte den tidligere standarden NS-ISO 8245, mens 4 laboratorier ikke hadde oppgitt hvilken metode som ble benyttet. Av de anvendte instrumentene er 6 basert på katalytisk forbrenning (Shimadzu 500, Shimadzu 5000, Dohrman DC-190, Astro 2100, OI Analytical 1020A og Dohrman Apollo 9000), mens de øvrige er basert på peroksidisulfat/UV-oksidasjon (Astro 2001, Phoenix 8000 og Skalar CA20). Resultatene er gjengitt i figur 9-10.

Andelen akseptable resultater, 94% (tabell 1), er det høyeste som er oppnådd i ringtestene. For prøveparet med høyest innhold av organisk karbon, EF, var det størst innslag av systematiske feil. I resultatene fra det andre prøveparet, GH, var det et større innslag av tilfeldige feil.

4.5 Totalfosfor

I underkant av 70% av deltakerne bestemte totalfosfor etter oppslutning med peroksidisulfat i svovelsurt miljø etter NS 4725 eller NS-EN 1189. Av disse utførte 18 deltakere den avsluttende målingen manuelt i følge standarden. Elleve laboratorier brukte autoanalysator eller FIA til sluttbestemmelsen. Et laboratorium benyttet ICP/AES, mens 13 benyttet enkel "rørmetoder" fra Dr. Lange, Hach eller WTW. Resultatene er fremstilt i figur 11-12.

Ved bestemmelse av totalfosfor varierer deltakernes prestasjoner en del over tid. Ved ringtest 0125 var andelen akseptable resultater litt høyere enn den har vært ved de tre foregående ringtestene (tabell 1). For de deltakerne som benyttet FIA eller autoanalysator i sluttbestemmelsen, var andelen akseptable resultater lav, med hhv 60 og 58%. Andelen akseptable resultater ved bruk av enkle rørmetoder, er ved denne ringtesten noe høyere enn den har vært tidligere. 69% av disse resultatene var denne gangen akseptable. Presisjonen var totalt sett noe bedre for prøveparet med lavest innhold av fosfor, GH, men i begge prøveparene er det et relativt stort innslag av tilfeldige feil.

4.6 Totalnitrogen

23 av de 27 laboratoriene som leverte resultater for bestemmelse av totalnitrogen oksiderte prøvene med peroksidisulfat i basisk oppløsning, som omtalt i NS4743. Ved den etterfølgende kvantifiseringen ble det brukt automatiserte metoder (autoanalysator, FIA). Ingen av deltakerene har oppgitt at sluttbestemmelsen er gjort manuelt i følge standarden. Fire laboratorier bestemte totalnitrogen med forenklete metoder. Resultatene er fremstilt grafisk i figur 13-14.

Resultatene ved ringtest 0125 er langt bedre enn ved de tre foregående ringtestene med, 83% akseptable resultater (tabell 1). Best resultat er det blant de deltakerne som har benyttet autoanalysator i sluttbestemmelsen, hvor 15 av 16 resultatpar er akseptable. For sluttbestemmelse med FIA er det tilsvarende antallet 25 av 30. Ved de laboratorier som har benyttet forenklete metode er 3 av 8 resultatpar uakseptable, dog noe bedre enn det som har vært tilfelle ved tidligere ringtester.

4.7 Metaller

Ved ringtest 0125 ble omlag 54% av bestemmelsene utført med atomabsorpsjon i flamme. Dette er en liten nedgang fra tidligere ringtester. Bestemmelsene foregikk i all hovedsak etter gjeldende Norsk Standard, NS 4773 2. utg. Tidligere utgitte standarder er fortsatt i bruk hos 2 laboratorier, mens ett benytter egne metoder. Atomabsorpsjon i grafittovn ble benyttet av fem laboratorier for bestemmelse av ett eller flere av metallene Al, Pb og Cr. Andelen resultater som er fremkommet ved bruk av ICP/AES ligger på omlag 40%, en liten økning i forhold til tidligere ringtester. Fem laboratorier bestemte ett eller flere av metallene Al, Fe og Mn med ulike fotometriske metoder. Ett laboratorium gjorde bruk av ICP/MS. Resultatene er fremstilt i figur 15-32.

Også ved denne ringtesten viser det seg at analysekvaliteten er høy hos de laboratoriene som benytter ICP/AES, med 95% akseptable resultater, en liten økning i forhold til de foregående ringtestene. Ved denne ringtesten var det tilsvarende resultatet for atomabsorpsjon i flamme 83%. Dette er litt lavere enn ved de foregående ringtestene.

4.7.1 Aluminium

Ved ringtest 0125 var andelen akseptable resultater 75% (tabell 1). Dette er et av de beste resultatene som er oppnådd i industriringtestene (figur 15-16). Andelen akseptable resultater varierer mye med metode. Blant de laboratoriene som benyttet ICP/AES er det 95% akseptable resultater, mens blant de som benytter atomabsorpsjon i flamme er 71% av resultatene akseptable.

4.7.2 Bly

Bly (figur 17-18) ble bestemt av 36 deltakere, hvorav 81% leverte akseptable resultater. Dette ligger høyere enn ved den foregående ringtesten, men på samme nivå som ved flere tidligere ringtester (tabell 1). Det er stor forskjell på resultatene avhengig av hvilken metode som er brukt, ICP/AES med 90% akseptable resultater kontra atomabsorpsjon i flamme med 76% akseptable resultater. Forskjellen gjør seg spesielt gjeldende for prøveparet med lavest innhold av bly (KL), hvor mange av deltakerene som har fulgt NS 4773 har systematisk for høye verdier.

4.7.3 Jern

Prestasjonene ved bestemmelse av jern har ligget jevnt høyt ved de siste ringtestene, så også ved denne (tabell 1). Laboratorier som har rapportert uakseptable resultater, har i hovedsak oppgitt systematisk for høye konsentrasjoner for begge prøveparene (figur 19-20). Andelen akseptable resultater er langt høyere hos de laboratoriene som har benyttet ICP/AES, 94%, enn de som har benyttet atomabsorpsjon i flamme, 85%.

4.7.4 Kadmium

Prestasjonene ved bestemmelse av kadmium ligger jevnt høyt fra ringtest til ringtest, og i ringtest 0125 var andelen akseptable resultater 91% (tabell 1). Det er liten forskjell mellom de ulike metodene som er benyttet (figur 21-22).

4.7.5 Kobber

Analyse av kobber ligger på et meget høyt nivå, med hele 98% akseptable resultater (tabell 1). Dette er det beste resultatet i denne ringtestserien som noen gang er oppnådd for dette metallet. Spesielt for prøveparet med lavest innhold av kobber, IJ, er presisjonen meget god, (figur 23-24).

4.7.6 Krom

Andelen akseptable resultater for krom var ved ringtest 0125 71% (tabell 1). Dette er et av de dårligste resultatene som er registrert for dette metallet. De avvikende resultatene ligger systematisk for høyt for

begge prøveparene, noe som særlig gjør seg gjeldende for de som har bestemt krom med atomabsorpsjon i flamme, som kun ga 53% akseptable resultater, mot 91% akseptable resultater blant de som benyttet ICP/AES. Tallmaterialet viser et visst innslag av tilfeldige feil (figur 25-26).

4.7.7 Mangan

Prestasjonene ved bestemmelse av mangan er varierende fra ringtest til ringtest, men ved denne ringtesten var det de beste resultatene som noen gang er oppnådd i denne ringtestserien med 93% akseptable resultater (tabell 1). Deltakerne med avvikende resultater har gjennomgående for lave verdier i sine målinger (figur 27-28). Prestasjonene varierer med metoden som er benyttet. Med unntak av de laboratoriene som har avvikende resultater, har de deltakerne som har bestemt mangan med atomabsorpsjon i flamme systematisk høyere resultater enn de som har benyttet ICP/AES.

4.7.8 Nikkel

Nikkel ble bestemt av 39 laboratorier, hvorav 92% av de rapporterte resultatene var akseptable (tabell 1). Dette er på samme nivå som ved ringtest 0124. For begge prøveparene viser tallmaterialet at det er noe innslag av tilfeldige feil i begge måleområdene. Resultatene synes å være metodeuavhengig (figur 29-30).

4.7.9 Sink

Resultatene for sink var ved ringtest 0125 av en meget høy kvalitet, med 96% akseptable resultater (tabell 1). Dette er det beste resultatet som er oppnådd for dette metallet i industriringtestens historie. Prestasjonene er meget bra både hos de deltakerne som har benyttet atomabsorpsjon i flamme så vel som ICP/AES. Det synes imidlertid som om det er et noe større innslag av tilfeldige feil hos de deltakerne som har benyttet den førstnevnte teknikken enn ved ICP/AES bestemmelsen (figur 31-32).

Tabell 2. Statistisk sammendrag

Analysevariable Og metoder	Pr- par	Sann verdi		Antall lab.		Median		Middel/Std.avv.		Middel/Std.avv.		Rel. std.avv., %		Relativ feil, %					
		Pr. 1	Pr. 2	Ialt	U	Pr. 1	Pr. 2	Prøve 1	Prøve 2	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 1	Pr. 2						
PH NS 4720, 2. utg. Annen metode	AB	7,77	8,01	91	1	7,77	8,01	7,77	0,05	8,01	0,06	0,7	0,7	0,0	0,0				
				89	1	7,77	8,01	7,77	0,05	8,01	0,05	0,6	0,7	0,0	0,1				
				2	0			7,72		7,96				-0,7	-0,7				
pH NS 4720, 2. utg. Annen metode	CD	5,84	5,65	91	2	5,84	5,65	5,82	0,09	5,65	0,06	1,6	1,0	-0,3	-0,1				
				89	2	5,84	5,65	5,82	0,10	5,65	0,06	1,6	1,0	-0,3	-0,1				
				2	0			5,84		5,63				-0,1	-0,4				
Susp. stoff, tørrstoff, mg/l NS 4733, 2. utg. NS, Büchnertrakt NS-EN 872 Annen metode	AB	713	665	75	6	718	673	718	20	677	25	2,8	3,6	0,7	1,9				
				63	5	718	675	718	21	679	26	3,0	3,9	0,6	2,1				
				9	1	715	670	719	18	671	13	2,5	2,0	0,9	0,9				
				2	0			718		673				0,6	1,1				
				1	0			720		657				1,0	-1,2				
Susp. stoff, tørrstoff, mg/l NS 4733, 2. utg. NS, Büchnertrakt NS-EN 872 Annen metode	CD	166	190	75	6	161	188	161	8	189	10	4,9	5,2	-3,2	-0,6				
				63	5	161	189	161	8	189	10	5,1	5,3	-3,0	-0,4				
				9	1	161	186	161	5	189	8	3,3	4,1	-3,2	-0,8				
				2	0			161		189				-3,3	-0,8				
				1	0			148		170				-10,8	-10,5				
Susp. stoff, gløderest, mg/l NS 4733, 2. utg. NS, Büchnertrakt Annen metode	AB	311	291	43	5	322	300	319	15	297	15	4,6	5,0	2,6	2,1				
				40	5	322	300	320	15	298	15	4,5	5,0	2,8	2,4				
				2	0			300		281				-3,7	-3,6				
				1	0			330		300				6,1	3,1				
				1	0														
Susp. stoff, gløderest, mg/l NS 4733, 2. utg. NS, Büchnertrakt Annen metode	CD	73	83	43	5	69	82	69	6	83	7	9,2	8,7	-5,7	-0,5				
				40	5	69	82	69	6	83	7	8,1	7,9	-4,8	0,4				
				2	0			57		69				-21,9	-16,9				
				1	0			70		83				-4,1	0,0				
				1	0														
Kjem. oks.forbr., mg/l O Rørmetode/fotometri NS 4748, 2. utg.	EF	1290	1370	61	1	1280	1365	1287	61	1364	59	4,8	4,3	-0,2	-0,4				
				34	1	1300	1380	1302	59	1377	51	4,5	3,7	0,9	0,5				
				27	0	1270	1340	1269	60	1349	64	4,7	4,7	-1,7	-1,5				
Kjem. oks.forbr., mg/l O Rørmetode/fotometri NS 4748, 2. utg.	GH	302	258	61	3	301	259	303	18	260	15	6,1	5,8	0,5	0,7				
				34	3	303	262	307	19	263	16	6,2	6,2	1,7	2,1				
				27	0	296	257	299	17	256	13	5,7	5,0	-1,0	-0,9				
Tot. org. karbon, mg/l C Shimadzu 5000 Astro 2001 Dohrmann DC-190 Astro 2100 Dohrman Apollo 9000 OI Analytical 1020A Phoenix 8000 Shimadzu 500 Skalar CA20	EF	513	545	24	0	507	547	510	19	543	19	3,8	3,5	-0,6	-0,4				
				7	0	509	540	514	25	545	25	4,9	4,5	0,2	0,1				
				5	0	504	547	505	6	546	7	1,2	1,3	-1,5	0,1				
				4	0	517	548	512	20	537	25	4,0	4,6	-0,1	-1,4				
				3	0	496	527	502	27	535	20	5,4	3,7	-2,1	-1,8				
				1	0			487		522				-5,1	-4,2				
				1	0			510		560				-0,6	2,8				
				1	0			526		550				2,5	0,9				
				1	0			497		532				-3,1	-2,4				
				1	0			537		561				4,7	2,9				
				Tot. org. karbon, mg/l C Shimadzu 5000 Astro 2001 Dohrmann DC-190 Astro 2100 Dohrman Apollo 9000 OI Analytical 1020A Phoenix 8000 Shimadzu 500 Skalar CA20	GH	120	103	24	1	120	103	119	4	103	3	3,4	3,0	-0,7	0,3
								7	0	120	104	118	4	103	1	3,6	1,4	-1,8	0,1
								5	0	124	103	122	4	104	2	3,3	1,5	1,8	0,6
4	0	120	104					119	3	103	5	2,6	4,4	-1,3	-0,1				
3	1							117		101				-2,9	-1,9				
1	0							115		99				-4,2	-4,1				
1	0							124		112				3,3	8,7				
1	0							122		106				1,7	2,9				
1	0							117		101				-2,5	-1,9				
1	0							120		104				0,0	1,0				

U=Resultatpar som er utelatt fra den statistiske behandlingen

Tabell 2. (forts.)

Analysevariable og metoder	Pr- par	Sann verdi		Antall lab.		Media n		Middel/Std.avv.		Middel/Std.avv.		Rel. std.avv., %		Relativ feil, %	
		Pr. 1	Pr. 2	lall	U	Pr. 1	Pr. 2	Prøve 1	Prøve 2	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 1	Pr. 2		
Totalfosfor, mg/l P NS 4725, 3. utg. Enkel fotometri Autoanalysator FIA/SnCl ₂ ICP/AES NS-EN 1189	EF	6,58	5,64	44	5	6,59	5,67	6,60	0,43	5,72	0,29	6,5	5,1	0,3	1,4
				18	0	6,62	5,71	6,60	0,36	5,74	0,26	5,5	4,5	0,3	1,8
				13	3	6,45	5,58	6,39	0,44	5,58	0,16	7,0	2,8	-2,9	-1,0
				6	1	6,80	5,80	7,01	0,57	5,95	0,52	8,2	8,7	6,6	5,4
				5	1	6,50	5,56	6,66	0,34	5,68	0,31	5,2	5,5	1,1	0,7
				1	0			6,58		5,68				0,0	0,7
				1	0			6,52		5,66				-0,9	0,4
Totalfosfor, mg/l P NS 4725, 3. utg. Enkel fotometri Autoanalysator FIA/SnCl ₂ ICP/AES NS-EN 1189	GH	1,88	1,41	44	4	1,90	1,42	1,89	0,09	1,42	0,07	4,5	4,7	0,5	1,0
				18	0	1,90	1,42	1,89	0,05	1,43	0,04	2,5	2,6	0,5	1,3
				13	1	1,93	1,42	1,90	0,14	1,41	0,10	7,2	7,3	1,3	-0,1
				6	2	1,88	1,45	1,87	0,04	1,44	0,08	1,9	5,5	-0,5	2,0
				5	1	1,84	1,42	1,88	0,10	1,44	0,06	5,5	3,9	-0,1	2,1
				1	0			1,89		1,41				0,5	0,0
				1	0			1,88		1,43				0,0	1,4
Totalnitrogen, mg/l N FIA Autoanalysator Enkel fotometri	EF	17,5	15,0	27	2	17,5	15,0	17,6	1,0	15,1	0,9	5,5	6,0	0,5	0,8
				15	1	17,4	14,8	17,6	1,0	15,0	0,9	5,8	5,9	0,4	0,2
				8	0	17,6	15,1	17,7	0,7	15,2	0,8	4,1	5,4	0,9	1,3
				4	1	18,3	15,9	17,6	1,5	15,3	1,5	8,8	10,0	0,4	2,2
Totalnitrogen, mg/l N FIA Autoanalysator Enkel fotometri	GH	5,00	3,75	27	2	5,10	3,86	5,04	0,35	3,84	0,32	6,9	8,3	0,7	2,3
				15	1	5,12	3,87	5,11	0,33	3,83	0,29	6,4	7,6	2,2	2,2
				8	0	5,10	3,86	5,06	0,14	3,93	0,28	2,7	7,1	1,2	4,7
				4	1	4,47	3,80	4,63	0,62	3,60	0,53	13,4	14,7	-7,5	-4,0
Aluminium, mg/l Al ICP/AES AAS, NS 4773, 2. utg. AAS, NS 4781 FIA ICP/MS NS 4799	IJ	1,70	1,50	24	2	1,70	1,51	1,68	0,12	1,51	0,06	7,0	4,3	-1,5	0,5
				11	0	1,70	1,49	1,71	0,05	1,51	0,04	2,9	2,9	0,5	0,7
				7	1	1,68	1,51	1,70	0,10	1,52	0,07	5,8	4,5	0,0	1,1
				3	1			1,50		1,40				-12,1	-7,0
				1	0			1,40		1,60				-17,6	6,7
				1	0			1,76		1,52				3,5	1,3
				1	0			1,70		1,52				0,0	1,3
Aluminium, mg/l Al ICP/AES AAS, NS 4773, 2. utg. AAS, NS 4781 FIA ICP/MS NS 4799	KL	0,500	0,600	24	3	0,506	0,600	0,521	0,044	0,605	0,035	8,4	5,7	4,2	0,8
				11	0	0,500	0,591	0,500	0,014	0,599	0,016	2,7	2,7	-0,1	-0,1
				7	2	0,520	0,613	0,527	0,024	0,617	0,019	4,5	3,0	5,4	2,8
				3	1			0,543		0,636				8,6	5,9
				1	0			0,610		0,640				22,0	6,7
				1	0			0,610		0,506				22,0	-15,7
				1	0			0,506		0,608				1,2	1,3
Bly, mg/l Pb AAS, NS 4773, 2. utg. ICP/AES ICP/MS AAS, flamme, annen AAS, gr.ovn, annen.	IJ	0,760	0,680	36	1	0,757	0,679	0,766	0,033	0,682	0,026	4,3	3,9	0,8	0,3
				18	0	0,754	0,693	0,771	0,036	0,687	0,030	4,6	4,4	1,5	1,0
				15	1	0,760	0,676	0,757	0,021	0,676	0,016	2,8	2,3	-0,4	-0,7
				1	0			0,840		0,727				10,5	6,9
				1	0			0,722		0,637				-5,0	-6,3
				1	0			0,762		0,680				0,3	0,0
				1	0										
Bly, mg/l Pb AAS, NS 4773, 2. utg. ICP/AES ICP/MS AAS, flamme, annen AAS, gr.ovn, annen.	KL	0,240	0,200	36	2	0,239	0,200	0,244	0,026	0,208	0,029	10,8	14,0	1,5	4,0
				18	0	0,240	0,205	0,250	0,035	0,214	0,037	14,0	17,4	4,1	6,9
				15	2	0,238	0,199	0,238	0,004	0,198	0,005	1,8	2,5	-0,9	-0,8
				1	0			0,213		0,253				-11,3	26,5
				1	0			0,243		0,189				1,3	-5,5
				1	0			0,241		0,204				0,4	2,0
				1	0										

U=Resultatpar som er utelatt fra den statistiske behandlingen

Tabell 2. (forts.)

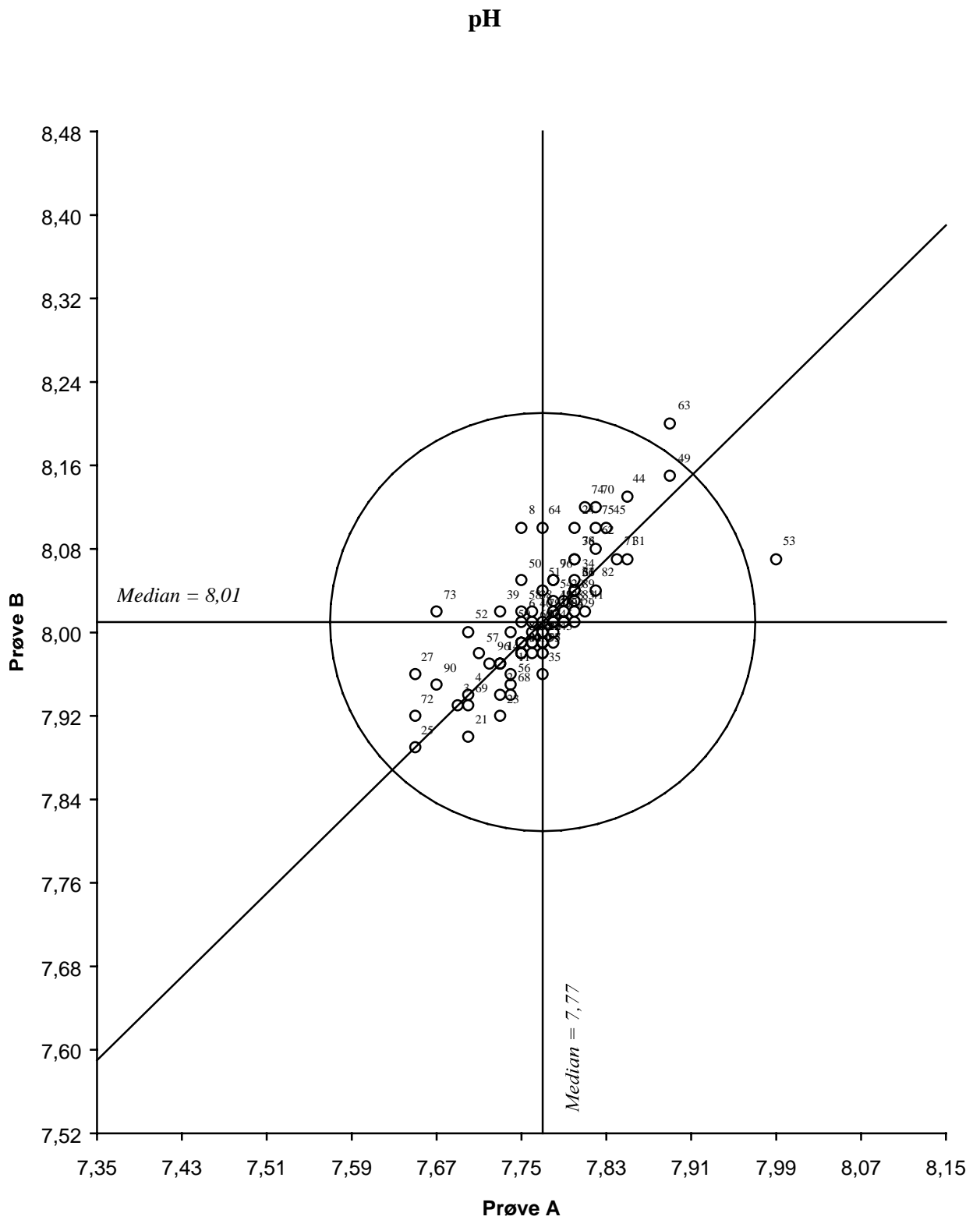
Analysevariable og metoder	Pr. par	Sann verdi		Antall lab.		Media n		Middel/Std.avv.		Middel/Std.avv.		Rel. std.avv., %		Relativ feil, %	
		Pr. 1	Pr. 2	lalt	U	Pr. 1	Pr. 2	Prøve 1	Prøve 2	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 1	Pr. 2		
Jern, mg/l Fe	IJ	0,350	0,420	46	1	0,360	0,423	0,359	0,020	0,426	0,019	5,4	4,4	2,5	1,5
AAS, NS 4773, 2. utg.				24	1	0,360	0,429	0,358	0,019	0,430	0,019	5,2	4,4	2,4	2,3
ICP/AES				16	0	0,348	0,419	0,356	0,019	0,419	0,011	5,4	2,5	1,8	-0,3
NS 4741				2	0			0,359		0,422				2,6	0,5
Enkel fotometri				1	0			0,376		0,444				7,4	5,7
ICP/MS				1	0			0,372		0,445				6,3	6,0
AAS, flamme, annen				1	0			0,404		0,479				15,4	14,0
AAS, NS 4773, 1. utg.				1	0			0,330		0,393				-5,7	-6,4
Jern, mg/l Fe	KL	1,26	1,12	46	0	1,26	1,13	1,27	0,06	1,14	0,06	4,6	4,9	1,2	1,5
AAS, NS 4773, 2. utg.				24	0	1,27	1,14	1,29	0,06	1,15	0,06	4,9	4,9	2,1	2,8
ICP/AES				16	0	1,25	1,11	1,25	0,04	1,11	0,04	2,9	3,4	-0,8	-1,2
NS 4741				2	0			1,26		1,13				0,0	0,9
Enkel fotometri				1	0			1,31		1,18				4,0	5,4
ICP/MS				1	0			1,29		1,20				2,4	7,1
AAS, flamme, annen				1	0			1,43		1,27				13,5	13,4
AAS, NS 4773, 1. utg.				1	0			1,22		1,07				-3,2	-4,5
Kadmium, mg/l Cd	IJ	0,170	0,150	35	0	0,170	0,150	0,170	0,006	0,149	0,006	3,7	4,2	-0,2	-0,4
AAS, NS 4773, 2. utg.				17	0	0,170	0,150	0,170	0,005	0,150	0,005	2,7	3,6	-0,2	-0,2
ICP/AES				16	0	0,172	0,151	0,170	0,008	0,150	0,007	4,7	4,9	0,0	-0,1
ICP/MS				1	0			0,167		0,143				-1,8	-4,7
AAS, flamme, annen				1	0			0,164		0,143				-3,5	-4,7
Kadmium, mg/l Cd	KL	0,050	0,060	35	1	0,050	0,060	0,050	0,003	0,060	0,004	6,2	6,0	-0,5	-0,6
AAS, NS 4773, 2. utg.				17	1	0,050	0,060	0,049	0,003	0,060	0,003	6,1	5,2	-2,0	0,0
ICP/AES				16	0	0,050	0,061	0,050	0,002	0,060	0,003	5,0	4,4	-0,5	0,1
ICP/MS				1	0			0,058		0,047				16,0	-21,7
AAS, flamme, annen				1	0			0,054		0,059				8,0	-1,7
Kobber, mg/l Cu	IJ	0,400	0,480	42	0	0,396	0,474	0,396	0,011	0,475	0,013	2,9	2,7	-1,1	-1,0
AAS, NS 4773, 2. utg.				22	0	0,397	0,477	0,397	0,011	0,477	0,012	2,7	2,4	-0,7	-0,7
ICP/AES				16	0	0,394	0,476	0,393	0,012	0,473	0,014	3,1	3,0	-1,8	-1,5
AAS, NS 4773, 1. utg.				2	0			0,405		0,485				1,1	1,0
ICP/MS				1	0			0,399		0,464				-0,3	-3,3
AAS, flamme, annen				1	0			0,394		0,471				-1,5	-1,9
Kobber, mg/l Cu	KL	1,44	1,28	42	1	1,44	1,28	1,43	0,03	1,27	0,03	2,4	2,6	-0,7	-0,4
AAS, NS 4773, 2. utg.				22	0	1,44	1,28	1,44	0,03	1,28	0,03	2,1	2,2	-0,3	-0,1
ICP/AES				16	0	1,44	1,27	1,42	0,04	1,27	0,04	2,8	3,1	-1,4	-1,2
AAS, NS 4773, 1. utg.				2	0			1,46		1,31				1,0	2,3
ICP/MS				1	1			1,29		1,44				-10,4	12,5
AAS, flamme, annen	1	0			1,44		1,28				0,0	0,0			
Krom, mg/l Cr	IJ	0,850	0,750	40	2	0,860	0,761	0,870	0,043	0,774	0,049	5,0	6,3	2,4	3,2
ICP/AES				16	1	0,850	0,751	0,855	0,022	0,756	0,019	2,6	2,6	0,6	0,7
AAS, NS 4773, 2. utg.				15	1	0,873	0,762	0,881	0,059	0,779	0,062	6,7	8,0	3,6	3,9
AAS, lystg./acetylen				5	0	0,897	0,791	0,887	0,033	0,797	0,037	3,8	4,6	4,3	6,2
ICP/MS				1	0			0,845		0,721				-0,6	-3,9
AAS, flamme, annen				1	0			0,842		0,744				-0,9	-0,8
AAS, NS 4777				1	0			0,930		0,850				9,4	13,3
AAS, NS 4781				1	0			0,862		0,874				1,4	16,5

