

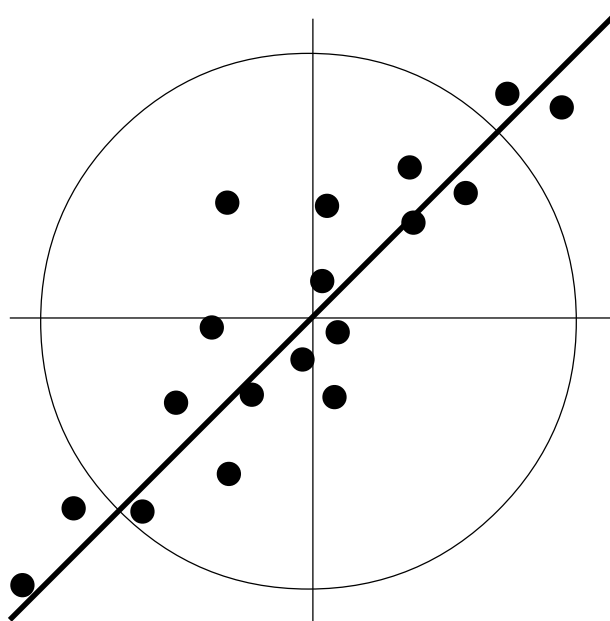
NIVA



RAPPORT LNR 4717-2003

Ringtester - Industriavløpsvann

Ringtest 0328



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) 4717-2003	Dato 020903
	Prosjektnr. Undernr. O 23031	Sider Pris 115
Forfatter(e) Torgunn Sætre	Fagområde Analytisk kjemi	Distribusjon
	Geografisk område	Trykket NIVA

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

Sammendrag Ved en ringtest arrangert i mai-juni 2003 bestemte 95 deltakere pH, suspendert stoff (tørrestoff og gløderest), sum organisk stoff (kjemisk oksygenforbruk, biokjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon), totalfosfor, totalnitrogen og ni tungmetaller i syntetiske vannprøver. Ved ringtesten, som har utgangspunkt i SFTs og fylkesmennes kontroll med industriutslipp, er 82% av resultatene ansett som akseptable. Dette er på nivå med den foregående ringtesten. Andelen akseptable resultater ved bestemmelse av suspendert stoff, tørrestoff og gløderest, var den høyeste som er oppnådd i denne ringtestserien, med hhv. 97 og 94%. Kvaliteten på resultatene ved bestemmelse av totalt organisk karbon er gjennomgående bedre blant de som har benyttet instrumentering basert på peroksidisulfat/UV-oksidasjon enn de som har benyttet katalytisk forbrenning. Bestemmelse av totalnitrogen og totalfosfor med forenklede metoder gir en høy andel uakseptable resultater. Ved bestemmelse av tungmetaller, var det omlag 50% av deltakerene som benyttet atomabsorpsjon i flamme, mens omlag 44% benyttet plasmaeksitert atomemisjon som deteksjonsmetodikk. Resultatene var gjennomgående bedre hos de sistnevnte.

Fire norske emneord 1. Industriavløpsvann 2. Ringtest 3. Prestasjonsprøving 4. Utslippskontroll	Fire engelske emneord 1. Industrial waste water 2. Interlaboratory test comparison 3. Proficiency testing 4. Effluent control
---	---

Torgunn Sætre
Prosjektleder

Øyvind Skaugrud
Avdelingsleder

Ringtester - industriavløpsvann

Ringtest 0328

Forord

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

SFT og fylkesmennene forutsetter at bedriftene sørger for tilfredsstillende kvalitetssikring av analysene. For analyser foretatt i eget laboratorium kan dette skje ved at bedriftene deltar i ringtester 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) ringtest 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, 2. september 2003

Torgunn Sætre

Innhold

Sammendrag	5
Summary	6
1. Organisering	7
2. Evaluering	8
3. Resultater	10
3.1 pH	10
3.2 Suspendert tørrstoff og gløderest	10
3.3 Kjemisk oksygenforbruk, COD _{Cr}	10
3.4 Biokjemisk oksygenforbruk, BOD ₅ og BOD ₇	11
3.5 Totalt organisk karbon	11
3.6 Totalfosfor	11
3.7 Totalnitrogen	12
3.8 Metaller	12
3.8.1 Aluminium	12
3.8.2 Bly	13
3.8.3 Jern	13
3.8.4 Kadmium	13
3.8.5 Kobber	13
3.8.6 Krom	13
3.8.7 Mangan	13
3.8.8 Nikkel	14
3.8.9 Sink	14
4. Litteratur	55
Vedlegg A. Youdens metode	57
Vedlegg B. Gjennomføring	58
Vedlegg C. Datamateriale	65

Sammendrag

Som et ledd i kontrollen med industriutslipp har Statens forurensningstilsyn (SFT) og fylkesmennenes miljøvernmyndigheter pålagt en rekke bedrifter rapporteringsplikt. Det forutsettes 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 og fylkesmennenes kontrollprogram for bedrifter med utslipp til vann: pH, suspendert stoff (tørrestoff og 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 middelverdien 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 1-36). 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. 28 i rekken, betegnet 0328, ble arrangert i mai-juni 2003 med 97 påmeldte deltakere hvorav 95 leverte resultater. En sammenstilling av antatte stoffkonsentrasjoner i prøvene ("sanne" verdier) ble distribuert 20. juni 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). 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 ved industriens egenkontroll av utslipp.

Analysekvaliteten i ringtest 0328 var på omlag samme nivå som ved den foregående ringtesten (tabell 1). Bestemmelse av suspendert stoff, tørrestoff og gløderest, har ved denne ringtesten større andel akseptable resultater enn det som noen gang tidligere er oppnådd i denne ringtestserien. Ved bestemmelse av biokjemisk oksygenforbruk, var resultatene langt bedre blant de som hadde benyttet elektrode enn blant de som hadde benyttet manometrisk måling. Ved bestemmelse av totalt organisk karbon var det markert større andel uakseptable resultater blant de laboratoriene som benyttet instrumenter basert på katalytisk forbrenning enn hos de som benytter instrumenter basert på peroksidisulfat/UV-oksidasjon. Det er oppnådd gjennomgående bedre resultater blant de laboratoriene som har benyttet plasmaeksitert atomemisjon ved bestemmelse av metaller enn de som har benyttet atomabsorpsjon i flamme.

Totalt er 82% av resultatene ved ringtest 0328 bedømt som akseptable. Det er observert en mangelfull sluttkontroll hos enkelte laboratorier, noe som bl. a. resulterer i at resultater rapporteres i gal enhet. 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 0328

Year: 2003

Author: Torgunn Sætre

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: 82-577-4387-9

As part of the control with industrial effluents, the Norwegian Pollution Control Authority (SFT) and Secretary of County for the Environment has instructed a series of industrial companies to periodically report the composition of their effluents. The companies have to fulfil 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 represent 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 (table 1).

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 28, named 0328, was arranged in May-June 2003 with 97 participants of whom 95 reported results. The "true" values were distributed to all participants 20. June 2003, to allow laboratories with deviating values 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). 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 results from the determination of suspended matter, dry substance and residue on ignition, were the best ever during these exercises. Regarding TOC measurements, laboratories using instruments based on catalytic combustion had a higher percentage of unsatisfactory results than those using instruments based on peroxodisulphate/UV-oxidation. Laboratories using inductively coupled plasma atomic emission showed a better quality in their data than those using atomic absorption in flame.

82% of the results in exercise 0328 are acceptable, which is at about the same level as the previous exercise (table 1). 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. 28 i rekken, betegnet 0328 ble arrangert i mai-juni 2003 med 97 deltakere, hvorav 95 rapporterte resultater. En sammenstilling av antatte stoffkonsentrasjoner i prøvene ("sanne" verdier) ble distribuert 20. juni samme år, slik at laboratorier med avvikende resultater kunne sette i gang feilsøking.

Den praktiske gjennomføring av denne 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 danner grunnlaget 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 disse ringtestene er å sikre kvaliteten av analysedata som inngår i industribedriftenes egenrapportering til SFT eller fylkesmannen. Etersom ringtest opplegget 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. Ved ringtest 0328 ble i tillegg medianverdiene satt som sann verdi for BOD₅. Ved gjennomgang av tallmaterialet, ble det observert en forskyvning i resultatene for krom i forhold til beregnet verdi. Ved en kontrollanalyse av løsningen som var benyttet i fremstillingen av prøvene, ble det påvist mer krom enn det som er oppgitt fra produsenten. Sann verdi for krom er beregnet ut i fra den mengden som ble påvist ved kontrollanalyse ved NIVA. Deltakernes medianverdier er brukt som "sann" verdi for pH og biokjemisk oksygenforbruk 5 dager. Beregnede konsentrasjoner, NIVAs kontrollresultater og deltakernes medianverdier ved ringtest 0328 er sammenstilt i tabell B4.

Middelverdien 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 og totalfosfor 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 1-36 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 0328 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 82% av resultatene ved ringtest 0328 bedømt som akseptable, omtrent på samme nivå som ved den foregående ringtesten i denne serien (tabell 1). Manglende sluttkontroll er gjennomgående hos en del laboratorier. 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.

Tabell 1. Akseptansgrenser og evaluering

Analysevariabel og enhet	Prøvepar	Sann verdi		Akseptansgrense, % *	Antall resultatpar		% akseptable res. ved ringtest			
		Prøve 1	Prøve 2		Ialt	Akseptable	0328	0227	0226	0125
pH	AB	7,08	7,23	0,2 pH	88	80				
	CD	5,19	5,09	0,2 pH	88	82	92	85	93	95
Susp. stoff, tørrstoff, mg/l	AB	190	214	15	75	72				
	CD	546	570	10	75	73	97	89	95	86
Susp. stoff, gløderest, mg/l	AB	83	93	20	36	34				
	CD	239	249	15	36	34	94	75	87	84
Kjem. oks. forbr., COD _{Cr} , mg/l O	EF	588	517	10	59	42				
	GH	113	136	15	59	38	68	84	80	88
Biokjem. oks. forbr. 5 dg., mg/l O	EF	397	352	15	13	6				
	GH	67	83	20	13	10	62	-	-	-
Biokjem. oks. forbr. 7dg., mg/l O	EF	435	383	15	17	11				
	GH	70	87	20	18	11	63	-	-	-
Totalt organisk karbon, mg/l C	EF	235	207	10	28	23				
	GH	43,9	53,0	10	28	21	79	70	81	94
Totalfosfor, mg/l P	EF	0,811	0,506	10	45	25				
	GH	4,36	4,14	10	45	32	63	71	81	77
Totalnitrogen, mg/l N	EF	4,99	4,51	20	29	22				
	GH	61,6	58,6	10	29	16	66	75	68	83
Aluminium, mg/l Al	IJ	0,880	0,825	10	26	18				
	KL	0,110	0,132	15	25	16	67	78	71	75
Bly, mg/l Pb	IJ	1,43	1,30	10	32	29				
	KL	0,104	0,130	15	32	22	80	79	81	81
Jern, mg/l Fe	IJ	0,072	0,090	15	42	23				
	KL	0,600	0,540	10	43	40	74	77	85	88
Kadmium, mg/l Cd	IJ	0,128	0,12	10	31	29				
	KL	0,016	0,019	15	31	21	81	89	90	91
Kobber, mg/l Cu	IJ	1,28	1,2	10	39	37				
	KL	0,160	0,192	15	39	35	92	95	93	98
Krom, mg/l Cr	IJ	0,274	0,343	15	35	30				
	KL	2,29	2,06	10	35	24	77	76	85	71
Mangan, mg/l Mn	IJ	0,240	0,300	15	39	38				
	KL	2,00	1,80	10	39	36	95	89	95	93
Nikkel, mg/l Ni	IJ	2,09	1,90	10	36	35				
	KL	0,152	0,190	15	36	28	88	88	91	92
Sink, mg/l Zn	IJ	1,76	1,60	10	39	36				
	KL	0,128	0,160	15	39	32	87	89	85	96
Totalt					1419	1161	82	[83]	[87]	[88]

* Akseptansgrensene (se side 8) gjelder ringtest 0328

3. Resultater

Samtlige analyseresultater ved ringtest 0328 er fremstilt grafisk i figur 1-36. 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 denne ringtesten, sortert på analysevariable og prøvepar, finnes i tabell 2. Gjennom en oppsplitting av materialet fremkommer også resultatene for hver metode.

Tabell B1 inneholder en oversikt over de metodene som ble brukt ved denne ringtesten. Tabell B2 gir en oversikt over de kjemikaliene som er benyttet i tillaging av prøvene, mens de oppgitte maksimale konsentrasjonene er gitt i tabell B3. I tabell B4 er NIVAs kontrollresultater gjengitt. Deltakernes resultater etter stigende identitetsnummer er listet i tabell C1, mens statistisk materiale for hver variabel er oppført i tabell C2.

3.1 pH

Ved bestemmelse av pH benyttet alle, så nær som et laboratorium, gjeldende Norsk Standard NS 4720. Det er imidlertid fortsatt en del deltakere som ikke kalibrerer over hele måleområdet, slik standarden anbefaler.

Andelen akseptable resultater ved ringtest 0328 var 92%, langt høyere enn ved den foregående (tabell 1). Resultatene er preget av systematiske feil (figur 1 og 2). En manglende kalibrering over hele måleområdet kan være en mulig årsak til de avvikende resultatene. De laboratoriene som måler utenfor kalibreringsområdet har ikke kontroll med sine målinger.

3.2 Suspendert tørrstoff og gløderest

Av i alt 75 laboratorier som har bestemt suspendert tørrstoff har 65 benyttet gjeldende Norsk Standard NS 4733 2. utg. Fire laboratorier benyttet Büchnertrakt ved filtreringen i stedet for den anbefalte filteroppsatsen, mens 6 deltakere har benyttet NS-EN 872. Resultatene er gjengitt i figur 3-4 (tørrstoff) og 5-6 (gløderest).

Ved ringtest 0328 var andelen akseptable resultater for suspendert tørrstoff 97 %. Dette er det beste som er oppnådd i denne serien av ringtester. For prøvepar CD viser resultatene en forskyvning i forhold til den beregnede sanne verdien, men det er kun to laboratorier som ikke har tilfredsstillende resultater for dette prøveparet. For prøveparet med lavest innhold av suspendert stoff (AB), er det et større innslag av tilfeldige feil enn for prøveparet med høyere innhold.

For suspendert gløderest var andelen akseptable resultater 94%. Dette er det beste resultatet som er oppnådd i denne serien av ringtester.

3.3 Kjemisk oksygenforbruk, COD_{Cr}

Kjemisk oksygenforbruk er bestemt av 59 deltakere. Av disse har 33 deltakere benyttet forenklete "rørmetoder", hvor oksidasjonen av prøvene skjer i ampuller som er tilsatt reagenser på forhånd. De resterende deltakerene har oppgitt at de har benyttet gjeldende Norsk Standard NS 4748, 2. utg.

Kjemisk oksygenforbruk, COD_{Cr} , bestemmes ved oksidasjon med dikromat. Fremgangsmåten er empirisk og oksidasjonsbetingelsene er nøye fastlagt i NS 4748. Det er første gang det er en overvekt av deltakere som har benyttet forenklede "rørmetoder". Resultatene er gjengitt i figur 7-8.

Andelen akseptable resultater var lavt ved denne ringtesten, med kun 68% av resultatene innenfor de akseptansegrensene som er satt. Blant deltakerene som har benyttet NS 4748 var 83% av resultatene tilfredsstillende, mens det blant de som har benyttet "rørmetoder" kun var 56% med tilfredsstillende resultater. I prøveparet med lavest nivå (GH) var det et stort innslag av tilfeldige feil, mens andelen systematiske feil var langt større i prøvepar EF. De fleste deltakerene med utilfredsstillende resultater på dette prøveparet hadde rapportert for høye verdier.