U=Resultatpar som er utelatt fra den statistiske behandlingen

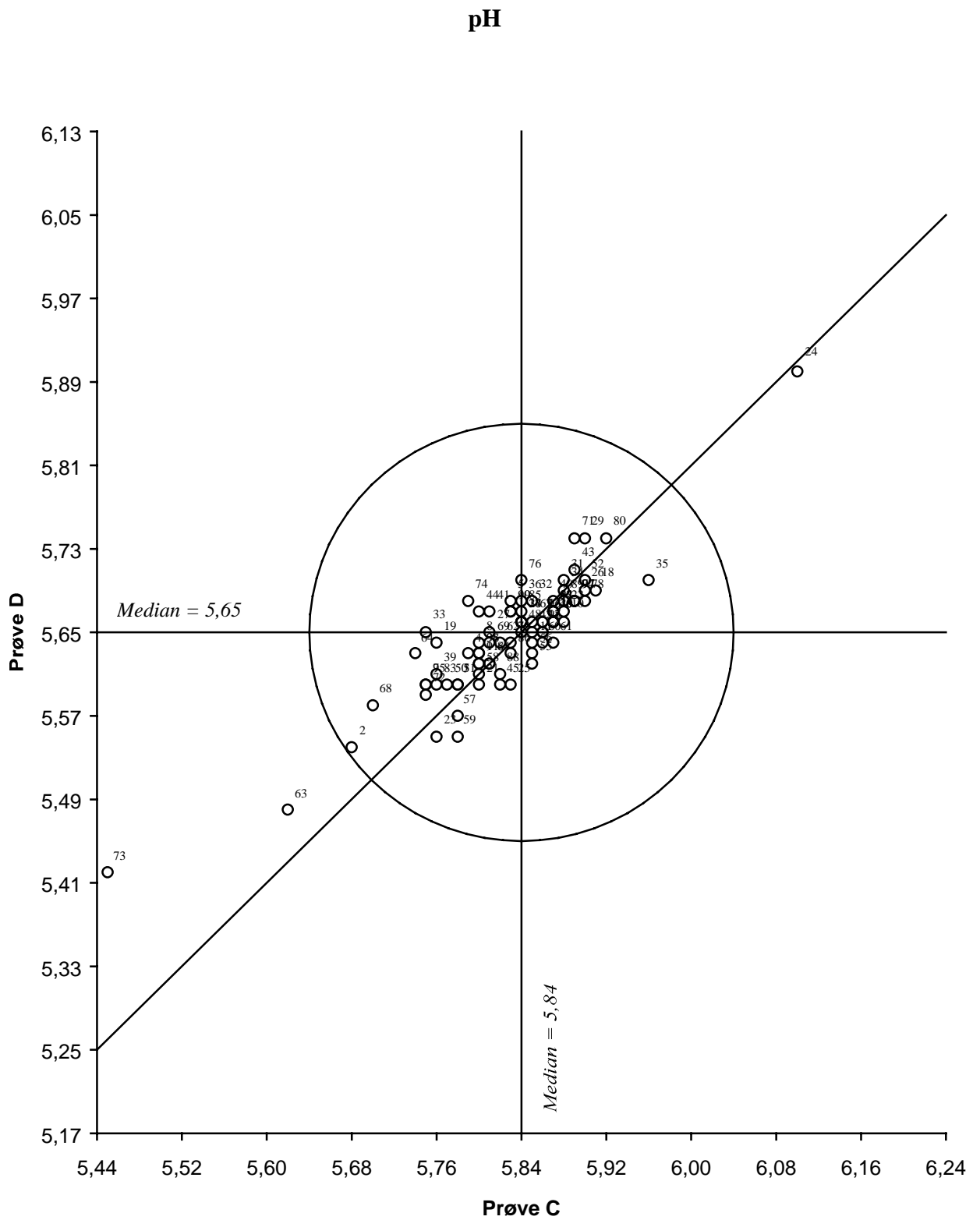
Tabell 2. (forts.)

Analysevariable og metoder	Pr. par	Sann verdi		Antall lab.		Media n		Middel/Std.avv.		Middel/Std.avv.		Rel. std.avv., %		Relativ feil, %	
		Pr. 1	Pr. 2	lalt	U	Pr. 1	Pr. 2	Prøve 1	Prøve 2	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 1	Pr. 2		
Krom, mg/l Cr	KL	0,250	0,300	40	2	0,251	0,300	0,254	0,025	0,303	0,027	9,8	8,8	1,4	0,9
ICP/AES				16	1	0,249	0,298	0,250	0,007	0,301	0,010	2,9	3,3	0,2	0,2
AAS, NS 4773, 2. utg.				15	1	0,245	0,300	0,245	0,033	0,303	0,039	13,6	12,7	-1,9	1,0
AAS, lystg./acetylen				5	0	0,264	0,311	0,269	0,022	0,311	0,009	8,2	2,8	7,4	3,8
ICP/MS				1	0			0,294		0,245				17,6	-18,3
AAS, flamme, annen				1	0			0,242		0,296				-3,2	-1,3
AAS, NS 4777				1	0			0,290		0,340				16,0	13,3
AAS, NS 4781				1	0			0,275		0,314				10,0	4,7
Mangan, mg/l Mn	IJ	0,400	0,480	40	1	0,400	0,475	0,397	0,017	0,475	0,018	4,3	3,9	-0,7	-1,1
AAS, NS 4773, 2. utg.				20	0	0,400	0,475	0,393	0,020	0,471	0,022	5,1	4,6	-1,6	-1,9
ICP/AES				15	0	0,396	0,475	0,399	0,011	0,479	0,014	2,7	2,8	-0,3	-0,2
Enkel fotometri				1	1			0,305		0,380				-23,8	-20,8
ICP/MS				1	0			0,403		0,461				0,8	-4,0
NS 4742				1	0			0,412		0,482				3,0	0,4
AAS, flamme, annen				1	0			0,393		0,470				-1,8	-2,1
AAS, NS 4774				1	0			0,430		0,500				7,5	4,2
Mangan, mg/l Mn	KL	1,44	1,28	40	1	1,44	1,28	1,43	0,04	1,27	0,03	2,7	2,6	-0,7	-0,7
AAS, NS 4773, 2. utg.				20	0	1,43	1,27	1,43	0,04	1,27	0,04	2,6	2,9	-0,8	-0,9
ICP/AES				15	0	1,42	1,28	1,43	0,04	1,27	0,03	2,8	2,4	-0,8	-0,6
Enkel fotometri				1	0			1,48		1,30				2,8	1,6
ICP/MS				1	1			1,26		1,41				-12,5	10,2
NS 4742				1	0			1,38		1,23				-4,2	-3,9
AAS, flamme, annen				1	0			1,44		1,28				0,0	0,0
AAS, NS 4774				1	0			1,48		1,30				2,8	1,6
Nikkel, mg/l Ni	IJ	1,14	1,02	39	1	1,15	1,02	1,15	0,04	1,02	0,03	3,4	3,2	0,6	0,1
AAS, NS 4773, 2. utg.				20	1	1,15	1,02	1,15	0,03	1,03	0,03	3,0	2,7	1,3	1,0
ICP/AES				16	0	1,15	1,03	1,14	0,04	1,02	0,04	3,9	3,6	-0,2	-0,3
ICP/MS				1	0			1,11		0,97				-2,6	-5,4
AAS, flamme, annen				1	0			1,15		1,01				0,9	-1,0
AAS, NS 4773, 1. utg.				1	0			1,17		1,00				2,6	-2,0
Nikkel, mg/l Ni	KL	0,360	0,300	39	1	0,365	0,305	0,363	0,022	0,305	0,016	6,1	5,2	0,8	1,6
AAS, NS 4773, 2. utg.				20	1	0,375	0,306	0,371	0,019	0,308	0,016	5,1	5,3	3,2	2,6
ICP/AES				16	0	0,362	0,301	0,358	0,015	0,301	0,012	4,3	4,0	-0,7	0,2
ICP/MS				1	0			0,284		0,341				-21,1	13,7
AAS, flamme, annen				1	0			0,358		0,299				-0,6	-0,3
AAS, NS 4773, 1. utg.				1	0			0,370		0,280				2,8	-6,7
Sink, mg/l Zn	IJ	1,33	1,19	41	1	1,33	1,19	1,33	0,03	1,19	0,04	2,6	3,0	0,0	-0,4
AAS, NS 4773, 2. utg.				22	0	1,33	1,19	1,33	0,03	1,19	0,03	2,2	2,7	0,3	0,2
ICP/AES				15	0	1,33	1,18	1,33	0,04	1,18	0,04	3,1	3,4	-0,2	-0,7
AAS, NS 4773, 1. utg.				2	1			1,27		1,13				-4,5	-5,0
ICP/MS				1	0			1,34		1,16				0,8	-2,5
AAS, flamme, annen				1	0			1,34		1,19				0,8	0,0
Sink, mg/l Zn	KL	0,420	0,350	41	2	0,418	0,349	0,418	0,016	0,349	0,014	3,7	4,0	-0,5	-0,4
AAS, NS 4773, 2. utg.				22	1	0,420	0,350	0,419	0,015	0,350	0,013	3,7	3,8	-0,1	-0,1
ICP/AES				15	0	0,415	0,348	0,415	0,015	0,347	0,013	3,5	3,8	-1,1	-0,9
AAS, NS 4773, 1. utg.				2	0			0,425		0,357				1,1	1,9
ICP/MS				1	1			0,352		0,414				-16,2	18,3
AAS, flamme, annen				1	0			0,420		0,342				0,0	-2,3

U=Resultatpar som er utelatt fra den statistiske behandlingen

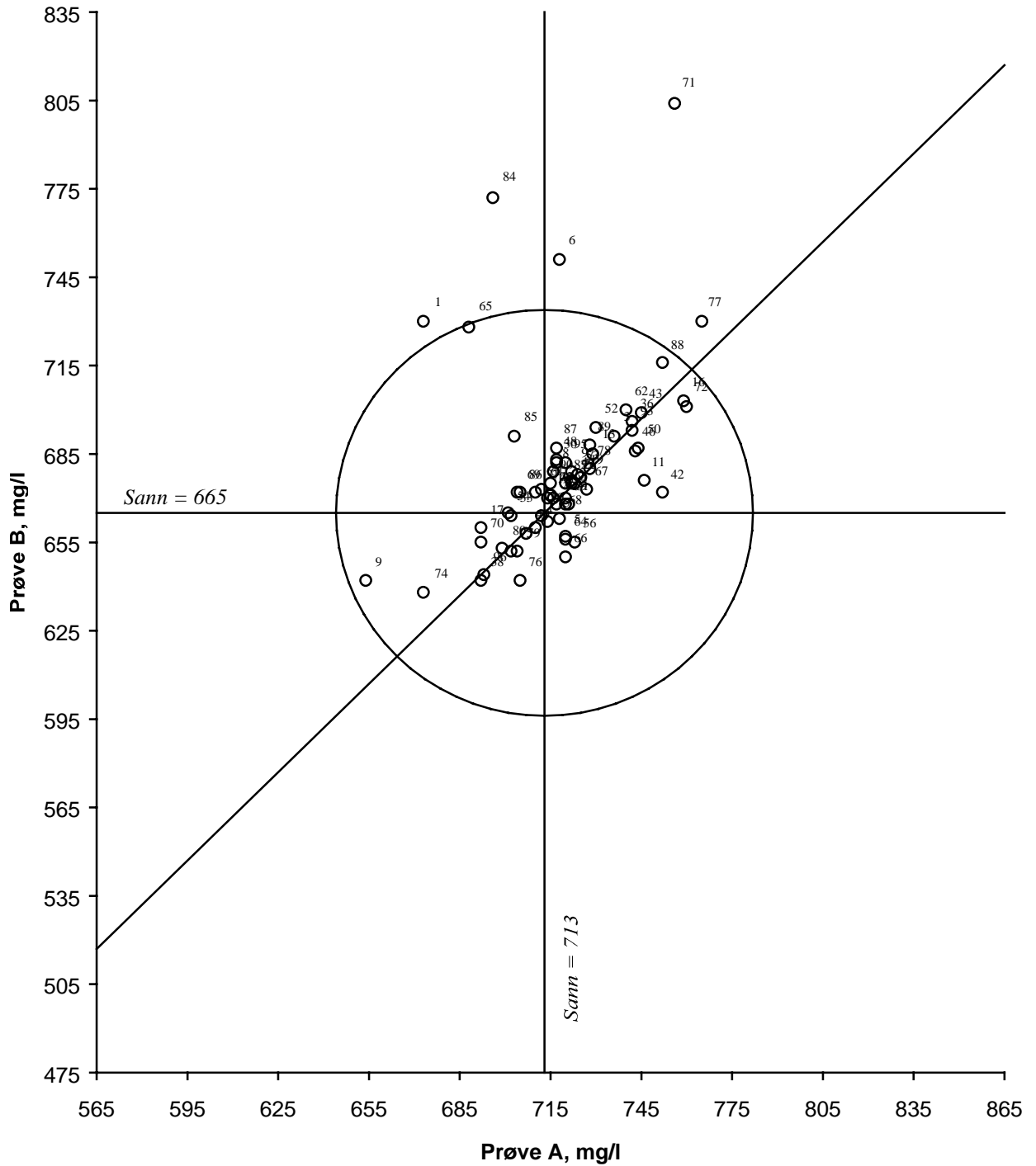


Figur 1. Youndendiagram for pH, prøvepar AB
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 0.2 pH enheter



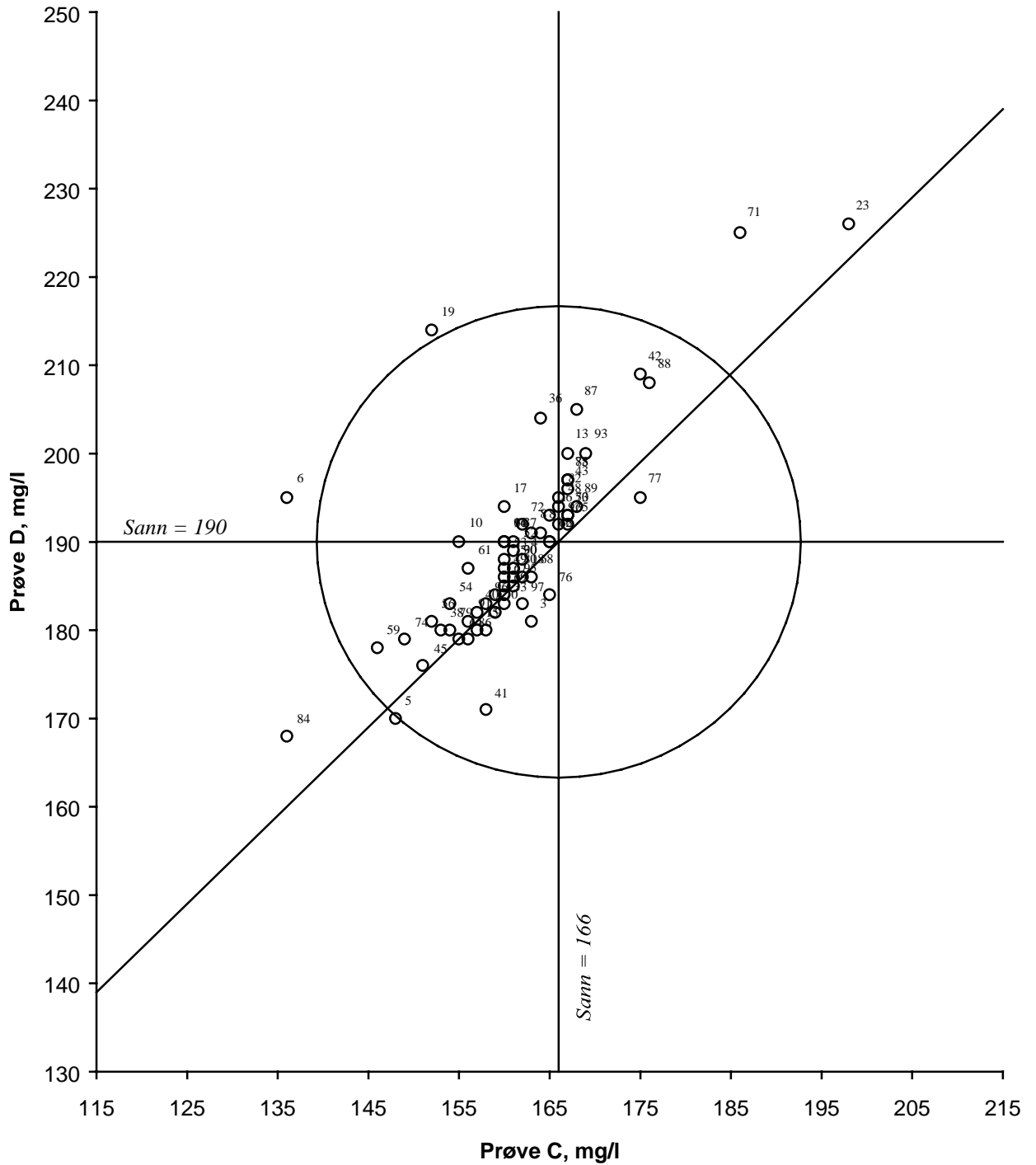
Figur 2. Youdendiagram for pH, prøvepar CD
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 0.2 pH enheter

Suspendert stoff, tørrstoff



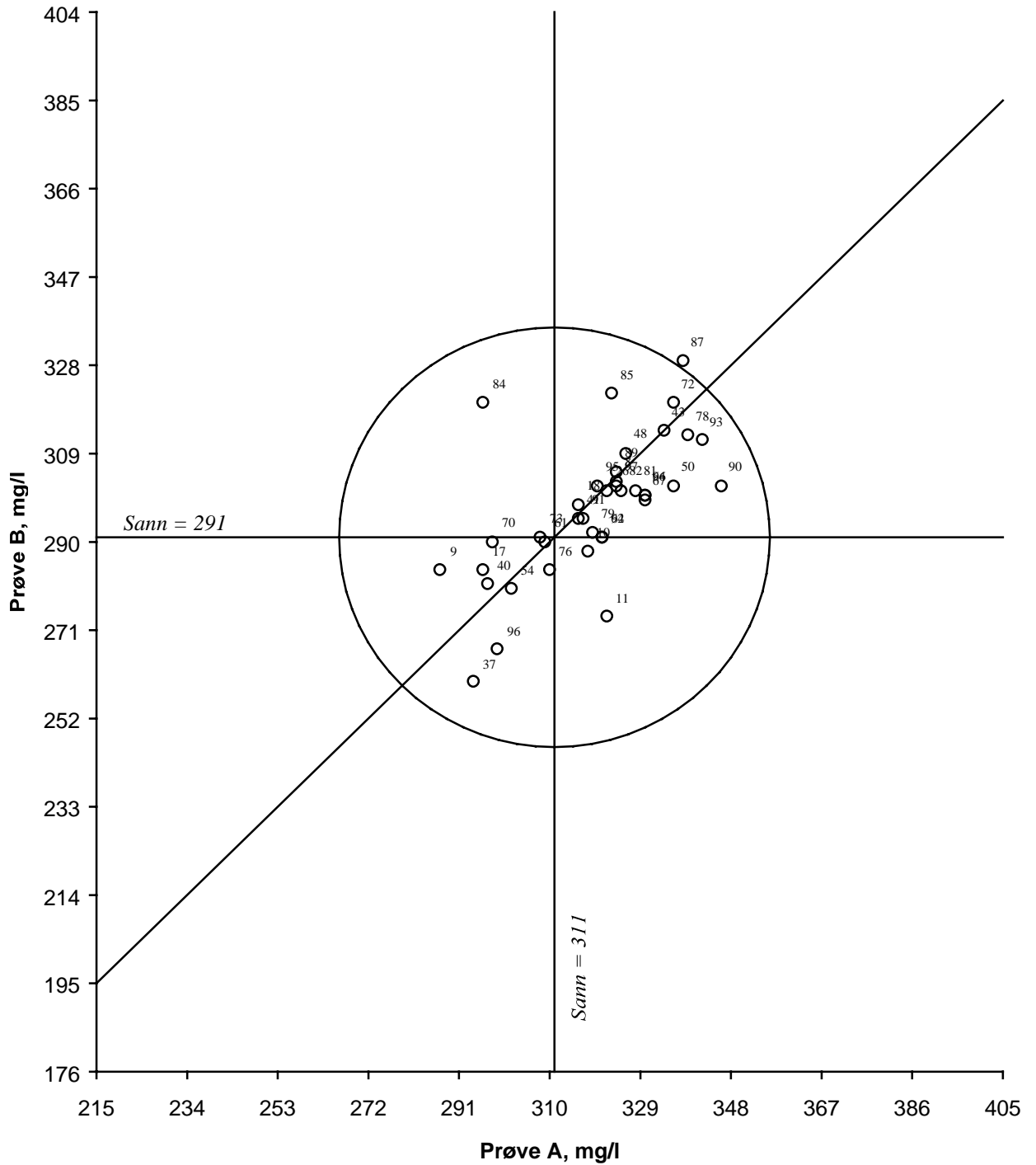
Figur 3. Youdendiagram for suspendert stoff, tørrstoff, prøvepar AB
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Suspendert stoff, tørrstoff