3.4 Biokjemisk oksygenforbruk, BOD_5 og BOD_7

Biokjemisk oksygenforbruk ble bestemt etter 5 dager av 13 laboratorier (figur 9-10), mens 18 laboratorier bestemte BOD etter 7 dager (figur 11-12). Det er første gang BOD_5 er en av analysevariablene i denne serien av ringtester.

Av de 13 deltakerene som bestemte BOD_5 , benyttet 6 deltakere gjeldende Norsk Standard NS-EN 1899-1. Samtlige bestemte oksygen med elektrode. Seks deltakere utførte analysen manometrisk etter NS 4758. Ett laboratorium benyttet den utgåtte standarden NS 4749 med Winkler titrering. BOD_7 ble bestemt etter NS 4758 av 8 laboratorier, NS-EN 1899-1 med elektrometrisk oksygenbestemmelse ble brukt av 8 laboratorier mens ett benyttet samme standard men med Winkler titrering. Ett laboratorium gjorde bruk av den utgåtte standarden NS 4749 med Winkler titrering.

Hhv. 62 og 63% av resultatene er innenfor akseptansegrensene, noe lavere enn forrige ringtest hvor BOD var med. Det er stor spredning i resultatene, og blant de laboratoriene som har rapportert resultater utenfor akseptansegrensen er tallmaterialet preget av systematiske feil.

Blant de deltakerene som har benyttet manometrisk metodikk for bestemmelse av oksygen er kun 55% av resultatene akseptable, mot 75% akseptable resultater blant de som har bestemt oksygen med elektrode.

3.5 Totalt organisk karbon

Det var i alt 28 deltakere som bestemte TOC ved denne ringtesten. Av disse benyttet 8 ulike instrumentering basert på peroksidisulfat/UV-oksidasjon (Astro 2001, Phoenix 8000, OI Analytical 1010 og Scalar CA20), mens de øvrige benyttet ulike instrumenter basert på katalytisk forbrenning (Shimadzu 5000, Dohrman DC 190, Astro 2100, Elementar high TOC, Scalar Formacs, OI Analytical 1020A og Dohrman Apollo 9000). Blant de som benyttet instrumentering basert på peroksidisulfat/UV-oksidasjon var det 94 % akseptable resultater, mens det blant de øvrige var 73 % akseptable resultater. Andelen akseptable resultater totalt, 79%, er en del høyere enn ved den foregående ringtesten (tabell 1). Det er overvekt av systematiske feil i resultatene. Resultatene er gjengitt i figur 13-14.

3.6 Totalfosfor

Totalt 45 deltakere bestemte totalfosfor. Av disse bestemte vel 70% av deltakerne totalfosfor etter oppslutning i svovelsurt miljø etter NS 4725. Av disse var det 17 deltakere som gjennomførte sluttbestemmelsen manuelt i følge standarden. 15 benyttet autoanalysator eller FIA i sluttbestemmelsen, mens ett laboratorium bestemte totalfosfor etter NS-EN 1189. De øvrige deltakerene gjorde bruk av forenklede "rørmetoder" fra Dr. Lange, Hach, Lasa eller WTW. Resultatene er fremstilt grafisk i figur 15-16.

Ved bestemmelse av totalfosfor varierer deltakerenes prestasjoner fra ringtest til ringtest, men så lav andel akseptable resultater som det er ved ringtest 0328, har det aldri tidligere vært registrert i denne serien av ringtester. Det er stor forskjell på prestasjonene mellom de laboratoriene som benytter gjeldende norske standarder og forenklete "rørmetoder". Blant de som har benyttet NS 4725 eller NS-EN 1189 varierer prestasjonene en del med metodikk benyttet i analysetrinnet. De deltakerene som har foretatt en manuell sluttbestemmelse og de som har benyttet autoanalysator, har relativt lik andel akseptable resultater med i overkant av 70 %. De som har benyttet FIA i sluttbestemmelsen har imidlertid rapportert kun 57% akseptable resultater. De svakeste prestasjonen har de deltakerene som har benyttet forenklete metoder, med kun 46 % akseptable resultater. Det er innslag av både tilfeldige og systematiske feil i tallmaterialet.

3.7 Totalnitrogen

Bestemmelse av totalnitrogen ble utført av 29 laboratorier. Dette er en analyse med svært varierende prestasjoner over tid, og ved denne ringtesten var de svakere enn ved de foregående (tabell 1).

I følge NS 4743 og NS-EN ISO 11905-1 skal bestemmelse av totalnitrogen skje ved at prøven oksideres med peroksoedisulfat i basisk oppløsning. Dette ble fulgt av 21 deltakere, hvorav en gjennomførte sluttbestemmelsen manuelt i følge standarden. De øvrige benyttet autoanalysator eller FIA i sluttbestemmelsen. Det er noe bedre prestasjoner blant de som har benyttet autoanalysator i sluttbestemmelsen med 80% akseptable resultater enn det er blant dem som har benyttet FIA med 67% akseptable resultater. Et laboratorium har benyttet Kjeldahl nitrogen med Devardas legering som analysemetode, mens de øvrige har gjort bruk av forenklete "rørmetoder". Av disse er det kun 43% som har oppnådd tilfredsstillende resultater, noe som viser at "rørmetoder" ikke er egnet for bestemmelse av totalnitrogen i avløpsvann. Dette er påpekt ved tidligere ringtester Hovedtyngden av resultatene er preget av systematiske feil, men det er også et betydelig innslag av tilfeldige feil (figur 17-18).

3.8 Metaller

Metallbestemmelse med atomabsorpsjon i flamme, AAS/flamme, er fortsatt den dominerende teknikken med 50% av resultatene. Imidlertid øker andelen resultater som fremkommer ved bruk av plasmaeksitert atomemisjonsdeteksjon, ICP/AES, og utgjorde denne gangen 44% av bestemmelsene. Gjeldende Norsk Standard, NS 4743 2. utg., ble brukt av de aller fleste deltakerene som benyttet AAS/flamme som deteksjonsmetodikk. Seks laboratorier benyttet ulike fotometriske metoder ved bestemmelse av ett eller flere av metallene Al, Fe og Mn. Totalt er 82% av metallresultatene akseptable. Resultatene er fremstilt i figur 19-36.

Blant deltakerene som har bestemt ulike metaller er deteksjon med ICP/AES den teknikken som gir flest tilfredsstillende resultater med 90%. Det tilsvarende tallet for de som har benyttet AAS/flamme er 79%, AAS/grafittovn 64% og fotometri 33%.

3.8.1 Aluminium

Ved ringtest 0328 var det en markert tilbakegang i andelen akseptable resultater i forhold til tidligere (tabell 1). Det er stor forskjell på andelen akseptable resultater avhengig av metode. ICP/AES gir flest tilfredsstillende resultater med 86 %, mens AAS/flamme og AAS/grafittovn gir hhv. 55 og 38%. På prøveparet med lavest innhold av Al (KL) har de fleste av de som har rapportert utilfredsstillende resultater for høye verdier. For de deltakere som har benyttet AAS/flamme kan en forklaring være at konsentrasjonene ligger noe under det optimale måleområdet for AAS/flamme. For de som har

benyttet AAS/grafittovn ligger imidlertid konsentrasjonsnivået midt i det optimale måleområdet, og også blant disse er det flere som har levert for høye resultater.

3.8.2 Bly

Ved ringtest 0328 er 80 % av resultatene innenfor akseptansegrensene. Dette er på omlag samme nivå som ved tidligere ringtester i denne serien. Det er observert en metodeforskjell, hvor ICP/AES gir høyest andel akseptable resultater med 87%, mot tilsvarende 75% for resultater fremkommet med AAS/flamme. For prøveparet med lavest nivå (KL) er de resultatene som ikke ligger innenfor akseptansegrensene generelt for høye, figur 21-22. Forklaringen kan her være den samme som for Al, at nivået ligger noe under det optimale måleområdet for metoden, dog godt over deteksjonsgrensen.

3.8.3 Jern

Prestasjonene ved bestemmelse av jern har vist en synkende tendens i de senere rundene av ringtester, tabell 1. Også for dette metallet er konsentrasjonen for prøveparet med lavest nivå (IJ) under det optimale målområdet for AAS/flamme, men godt over den deteksjonsgrensen som NS 4773 beskriver. Noe av årsaken til den relativt svake prestasjonen kan ligge i dette faktum. For de deltakerene som har benyttet ICP/AES er prestasjonene på et langt høyere nivå. Totalt for hele settet er 67% av resultatene fremkommet med AAS/flamme akseptable, mot 91% fremkommet ved ICP/AES. Resultatene er fremstilt grafisk i figur 23-24.

3.8.4 Kadmium

Bestemmelse av kadmium viser gjennomgående en høy kvalitet i serien av ringtester, men ved denne runden var prestasjonene en del svakere enn det som har vært tilfelle tidligere. I alt ble 81% av resultatene bedømt som akseptable. Det er spesielt prøveparet med lavest innhold (KL), hvor andelen akseptable resultater er lavt, med 68%. Det er en forskjell mellom de ulike metodene som er benyttet. Blant de deltakerne som har benyttet ICP/AES er det 87 % akseptable resultater, mens det blant de som har benyttet AAS/flamme er 73% av resultatene som er akseptable. Resultatene er gjengitt grafisk i figur 25-26.

3.8.5 Kobber

Også ved denne ringtesten var prestasjonene ved bestemmelse av kobber på et høyt nivå, med 92% akseptable resultater (tabell 1). Det er altoverveiende systematiske feil ved bestemmelsene (figur 27-28). Blant de deltakerne som har benyttet ICP/AES er det kun ett av 34 resultatpar som ikke innenfor akseptansegrensene. Det tilsvarende tallet for AAS/flamme er 5 av 44.

3.8.6 Krom

Ved beregning av "sann" verdi ble det tatt utgangspunkt i den avvikende konsentrasjonen som ble funnet i stamløsningen som brukes ved tillaging av prøvene (Sætre, 2003). Denne ble kontrollert opp mot deltakerenes medianverdi, som stemte godt overens. Andelen akseptable resultater ligger på samme nivå som ved den foregående ringtesten (tabell 1). Det er i all hovedsak systematiske feil i resultatene. En overvekt av de avvikende resultatene er for høye (figur 29-30). Det er en markert metodeforskjell, med 93% akseptable resultater i resultatene fremkommet med ICP/AES mot 64% hvor AAS/flamme er benyttet som teknikk. Deltakerene som har benyttet lystgass/acetylen har gjennomgående noe bedre resultater enn de som har benyttet luft/acetylen.

3.8.7 Mangan

Resultatene ved bestemmelse av mangan er gjennomgående av bra kvalitet (tabell 1), så også ved denne ringtesten. Det er kun 4 av 78 resultatpar som ligger utenfor akseptansegrensene. Samtlige resultater fremkommet med bruk av ICP/AES er akseptable, mens det tilsvarende for resultater

fremkommet med AAS/flammer er 93%. Det er overvekt av systematiske feil i de rapporterte resultatene (figur 31-32).

3.8.8 Nikkel

Andelen akseptable resultater ved analyse av nikkel ligger på samme nivå som tidligere (tabell 1). Det er ikke forskjell mellom de ulike metodene som er benyttet ved bestemmelse av dette metallet. I prøveparet med lavest konsentrasjon (KL), er innslaget av tilfeldige feil betydelig, mens det for det andre prøveparet er en klar dominans av systematiske feil (figur 33-34).

3.8.9 Sink

Ved bestemmelse av sink ligger prestasjonene på omtrent samme nivå som ved de foregående ringtestene (tabell 1). Det er en tendens i resultatene at de ligger systematisk noe lavere enn det som er forventet ("sann verdi"). Det er en liten metodeforskjell med hhv. 85 og 91% akseptable resultater for AAS/flamme og ICP/AES.

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	AB	7,08	7,23	88	3	7,08	7,23	7,06	0,07	7,22	0,07	1,0	0,9	-0,3	-0,1
NS 4720, 2. utg.				87	3	7,08	7,23	7,06	0,07	7,22	0,07	1,0	0,9	-0,2	-0,1
Annen metode				1	0			6,90		7,20				-2,5	-0,4
pH	CD	5,19	5,09	88	3	5,19	5,09	5,18	0,06	5,08	0,06	1,2	1,2	-0,3	-0,2
NS 4720, 2. utg.				87	3	5,19	5,09	5,18	0,06	5,08	0,06	1,2	1,2	-0,2	-0,2
Annen metode				1	0			5,10		5,00				-1,7	-1,8
Susp. stoff, tørrst., mg/l	AB	190	214	75	1	188	213	187	9	213	8	4,8	3,6	-1,4	-0,5
NS 4733, 2. utg.				65	1	187	213	186	9	212	8	4,7	3,7	-2,0	-0,8
NS-EN 872				6	0	194	215	195	8	215	3	4,0	1,6	2,7	0,5
NS, Büchnertrakt				4	0	193	217	193	3	219	4	1,4	1,9	1,7	2,2
Susp. stoff, tørrst., mg/l	CD	546	570	75	2	559	584	559	12	584	11	2,1	1,9	2,4	2,5
NS 4733, 2. utg.				65	2	559	583	558	11	583	11	2,0	1,8	2,2	2,4
NS-EN 872				6	0	564	591	566	16	590	13	2,8	2,3	3,7	3,4
NS, Büchnertrakt				4	0	561	588	564	12	588	6	2,1	1,0	3,3	3,1
Susp. stoff, gl. rest, mg/l	AB	83	93	36	1	80	90	80	5	91	5	6,0	5,6	-3,5	-2,4
NS 4733, 2. utg.				35	1	80	90	80	5	91	5	6,0	5,7	-3,6	-2,4
NS, Büchnertrakt				1	0			82		92				-1,2	-1,1
Susp. stoff, gl. rest, mg/l	CD	239	249	36	2	246	258	246	7	256	7	2,9	2,8	2,8	2,7
NS 4733, 2. utg.				35	2	245	258	245	7	256	7	2,9	2,8	2,7	2,7
NS, Büchnertrakt				1	0			253		258				5,9	3,6
Kjem. oks. forbr., mg/l O	EF	588	517	59	4	600	529	609	37	537	36	6,0	6,7	3,5	3,9
Rørmetode/fotometri				33	4	606	536	616	32	548	39	5,3	7,1	4,8	6,1
NS 4748, 2. utg.				26	0	594	523	600	40	524	27	6,6	5,2	2,1	1,4
Kjem. oks. forbr., mg/l O	GH	113	136	59	6	111	131	114	17	134	15	14,6	11,2	1,2	-1,7
Rørmetode/fotometri				33	6	114	132	117	17	136	16	14,9	11,4	3,5	-0,3
NS 4748, 2. utg.				26	0	111	131	112	16	132	14	14,2	11,0	-1,2	-3,2
Biokj. oks. f. 5 d., mg/l O	EF	397	352	13	1	397	352	406	48	365	43	11,9	11,7	2,3	3,7
NS 4758				6	1	428	400	427	63	390	48	14,8	12,3	7,7	10,8
NS-EN 1899-1, elektr.				6	0	391	339	382	23	340	25	6,0	7,5	-3,7	-3,5
NS 4749, Winkler				1	0			445		391				12,1	11,1
Biokj. oks. f. 5 d., mg/l O	GH	67	83	13	0	67	83	67	10	83	12	15,1	14,4	-0,4	-0,1
NS 4758				6	0	68	89	67	15	84	15	21,6	17,6	0,5	1,1
NS-EN 1899-1, elektr.				6	0	67	81	65	4	80	9	5,9	11,4	-3,2	-3,8
NS 4749, Winkler				1	0			74		95				10,4	14,5
Biokj. oks. f. 7d., mg/l O	EF	435	383	17	1	444	396	455	52	403	36	11,4	8,9	4,7	5,3
NS-EN 1899-1, elektr.				8	0	431	391	440	41	391	32	9,3	8,3	1,1	2,2
NS 4758				7	1	444	412	467	70	416	43	15,1	10,4	7,3	8,6
NS 4749, Winkler				1	0			481		415				10,6	8,4
NS-EN 1899-1, Winkler				1	0			484		413				11,3	7,8
Biokj. oks. f. 7d., mg/l O	GH	70	87	18	0	75	93	73	12	90	13	16,3	14,0	3,7	3,2
NS 4758				8	0	77	97	74	14	91	15	18,6	16,9	6,1	5,0
NS-EN 1899-1, elektr.				8	0	71	86	73	7	86	10	9,1	11,9	4,7	-0,9
NS 4749, Winkler				1	0			79		98				12,9	12,6
NS-EN 1899-1, Winkler				1	0			47		98				-32,9	12,6

U = Resultater som er utelatt fra den statistiske behandlingen

Tabell 2. (forts.)