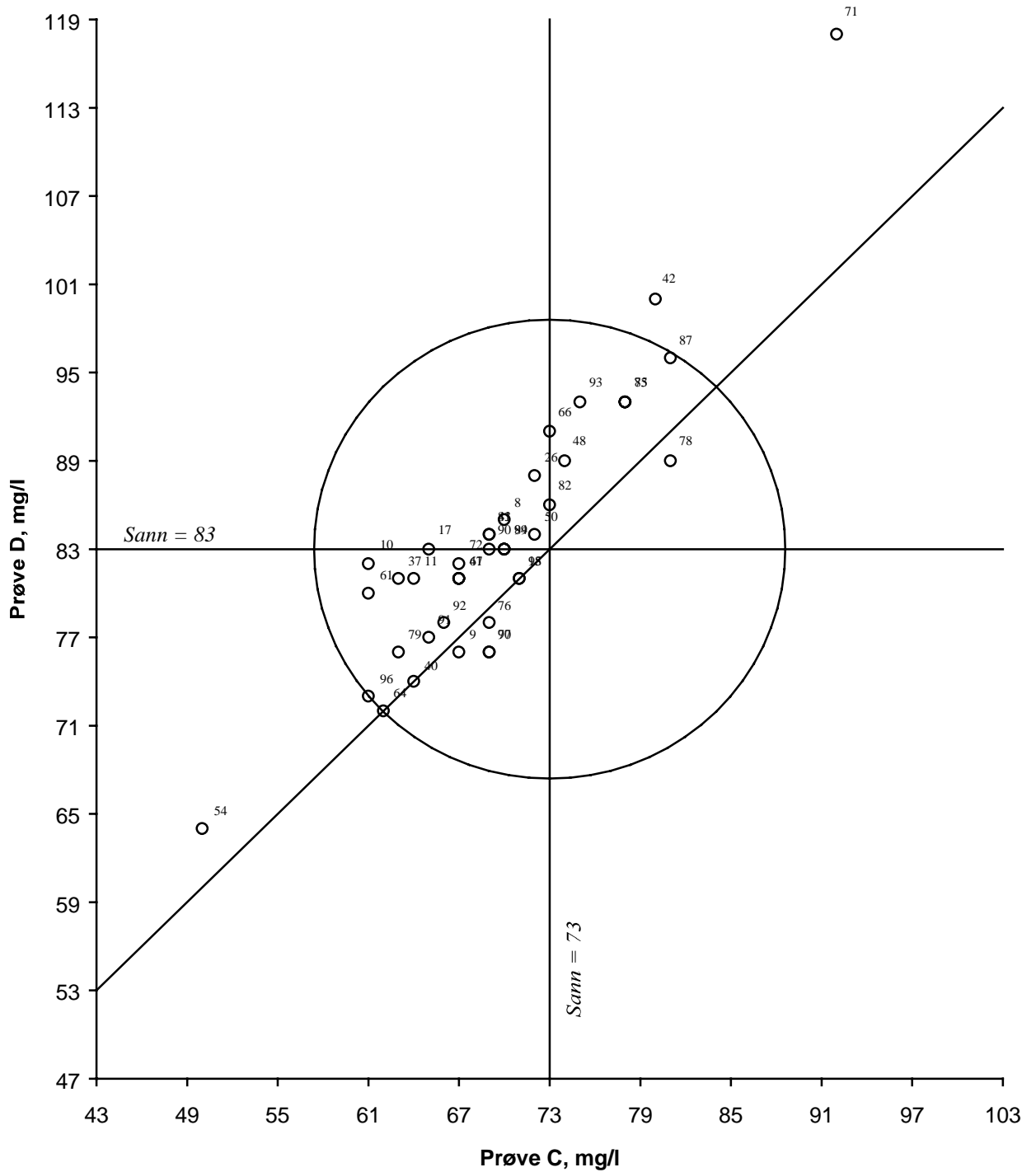
Figur 4. Youdendiagram for suspendert stoff, tørrstoff, prøvepar CD
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Suspendert stoff, gløderest



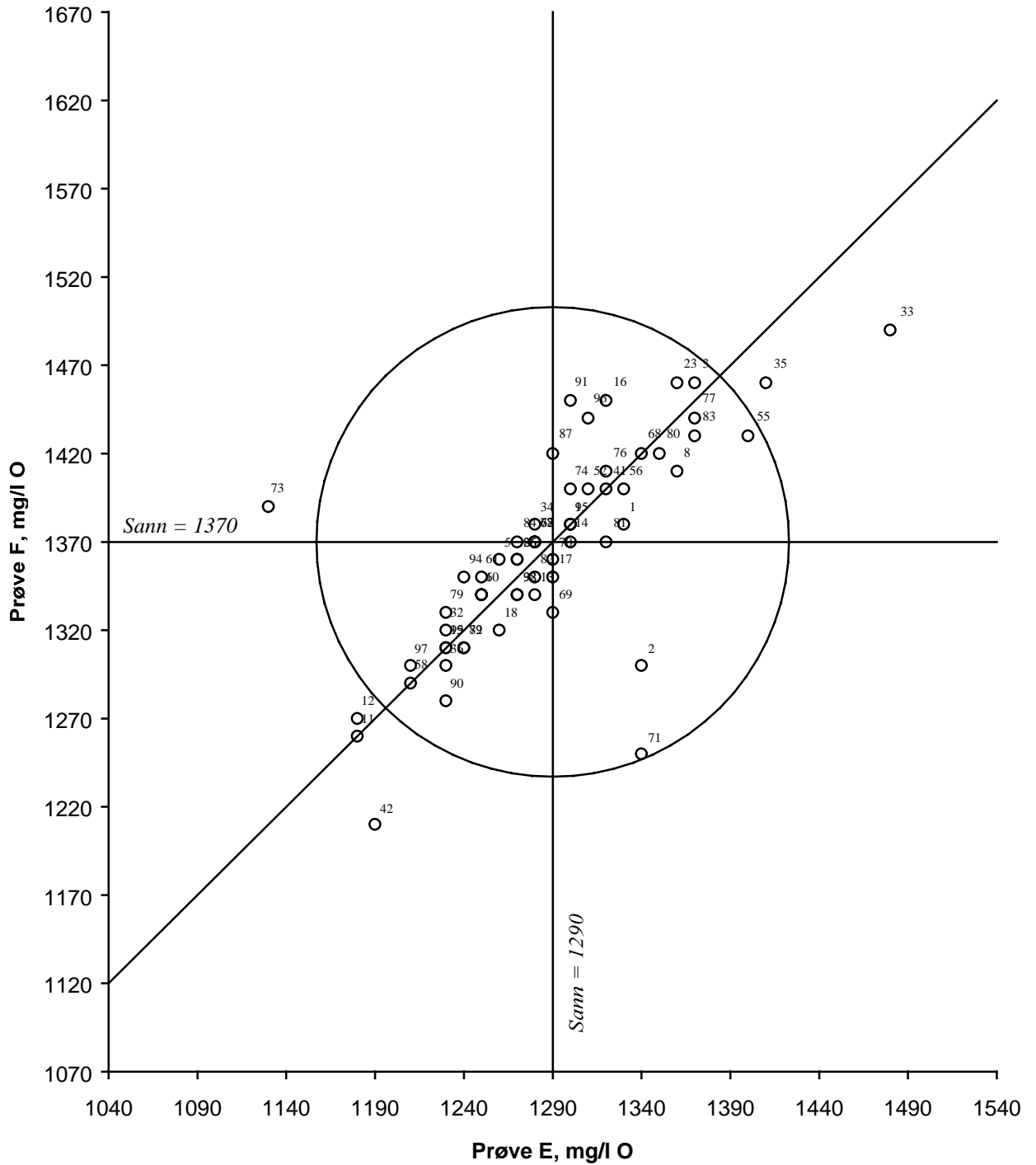
Figur 5. Youdendiagram for suspendert stoff, gløderest, prøvepar AB
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Suspendert stoff, gløderest



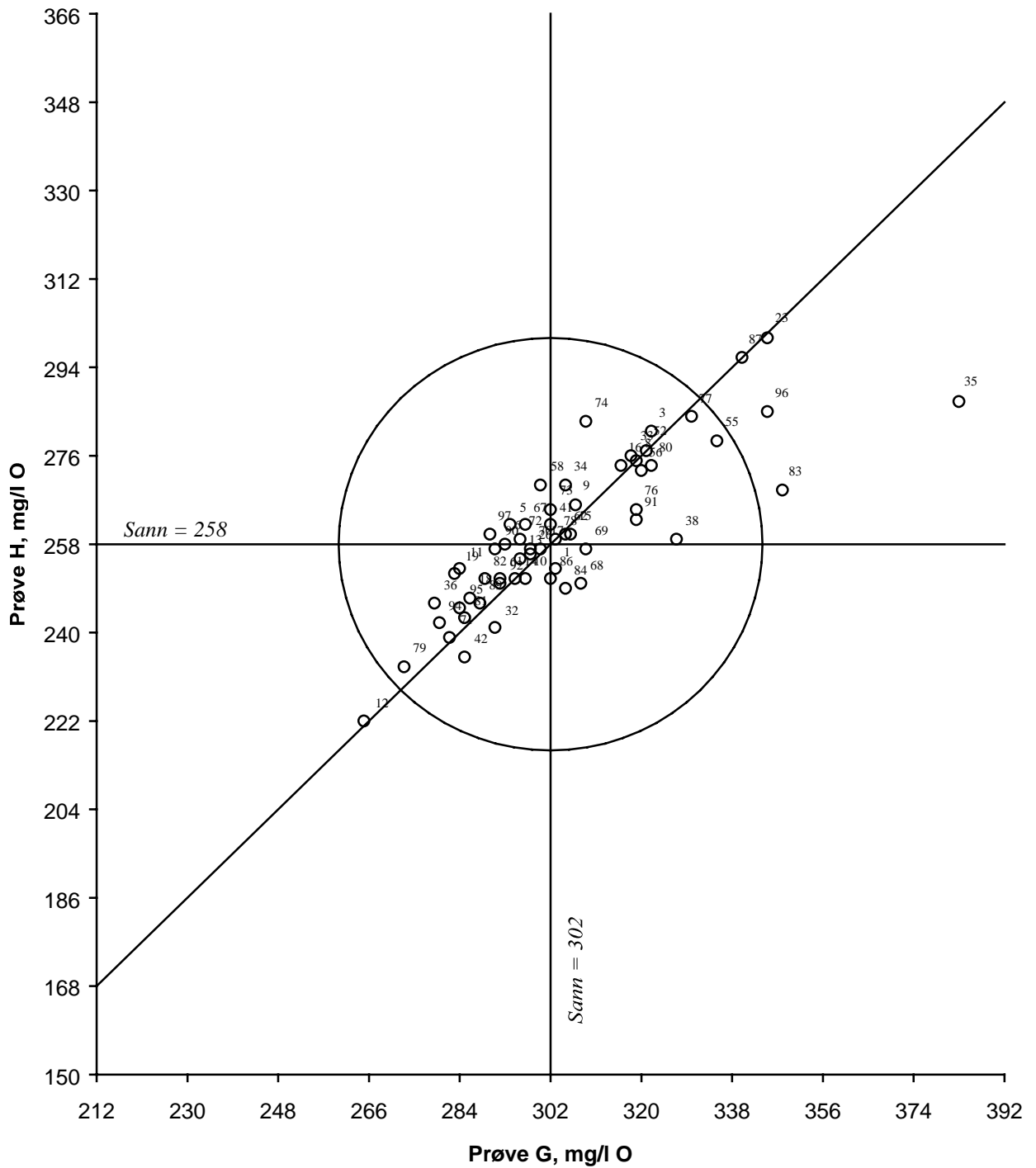
Figur 6. Youdendiagram for suspendert stoff, gløderest, prøvepar CD
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 20 %

Kjemisk oksygenforbruk, COD/Cr



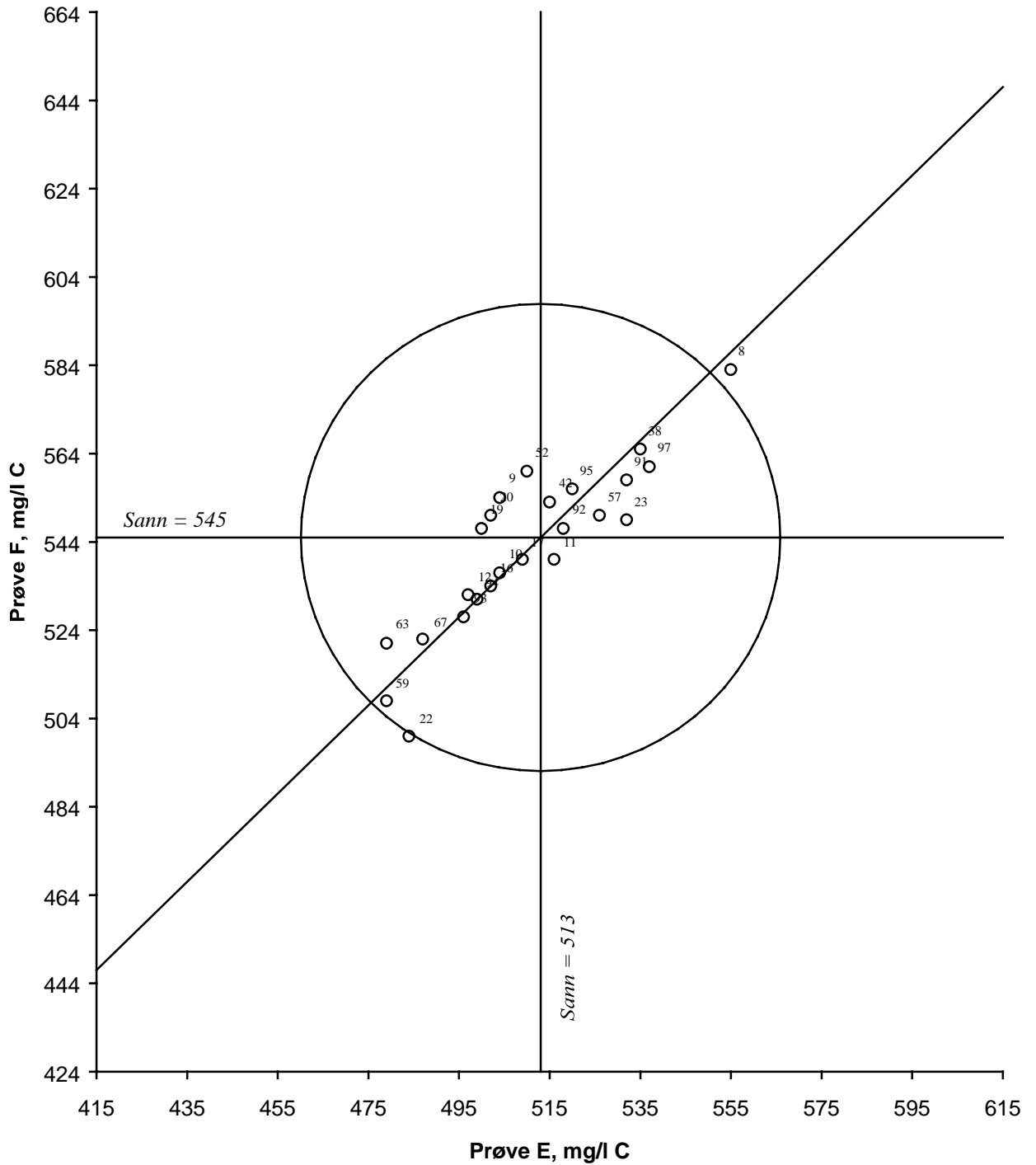
Figur 7. Youdendiagram for kjemisk oksygenforbruk, COD/Cr, prøvepar EF. Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Kjemisk oksygenforbruk, COD/Cr



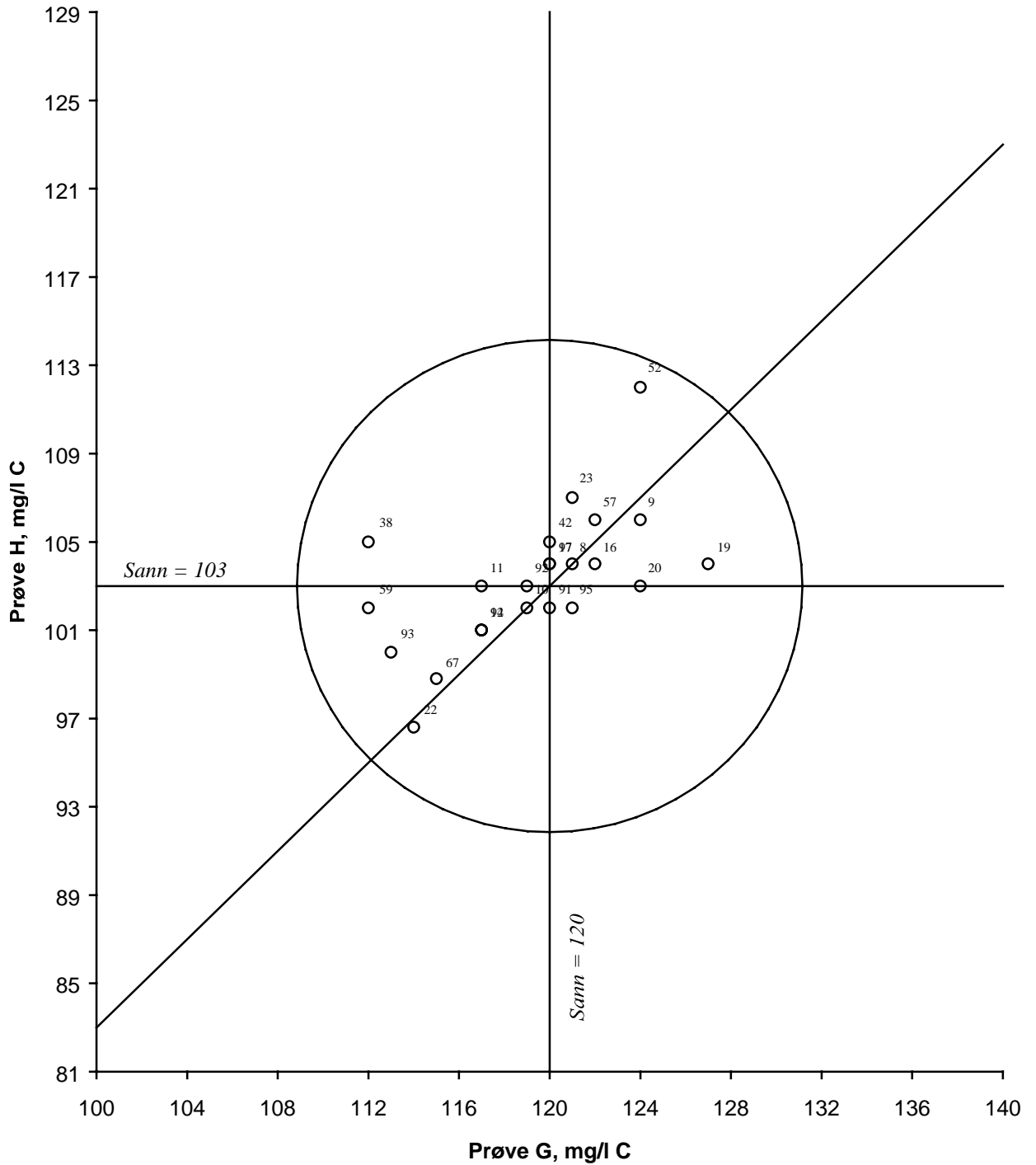
Figur 8. Youdendiagram for kjemisk oksygenforbruk, COD/Cr, prøvepar GH
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Totalt organisk karbon

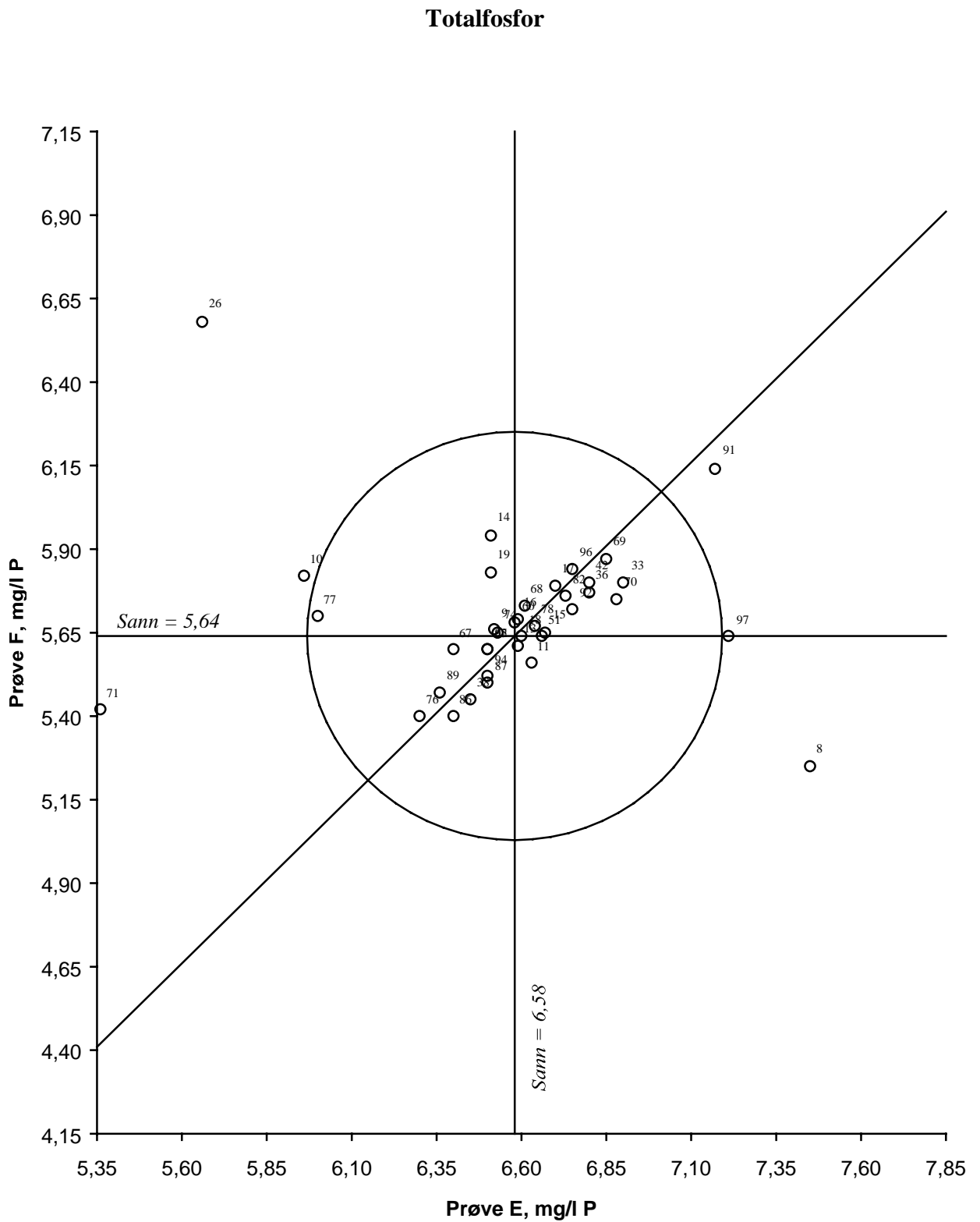


Figur 9. Youdendiagram for totalt organisk karbon, prøvepar EF
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