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		
Tot. org. karbon, mg/l C	EF	235	207	28	2	239	211	237	10	210	7	4,3	3,4	0,8	1,3
Shimadzu 5000				7	1	238	211	240	11	211	7	4,5	3,2	2,1	2,0
Astro 2001				5	0	241	215	242	3	214	3	1,1	1,4	2,9	3,4
Dohrmann DC-190				5	0	240	203	234	15	205	10	6,2	4,9	-0,3	-1,2
Astro 2100				3	0	227	206	231	7	207	2	3,0	1,1	-1,7	0,2
Dohrman Apollo 9000				2	0			235		210				-0,2	1,4
Elementar highTOC				1	0			214		199				-8,9	-3,9
OI Analytical 1010				1	0			250		220				6,4	6,3
OI Analytical 1020A				1	0			236		211				0,4	1,9
Phoenix 8000				1	0			242		218				3,0	5,3
Skalar CA20				1	0			234		203				-0,4	-1,9
Skalar Formacs				1	1			263		253				11,9	22,2
Tot. org. karbon, mg/l C	GH	43,9	53,0	28	2	45,4	53,6	47,2	5,5	54,8	4,6	11,6	8,3	7,5	3,4
Shimadzu 5000				7	1	45,2	53,4	45,3	1,8	54,0	2,4	4,0	4,4	3,2	1,8
Astro 2001				5	0	47,0	54,2	48,4	6,1	56,3	6,1	12,5	10,9	10,2	6,3
Dohrmann DC-190				5	0	43,4	53,2	46,8	8,0	52,4	1,9	17,0	3,7	6,6	-1,1
Astro 2100				3	0	46,7	51,5	50,4	9,3	57,3	10,1	18,5	17,7	14,8	8,1
Dohrman Apollo 9000				2	0			45,6		53,5				3,9	0,9
Elementar highTOC				1	0			55,5		62,0				26,4	17,0
OI Analytical 1010				1	0			47,5		54,8				8,2	3,4
OI Analytical 1020A				1	0			47,0		54,0				7,1	1,9
Phoenix 8000				1	0			44,0		54,0				0,2	1,9
Skalar CA20				1	0			43,2		53,4				-1,6	0,8
Skalar Formacs				1	1			64,8		72,4				47,6	36,6
Totalfosfor, mg/l P	EF	0,811	0,506	45	8	0,812	0,512	0,814	0,061	0,516	0,032	7,5	6,3	0,3	1,9
NS 4725, 3. utg.				17	2	0,820	0,512	0,827	0,050	0,516	0,026	6,0	5,1	1,9	2,0
Enkel fotometri				12	5	0,812	0,520	0,793	0,097	0,527	0,033	12,3	6,2	-2,2	4,2
Autoanalysator				8	0	0,806	0,505	0,789	0,050	0,505	0,023	6,4	4,5	-2,7	-0,2
FIA/SnCl ₂				7	1	0,824	0,524	0,839	0,045	0,514	0,056	5,4	10,9	3,4	1,5
NS-EN 1189				1	0			0,810		0,520				-0,1	2,8
Totalfosfor, mg/l P	GH	4,36	4,14	45	5	4,38	4,14	4,37	0,21	4,20	0,28	4,9	6,7	0,2	1,4
NS 4725, 3. utg.				17	2	4,34	4,13	4,38	0,13	4,23	0,35	3,0	8,2	0,6	2,1
Enkel fotometri				12	2	4,31	4,10	4,36	0,25	4,17	0,21	5,7	5,0	-0,1	0,7
Autoanalysator				8	0	4,38	4,13	4,27	0,26	4,06	0,25	6,2	6,1	-2,1	-1,9
FIA/SnCl ₂				7	1	4,47	4,30	4,49	0,25	4,36	0,23	5,5	5,3	3,0	5,4
NS-EN 1189				1	0			4,41		4,18				1,1	1,0
Totalnitrogen, mg/l N	EF	4,99	4,51	29	0	5,12	4,55	4,99	0,77	4,36	0,71	15,4	16,4	-0,1	-3,3
NS 4743, 2. utg.				1	0			4,70		4,16				-5,8	-7,8
Autoanalysator				10	0	5,13	4,57	5,13	0,35	4,52	0,43	6,8	9,6	2,8	0,1
FIA				9	0	5,27	4,72	5,28	0,28	4,62	0,37	5,4	8,0	5,8	2,5
Kjeldahl/Devarda				1	0			5,00		4,60				0,2	2,0
Enkel fotometri				7	0	4,6	3,6	4,43	1,38	3,77	1,16	31,2	30,7	-11,2	-16,5
NS-EN ISO 11905-1				1	0			5,08		4,55				1,8	0,9

U = Resultatpar som er utelatt fra den statistiske behandlingen

Tabell 2. (forts.)

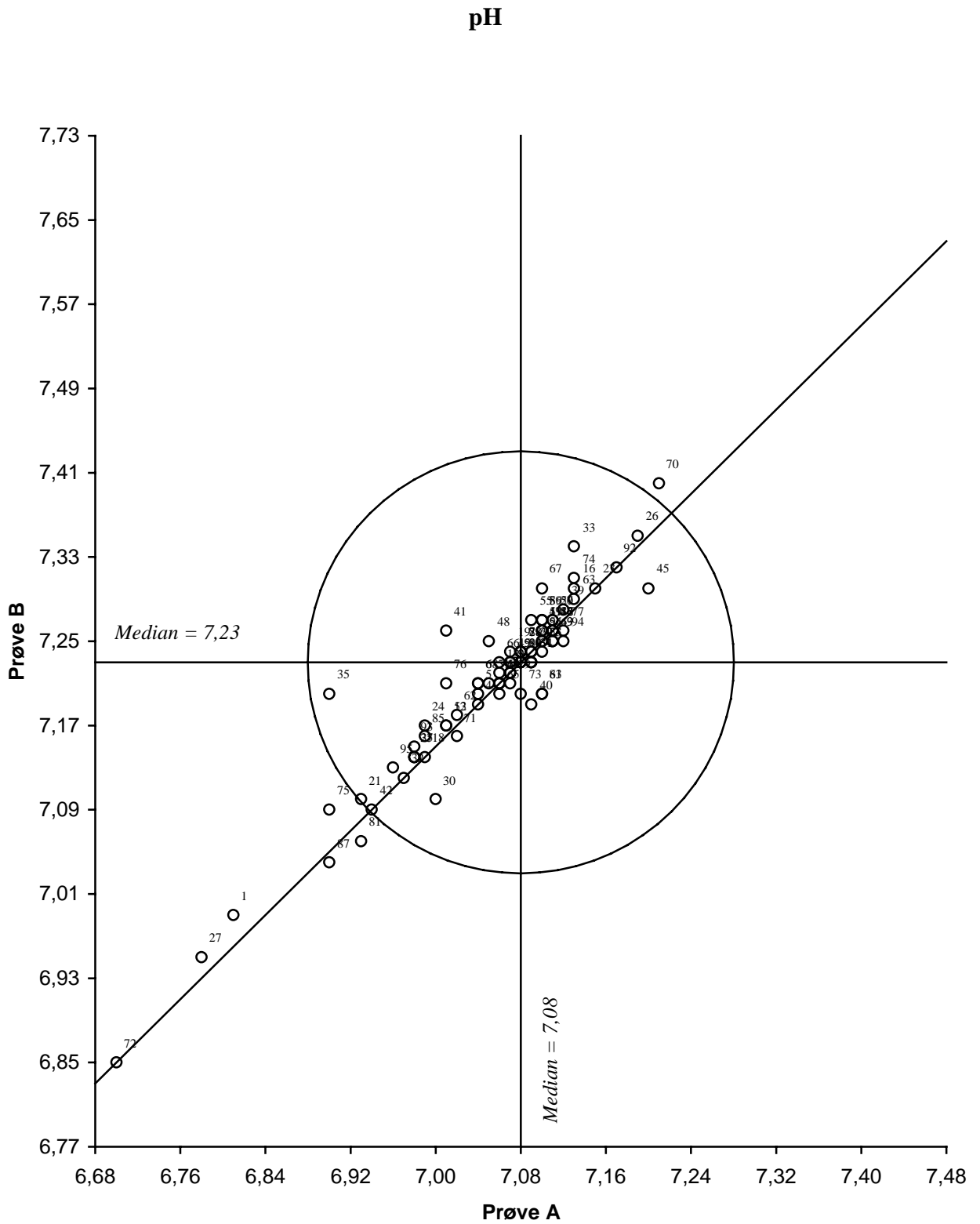
Analysevariable og metoder	Pr.- par	Sann verdi		Antall lab.		Median		Middel/Std.avv.		Middel/Std.avv.		Rel. std.avv., %		Relativ feil, %				
		Pr. 1	Pr. 2	Ialt	U	Pr. 1	Pr. 2	Prøve 1	Prøve 2	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 1	Pr. 2					
Totalnitrogen, mg/l N	GH	61,6	58,6	29	1	62,4	59,7	63,2	4,5	59,4	5,6	7,1	9,5	2,6	1,4			
Autoanalysator				10	0	62,4	58,9	63,4	3,1	58,4	5,4	4,9	9,2	2,9	-0,4			
FIA				9	0	64,4	60,5	63,5	6,4	61,3	5,6	10,1	9,1	3,0	4,6			
Enkel fotometri				7	1	64,9	60,5	64,3	3,8	58,8	5,7	5,9	9,7	4,4	0,3			
Kjeldahl/Devarda				1	0					57,2						-7,1	-14,3	
NS 4743, 2. utg.				1	0					60,5							-1,8	14,0
NS-EN ISO 11905-1				1	0					61,9							0,5	0,0
Aluminium, mg/l Al	IJ	0,880	0,825	26	1	0,884	0,825	0,884	0,067	0,814	0,086	7,6	10,6	0,4	-1,3			
ICP/AES				14	0	0,886	0,827	0,881	0,030	0,826	0,029	3,4	3,5	0,1	0,1			
AAS, NS 4773, 2. utg.				6	0	0,890	0,826	0,899	0,030	0,807	0,119	3,3	14,7	2,2	-2,2			
AAS, NS 4781				4	0	0,821	0,771	0,853	0,165	0,772	0,168	19,3	21,8	-3,0	-6,4			
Enkel fotometri				1	1					0,195						-77,8	-81,5	
FIA				1	0					0,952						8,2	5,3	
Aluminium, mg/l Al	KL	0,110	0,132	25	2	0,116	0,136	0,118	0,015	0,139	0,017	12,4	12,0	7,4	5,0			
ICP/AES				14	0	0,113	0,136	0,116	0,014	0,135	0,013	11,7	9,6	5,4	2,5			
AAS, NS 4773, 2. utg.				5	1	0,113	0,134	0,114	0,015	0,139	0,024	12,9	17,6	3,9	4,9			
AAS, NS 4781				4	0	0,127	0,145	0,125	0,018	0,145	0,021	14,1	14,6	13,6	9,8			
Enkel fotometri				1	1					0,037						-66,4	-58,3	
FIA				1	0					0,138						25,5	21,2	
Bly, mg/l Pb	IJ	1,43	1,30	32	2	1,42	1,30	1,41	0,04	1,29	0,03	2,9	2,4	-1,2	-0,5			
AAS, NS 4773, 2. utg.				16	2	1,41	1,30	1,41	0,04	1,30	0,03	2,8	2,5	-1,5	-0,4			
ICP/AES				15	0	1,41	1,30	1,41	0,04	1,29	0,03	3,1	2,5	-1,1	-0,6			
AAS, NS 4781				1	0					1,45						1,4	0,0	
Bly, mg/l Pb	KL	0,104	0,130	32	4	0,104	0,130	0,107	0,011	0,131	0,010	10,2	7,8	2,4	0,4			
AAS, NS 4773, 2. utg.				16	4	0,102	0,130	0,105	0,012	0,129	0,010	11,2	7,6	0,7	-0,7			
ICP/AES				15	0	0,103	0,131	0,107	0,010	0,131	0,010	9,7	8,0	3,1	0,7			
AAS, NS 4781				1	0					0,117						12,5	10,0	
Jern, mg/l Fe	IJ	0,072	0,090	42	4	0,073	0,090	0,076	0,011	0,093	0,010	14,2	10,8	5,9	3,2			
AAS, NS 4773, 2. utg.				22	2	0,075	0,090	0,076	0,012	0,093	0,012	16,0	12,7	6,0	2,8			
ICP/AES				17	1	0,073	0,090	0,073	0,004	0,091	0,004	5,5	4,6	1,8	0,9			
Enkel fotometri				2	1					0,106						47,2	24,4	
NS 4741	1	0					0,092						27,8	25,6				
Jern, mg/l Fe	KL	0,600	0,540	43	3	0,600	0,544	0,599	0,018	0,543	0,017	2,9	3,2	-0,1	0,5			
AAS, NS 4773, 2. utg.				23	1	0,600	0,542	0,600	0,020	0,543	0,020	3,3	3,7	-0,1	0,5			
ICP/AES				17	1	0,595	0,542	0,598	0,015	0,540	0,013	2,5	2,4	-0,3	0,1			
Enkel fotometri				2	1					0,622						3,7	5,2	
NS 4741	1	0					0,597							-0,5	3,5			
Kadmium, mg/l Cd	IJ	0,128	0,120	31	0	0,128	0,120	0,128	0,005	0,120	0,004	3,7	3,4	-0,2	-0,4			
ICP/AES				15	0	0,129	0,120	0,128	0,006	0,120	0,005	4,5	4,1	-0,3	-0,3			
AAS, NS 4773, 2. utg.				13	0	0,128	0,120	0,128	0,004	0,120	0,003	3,1	2,9	0,1	-0,4			
AAS, NS 4781				3	0	0,126	0,118	0,126	0,003	0,119	0,002	2,4	1,5	-1,6	-0,8			
Kadmium, mg/l Cd	KL	0,016	0,019	31	2	0,016	0,019	0,015	0,002	0,019	0,002	11,6	12,2	-4,3	-0,5			
ICP/AES				15	1	0,016	0,019	0,016	0,001	0,019	0,002	8,8	9,1	-1,8	0,4			
AAS, NS 4773, 2. utg.				13	1	0,016	0,019	0,015	0,002	0,019	0,003	12,8	16,0	-5,2	-0,4			
AAS, NS 4781				3	0	0,015	0,019	0,014	0,003	0,018	0,002	18,9	9,6	-12,5	-5,3			

U = Resultatpar som er utelatt fra den statistiske behandlingen.