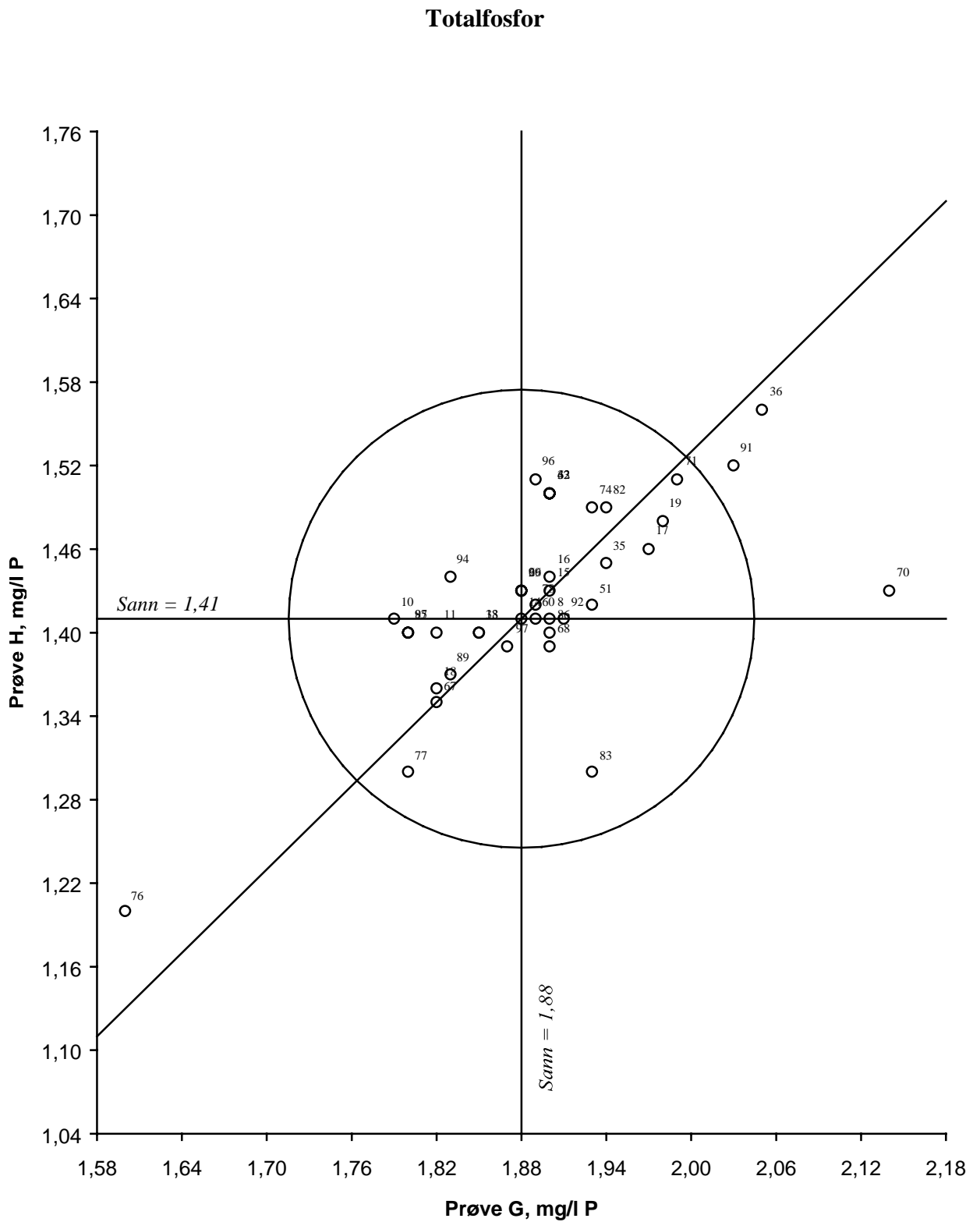
Totalt organisk karbon



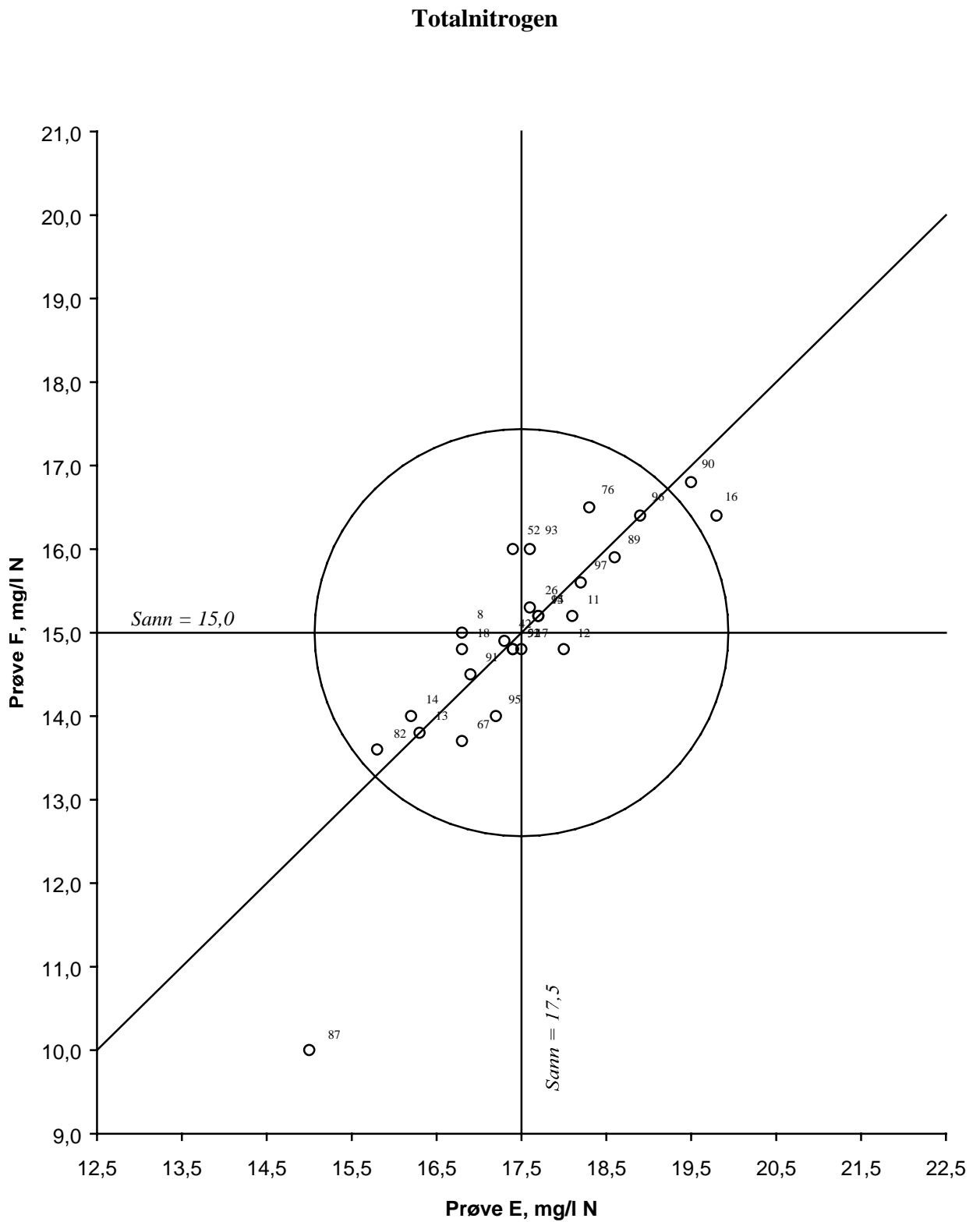
Figur 10. Youdendiagram for totalt organisk karbon, prøvepar GH
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %



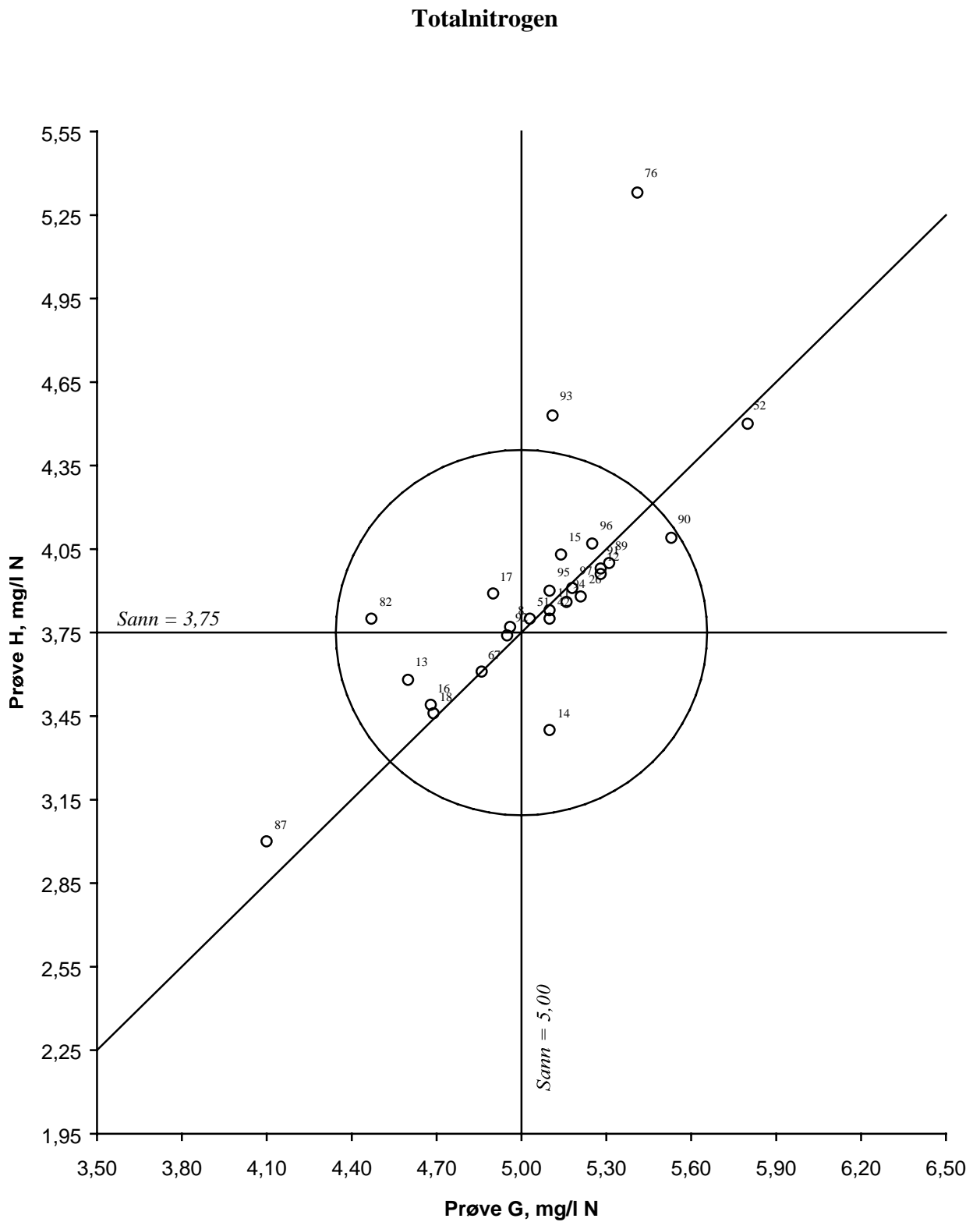
Figur 11. Youdendiagram for totalfosfor, prøvepar EF
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %



Figur 12. Youdendiagram for totalfosfor, prøvepar GH
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

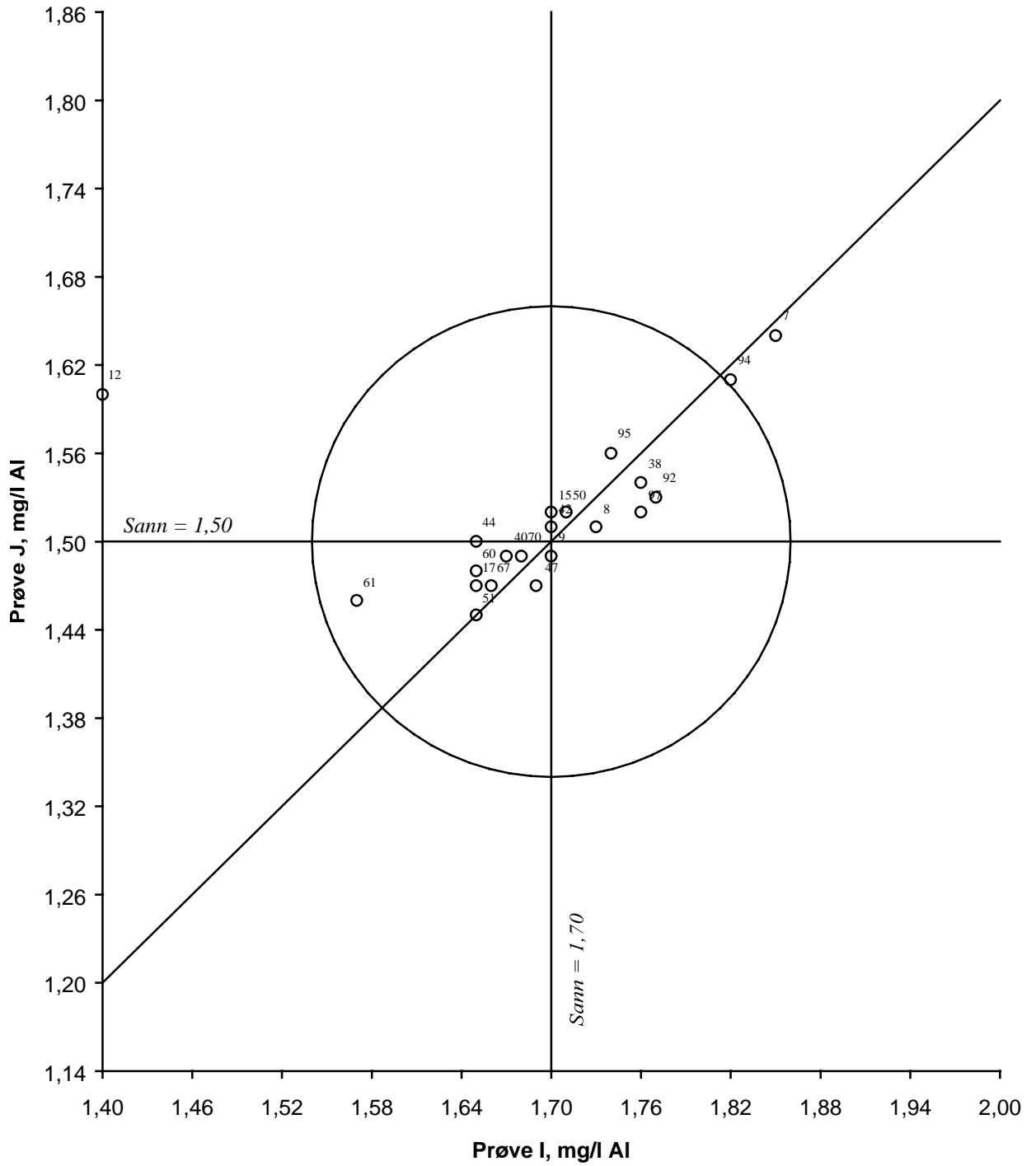


Figur 13. Youndendiagram for totalnitrogen, prøvepar EF
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %



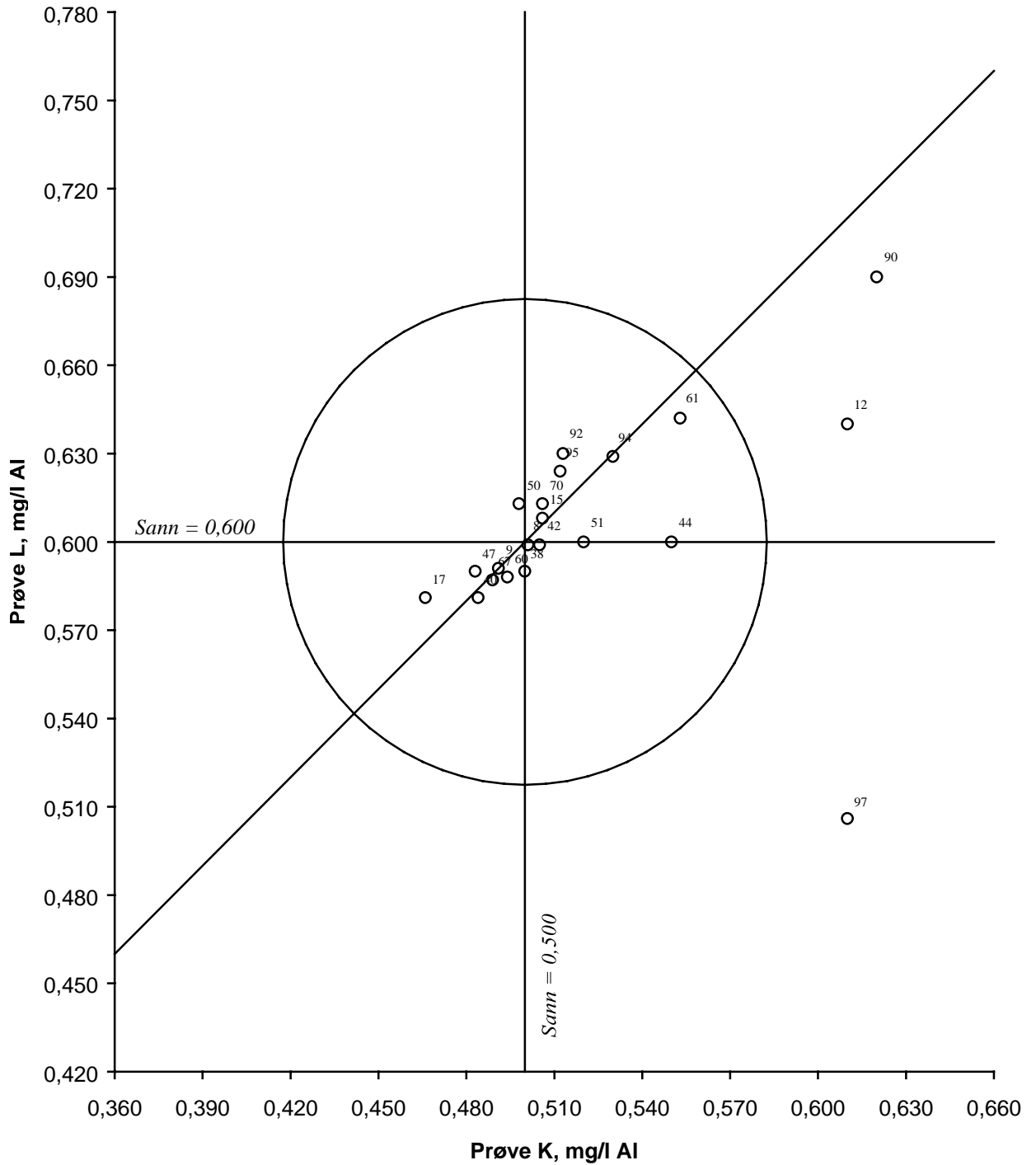
Figur 14. Youdendiagram for totalnitrogen, prøvepar GH
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Aluminium

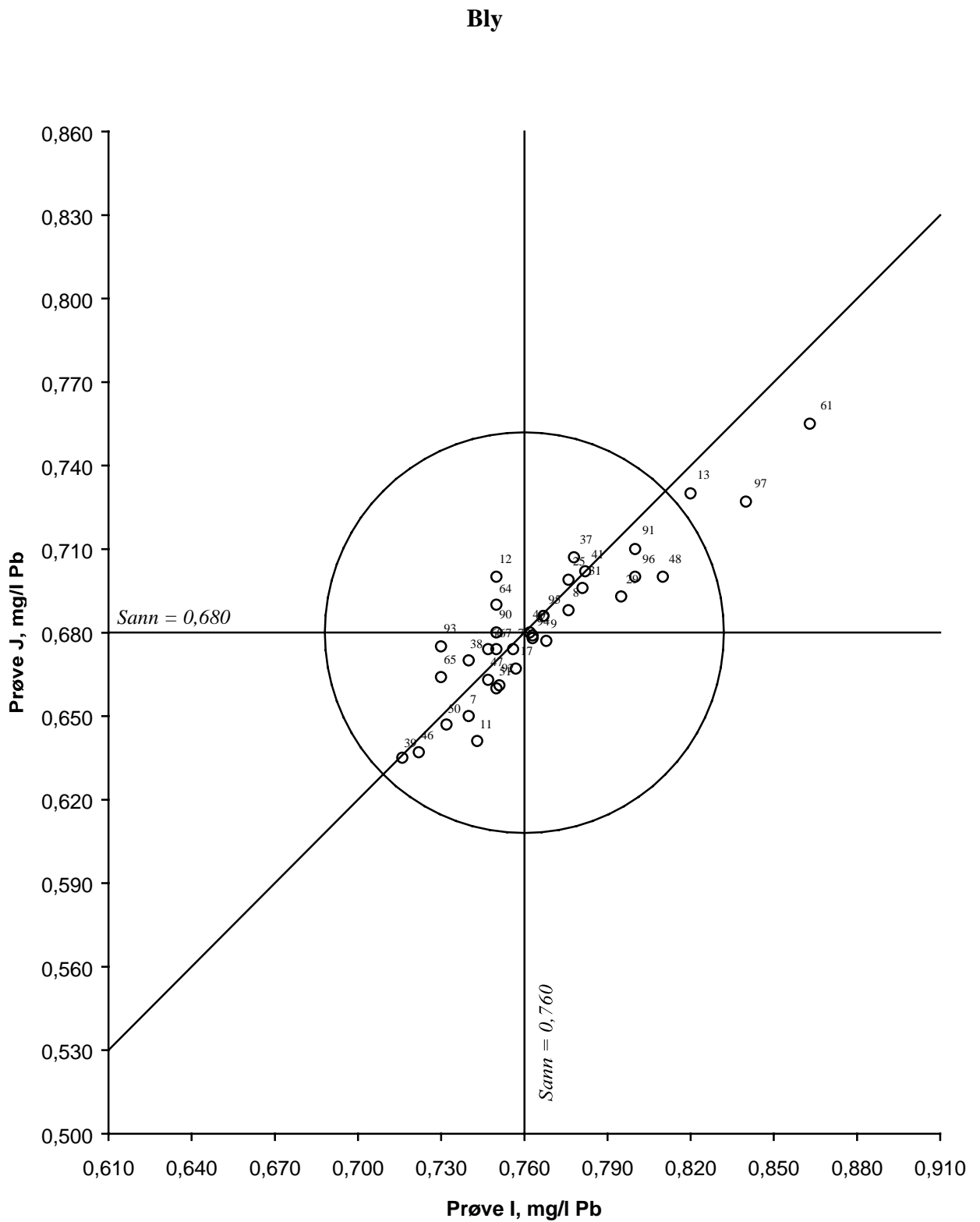


Figur 15. Youdendiagram for aluminium, prøvepar IJ
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

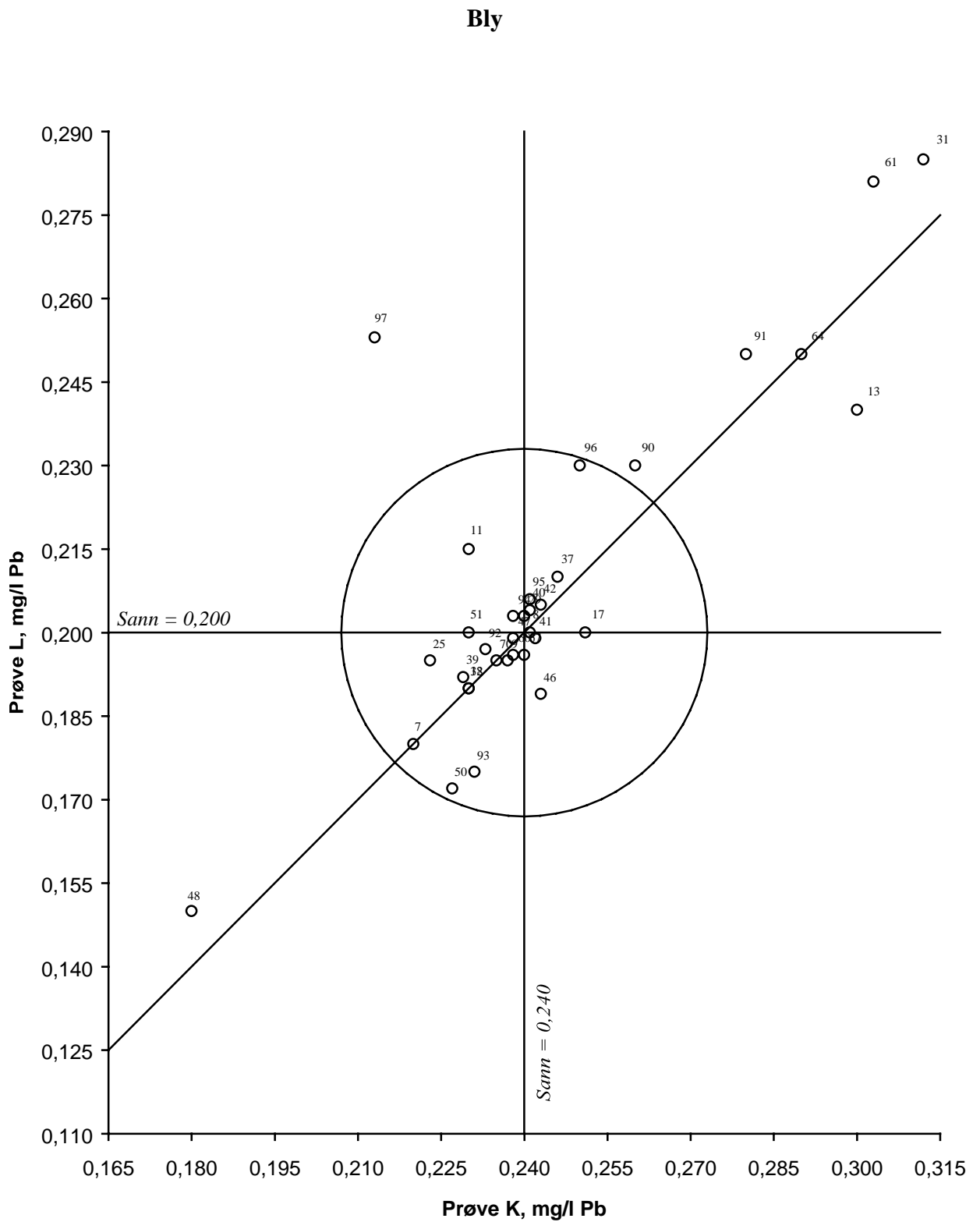
Aluminium



Figur 16. Youdendigram for aluminium, prøvepar KL
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

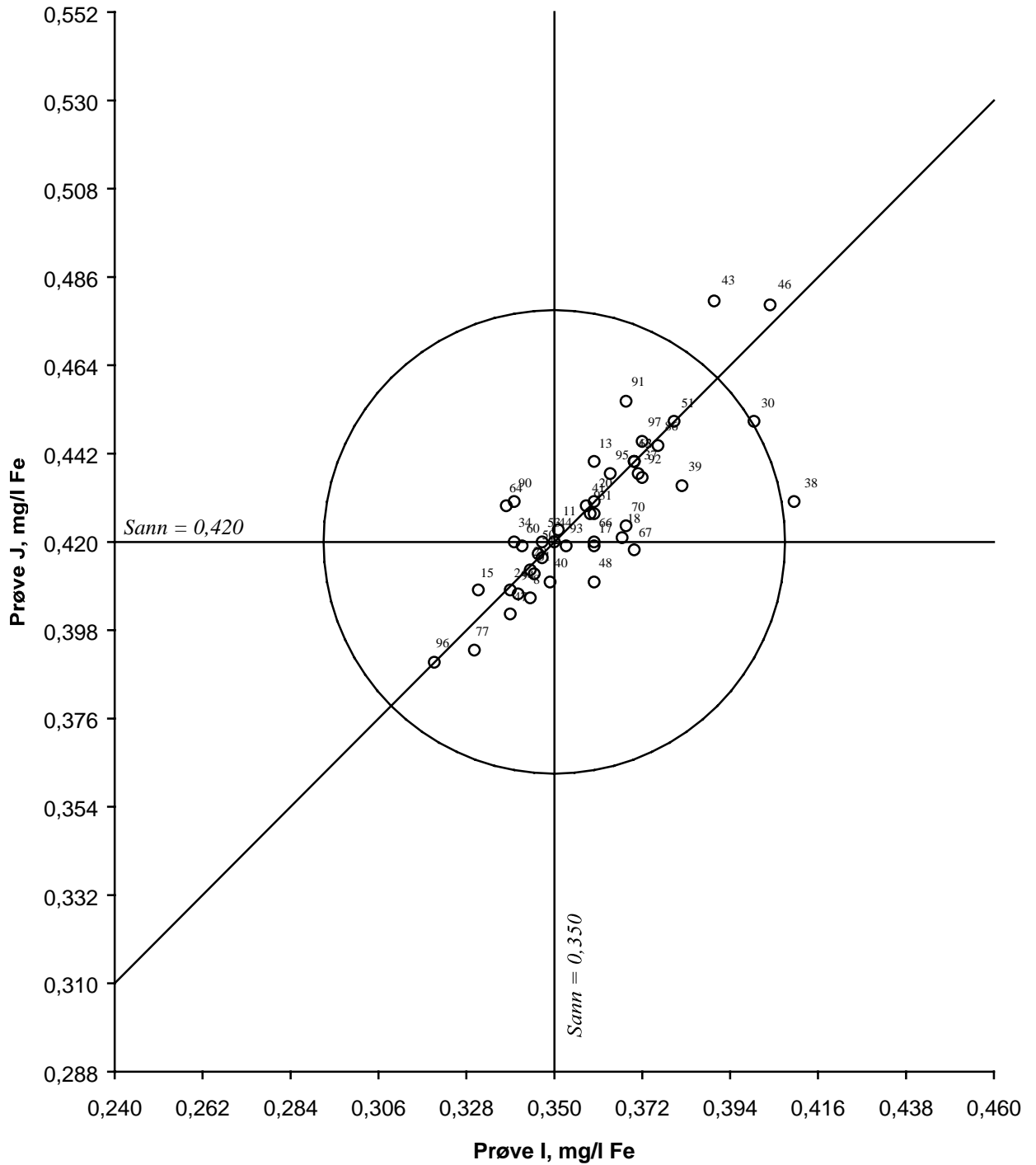


Figur 17. Youdendiagram for bly, prøvepar IJ
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %



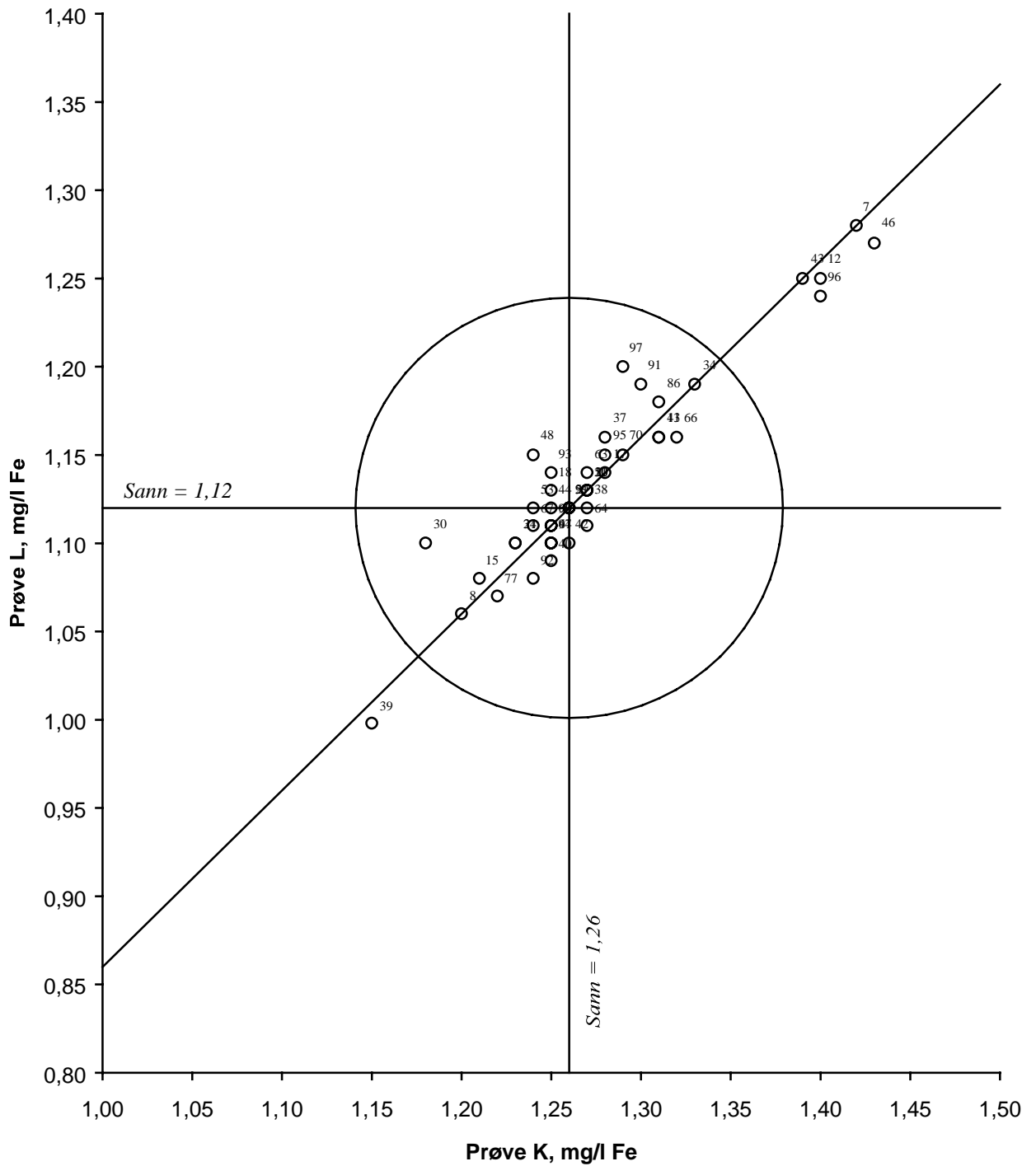
Figur 18. Youdendiagram for bly, prøvepar KL
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Jern



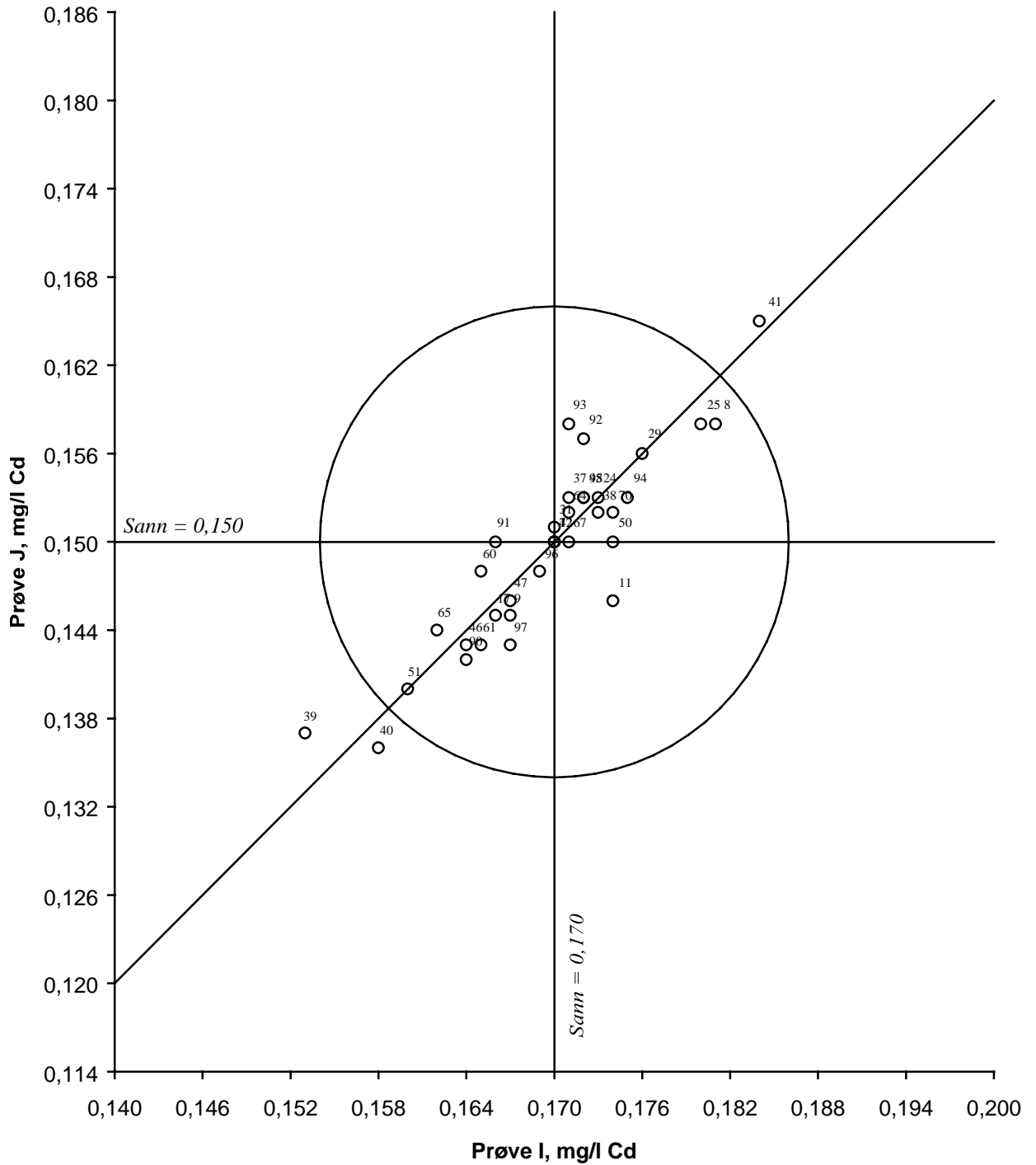
Figur 19. Youdendiagram for jern, prøvepar IJ
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Jern



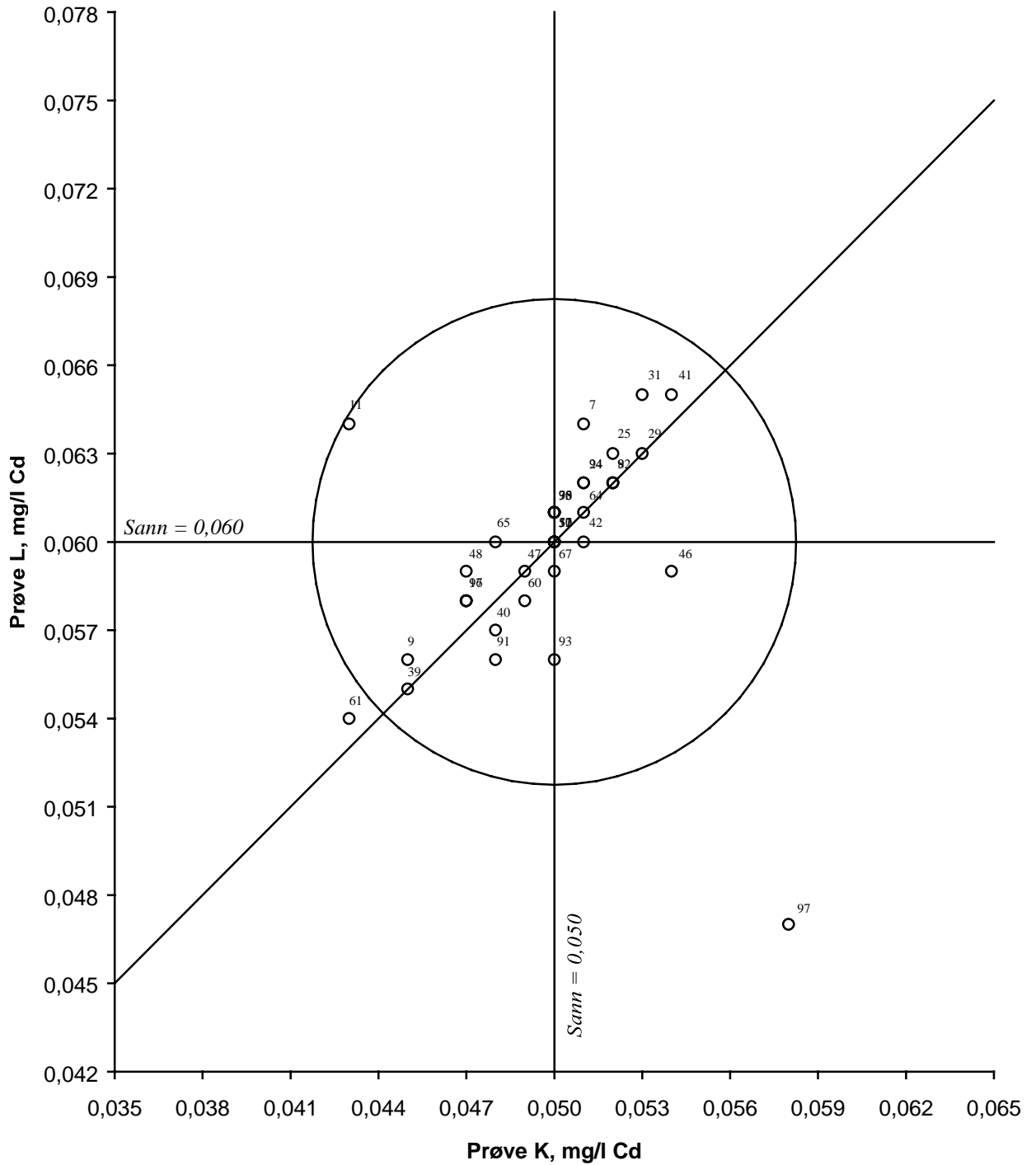
Figur 20. Youdendiagram for jern, prøvepar KL
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Kadmium



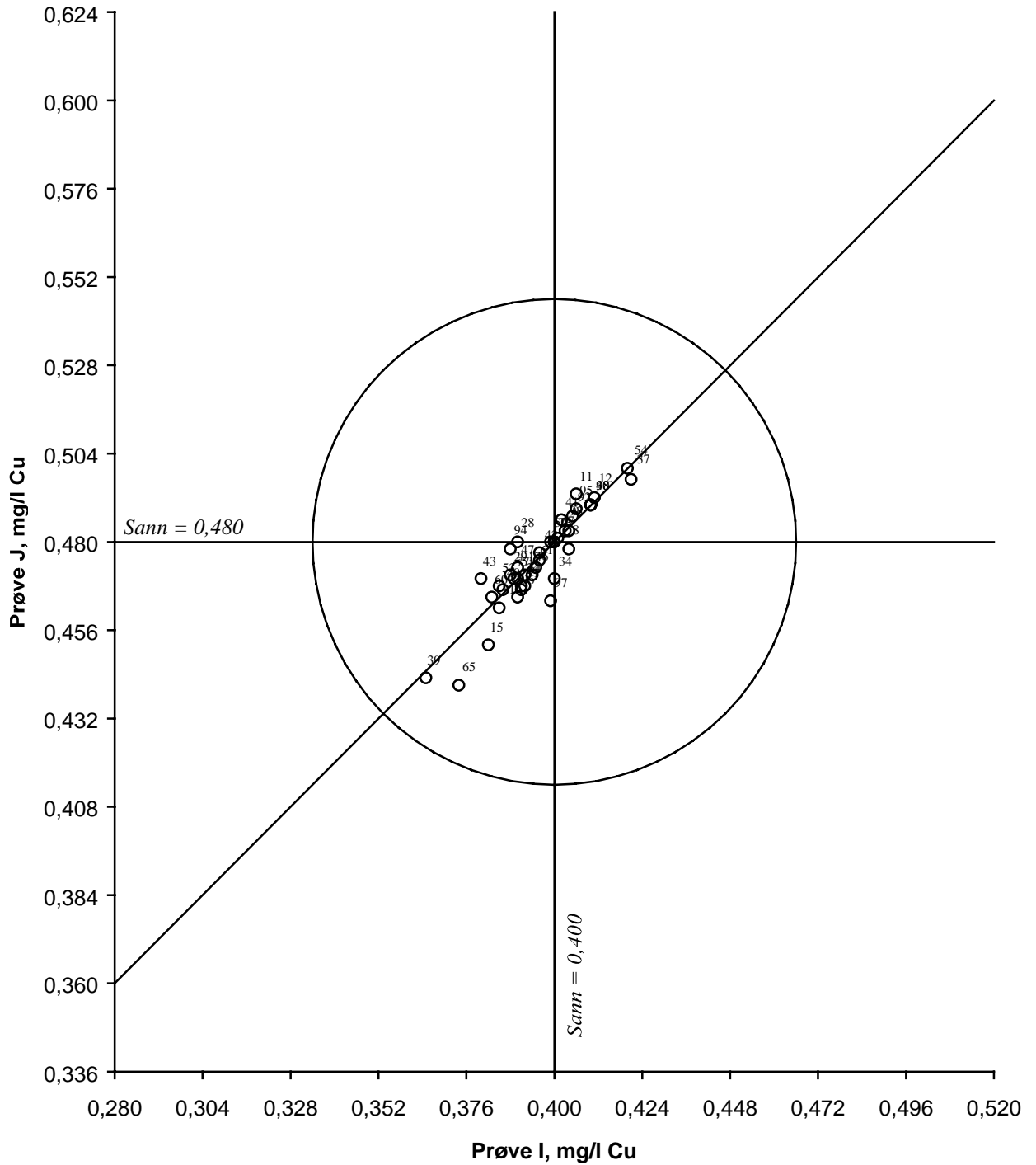
Figur 21. Youdendiagram for kadmium, prøvepar IJ
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Kadmium

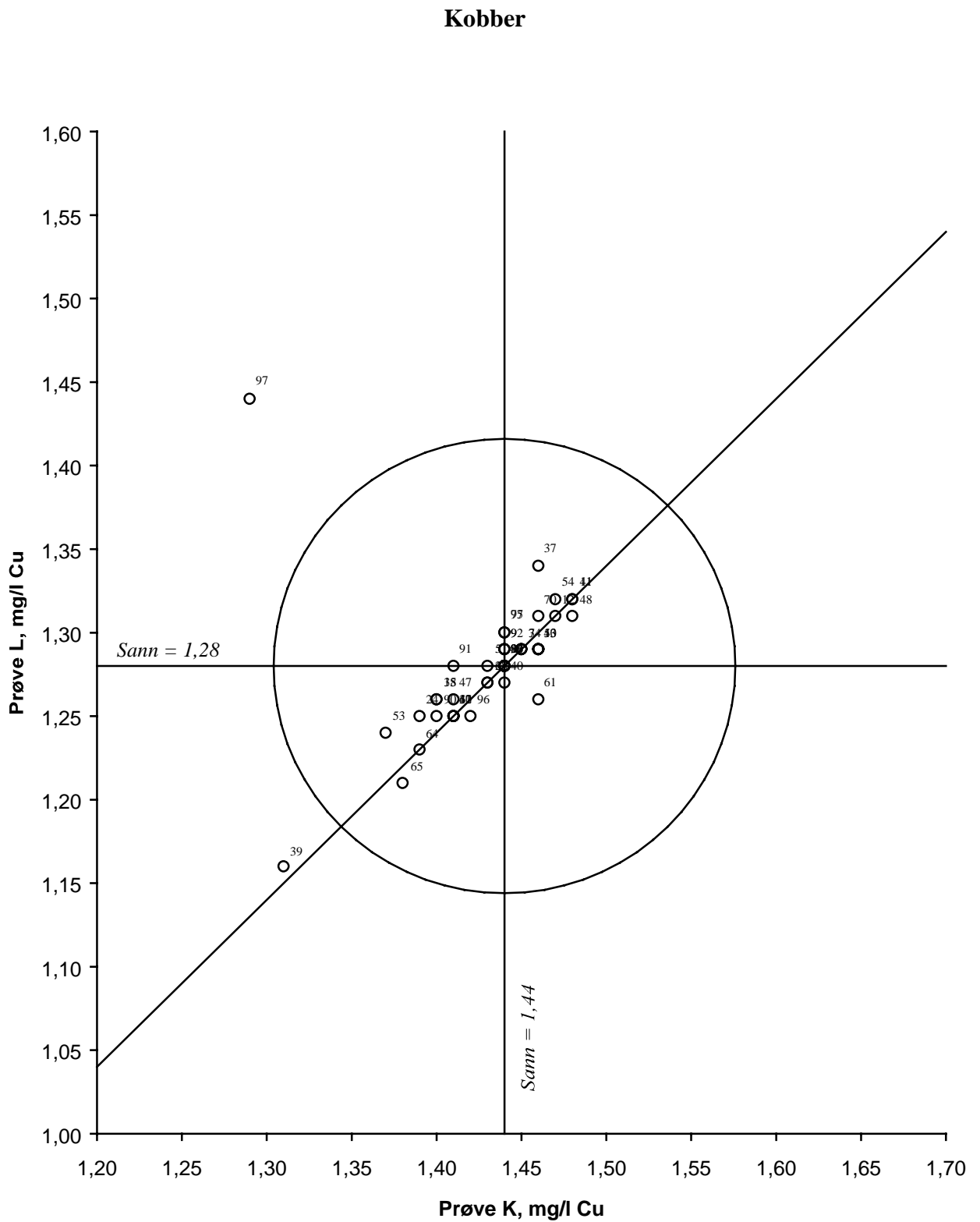


Figur 22. Youdendiagram for kadmium, prøvepar KL
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Kobber

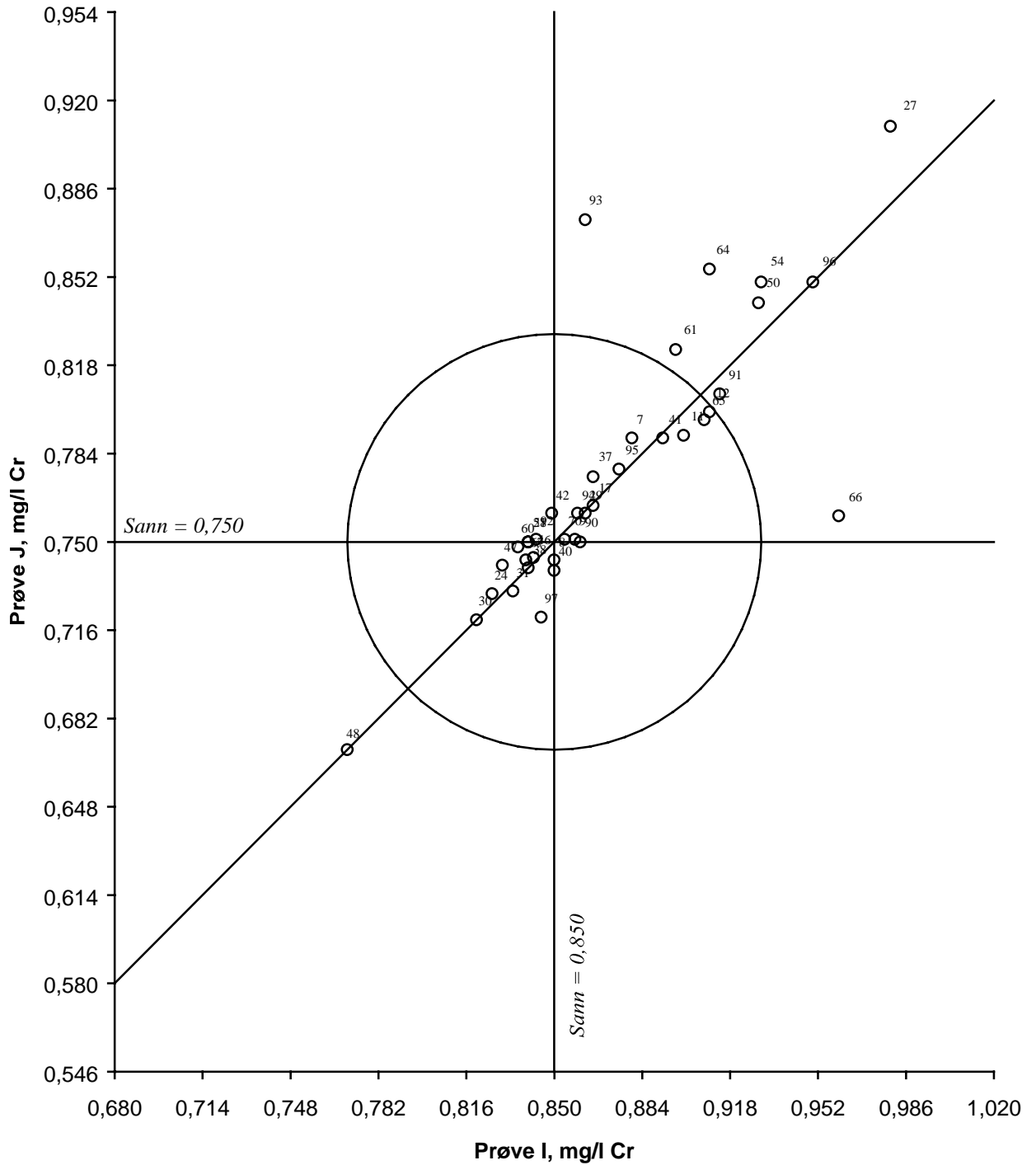


Figur 23. Youdendiagram for kobber, prøvepar IJ
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %



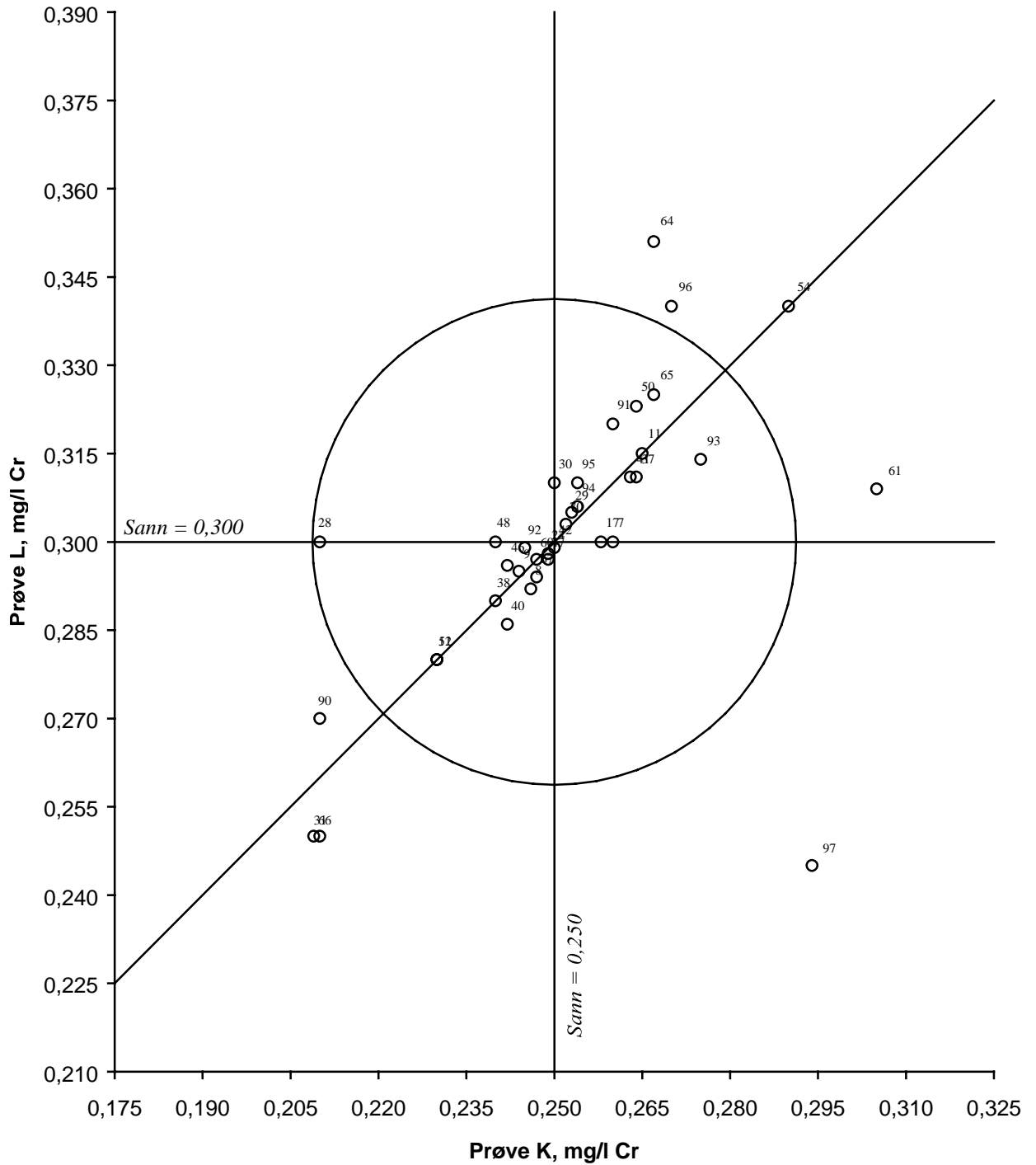
Figur 24. Youdendiagram for kobber, prøvepar KL
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Krom



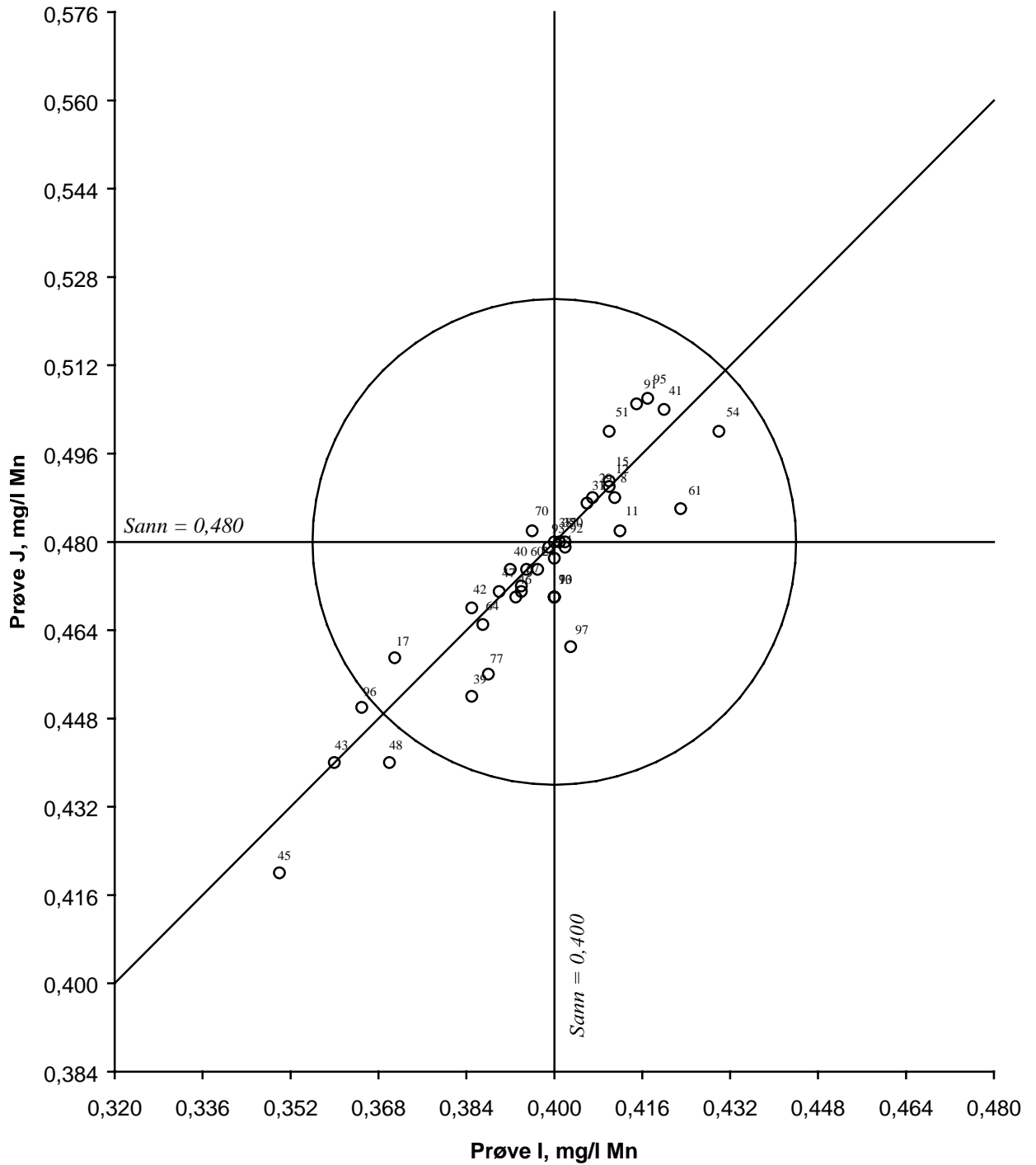
Figur 25. Youdendiagram for krom, prøvepar IJ
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Krom



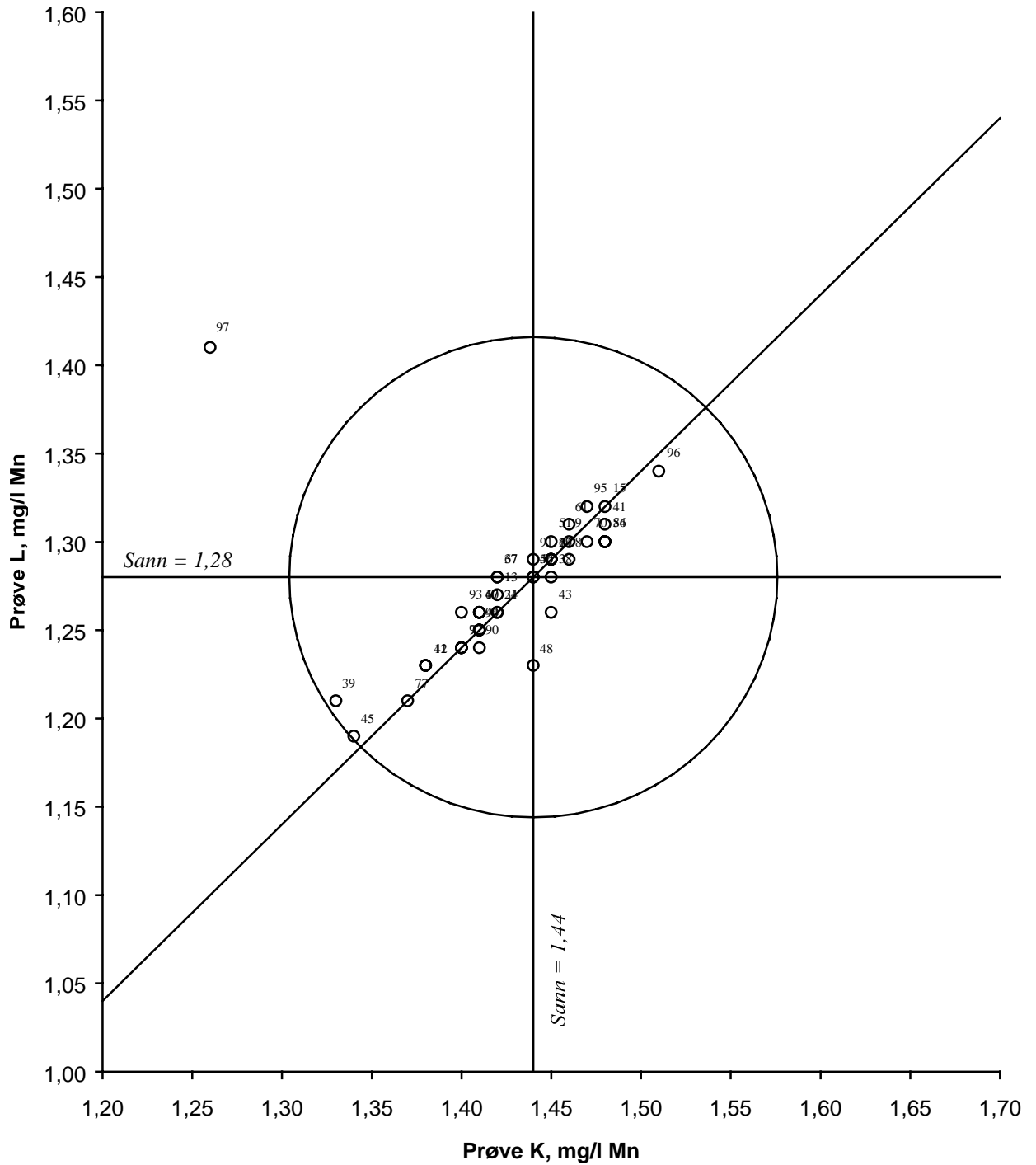
Figur 26. Youdendiagram for krom, prøvepar KL
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Mangan



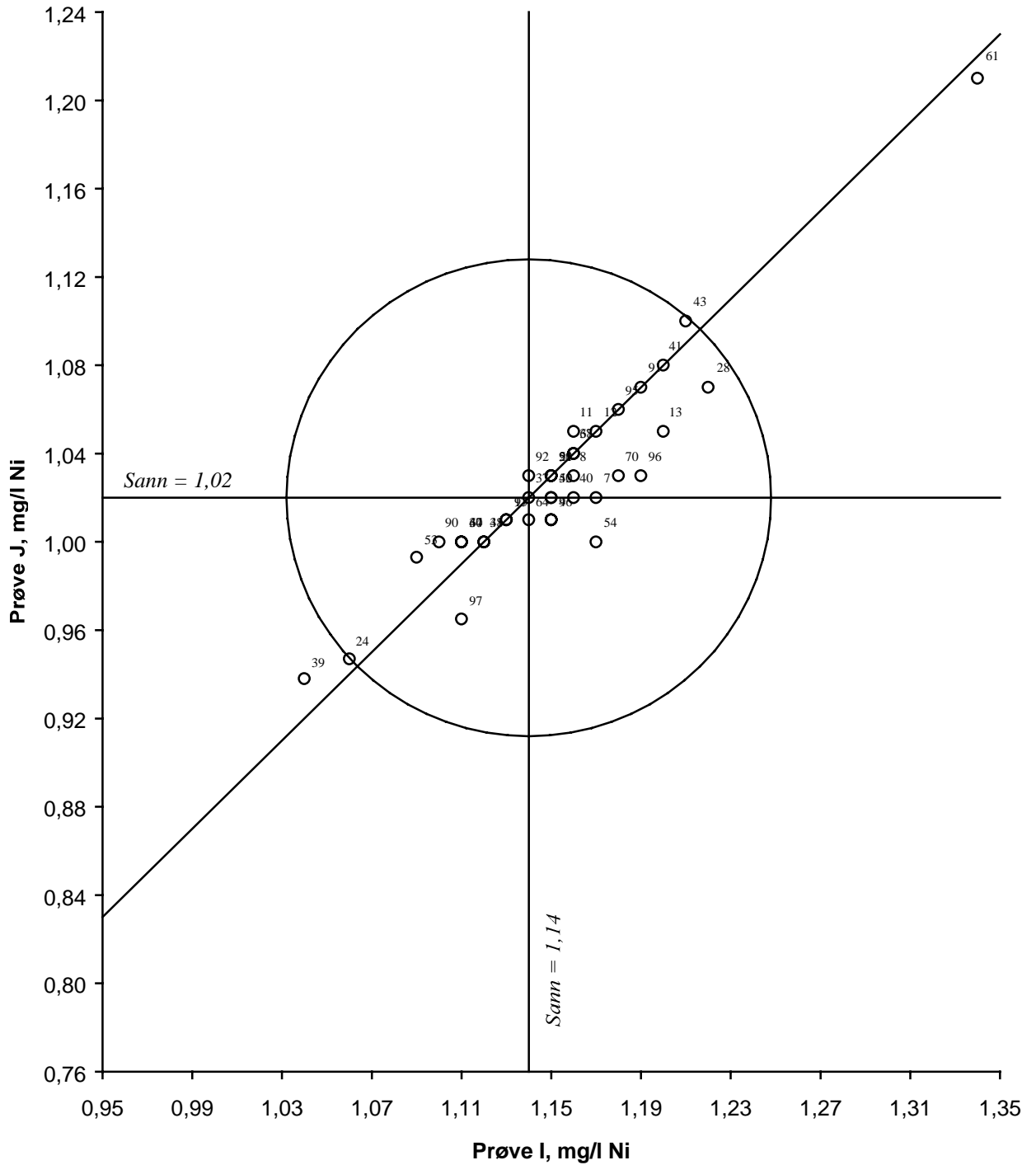
Figur 27. Youdendiagram for mangan, prøvepar IJ
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Mangan

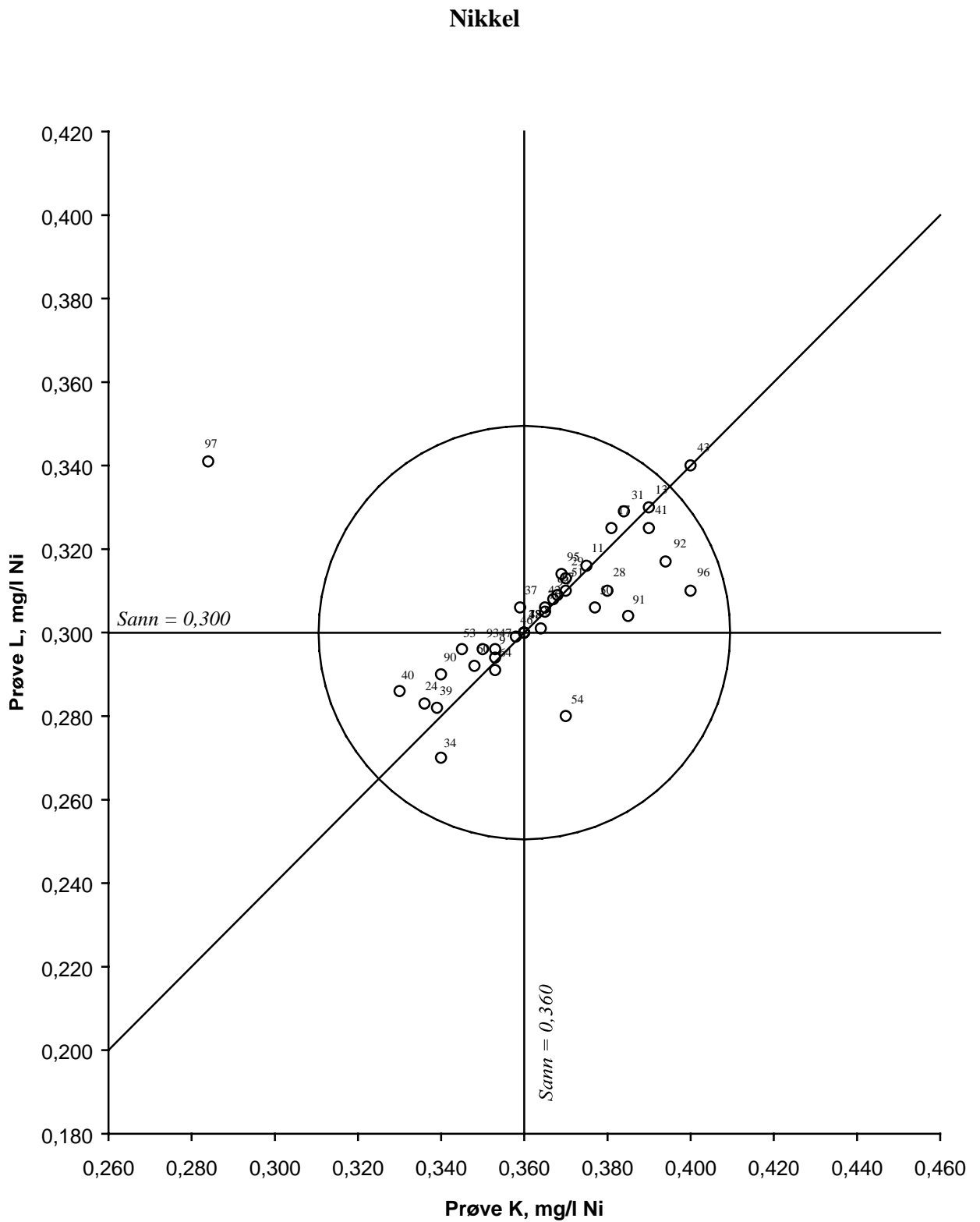


Figur 28. Youdendiagram for mangan, prøvepar KL
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

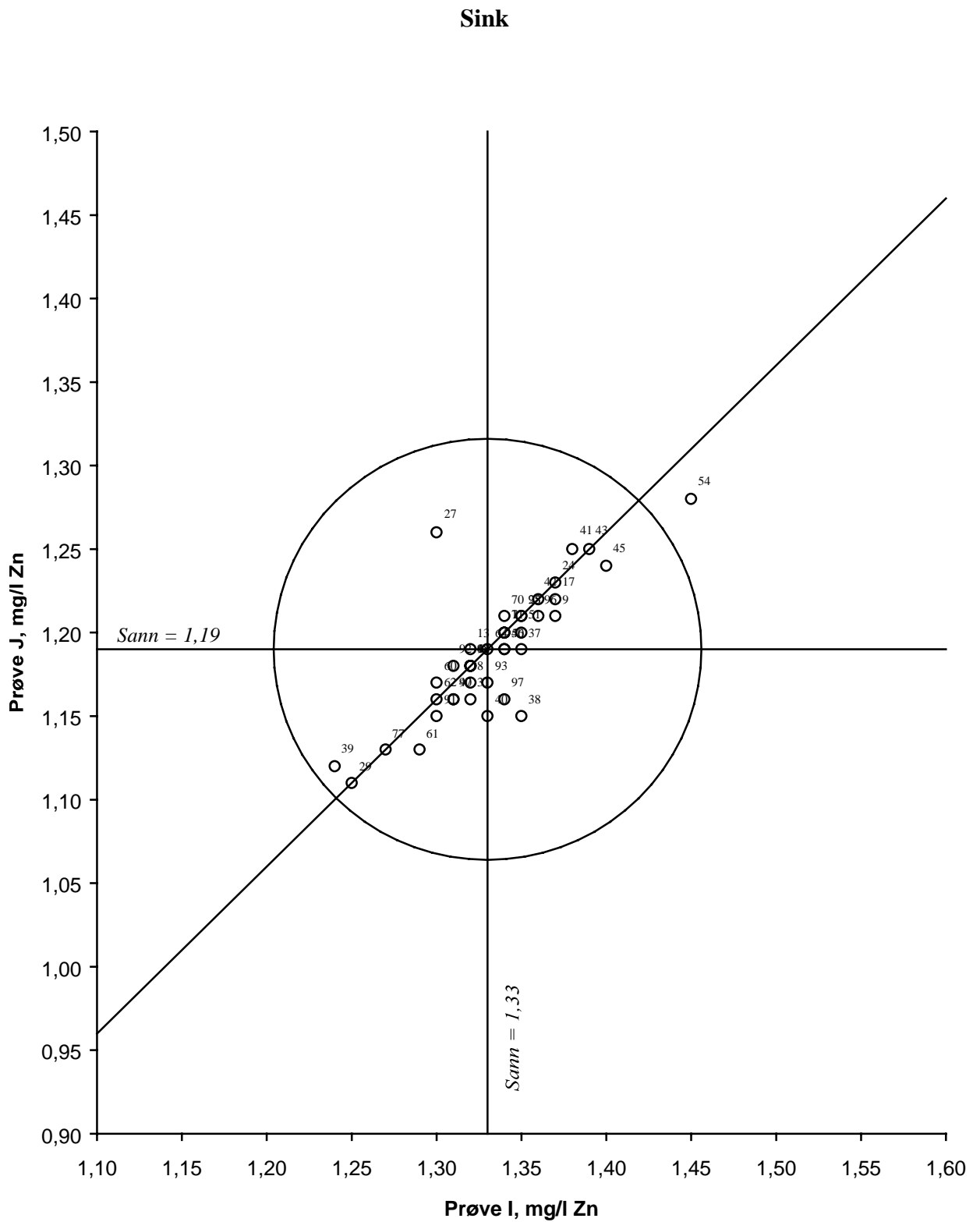
Nikkel



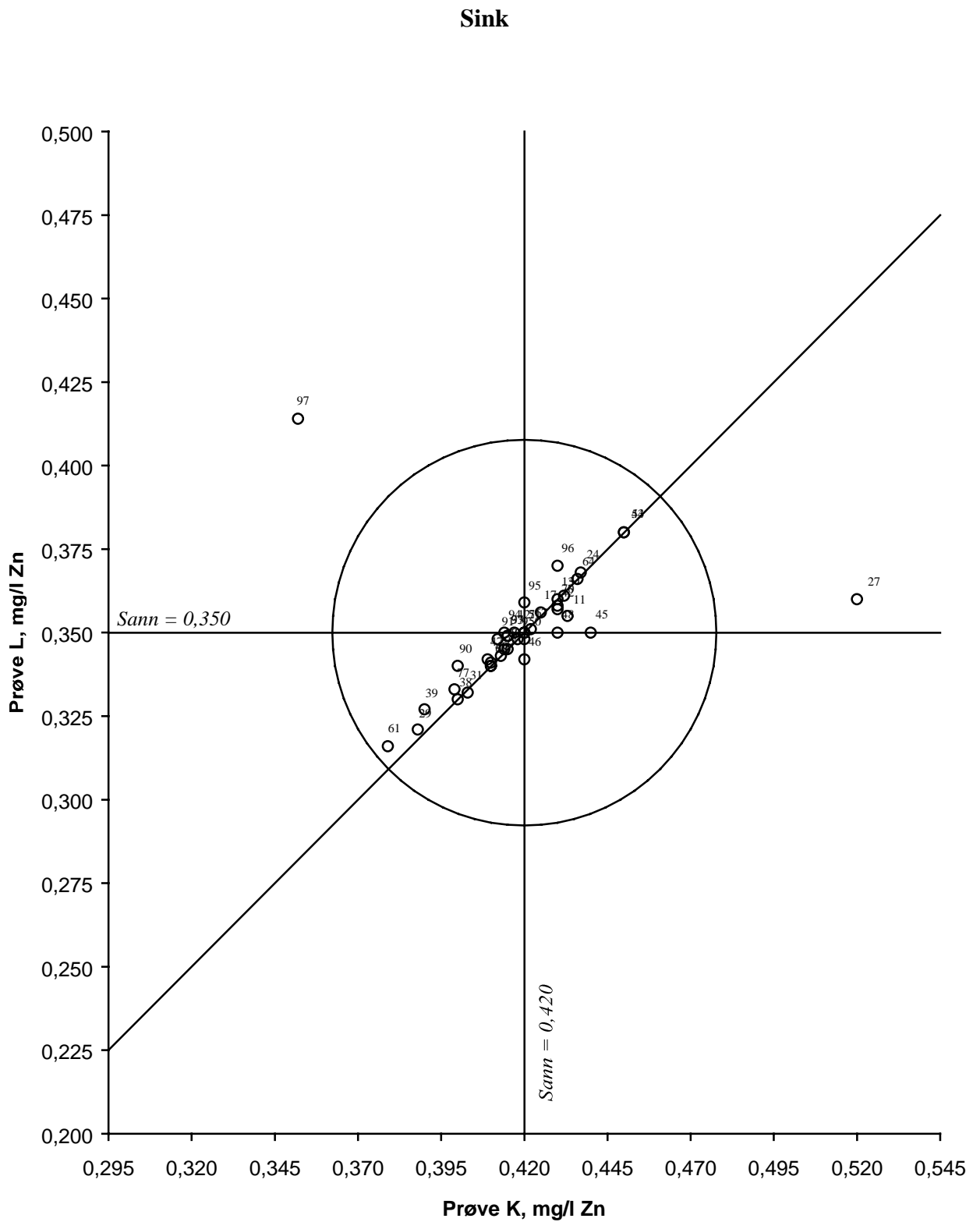
Figur 29. Youdendiagram for nikkel, prøvepar IJ
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %



Figur 30. Youdendiagram for nikkel, prøvepar KL
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %



Figur 31. Youdendiagram for sink, prøvepar IJ
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %



Figur 32. Youdendiagram for sink, prøvepar KL
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

5. Litteratur

Dahl, I. 1989-2000: *Ringtester – Industriavløpsvann. Ringtest 8901-9921*. 21 NIVA rapporter.