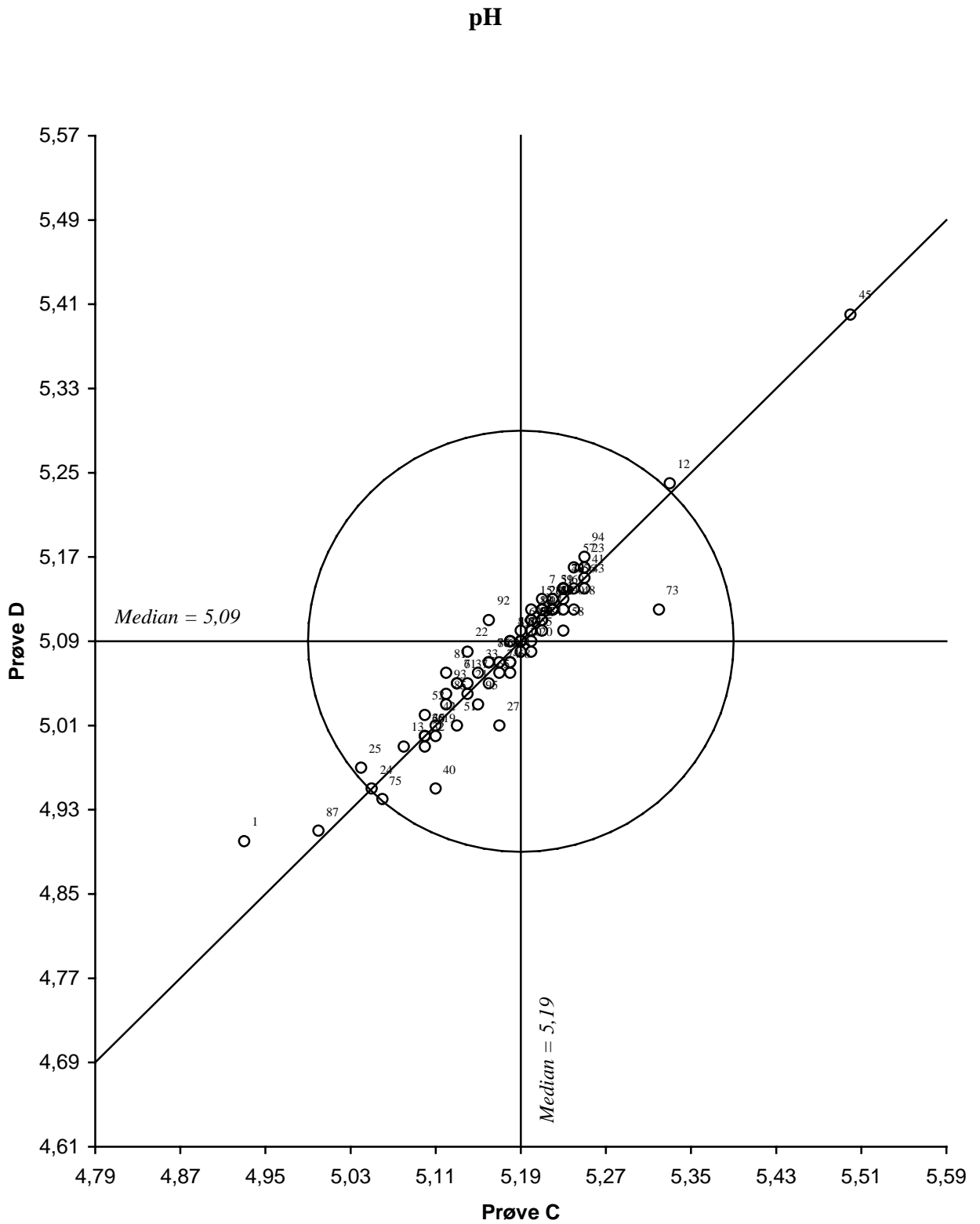
Tabell 2. (forts.)

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		
Kobber, mg/l Cu	IJ	1,28	1,20	39	1	1,27	1,19	1,27	0,04	1,18	0,03	2,8	2,7	-1,1	-1,4
AAS, NS 4773, 2. utg.				22	1	1,28	1,20	1,28	0,04	1,19	0,03	2,8	2,3	-0,4	-0,8
ICP/AES				17	0	1,26	1,17	1,25	0,03	1,17	0,03	2,6	3,0	-2,0	-2,2
Kobber, mg/l Cu	KL	0,160	0,192	39	1	0,160	0,190	0,160	0,010	0,191	0,011	6,2	5,7	0,3	-0,5
AAS, NS 4773, 2. utg.				22	1	0,160	0,192	0,162	0,012	0,194	0,013	7,3	6,5	1,0	0,9
ICP/AES				17	0	0,159	0,188	0,159	0,007	0,188	0,008	4,2	4,0	-0,7	-2,3
Krom, mg/l Cr	IJ	0,274	0,343	35	0	0,280	0,350	0,282	0,020	0,347	0,023	7,1	6,6	2,9	1,2
ICP/AES				15	0	0,278	0,345	0,277	0,009	0,345	0,013	3,2	3,7	1,1	0,7
AAS, NS 4773, 2. utg.				12	0	0,292	0,359	0,288	0,024	0,353	0,023	8,2	6,5	5,2	2,9
AAS, lystg./acetylen				5	0	0,274	0,331	0,277	0,025	0,331	0,040	9,2	12,0	0,9	-3,4
AAS, NS 4781				2	0			0,271		0,343				-1,1	0,0
AAS, flamme, annen				1	0			0,330		0,390				20,4	13,7
Krom, mg/l Cr	KL	2,29	2,06	35	1	2,32	2,10	2,35	0,13	2,11	0,12	5,6	5,8	2,6	2,6
ICP/AES				15	0	2,32	2,09	2,31	0,09	2,09	0,07	3,9	3,4	0,9	1,2
AAS, NS 4773, 2. utg.				12	0	2,46	2,20	2,41	0,14	2,17	0,14	5,6	6,3	5,1	5,4
AAS, lystg./acetylen				5	0	2,27	2,03	2,28	0,08	2,03	0,08	3,6	3,9	-0,6	-1,4
AAS, NS 4781				2	1			2,24		1,99				-2,2	-3,4
AAS, flamme, annen				1	0			2,71		2,41				18,3	17,0
Mangan, mg/l Mn	IJ	0,240	0,300	39	1	0,242	0,300	0,240	0,010	0,300	0,011	4,2	3,7	0,1	-0,1
AAS, NS 4773, 2. utg.				20	1	0,243	0,300	0,241	0,010	0,299	0,011	4,2	3,6	0,4	-0,4
ICP/AES				16	0	0,242	0,303	0,239	0,010	0,301	0,010	4,1	3,5	-0,3	0,2
Enkel fotometri				1	0			0,255		0,305				6,3	1,7
AAS, flamme, annen				1	0			0,240		0,320				0,0	6,7
AAS, NS 4774				1	0			0,225		0,282				-6,2	-6,0
Mangan, mg/l Mn	KL	2,00	1,80	39	1	2,00	1,80	2,00	0,07	1,80	0,07	3,7	3,7	-0,1	-0,1
AAS, NS 4773, 2. utg.				20	0	2,00	1,80	2,00	0,09	1,80	0,08	4,4	4,3	0,0	0,2
ICP/AES				16	0	1,99	1,80	1,99	0,06	1,79	0,06	3,1	3,2	-0,3	-0,6
Enkel fotometri				1	1			1,33		1,22				-33,5	-32,2
AAS, flamme, annen				1	0			2,00		1,80				0,0	0,0
AAS, NS 4774				1	0			2,02		1,80				1,0	0,0
Nikkel, mg/l Ni	IJ	2,09	1,90	36	1	2,06	1,88	2,06	0,06	1,88	0,04	2,8	2,4	-1,3	-1,2
AAS, NS 4773, 2. utg.				19	1	2,05	1,88	2,07	0,05	1,88	0,05	2,6	2,4	-1,1	-0,9
ICP/AES				16	0	2,06	1,89	2,05	0,06	1,88	0,04	3,0	2,4	-1,7	-1,3
AAS, NS 4781				1	0			2,14		1,82				2,4	-4,2
Nikkel, mg/l Ni	KL	0,152	0,190	36	2	0,152	0,191	0,153	0,012	0,192	0,015	7,6	7,6	0,7	1,2
AAS, NS 4773, 2. utg.				19	1	0,150	0,190	0,153	0,010	0,192	0,015	6,7	7,6	0,5	1,2
ICP/AES				16	1	0,152	0,191	0,152	0,013	0,192	0,015	8,7	8,0	0,2	0,8
AAS, NS 4781				1	0			0,169		0,201				11,2	5,8
Sink, mg/l Zn	IJ	1,76	1,60	39	2	1,74	1,59	1,73	0,05	1,58	0,04	2,6	2,8	-1,5	-1,0
AAS, NS 4773, 2. utg.				23	2	1,74	1,59	1,74	0,04	1,58	0,04	2,4	2,8	-1,3	-1,2
ICP/AES				16	0	1,73	1,60	1,73	0,05	1,59	0,04	3,0	2,8	-1,7	-0,8
Sink, mg/l Zn	KL	0,128	0,160	39	2	0,124	0,154	0,124	0,012	0,154	0,013	9,6	8,1	-2,9	-3,5
AAS, NS 4773, 2. utg.				23	2	0,123	0,154	0,124	0,011	0,155	0,014	9,2	9,1	-3,2	-3,3
ICP/AES				16	0	0,126	0,155	0,125	0,013	0,154	0,011	10,4	6,9	-2,4	-3,8

U = Resultatpar som er utelatt fra den statistiske behandlingen.

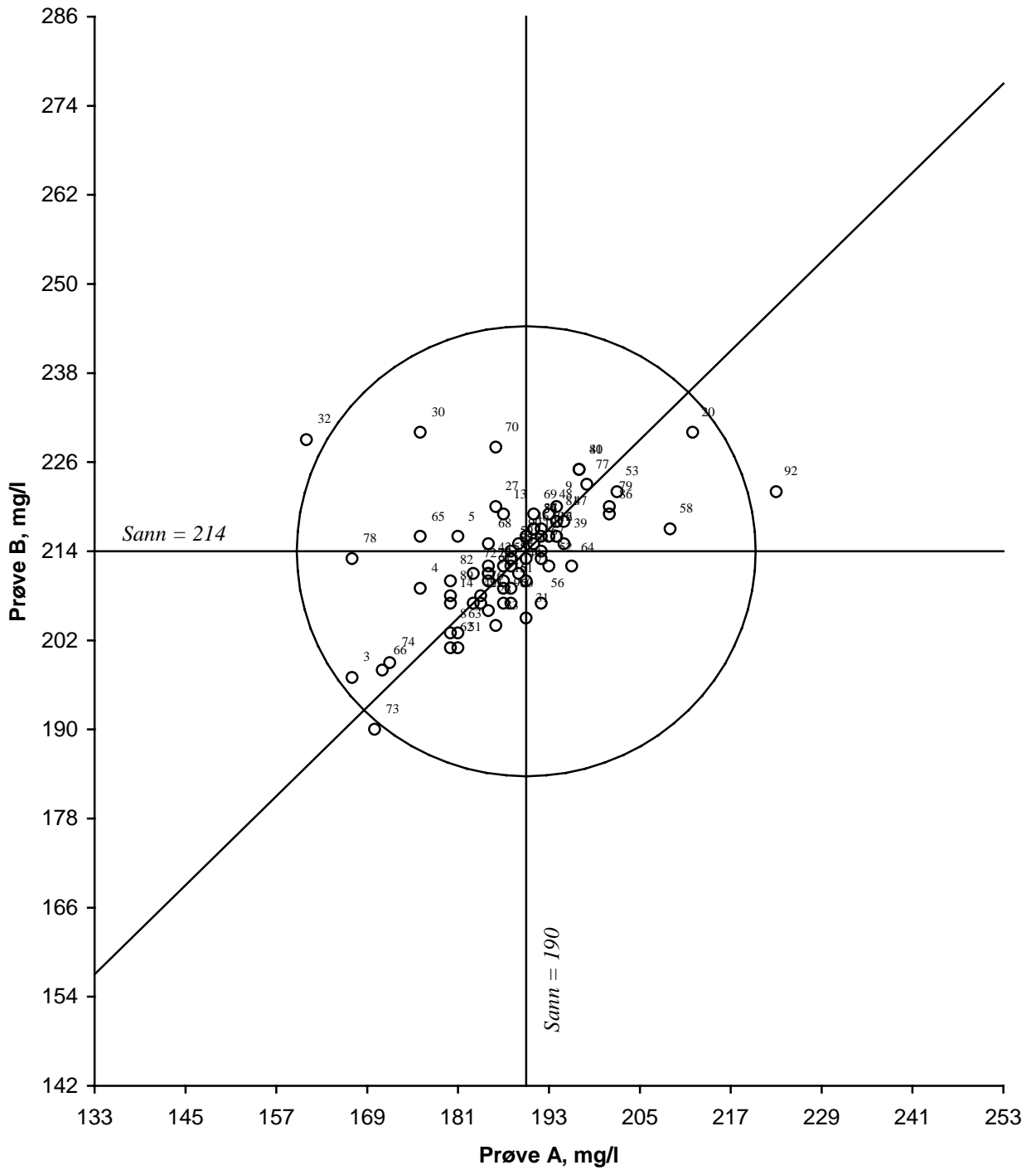


Figur 1. Youndendiagram for pH, prøvepar AB
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 0,2 pH enheter



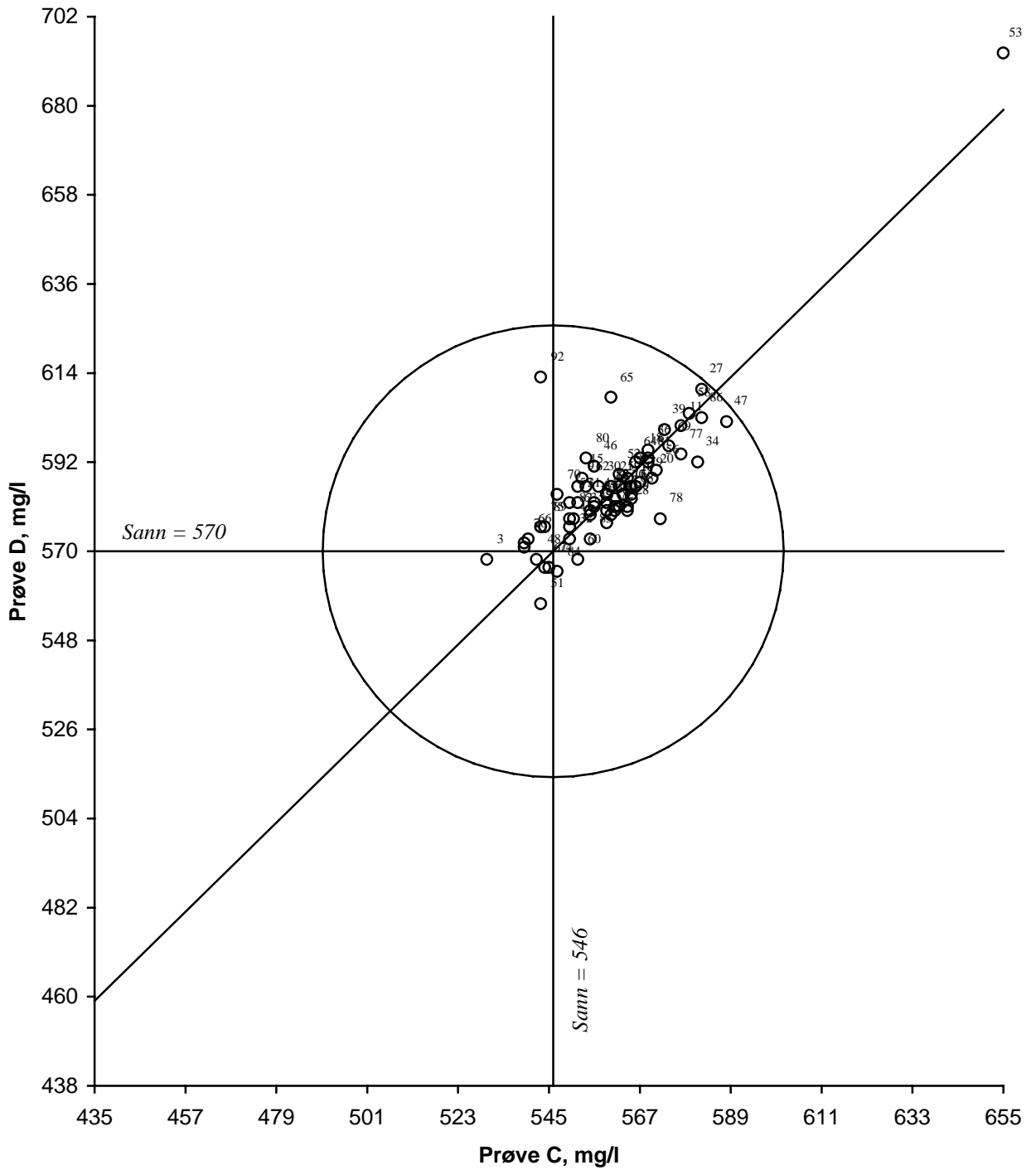
Figur 2. Youndendiagram for pH, prøvepar CD
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, 0,2 pH enheter

Suspendert stoff, tørrstoff



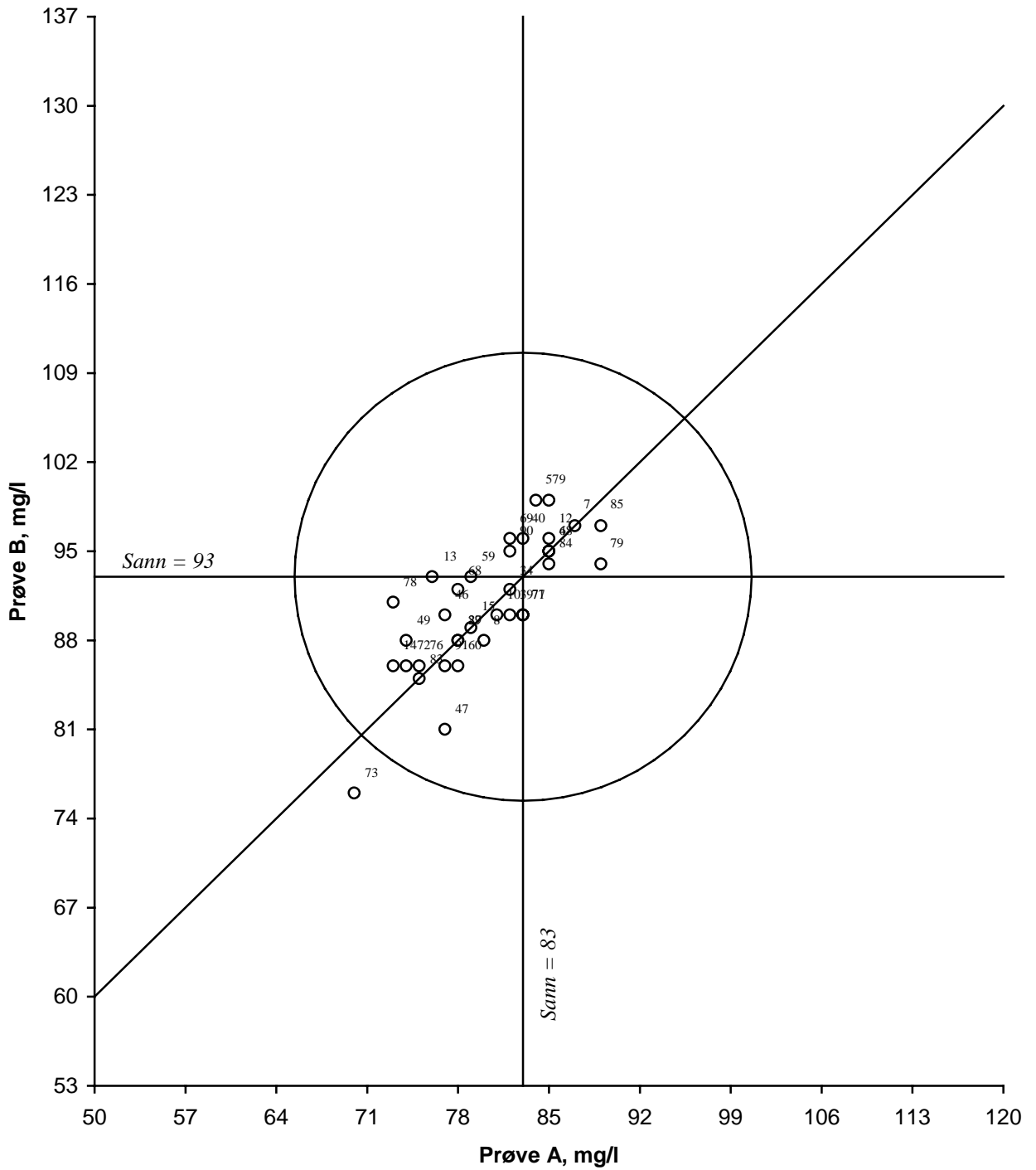
Figur 3. Youtendiagram for suspendert stoff, tørrstoff, prøvepar AB
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Suspendert stoff, tørrstoff



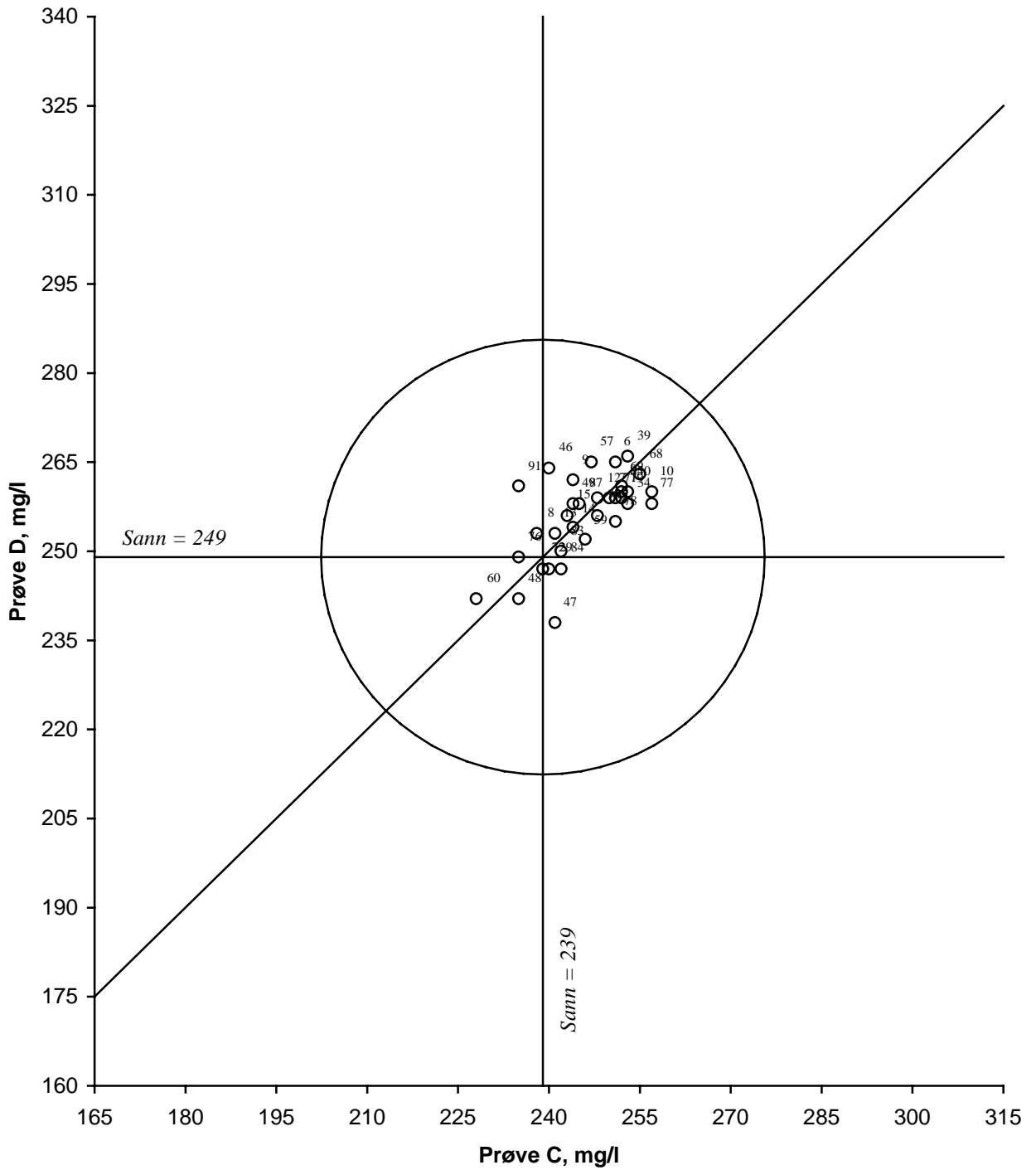
Figur 4. Youtendiagram for suspendert stoff, tørrstoff, prøvepar CD
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Suspendert stoff, gløderest



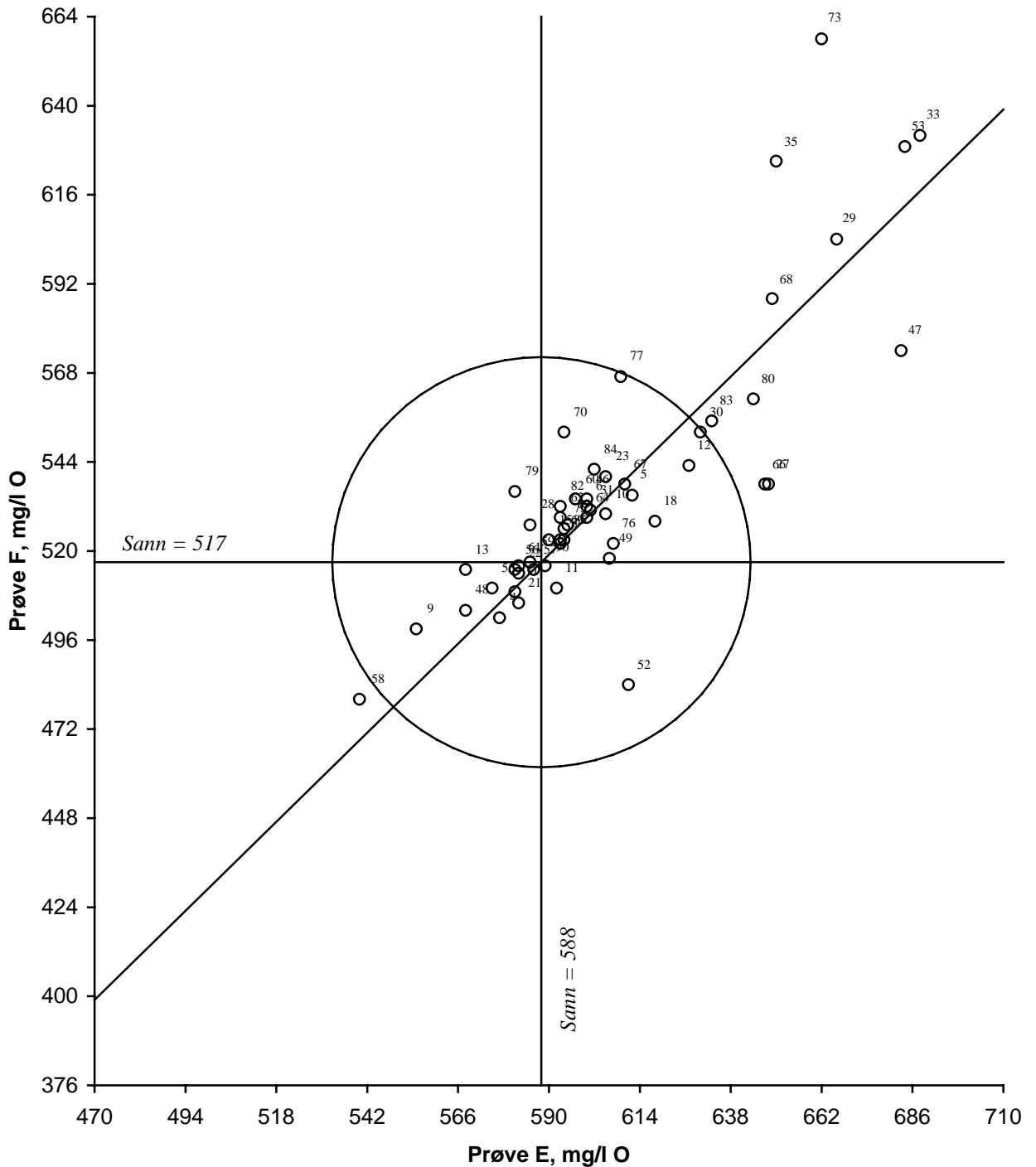
Figur 5. Youdendiagram for suspendert stoff, gløderest, prøvepar AB
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 20 %

Suspendert stoff, gløderest



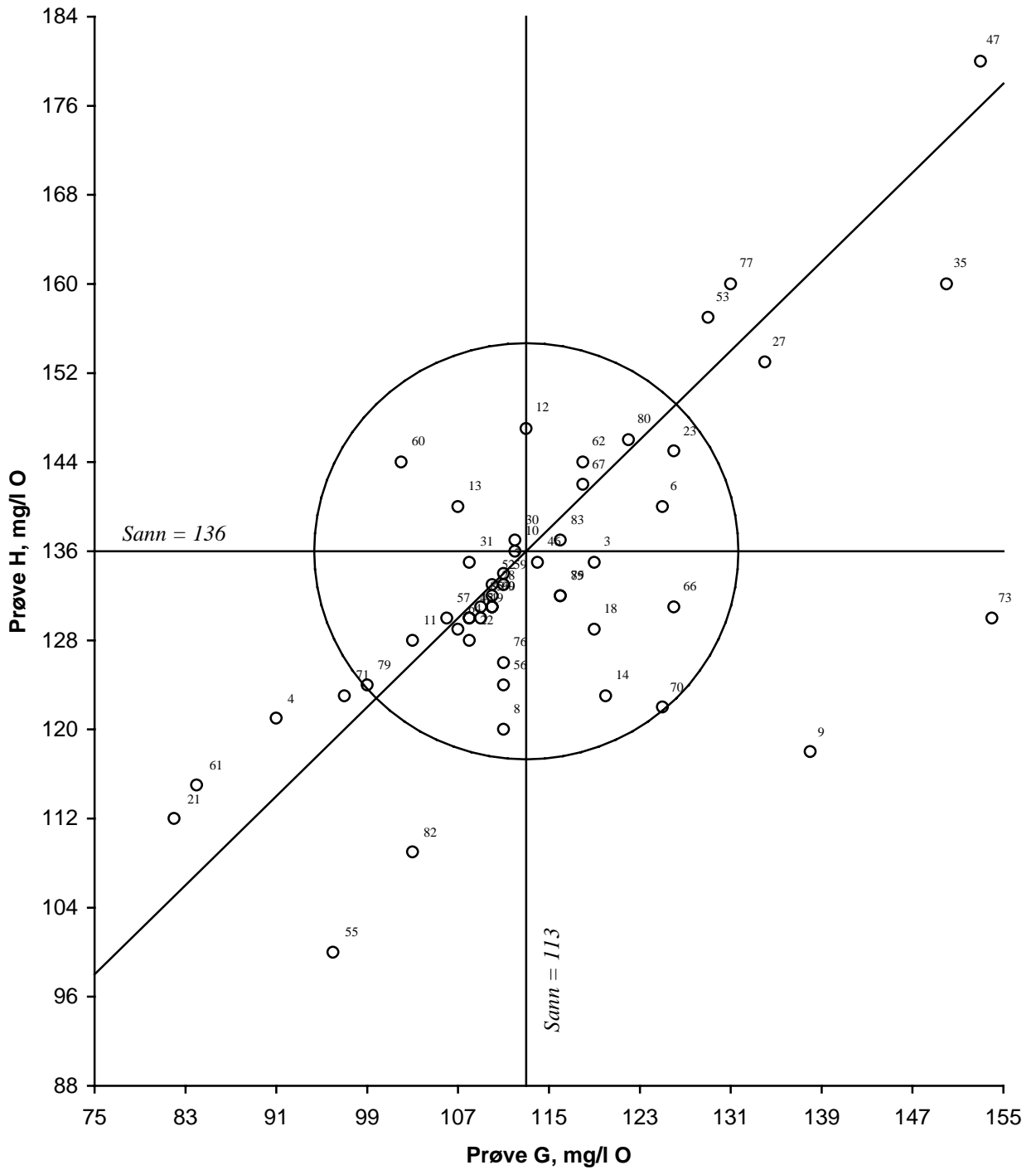
Figur 6. Youndendiagram for suspendert stoff, gløderest, prøvepar CD
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Kjemisk oksygenforbruk, COD_{Cr}