Sætre, T. 2000-2001: *Ringtester – Industriavløpsvann. Ringtest 0022-0023*. 2 NIVA rapporter.

Grung, M. 2001: *Ringtester – Industriavløpsvann. Ringtest 0124*. NIVA rapport 4417, 105 sider.

Hovind, H. 1986: *Intern kvalitetskontroll. Håndbok for vannanalyselaboratorier. NIVA-rapport 1897*. 2. opplag, 1992. 32 s.

Youden, W. J., Steiner, E. H. 1975: *Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists*. AOAC-publication 75-8867. 88 s.

Vedlegg

A. Youdens metode

Prinsipp og presentasjon
Tolking av resultater
Årsaker til analysefeil

B. Gjennomføring

Analysevariabler og metoder
Fremstilling av vannprøver
Prøveutsendelse og rapportering
NIVAs kontrollanalyser
Behandling av ringtestdata
Deltakere i ringtest 0125

C. Datamateriale

Deltakernes analyseresultater
Statistikk, analysevariabler

Vedlegg A. Youdens metode

Prinsipp og presentasjon

Youdens metode bygger på at deltakerne analyserer parvise prøver med tilnærmet lik sammensetning [Youden og Steiner 1975]. Det foretas én bestemmelse pr. analysevariabel og prøve. Resultatene for hvert prøvepar fremstilles grafisk ved at det enkelte laboratoriums resultater blir avsatt i diagrammet som et punkt, merket med tilhørende identitetsnummer (figur 1-32).

Tolking av resultater

Presentasjonsformen gjør det mulig, på en grei måte, å skjelne mellom tilfeldige og systematiske feil hos deltakerne. De to linjer som viser prøvenes sanne verdier deler diagrammet i fire kvadranter. I et tenkt tilfelle der 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 oftest gjør samme systematiske feil ved analyse av to nærstående prøver.

Grensen for akseptable resultater angis som en sirkel med sentrum i skjæringspunktet mellom linjene som markerer sanne verdier. Avstanden fra det enkelte punkt til sirkelens sentrum er et mål for laboratoriets totale analysefeil. Avstanden parallelt med 45°-linjen viser bidraget fra de systematiske feil, mens avstanden vinkelrett på linjen uttrykker bidraget fra tilfeldige feil. Totalfeilens størrelse er gitt ved avvikene for de to enkeltresultater i paret:

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

Årsaker til analysefeil

Analysefeil kan inndeles i to hovedtyper [Hovind 1986]: Tilfeldige feil innvirker primært på presisjonen ved analysene, mens systematiske feil avgjør resultatenes nøyaktighet. I praksis vil avvik mellom et resultat og den sanne verdi skyldes en kombinasjon av de to feiltyper.

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

Systematiske feil henger oftest sammen med forhold knyttet til selve metoden. De inndeles gjerne i konstante (absolutte) feil, som ikke påvirkes av konsentrasjonen, og proporsjonale (relative) feil, som er konsentrasjonsavhengige. De viktigste årsaker til konstante feil er at andre stoffer forstyrrer under analysen, pipetterings- og fortynningsfeil samt uriktig eller manglende blindprøvekorreksjon. Proporsjonale feil oppstår særlig hvis 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 under analyse av reelle prøver.

Noen feil kan gi seg både tilfeldige og systematiske utslag, f. eks. slike som beror på uheldig arbeidsteknikk eller annen svikt hos analytikeren. En spesiell type feil kan forekomme under automatiserte analyser gjennom at én prøve påvirker den neste (smitteeffekt).

Vedlegg B. Gjennomføring

Analysevariabler og metoder

Ringtestene dekker de vanligste analysevariabler i SFTs kontrollprogram for industri med utslipp til vann: pH, suspendert stoff (tørrestoff og gløderest), kjemisk oksygenforbruk, totalt organisk karbon, totalfosfor, totalnitrogen, aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, krom, mangan, nikkel og sink.

I utgangspunktet forutsettes at de deltakende laboratorier følger gjeldende Norsk Standard (NS) ved analysene. Alternativt kan automatiserte varianter av standardene eller nyere instrumentelle teknikker anvendes. Alle metoder som ble benyttet ved ringtest 0125 er oppført i tabell B1.

Tabell B1. Deltakernes analysemetoder

Analysevariabel	Metodebetegnelse	Analyseprinsipp
pH	NS 4720, 2. utg. Annen metode	Potensiometrisk måling, NS 4720, 2. utg. Udokumentert metode
Suspendert stoff, tørrestoff	NS 4733, 2. utg. NS, Büchnertrakt NS-EN 872 Annen metode	Glassfiberfilter/Filtreropsats, NS 4733, 2. utg. Glassfiberfilter/Büchnertrakt, NS 4733, 2. utg. Glassfiberfiltrering, NS-EN 872 Udokumentert eller avvikende metode
Suspendert stoff, gløderest	NS 4733, 2. utg. NS, Büchnertrakt Annen metode	Glassfiberfilter/Filtreropsats, NS 4733, 2. utg. Glassfiberfilter/Büchnertrakt, NS 4733, 2. utg. Udokumentert eller avvikende metode
Kjemisk oksygenforbruk, CODCr	NS 4748, 2. utg. Rørmetode/fotometri	Dikromat-oksidasjon, NS 4748, 2. utg. Dikromat-oks. i preparerte rør, fulgt av fotometri
Totalt organisk karbon	Astro 2001 Shimadzu 500 Shimadzu 5000 Dohrmann DC-190 Astro 2100 Phoenix 8000 Skalar CA20 OI Analytical 1020A Dohrman Apollo 9000	UV/persulfat-oksidasjon (90°), Astro 2001 Katalytisk forbr. (680°), Shimadzu TOC-500 Katalytisk forbr. (680°), Shimadzu TOC-5000 Katalytisk forbr. (680°), Dohrmann DC-190 Katalytisk forbrenning (680°), Astro 2100 UV/persulfat-oks., Dohrmann Phoenix 8000 UV/persulfat oksidasjon, Skalar Fromacs LT Katalyt. forbr. (680-950°), OI Analytical 1020A Katalyt. forbr. (680°), Dohrman Apollo 9000
Totalfosfor	NS 4725, 3. utg. Autoanalysator FIA/SnCl ₂ ICP/AES NS-EN 1189	Persulfat-oks. i surt miljø, NS 4725, 3. utg. Persulfat-oks. (NS 4725), autoanalysator Persulfat-oks., tinnklorid-red., Flow Injection Plasmaeksitert atomemisjon Persulfat-oks. i surt miljø, NS-EN 1189
Totalnitrogen	Enkel fotometri Autoanalysator FIA	Forenklet fotometrisk metode Persulfat-oks. (NS 4743), autoanalysator Persulfat-oks. (NS 4743), Flow Injection
Aluminium	Enkel fotometri AAS, NS 4773, 2. utg. AAS, NS 4781 ICP/AES ICP/MS NS 4799 FIA	Forenklet fotometrisk metode Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg. Atomabsorpsjon i grafittovn, NS 4781 Plasmaeksitert atomemisjon Plasmaeksitasjon/massespektrometri Syrebehandling, pyrokatekolfiolett, NS 4799 Ingen oks., pyrokatekolfiolett, FIA

Tabell B1 (forts.)

Bly	AAS, NS 4773, 2. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg.
	ICP/AES	Plasmaeksitert atomemisjon
	ICP/MS	Plasmaeksitert massespektrometri
	AAS, flamme, annen	Atomabsorpsjon i flamme, ustandardisert met.
	AAS, gr.ovn, annen.	Atomabsorpsjon i grafittovn, ustandardisert met.
Jern	AAS, NS 4773, 2. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg.
	ICP/AES	Plasmaeksitert atomemisjon
	ICP/MS	Plasmaeksitert massespektrometri
	AAS, flamme, annen	Atomabsorpsjon i flamme, ustandardisert met.
	NS 4741	Persulfat-oks., TPTZ-reaksj., NS 4741
	AAS, NS 4773, 1. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 1. utg.
	Enkel fotometri	Forenklet fotometrisk metode
Kadmium	AAS, NS 4773, 2. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg.
	ICP/AES	Plasmaeksitert atomemisjon
	ICP/MS	Plasmaeksitert massespektrometri
	AAS, flamme, annen	Atomabsorpsjon i flamme, ustandardisert met.
Kobber	AAS, NS 4773, 2. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg.
	ICP/AES	Plasmaeksitert atomemisjon
	ICP/MS	Plasmaeksitert massespektrometri
	AAS, flamme, annen	Atomabsorpsjon i flamme, ustandardisert met.
	AAS, NS 4773, 1. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 1. utg.
Krom	AAS, NS 4773, 2. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg.
	AAS, NS 4781	Atomabsorpsjon i grafittovn, NS 4781
	ICP/AES	Plasmaeksitert atomemisjon
	ICP/MS	Plasmaeksitert massespektrometri
	AAS, flamme, annen	Atomabsorpsjon i flamme, ustandardisert met.
	AAS, lystg./acetylen	Atomabsorpsjon (NS 4773/4777), lystg./acetylen
	AAS, NS 4777	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4777
Mangan	AAS, NS 4773, 2. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg.
	ICP/AES	Plasmaeksitert atomemisjon
	ICP/MS	Plasmaeksitert massespektrometri
	AAS, flamme, annen	Atomabsorpsjon i flamme, ustandardisert met.
	NS 4742	Persulfat-oks., formaldoksim-reaksj., NS 4742
	AAS, NS 4774	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4774
	Enkel fotometri	Forenklet fotometrisk metode
Nikkel	AAS, NS 4773, 2. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg.
	ICP/AES	Plasmaeksitert atomemisjon
	ICP/MS	Plasmaeksitert massespektrometri
	AAS, flamme, annen	Atomabsorpsjon i flamme, ustandardisert met.
	AAS, NS 4773, 1. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 1. utg.
Sink	AAS, NS 4773, 2. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg.
	ICP/AES	Plasmaeksitert atomemisjon
	ICP/MS	Plasmaeksitert massespektrometri
	AAS, flamme, annen	Atomabsorpsjon i flamme, ustandardisert met.
	AAS, NS 4773, 1. utg.	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 1. utg.

Fremstilling av vannprøver

Under ringtesten ble det fremstilt tolv syntetiske vannprøver ved å sette kjente stoffmengder til destillert vann. Hver analysevariabel inngikk i et sett med fire prøver, gruppert parvis etter konsentrasjon ("høyt" og "lavt" nivå). Som referansematerialer for prøvesettene A–D og E–H ble det benyttet faste

stoffer av kvalitet *pro analysi*. Sett I–L ble laget ved å fortynne løsninger for spektroskopisk analyse, produsert av BDH Laboratory Supplies. Tabell B2 viser hvilke materialer prøvene inneholdt.

Prøvene ble fremstilt i kanner av polyetylen og lagret to til tre uker i disse. Mellom én og to uker før distribusjon til deltakerne i ringtesten ble det tappet et passende antall delprøver i 250 ml polyetylenflasker. Prøvesett E–H ble oppbevart i kjølerom i hele perioden, de to øvrige sett ved romtemperatur.

Tabell B2. Vannprøver og referansematerialer

Prøver	Analysevariabel	Referansematerialer	Konservering
A – D	pH	K ₂ HPO ₄ , NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O (prøvepar AB) K ₂ HPO ₄ , NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O (prøvepar CD)	Ingen
	Suspendert stoff, tørrstoff Suspendert stoff, gløderest	Kaolin, Mikrokrystallinsk cellulose	
E – H	Kjemisk oks. forbr. (COD _{Cr})	Kaliumhydrogenftalat	Ingen
	Totalt organisk karbon		
	Totalfosfor Totalnitrogen	KH ₂ PO ₄ , Dinatrium-adenosin-5'-monofosfat KNO ₃ , Dinatrium-dihydrogen-etylendiamin-Tetraacetat-dihydrat (EDTA)	
I – L	Aluminium Bly Jern Kadmium Kobber Krom Mangan Nikkel Sink	Al(NO ₃) ₃ , 1000mg/l Al Pb(NO ₃) ₂ , 1000 mg/l Pb Fe(NO ₃) ₃ , 1000 mg/l Fe Cd(NO ₃) ₂ , 1000 mg/l Cd Cu(NO ₃) ₂ , 1000 mg/l Cu Cr(NO ₃) ₃ , 1000 mg/l Cr Mn(NO ₃) ₂ , 1000 mg/l Mn Ni(NO ₃) ₂ , 1000 mg/l Ni Zn(NO ₃) ₂ , 1000 mg/l Zn	10 ml HNO ₃ , 7 mol/l, i 1 liter prøve

Prøveutsendelse og rapportering

Praktisk informasjon om gjennomføring av ringtesten ble distribuert 10. oktober 2001 og prøver sendt 15. oktober 2001 til 98 påmeldte laboratorier. Deltakerne ble anmodet om å lagre prøvesett E–H kjølig i tidsrommet mellom mottak og analyse.

For suspendert stoff, kjemisk oksygenforbruk, totalfosfor og totalnitrogen oppga NIVA maksimale konsentrasjoner i prøvene, kfr. tabell B3. Hensikten var å sette deltakerne i stand til å velge gunstig fortykning og/eller prøveuttak. Det ble videre opplyst at metallkonsentrasjonene i prøvesett I–L var tilpasset atomabsorpsjonsanalyse i flamme. Ved fotometrisk bestemmelse etter Norsk Standard av jern og mangan ble laboratoriene anbefalt å (delvis) nøytralisere og eventuelt fortynne prøvene før selve analysen.

Svarfristen var 12. november 2001. Med unntak av en, returnerte alle deltakere analyseresultater. Ved NIVAs brev av 28. november ble det gitt en oversikt over antatte stoffkonsentrasjoner i prøvene ("sanne" verdier), slik at laboratorier som hadde avvikende resultater kunne komme igang med nødvendig feilsøking.

Tabell B3. Oppgitte maksimalkonsentrasjoner

Analysevariabel	Enhet	Maksimale konsentrasjoner	
Suspendert stoff, tørrstoff	mg/l	AB: 1000	CD: 400
Kjemisk oksygenforbruk, COD _{Cr}	mg/l O	EF: 1500	GH: 400
Totalfosfor	mg/l P	EF: 8	GH: 3
Totalnitrogen	mg/l N	EF: 25	GH: 7

NIVAs kontrollanalyser

Før, under og etter gjennomføring av ringtesten ble delprøver kontrollanalysert ved NIVA. Det var stort sett meget godt samsvar mellom kontrollresultatene, beregnede verdier og deltakernes medianverdier. Resultatene er sammenstilt i tabell B4.

Tabell B4. Beregnede verdier, medianverdier og kontrollresultater

Analysevariabel og enhet	Prøve	Beregnet verdi	Medianverdi	NIVAs kontrollresultater		
				Middelverdi	Std.avvik	Antall
pH	A	–	7,77	7,80	0,03	4
	B	–	8,01	8,02	0,02	4
	C	–	5,84	5,88	0,02	4
	D	–	5,65	5,68	0,01	4
Suspendert stoff, tørrstoff, mg/l	A	713	718	732	24	5
	B	665	673	680	14	4
	C	166	161	167	5	4
	D	190	188	196	6	4
Suspendert stoff, gløderest, mg/l	A	311	322	330	4	4
	B	291	300	303	5	4
	C	73	69	72	2	4
	D	83	82	88	5	4
Kjem. oks. forbr. (COD _{Cr}), mg/l O	E	1290	1280	1260	38	4
	F	1370	1370	1360	37	4
	G	302	301	293	3	5
	H	258	259	263	18	5
Totalt organisk karbon, mg/l C	E	513	507	513	10	4
	F	545	547	547	11	4
	G	120	120	122	1	4
	H	103	103	105	1	4
Totalfosfor, mg/l P	E	6,58	6,59	6,65	0,01	4
	F	5,64	5,67	5,71	0,03	4
	G	1,88	1,90	1,90	0,01	4
	H	1,41	1,42	1,43	0,01	4
Totalnitrogen, mg/l N	E	17,5	17,5	17,4	0,3	4
	F	15,0	15,0	14,7	0,1	4
	G	5,00	5,10	5,00	0,13	4
	H	3,75	3,86	3,72	0,05	4
Aluminium, mg/l Al	I	1,70	1,70	1,69	0,03	4
	J	1,50	1,51	1,51	0,01	4
	K	0,500	0,506	0,497	0,009	4
	L	0,600	0,600	0,600	0,014	4

Tabell B4. (forts.)

Analysevariabel og enhet	Prøve	Beregnet Verdi	Median-Verdi	NIVAs kontrollresultater		
				Middelverdi	Std.avvik	Antall
Bly, mg/l Pb	I	0,760	0,757	0,763	0,015	4
	J	0,680	0,679	0,675	0,010	4
	K	0,240	0,239	0,243	0,005	4
	L	0,200	0,200	0,203	0,004	4
Jern, mg/l Fe	I	0,350	0,360	0,354	0,009	4
	J	0,420	0,423	0,424	0,013	4
	K	1,26	1,26	1,26	0,03	4
	L	1,12	1,13	1,09	0,02	4
Kadmium, mg/l Cd	I	0,170	0,170	0,174	0,005	4
	J	0,150	0,150	0,154	0,005	4
	K	0,050	0,050	0,050	0,002	4
	L	0,060	0,060	0,060	0,002	4
Kobber, mg/l Cu	I	0,400	0,396	0,379	0,021	4
	J	0,480	0,474	0,468	0,009	4
	K	1,44	1,44	1,38	0,01	4
	L	1,28	1,28	1,20	0,02	4
Krom, mg/l Cr	I	0,850	0,860	0,840	0,004	4
	J	0,750	0,761	0,755	0,015	4
	K	0,250	0,251	0,248	0,007	4
	L	0,300	0,300	0,296	0,009	4
Mangan, mg/l Mn	I	0,400	0,400	0,388	0,006	4
	J	0,480	0,475	0,468	0,010	4
	K	1,44	1,44	1,38	0,02	4
	L	1,28	1,28	1,22	0,02	4
Nikkel, mg/l Ni	I	1,14	1,15	1,06	0,01	4
	J	1,02	1,02	0,961	0,007	4
	K	0,360	0,365	0,341	0,012	4
	L	0,300	0,305	0,285	0,009	4
Sink, mg/l Zn	I	1,33	1,33	1,31	0,01	4
	J	1,19	1,19	1,18	0,02	4
	K	0,420	0,418	0,392	0,005	4
	L	0,350	0,349	0,319	0,013	4

NIVA bestemte metallene med ICP/AES (Perkin Elmer Optima 4300 DV)

Behandling av ringtestdata

Ved registrering og behandling av data fra ringtestene brukes følgende programvare:

Microsoft Access 97

Microsoft Excel 97

Microsoft Word 97

Administrativ informasjon om deltakerne og samtlige data fra de enkelte ringtester lagres i *Access*. Ved hjelp av makroer foretas statistiske beregninger og produseres grunnlag for figurer og tabeller. *Access* blir dessuten benyttet ved søking i databasen og til generering av adresselister. *Excel* brukes ved registrering av laboratorienes analyseresultater samt til fremstilling av Youdendiagrammer og rapporttabeller. Rapporter og brev skrives i *Word*.

Analyseresultater behandles etter disse reglene: Resultatpar hvor én eller begge verdier avviker mer enn 50% fra sann verdi forkastes. Av gjenstående data finnes middelerdi (\bar{x}) og standardavvik (s). Resultatpar med én eller begge verdier utenfor $\bar{x} \pm 3s$ utelates før endelig beregning av middelerdi, standardavvik og andre statistiske parametre.

Deltakernes resultater – ordnet etter stigende identitetsnummer – er sammenstilt i tabell C1. Verdier med mer enn tre signifikante sifre er avrundet av NIVA¹. Statistisk materiale fra den siste beregningsomgangen er oppført i tabell C2. Resultatene listes etter stigende verdier og utelatte enkeltresultater merkes med U.

¹ Suspendert tørrstoff, gløderdest. Prøvepar CD er avrundet til 2 signifikante sifre.

Deltagere i ringtest 0125

Alpharma A/S	Nær.mid.tilsynet i Sør-Innherred
AnalyCen A/S	Nær.middeltilsynet for nord-Østerdal
Analyselaboratoriet, Høgskolen i Agder	Nær.middeltilsynet for Sandefjord,
Borealis A/S	Næringsmiddeltilsynet for Sogn
Borregaard Hellefos A/S	Næringsmiddeltilsynet i Tønsberg
Borregaard Industries Ltd.	Namdal Analysecenter
Borregaard Vafos A/S	Nammo Raufoss A/S
Buskerud Vann- og Avløpssenter A/S	NORCEM A/S
Chemlab Services A/S	Nordic Paper Geithus AS
Corus Packaging Plus, Norway AS	Noretyl Rafnes
DeNoFa A/S	Norsk Avfallshandtering A/S
Dynea ASA, Lillestrøm Ind. Sent.	Norsk Hydro Produksjon ASA, Stureterminalen
Dyno Nobel ASA - Forsvarsprodukter	Norsk Matanalyse
Dyno Nobel ASA - Kjemiavd. Engene	Norske Skog Follum
Elkem Aluminium Mosjøen	Norske Skog Saugbrugs
Elkem ASA - Bremanger Smelteverk	Norske Skog Skogn
Eramet Norway A/S - Porsgrunn	Norske Skog Union
Eramet Norway A/S - Sauda	NTNU - Institutt for vassbygging
Esso Norge A/S, Laboratoriet Slagen	O. Mustad & Søn A/S
Falconbridge Nikkelverk A/S	Oslo kommune, Vann- og avløpsetatan
FMC Biopolymer A/S	Outokumpu Norzink A/S
Glomma Papp A/S	Peterson Linerboard A/S - Moss
Hansa Borg Bryggerier ASA	Peterson Linerboard A/S - Ranheim
Hoff Norske Potetindustri	Peterson Scanproof A/S
Huhtamaki Norway AS	Renor AS
Hunfos Fabrikker A/S	Ringnes A/S - E. C. Dahls Bryggeri
Hydro Agri Glomfjord	Ringnes A/S - Ringnes Bryggeri
Hydro Agri Porsgrunn	Ringnes Arendals Bryggeri
Hydro Aluminium Karmøy Metallverk	Ringnes Nordlandsbryggeriet
Hydro Magnesium Porsgrunn	Ringnes Tou Bryggeri
Hydro Polymers - Klor/VCM-laboratoriet	Rogalandsforskning
Idun Industri A/S	Romsdal næringsmiddeltilsyn
IVAR IKS	Rygene-Smith & Thommesen A/S
Jordforsk Lab	Sande Paper Mill A/S
K. A. Rasmussen A/S	A/S Sentralrenseanlegget RA-2
Kongsberg Fimas A/S	SERO A/S
Kronos Titan A/S	Sildolje- og sildemelind. forskn.inst.
Kvalitetskontrollen Hydro Polymers A.S.	Södra Cell Folla
LabNett Hamar A/S	Stabburet A/S - Fredrikstad
Larvik Cell A/S	STATOIL Kårstø
A/S Maarud	STATOIL Kollsnes
Miljølaboratoriet i Telemark	STATOIL Tjeldbergodden
Miljøteknikk terrateam A/S	A/S Sunland-Eker Papirfabrikker
Nær.mid.tilsynet i Asker og Bærum	Sunnfjord og Y. Sogn kjøt- og næringsmiddeltilsyn
Nær.mid.tilsynet i Larvik og Lardal	Södra Cell Tofte AS

Tine Midt-Norge, avd. Tunga

Tinfos Titan & Iron KS

Titania A/S

Trondheim Komm. - Næringsmiddelkontrollen

Vestfjorden Avløpsselskap (VEAS)

Waardals Kjemiske Fabrikker A/S

West-Lab Services A/S

Vedlegg C. Datamateriale

Tabell C1. Deltagernes analyseresultater

Lab. nr.	pH				Susp. stoff, tørrstoff, mg/l				Susp. stoff, gløderest, mg/l				Kjem. oks.forbr., mg/l O			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	E	F	G	H
1	7,73	7,97	5,80	5,62	673	730	159	184					1330	1380	303	253
2	7,73	7,94	5,68	5,54	337	358	98	104					1340	1300	366	388
3	7,69	7,93	5,78	5,60	736	691	163	181					1370	1460	322	281
4	7,70	7,94	5,79	5,63	710	660	162	188					886	952	202	173
5	7,80	8,04	5,83	5,68	720	657	148	170					1260	1360	294	262
6	7,75	8,01	5,81	5,62	718	751	136	195					1250	1340	293	258
7																
8	7,75	8,10	5,80	5,64	716	679	163	191	324	303	70	85	1360	1410	319	275
9	7,78	8,05	5,75	5,60	654	642	158	180	287	284	67	76	1300	1380	307	266
10	7,76	7,98	5,88	5,66	712	664	155	190	318	288	61	82	1250	1340	297	251
11	7,74	7,96	5,85	5,64	746	676	160	190	322	274	64	81	1180	1260	284	253
12	5,68	5,87	7,98	7,76	183	157	662	709	76	66	282	307	1180	1270	265	222
13	7,77	8,00	5,87	5,67	729	685	167	200					1280	1340	296	255
14	7,73	7,97	5,84	5,66									1300	1370	295	251
15	7,77	7,99	5,87	5,66	714	662	157	180					1300	1380	306	260
16	7,77	8,00	5,86	5,66	759	703	165	190					1320	1450	316	274
17	7,77	7,99	5,86	5,65	692	660	160	194	296	284	65	83	1290	1350	300	257
18	7,78	8,01	5,91	5,69	714	670	162	186	316	298	71	81	1260	1320	286	247
19	7,78	8,02	5,76	5,64	725	677	152	214					1230	1310	283	252
20	7,79	8,03	5,87	5,66												
21	7,7	7,9	5,8	5,6												
22	7,77	7,99	5,88	5,67												
23	7,73	7,92	5,76	5,55	920	810	198	226					1360	1460	345	300
24	7,8	8,1	6,1	5,9												
25	7,65	7,89	5,83	5,60												
26	7,80	8,04	5,90	5,69	723	675	165	193	322	301	72	88	1270	1360	298	256
27	7,65	7,96	5,81	5,65												
28	7,79	8,02	5,84	5,66												
29	7,80	8,01	5,90	5,74												
30	7,78	8,01	5,87	5,66	717	682	161	187								
31	7,85	8,07	5,88	5,70												
32	7,76	7,99	5,85	5,68									1230	1320	291	241
33	7,80	8,04	5,75	5,65	702	664	160	183					1480	1490	318	276
34	7,80	8,05	5,88	5,69									1280	1380	305	270
35	7,77	7,96	5,96	5,70									1410	1460	383	287
36	7,80	8,07	5,84	5,68	742	696	164	204					1230	1300	279	246
37	7,77	7,99	5,84	5,66	710	672	161	190	294	260	63	81				
38	7,76	8,02	5,80	5,63	692	642	153	180					1270	1340	327	259
39	7,73	8,02	5,76	5,61												
40	7,76	8,01	5,87	5,68	707	658	157	182	297	281	64	74				
41	7,81	8,02	5,81	5,67	717	668	158	171	316	295	67	81	1320	1400	302	262
42	7,75	7,98	5,85	5,65	752	672	175	209	350	614	80	100	1190	1210	285	235
43	7,78	7,99	5,89	5,71	745	699	167	196	334	314	69	84				
44	7,85	8,13	5,80	5,67												
45	7,83	8,10	5,82	5,60	715	671	151	176								
46	7,78	8,00	5,87	5,66	743	686	163	1,87								
47																
48	7,78	8,02	5,84	5,65	717	683	166	194	326	309	74	89				
49	7,89	8,15	5,83	5,67	722	676	160	186								