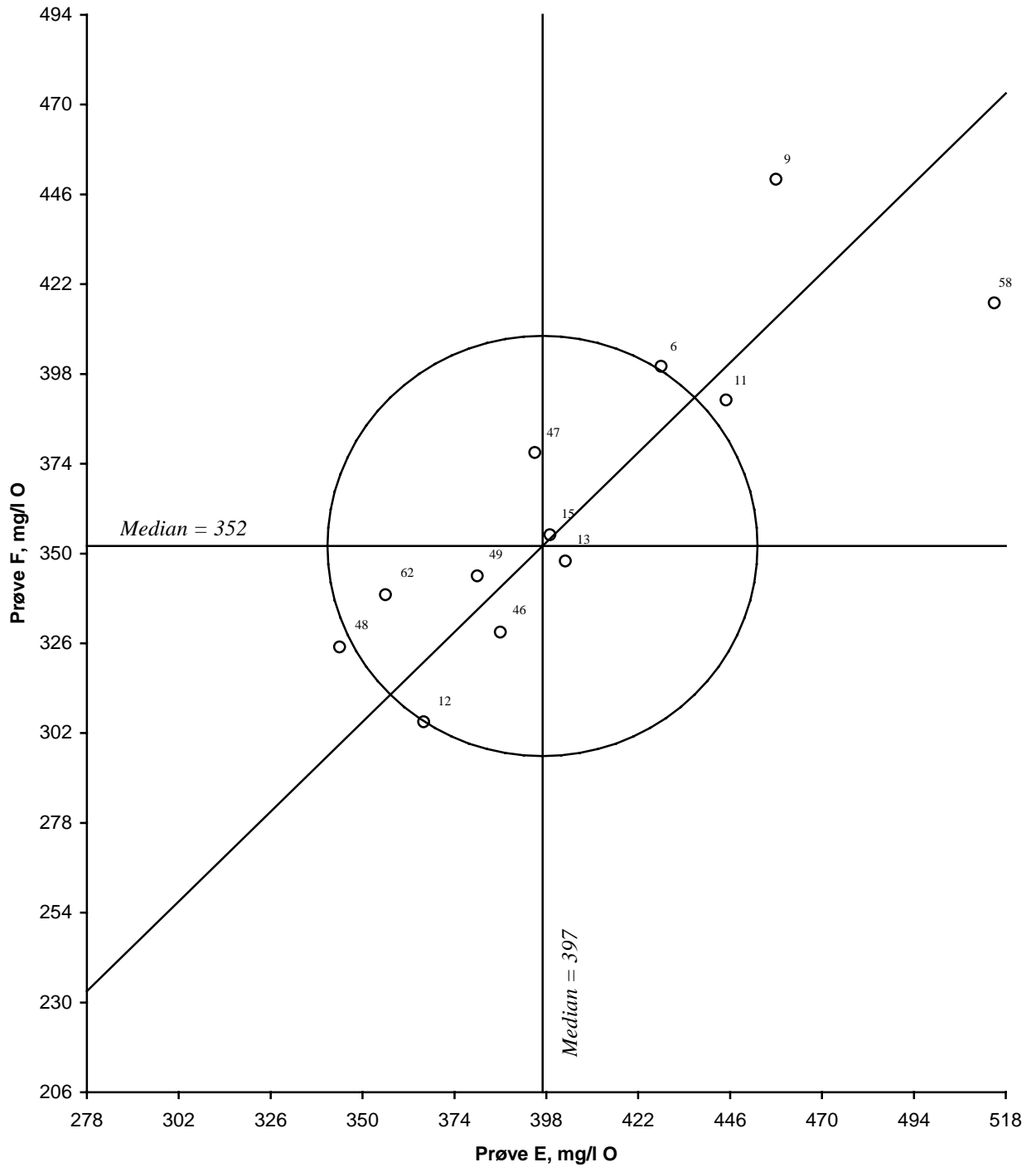
Figur 7. Youtendiagram for kjemisk oksygenforbruk, COD_{Cr}, prøvepar EF
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Kjemisk oksygenforbruk, COD_{Cr}



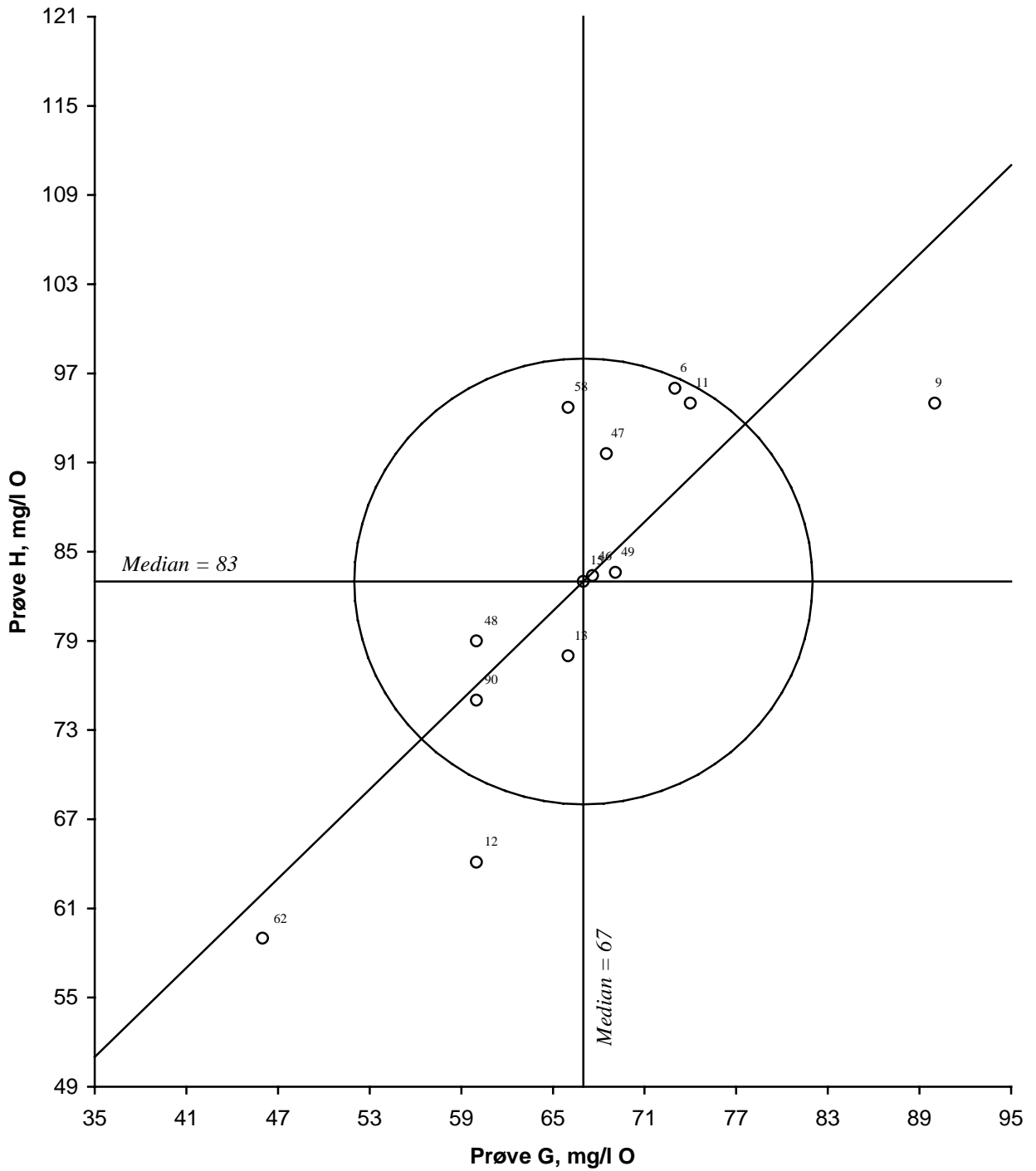
Figur 8. Youtendidiagram for kjemisk oksygenforbruk, COD_{Cr}, prøvepar GH
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Biokjemisk oksygenforbruk 5 dager



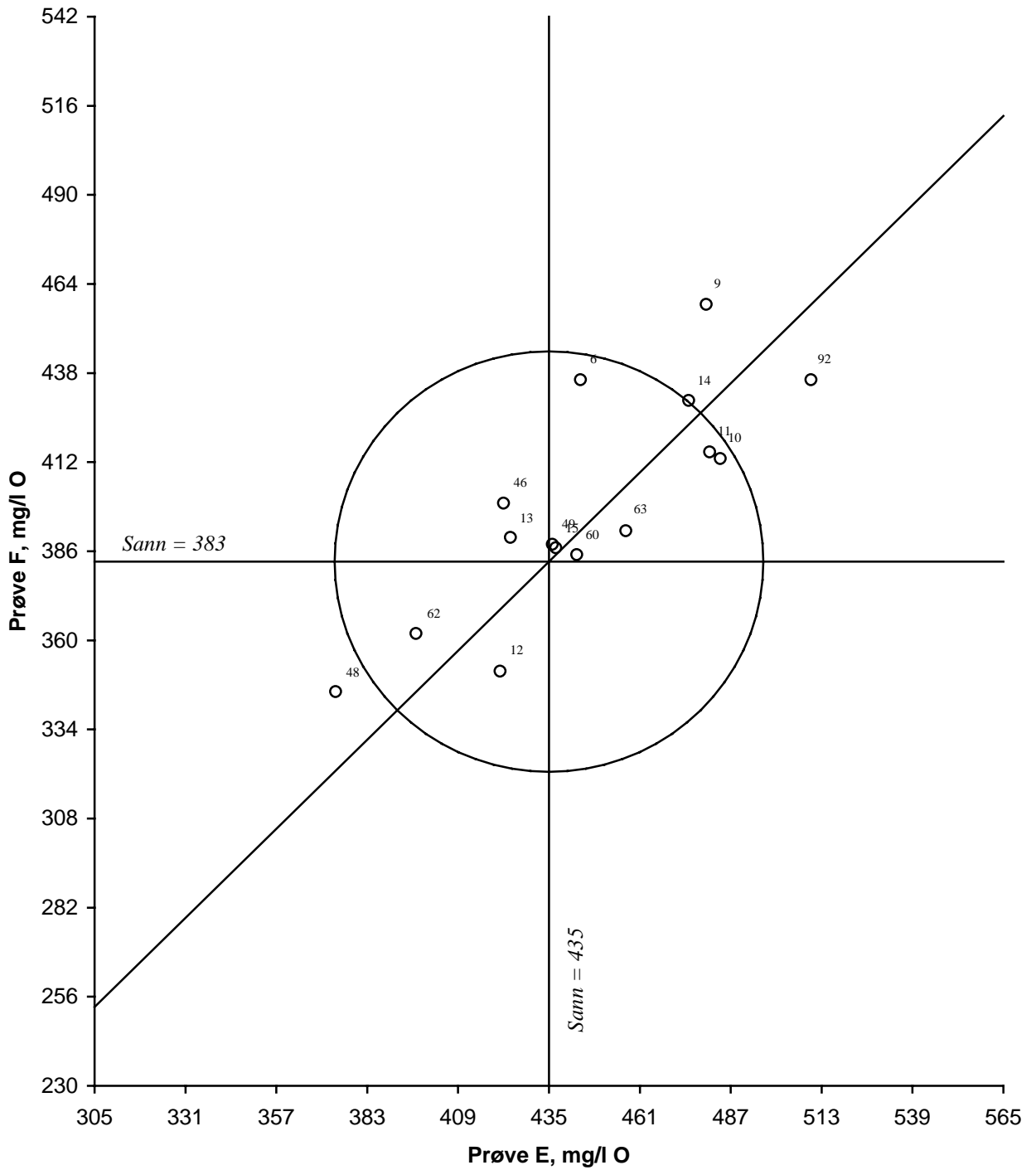
Figur 9. Youdendiagram for biokjemisk oksygenforbruk 5 dager, prøvepar EF Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Biokjemisk oksygenforbruk 5 dager



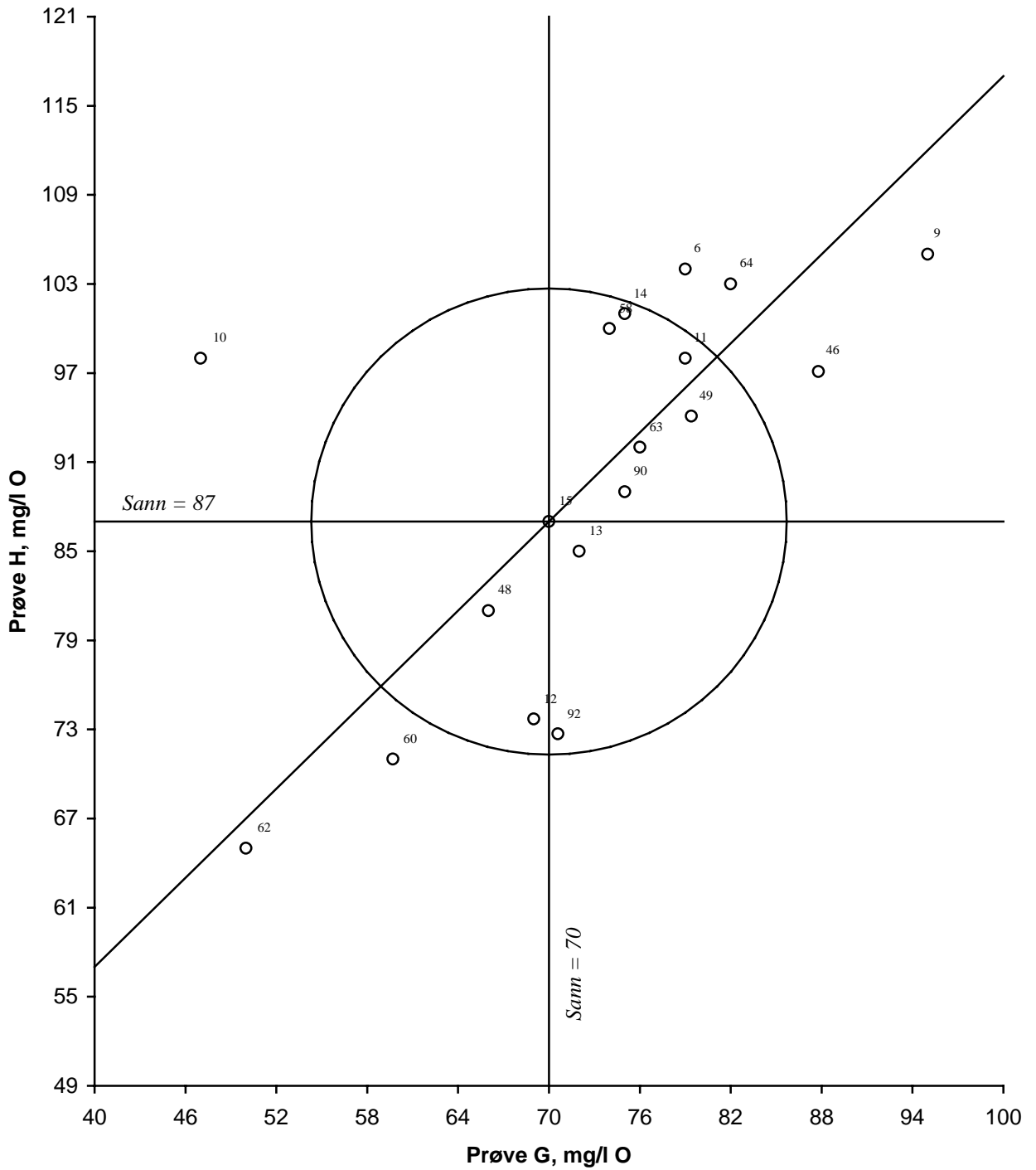
Figur 10. Youdendiagram for biokjemisk oksygenforbruk 5 dager, prøvepar GH
 Akseptansesgrensen, angitt med en sirkel, er 20 %