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	pH				Susp. stoff, tørrstoff, mg/l				Susp. stoff, gløderest, mg/l				Kjem. oks.forbr., mg/l O			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	E	F	G	H
50	7,75	8,05	5,77	5,60	744	687	167	193	336	302	72	84				
51	7,77	8,04	5,78	5,60												
52	7,7	8,0	5,9	5,7	730	694	161	189					1310	1400	321	277
53	7,99	8,07	5,28	5,57	724	678	160	188								
54	7,78	8,03	5,87	5,67	701	665	154	183	302	280	50	64				
55	7,77	7,98	5,85	5,62									1400	1430	335	279
56	7,74	7,95	5,85	5,63	723	655	152	181					1330	1400	320	273
57	7,71	7,98	5,78	5,57												
58	7,75	8,02	5,80	5,61									1210	1290	300	270
59	7,74	8,00	5,78	5,55	720	668	146	178								
60	7,76	8,00	5,86	5,64	0,719	0,676	0,164	0,186	0,319	0,294	0,067	0,077				
61	7,80	8,04	5,87	5,64	712	673	156	187	309	290	61	80	1250	1350	292	251
62	7,82	8,08	5,82	5,64	740	700	165	190					1280	1370	305	260
63	7,89	8,20	5,62	5,48												
64	7,77	8,10	5,74	5,63	720	656	155	179	321	291	62	72				
65					688	728	167	192								
66					720	650	160	190	330	300	73	91				
67	7,77	8,00	5,85	5,66	727	673	160	185	330	299	67	81	1280	1370	297	262
68	7,74	7,94	5,70	5,58	718	663	163	186					1340	1420	308	250
69	7,70	7,93	5,81	5,64	704	672	160	184					1290	1330	309	257
70	7,82	8,12	5,79	6,67	692	655	159	182	298	290	69	76	1290	1360	298	257
71	7,84	8,07	5,89	5,74	756	804	186	225	374	437	92	118	1340	1250	282	239
72	7,65	7,92	5,75	5,59	760	701	162	192	336	320	67	82	1240	1310	296	259
73	7,67	8,02	5,45	5,42	715	671	167	193	308	291	78	93	1130	1390	302	265
74	7,81	8,12	5,79	5,68	673	638	149	179					1300	1400	309	283
75	7,82	8,10	5,75	5,60	702	652	160	187								
76	7,78	8,05	5,84	5,70	705	642	165	184	310	284	69	78	1320	1410	319	265
77	7,78	8,01	5,89	5,68	765	730	175	195					1370	1440	330	284
78	7,80	8,07	5,90	5,68	728	680	167	197	339	313	81	89	1280	1370	303	259
79	7,77	8,01	5,83	5,64	704	652	154	180	319	292	63	76	1230	1330	273	233
80	7,75	7,98	5,92	5,74	699	653	161	186					1350	1420	322	274
81					721	668	164	191	328	301	69	84	1320	1370	285	243
82	7,82	8,04	5,87	5,67	720	675	166	195	325	301	73	86	1280	1350	289	251
83	7,80	8,02	5,76	5,60	0,316	0,528	0,150	0,196	0,120	0,232	0,060	0,090	1370	1430	348	269
84	7,76	7,99	5,81	5,62	696	772	136	168	296	320	4	20	1270	1370	305	249
85	7,79	8,01	5,84	5,67	703	691	167	197	323	322	78	93				
86	7,75	7,99	5,83	5,63	705	672	156	179					1270	1360	302	251
87					717	687	168	205	338	329	81	96	1290	1420	340	296
88	7,75	7,99	5,82	5,61	752	716	176	208								
89	7,80	8,03	5,88	5,68	728	688	168	194	324	305	70	83	1240	1310	288	246
90	7,67	7,95	5,83	5,67	715	675	161	187	346	302	69	83	1230	1280	291	257
91	7,75	7,98	5,80	5,62	716	670	156	181	317	295	65	77	1300	1450	319	263
92	7,77	7,99	5,87	5,67	722	675	166	192	321	291	66	78	1270	1340	292	250
93	7,77	8,00	5,86	5,66	742	693	169	200	342	312	75	93				
94	7,79	8,01	5,89	5,68	720	670	160	190	330	300	70	83	1240	1350	280	242
95	7,76	7,99	5,86	5,65	720	682	161	185	320	302	71	81	1230	1310	284	245
96	7,72	7,97	5,80	5,63	693	644	158	183	299	267	61	73	1310	1440	345	285
97	7,77	7,98	5,89	5,68	722	679	162	183	324	302	69	76	1210	1300	290	260

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Totalt organisk karbon, mg/l C				Totalfosfor, mg/l P				Totalnitrogen, mg/l N				Aluminium, mg/l Al			
	E	F	G	H	E	F	G	H	E	F	G	H	I	J	K	L
1																
2																
3																
4																
5																
6																
7													1,85	1,64	0,67	0,76
8	555	583	121	104	7,45	5,25	1,90	1,41	16,8	15,0	4,96	3,77	1,73	1,51	0,501	0,599
9	504	554	124	106	6,52	5,66	1,88	1,43					1,70	1,49	0,491	0,591
10	504	537	119	102	5,96	5,82	1,79	1,41								
11	516	540	117	103	6,63	5,56	1,82	1,40	18,1	15,2	5,10	3,83				
12	497	532	117	101	6,76	7,78	2,53	1,43	18,0	14,8	5,28	3,96	1,4	1,6	0,61	0,64
13					6,59	5,61	1,85	1,40	16,3	13,8	4,60	3,58				
14					6,51	5,94	1,88	1,41	16,2	14,0	5,10	3,40				
15					6,67	5,65	1,90	1,43	17,7	15,2	5,14	4,03	1,70	1,52	0,506	0,608
16	502	534	122	104	6,59	5,69	1,90	1,44	19,8	16,4	4,68	3,49				
17	509	540	120	104	6,70	5,79	1,97	1,46	17,5	14,8	4,90	3,89	1,65	1,47	0,466	0,581
18					6,60	5,64	1,82	1,36	16,8	14,8	4,69	3,46				
19	500	547	127	104	6,51	5,83	1,98	1,48								
20	502	550	124	103												
21																
22	484	500	114	97												
23	532	549	121	107												
24																
25																
26					5,66	6,58	1,88	1,43	17,6	15,3	5,21	3,88				
27																
28																
29																
30																
31																
32																
33					6,9	5,8	1,9	1,5								
34																
35					9,1	6,5	1,94	1,45								
36					6,80	5,77	2,05	1,56								
37													2,05	2,32	1,150	1,470
38	535	565	112	105	6,45	5,45	1,85	1,40	4,18	3,55	19,0	14,5	1,76	1,54	0,50	0,59
39																
40													1,67	1,49	0,484	0,581
41																
42	515	553	120	105	6,8	5,8	1,9	1,5	17,3	14,9	5,1	3,8	1,70	1,51	0,505	0,599
43																
44													1,65	1,50	0,55	0,60
45																
46																
47													1,69	1,47	0,483	0,590
48																
49																

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Totalt organisk karbon, mg/l C				Totalfosfor, mg/l P				Totalnitrogen, mg/l N				Aluminium, mg/l Al			
	E	F	G	H	E	F	G	H	E	F	G	H	I	J	K	L
50													1,71	1,52	0,498	0,613
51					6,66	5,64	1,93	1,42	17,4	14,8	5,03	3,80	1,65	1,45	0,520	0,600
52	510	560	124	112					17,4	16,0	5,8	4,5				
53																
54																
55					7,9	7,9	2,8	2,3								
56																
57	526	550	122	106												
58																
59	479	508	112	102												
60					6,58	5,68	1,89	1,41					1,65	1,48	0,494	0,588
61													1,57	1,46	0,553	0,642
62					6,5	5,6	1,9	1,5								
63	479	521	141	95												
64																
65																
66																
67	487	522	115	99	6,40	5,60	1,82	1,35	16,8	13,7	4,86	3,61	1,66	1,47	0,489	0,587
68					6,61	5,73	1,90	1,39								
69					6,85	5,87	1,88	1,43								
70					6,88	5,75	2,14	1,43					1,68	1,49	0,506	0,613
71					5,36	5,42	1,99	1,51								
72																
73																
74					6,53	5,65	1,93	1,49								
75																
76					6,3	5,4	1,6	1,2	18,3	16,5	5,41	5,33				
77					6,00	5,70	1,80	1,30								
78					6,64	5,67	1,89	1,42								
79																
80																
81																
82					6,73	5,76	1,94	1,49	15,8	13,6	4,47	3,80				
83					0,30	0,18	1,93	1,30								
84																
85																
86					6,40	5,40	1,90	1,40								
87					6,5	5,5	1,8	1,4	15,0	10,0	4,1	3,0				
88																
89					6,36	5,47	1,83	1,37	18,6	15,9	5,31	4,00				
90					7,90	6,85	1,99	1,88	19,5	16,8	5,53	4,09	1,34	1,32	0,620	0,690
91	532	558	120	102	7,17	6,14	2,03	1,52	16,9	14,5	5,28	3,98	1,25	1,18	0,252	0,193
92	518	547	119	103	6,75	5,72	1,91	1,41	17,4	14,8	4,95	3,74	1,77	1,53	0,513	0,630
93	496	527	113	100	3,95	4,72	1,11	0,895	17,6	16,0	5,11	4,53				
94	499	531	117	101	6,50	5,52	1,83	1,44	17,7	15,2	5,16	3,86	1,82	1,61	0,530	0,629
95	520	556	121	102	6,5	5,6	1,8	1,4	17,2	14,0	5,1	3,9	1,74	1,56	0,512	0,624
96					6,75	5,84	1,89	1,51	18,9	16,4	5,25	4,07				
97	537	561	120	104	7,21	5,64	1,87	1,39	18,2	15,6	5,18	3,91	1,76	1,52	0,610	0,506

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Bly, mg/l Pb				Jern, mg/l Fe				Kadmium, mg/l Cd				Kobber, mg/l Cu			
	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L
1																
2																
3																
4																
5																
6																
7	0,74	0,65	0,22	0,18	0,50	0,58	1,42	1,28	0,17	0,15	0,051	0,064	0,40	0,48	1,45	1,29
8	0,776	0,688	0,241	0,200	0,344	0,406	1,20	1,06	0,181	0,158	0,052	0,062	0,404	0,478	1,44	1,28
9	0,768	0,677	0,237	0,195	0,359	0,427	1,26	1,12	0,167	0,145	0,045	0,056	0,404	0,483	1,44	1,29
10																
11	0,743	0,641	0,230	0,215	0,351	0,423	1,27	1,13	0,174	0,146	0,043	0,064	0,406	0,493	1,48	1,32
12	0,75	0,70	0,23	0,19	0,37	0,44	1,40	1,25	0,17	0,15	0,05	0,06	0,411	0,492	1,47	1,31
13	0,82	0,73	0,30	0,24	0,36	0,44	1,31	1,16					0,40	0,48	1,46	1,29
14																
15					0,331	0,408	1,21	1,08					0,382	0,452	1,40	1,26
16																
17	0,757	0,667	0,251	0,200	0,360	0,419	1,28	1,14	0,166	0,145	0,047	0,058	0,392	0,471	1,41	1,25
18					0,367	0,421	1,25	1,13								
19																
20					0,36	0,43	1,27	1,13								
21																
22																
23																
24	0,518	0,539	0,972	0,865	0,339	0,408	1,23	1,10	0,173	0,153	0,051	0,062	0,391	0,468	1,39	1,25
25	0,776	0,699	0,223	0,195					0,180	0,158	0,052	0,063				
26																
27																
28													0,39	0,48	1,43	1,27
29	0,795	0,693	0,240	0,203	0,344	0,413	1,26	1,12	0,176	0,156	0,053	0,063	0,388	0,471	1,44	1,28
30					0,40	0,45	1,18	1,10								
31	0,781	0,696	0,312	0,285	0,360	0,427	1,23	1,10	0,170	0,151	0,053	0,065	0,385	0,462	1,41	1,25
32																
33																
34					0,34	0,42	1,33	1,19					0,40	0,47	1,45	1,29
35																
36																
37	0,778	0,707	0,246	0,210	0,371	0,437	1,28	1,16	0,171	0,153	0,050	0,060	0,421	0,497	1,46	1,34
38	0,74	0,67	0,23	0,19	0,41	0,43	1,27	1,12	0,173	0,152	0,050	0,061	0,41	0,49	1,40	1,26
39	0,716	0,635	0,229	0,192	0,382	0,434	1,15	1,00	0,153	0,137	0,045	0,055	0,365	0,443	1,31	1,16
40	0,762	0,680	0,241	0,204	0,349	0,410	1,25	1,09	0,158	0,136	0,048	0,057	0,386	0,467	1,44	1,27
41	0,782	0,702	0,242	0,199	0,358	0,429	1,31	1,16	0,184	0,165	0,054	0,065	0,402	0,486	1,48	1,32
42	0,763	0,679	0,243	0,205	0,347	0,416	1,26	1,10	0,170	0,150	0,051	0,060	0,396	0,477	1,41	1,25
43					0,39	0,48	1,39	1,25					0,38	0,47	1,46	1,29
44					0,35	0,42	1,25	1,12								
45																
46	0,722	0,637	0,243	0,189	0,404	0,479	1,43	1,27	0,164	0,143	0,054	0,059	0,394	0,471	1,44	1,28
47	0,747	0,663	0,238	0,199	0,339	0,402	1,25	1,10	0,167	0,146	0,049	0,059	0,390	0,473	1,41	1,26
48	0,81	0,70	0,18	0,15	0,36	0,41	1,24	1,15	0,172	0,153	0,047	0,059	0,41	0,49	1,48	1,31
49																

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Bly, mg/l Pb				Jern, mg/l Fe				Kadmium, mg/l Cd				Kobber, mg/l Cu			
	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L
50	0,732	0,647	0,227	0,172	0,346	0,417	1,27	1,13	0,174	0,150	0,050	0,060	0,399	0,480	1,46	1,29
51	0,75	0,66	0,23	0,20	0,38	0,45	1,26	1,12	0,16	0,14	0,05	0,06	0,39	0,47	1,43	1,28
52																
53					0,347	0,420	1,24	1,12					0,385	0,468	1,37	1,24
54													0,42	0,50	1,47	1,32
55																
56																
57																
58																
59																
60	0,747	0,674	0,238	0,196	0,342	0,419	1,25	1,11	0,165	0,148	0,049	0,058	0,383	0,465	1,41	1,25
61	0,863	0,755	0,303	0,281	0,345	0,412	1,25	1,10	0,165	0,143	0,043	0,054	0,395	0,473	1,46	1,26
62																
63					0,37	0,44	1,27	1,14								
64	0,75	0,69	0,29	0,25	0,338	0,429	1,27	1,11	0,171	0,152	0,051	0,061	0,392	0,468	1,39	1,23
65	0,730	0,664	0,240	0,102					0,162	0,144	0,048	0,060	0,374	0,441	1,38	1,21
66					0,36	0,42	1,32	1,16								
67	0,750	0,674	0,240	0,196	0,370	0,418	1,24	1,11	0,171	0,150	0,050	0,059	0,401	0,481	1,43	1,27
68																
69																
70	0,756	0,674	0,235	0,195	0,368	0,424	1,29	1,15	0,174	0,152	0,050	0,061	0,396	0,475	1,46	1,31
71																
72																
73																
74																
75																
76																
77					0,330	0,393	1,22	1,07					0,389	0,470	1,44	1,30
78																
79																
80																
81																
82																
83																
84																
85																
86					0,376	0,444	1,31	1,18								
87																
88																
89																
90	0,75	0,68	0,26	0,23	0,34	0,43	1,25	1,11	0,164	0,142	0,029	0,036	0,41	0,49	1,40	1,25
91	0,800	0,710	0,280	0,250	0,368	0,455	1,30	1,19	0,166	0,150	0,048	0,056	0,391	0,467	1,41	1,28
92	0,751	0,661	0,233	0,197	0,372	0,436	1,24	1,08	0,172	0,157	0,052	0,062	0,405	0,487	1,44	1,29
93	0,730	0,675	0,231	0,175	0,353	0,419	1,25	1,14	0,171	0,158	0,050	0,056	0,403	0,483	1,44	1,28
94	0,763	0,678	0,238	0,203	0,341	0,407	1,25	1,10	0,175	0,153	0,051	0,062	0,388	0,478	1,44	1,28
95	0,767	0,686	0,241	0,206	0,364	0,437	1,28	1,15	0,172	0,153	0,050	0,061	0,406	0,489	1,44	1,30
96	0,800	0,700	0,250	0,230	0,320	0,390	1,40	1,24	0,169	0,148	0,047	0,058	0,390	0,465	1,42	1,25
97	0,840	0,727	0,213	0,253	0,372	0,445	1,29	1,20	0,167	0,143	0,058	0,047	0,399	0,464	1,29	1,44

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Krom, mg/l Cr				Mangan, mg/l Mn				Nikkel, mg/l Ni				Sink, mg/l Zn			
	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L
1																
2																
3																
4																
5																
6																
7	0,88	0,79	0,26	0,30	0,40	0,47	1,40	1,24	1,17	1,02	0,36	0,30	1,34	1,20	0,42	0,35
8	0,850	0,743	0,246	0,292	0,411	0,488	1,46	1,29	1,16	1,03	0,364	0,301	1,32	1,17	0,415	0,345
9	0,858	0,751	0,244	0,295	0,394	0,471	1,46	1,30	1,15	1,01	0,353	0,294	1,37	1,21	0,418	0,348
10																
11	0,900	0,791	0,265	0,315	0,412	0,482	1,38	1,23	1,16	1,05	0,375	0,316	1,34	1,20	0,433	0,355
12	0,91	0,80	0,23	0,28	0,410	0,490	1,45	1,29	1,17	1,05	0,36	0,30	1,32	1,18	0,417	0,350
13	1,14	0,99	0,33	0,39	0,40	0,47	1,42	1,27	1,20	1,05	0,39	0,33	1,32	1,19	0,43	0,36
14																
15					0,410	0,491	1,48	1,32								
16																
17	0,865	0,764	0,258	0,300	0,371	0,459	1,41	1,26	1,13	1,01	0,381	0,325	1,37	1,22	0,425	0,356
18																
19																
20																
21																
22																
23																
24	0,826	0,730	0,249	0,298	0,397	0,475	1,42	1,26	1,06	0,947	0,336	0,283	1,37	1,23	0,437	0,368
25																
26																
27	0,98	0,91	0,32	0,41									1,30	1,26	0,52	0,36
28	0,84	0,75	0,21	0,30					1,22	1,07	0,38	0,31	1,35	1,21	0,41	0,34
29	0,862	0,761	0,253	0,305	0,407	0,488	1,45	1,29	1,15	1,03	0,370	0,313	1,25	1,11	0,388	0,321
30	0,82	0,72	0,25	0,31												
31	0,834	0,731	0,209	0,250	0,406	0,487	1,42	1,26	1,12	1,00	0,384	0,329	1,32	1,16	0,403	0,332
32																
33									1,11	1,00	0,34	0,27				
34																
35																
36																
37	0,865	0,775	0,264	0,311	0,401	0,480	1,42	1,28	1,14	1,02	0,359	0,306	1,35	1,19	0,415	0,349
38	0,84	0,74	0,24	0,29	0,40	0,48	1,45	1,28	1,16	1,04	0,36	0,30	1,35	1,15	0,40	0,33
39	0,767	1,190	0,371	0,481	0,385	0,452	1,33	1,21	1,04	0,938	0,339	0,282	1,24	1,12	0,390	0,327
40	0,850	0,739	0,242	0,286	0,392	0,475	1,41	1,25	1,16	1,02	0,330	0,286	1,33	1,15	0,410	0,341
41	0,892	0,790	0,263	0,311	0,420	0,504	1,48	1,31	1,20	1,08	0,390	0,325	1,38	1,25	0,432	0,361
42	0,849	0,761	0,250	0,299	0,385	0,468	1,38	1,23	1,15	1,02	0,365	0,306	1,36	1,22	0,430	0,357
43					0,36	0,44	1,45	1,26	1,21	1,10	0,40	0,34	1,39	1,25	0,45	0,38
44																
45					0,35	0,42	1,34	1,19					1,40	1,24	0,44	0,35
46	0,842	0,744	0,242	0,296	0,393	0,470	1,44	1,28	1,15	1,01	0,358	0,299	1,34	1,19	0,420	0,342
47	0,830	0,741	0,249	0,297	0,390	0,471	1,41	1,26	1,11	1,00	0,353	0,296	1,31	1,16	0,409	0,342
48	0,77	0,67	0,24	0,30	0,37	0,44	1,44	1,23	1,12	1,00	0,36	0,30	1,32	1,18	0,43	0,35
49																

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Krom, mg/l Cr				Mangan, mg/l Mn				Nikkel, mg/l Ni				Sink, mg/l Zn			
	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L
50	0,929	0,842	0,264	0,323	0,402	0,480	1,44	1,28	1,15	1,02	0,377	0,306	1,34	1,19	0,420	0,348
51	0,84	0,75	0,23	0,28	0,41	0,50	1,45	1,30	1,15	1,03	0,37	0,31	1,35	1,20	0,42	0,35
52																
53									1,09	0,993	0,345	0,296				
54	0,93	0,85	0,29	0,34	0,43	0,50	1,48	1,30	1,17	1,00	0,37	0,28	1,45	1,28	0,45	0,38
55																
56																
57																
58																
59																
60	0,836	0,748	0,247	0,297	0,395	0,475	1,41	1,26	1,11	1,00	0,348	0,292	1,30	1,17	0,414	0,345
61	0,897	0,824	0,305	0,309	0,423	0,486	1,46	1,31	1,34	1,21	0,498	0,358	1,29	1,13	0,379	0,316
62													1,30	1,16	0,41	0,34
63																
64	0,910	0,855	0,267	0,351	0,387	0,465	1,45	1,29	1,14	1,01	0,353	0,291	1,33	1,19	0,436	0,366
65	0,908	0,797	0,267	0,325												
66	0,96	0,76	0,21	0,25												
67	0,839	0,743	0,247	0,294	0,394	0,472	1,42	1,28	1,16	1,04	0,368	0,309	1,32	1,18	0,422	0,351
68																
69																
70	0,854	0,751	0,252	0,303	0,396	0,482	1,47	1,30	1,18	1,03	0,365	0,305	1,34	1,21	0,430	0,358
71																
72																
73																
74																
75																
76																
77					0,388	0,456	1,37	1,21					1,27	1,13	0,399	0,333
78																
79																
80																
81																
82																
83																
84																
85																
86					0,305	0,380	1,48	1,30								
87																
88																
89																
90	0,86	0,75	0,21	0,27	0,40	0,47	1,41	1,24	1,10	1,00	0,34	0,29	1,31	1,16	0,40	0,34
91	0,914	0,807	0,260	0,320	0,415	0,505	1,44	1,29	1,19	1,07	0,385	0,304	1,30	1,15	0,412	0,348
92	0,843	0,751	0,245	0,299	0,402	0,479	1,40	1,24	1,14	1,03	0,394	0,317	1,31	1,18	0,413	0,343
93	0,862	0,874	0,275	0,314	0,399	0,479	1,40	1,26	1,13	1,01	0,350	0,296	1,33	1,17	0,415	0,349
94	0,859	0,761	0,254	0,306	0,400	0,477	1,41	1,25	1,15	1,03	0,367	0,308	1,32	1,18	0,414	0,350
95	0,875	0,778	0,254	0,310	0,417	0,506	1,47	1,32	1,18	1,06	0,369	0,314	1,35	1,21	0,420	0,359
96	0,950	0,850	0,270	0,340	0,365	0,450	1,51	1,34	1,19	1,03	0,400	0,310	1,36	1,21	0,430	0,370
97	0,845	0,721	0,294	0,245	0,403	0,461	1,26	1,41	1,11	0,965	0,284	0,341	1,34	1,16	0,352	0,414