Biokjemisk oksygenforbruk 7 dager



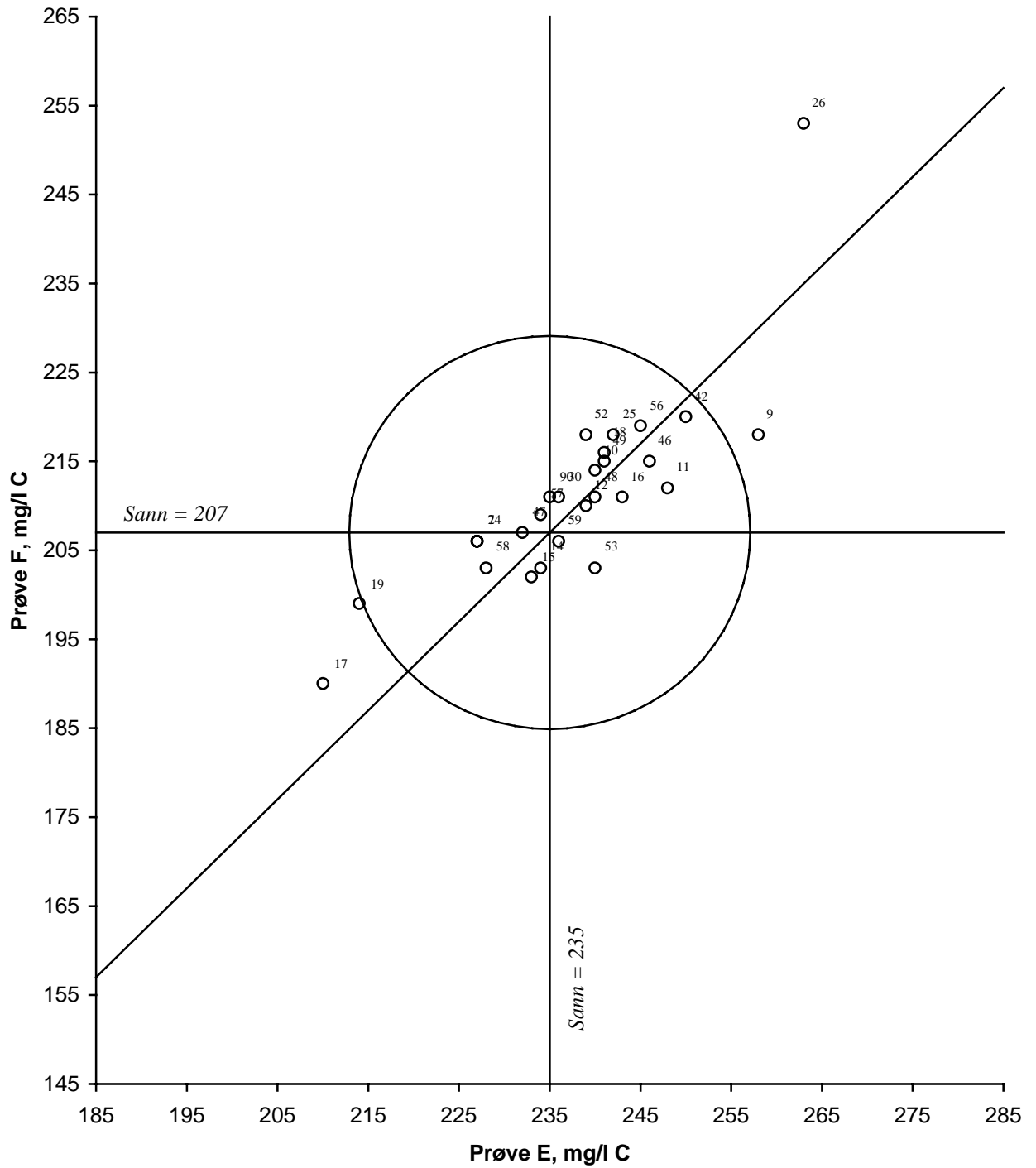
Figur 11. Youtenddiagram for biokjemisk oksygenforbruk 7 dager, prøvepar EF
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Biokjemisk oksygenforbruk 7 dager



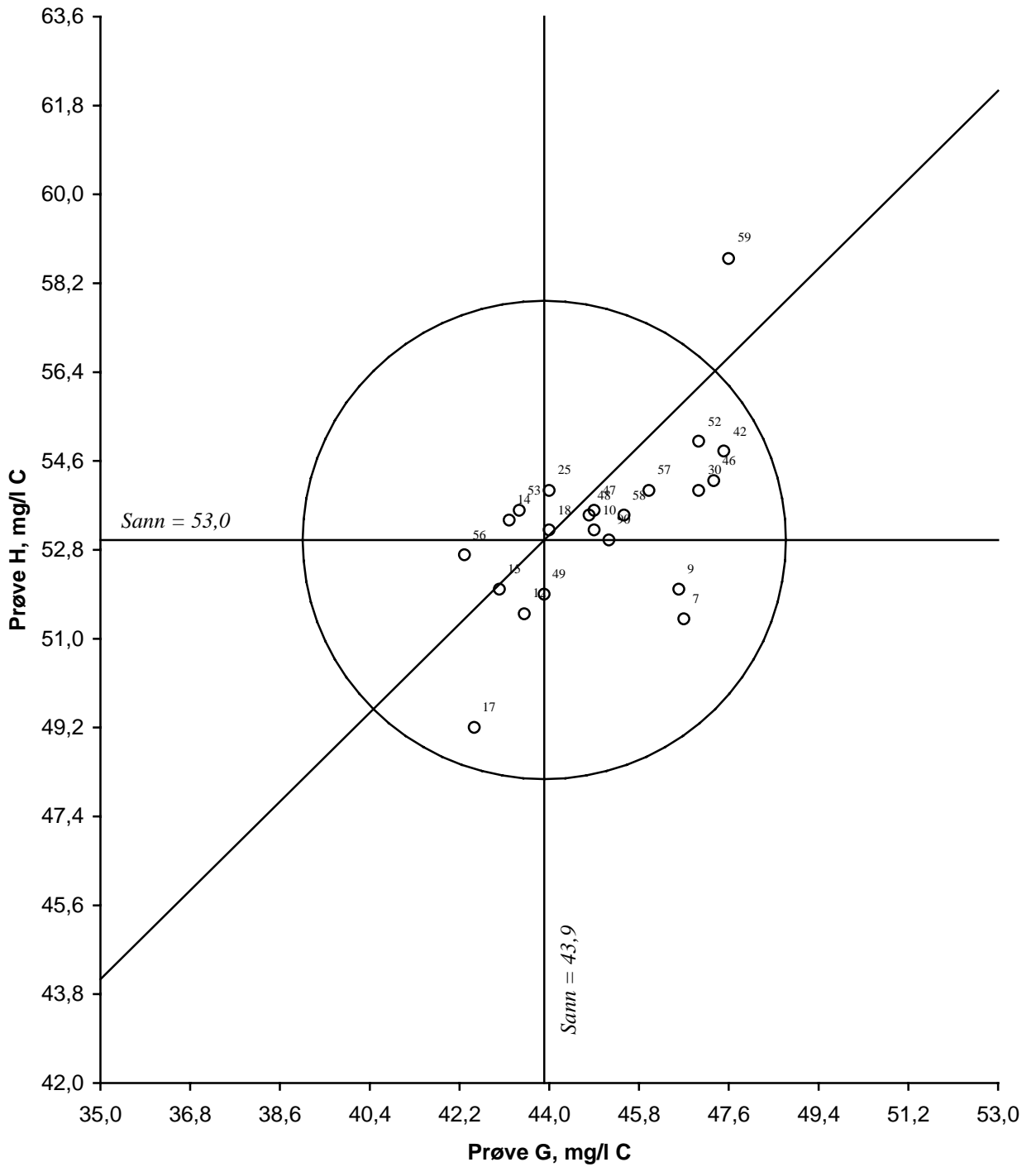
Figur 12. Youndendiagram for biokjemisk oksygenforbruk 7 dager, prøvepar GH
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 20 %

Totalt organisk karbon

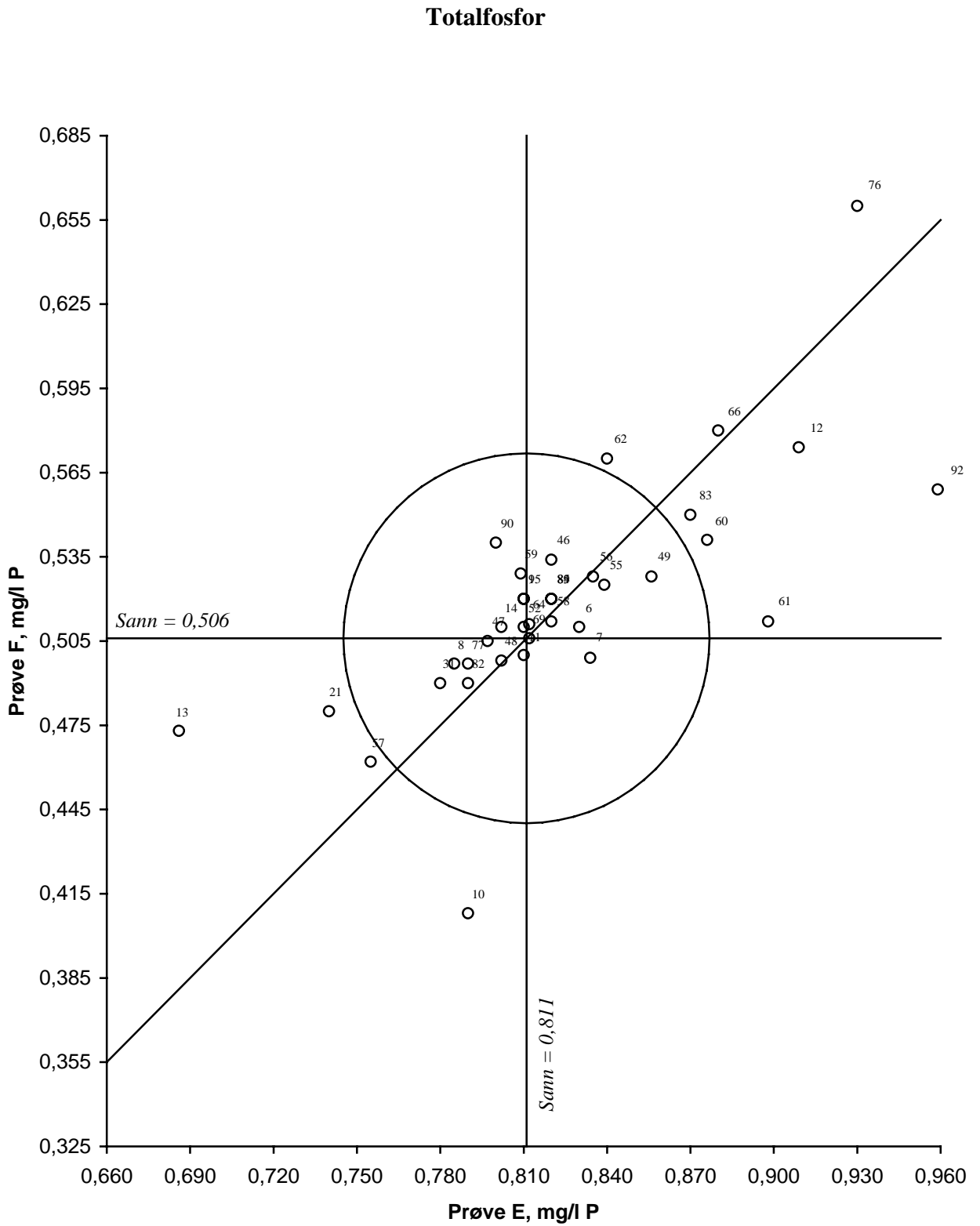


Figur 13. Youtendigram for totalt organisk karbon, prøvepar EF
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

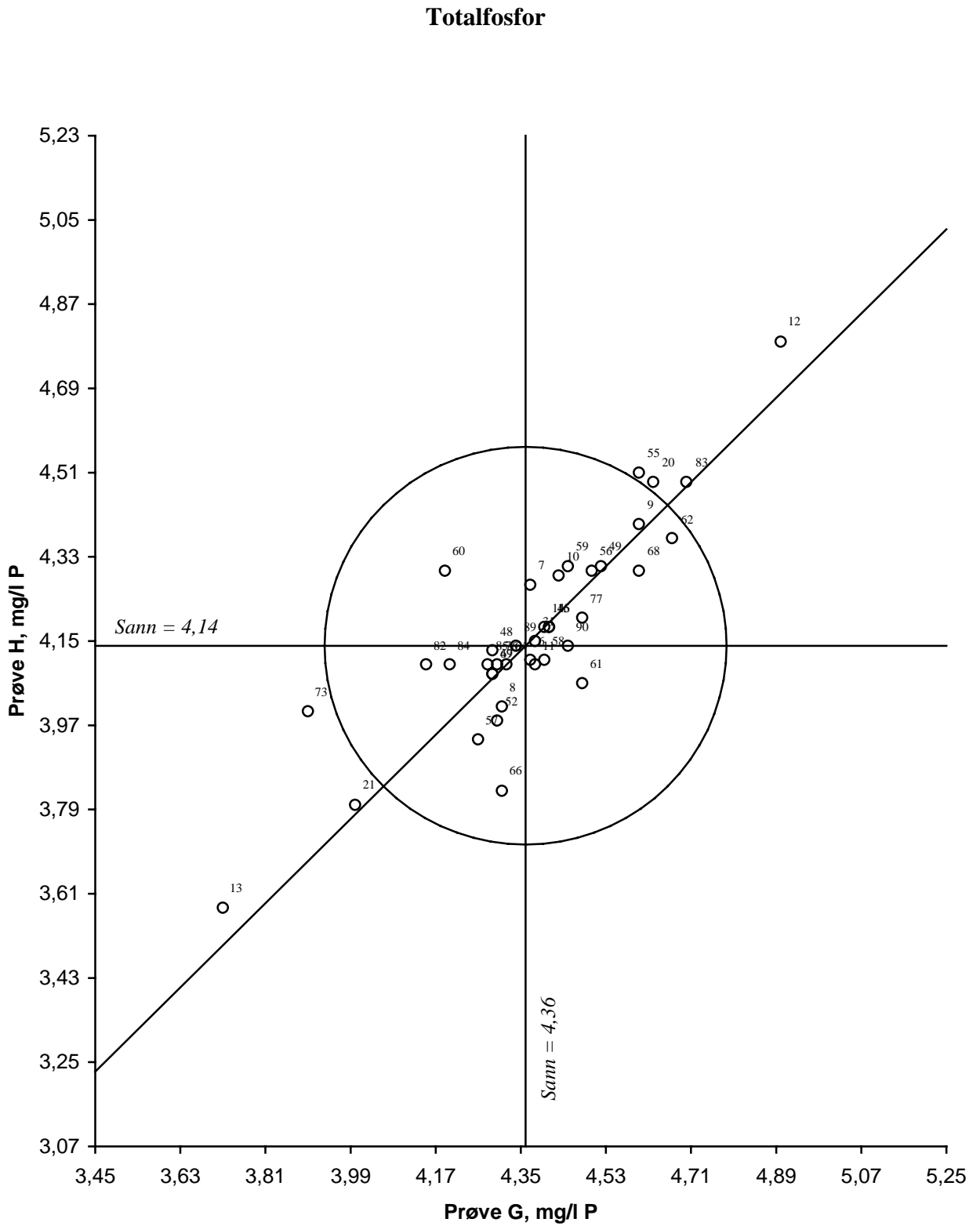
Totalt organisk karbon



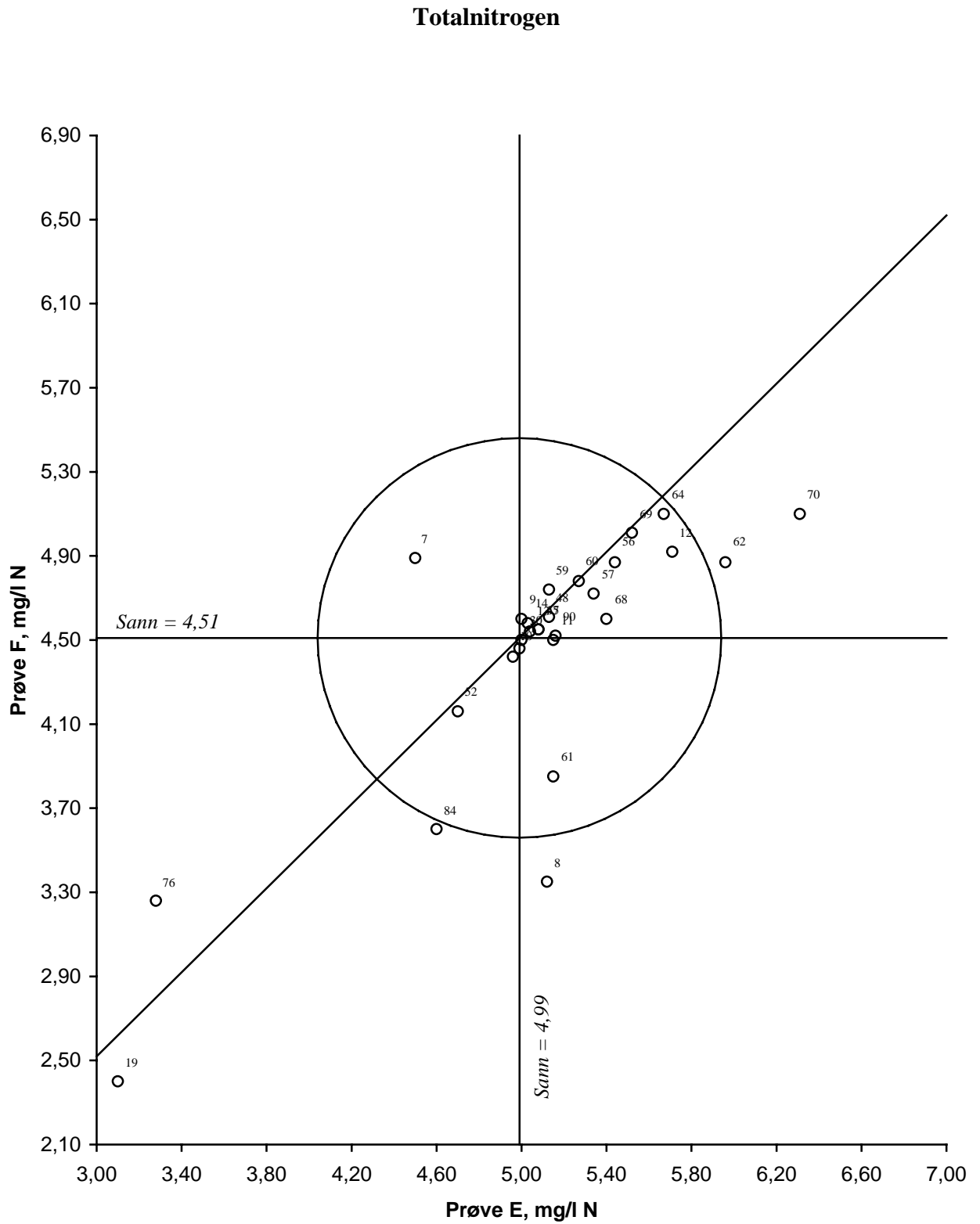
Figur 14. Youndendiagram for totalt organisk karbon, prøvepar GH
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %



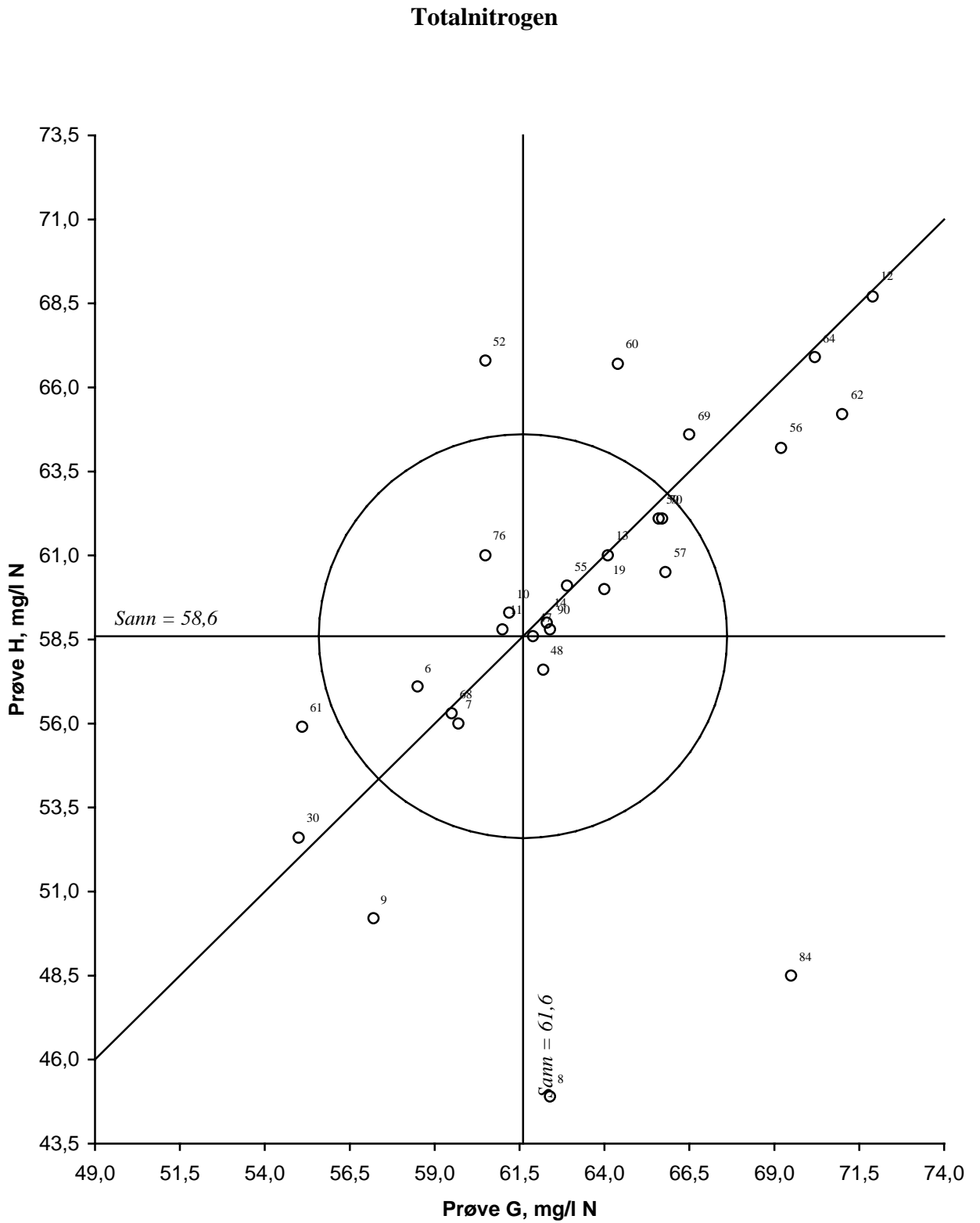
Figur 15. Youtendigram for totalfosfor, prøvepar EF
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 10 %



Figur 16. Youdendiagram for totalfosfor, prøvepar GH
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

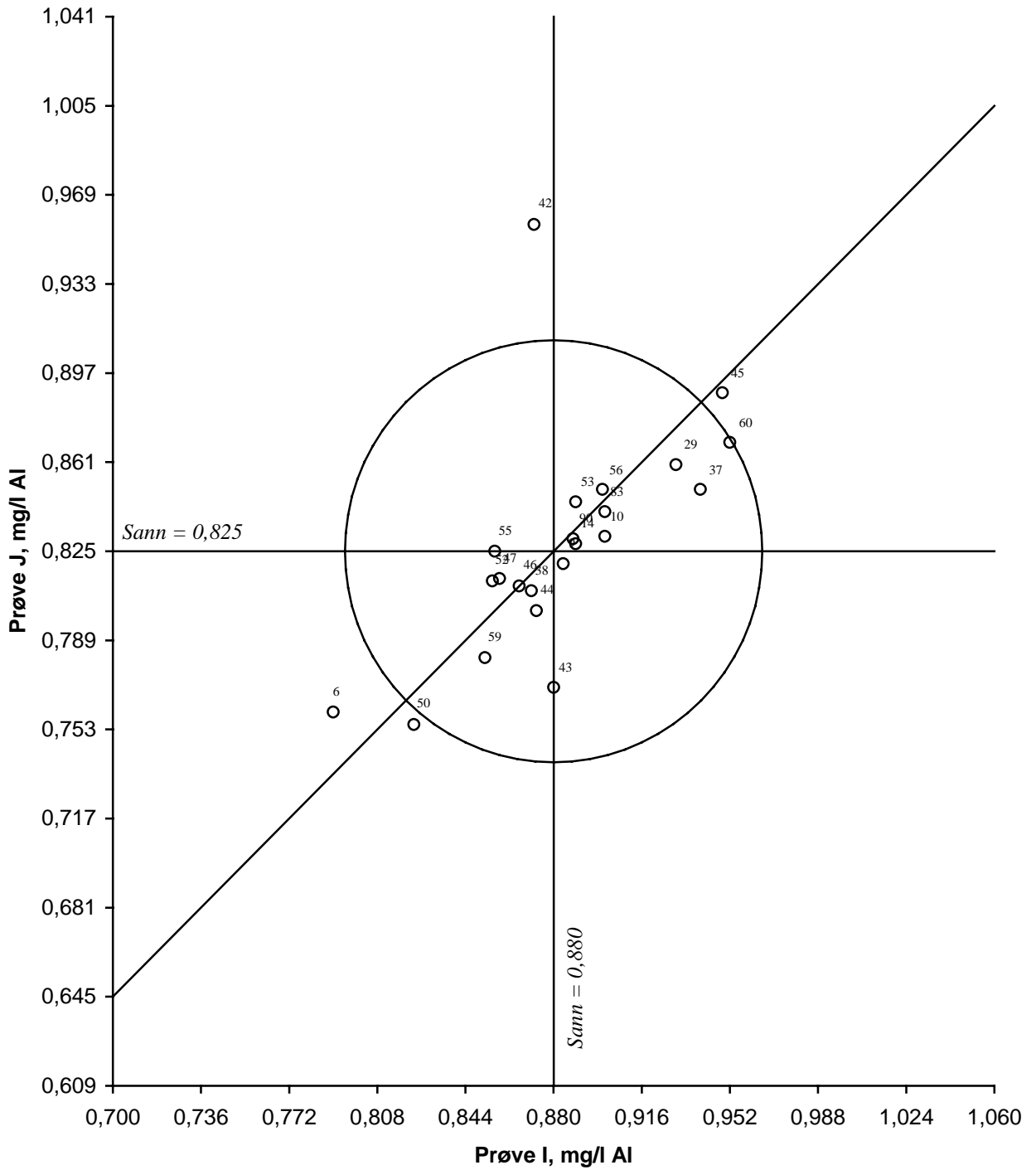


Figur 17. Youdendigram for totalnitrogen, prøvepar EF
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 20 %

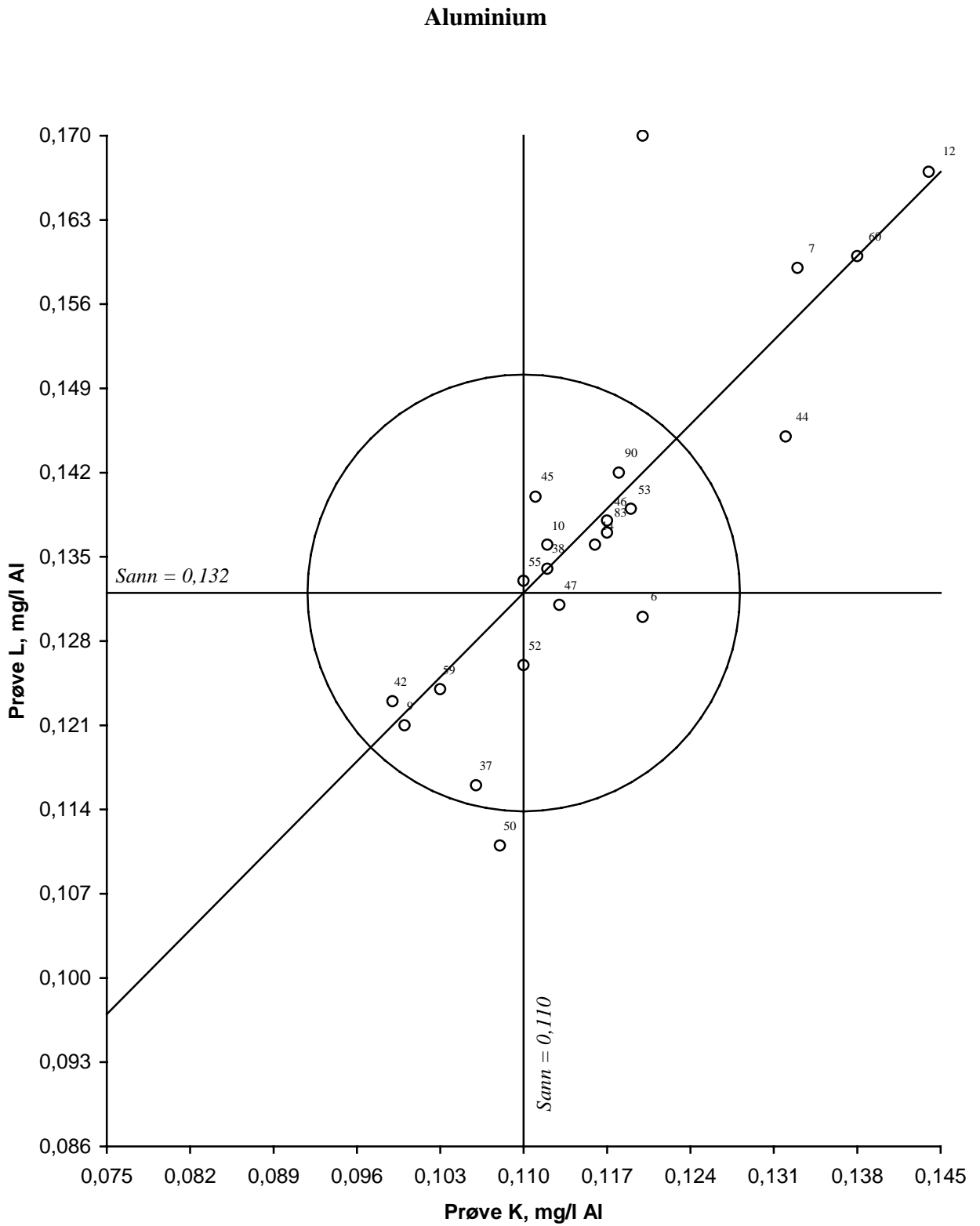


Figur 18. Youdendigram for totalnitrogen, prøvepar GH
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Aluminium

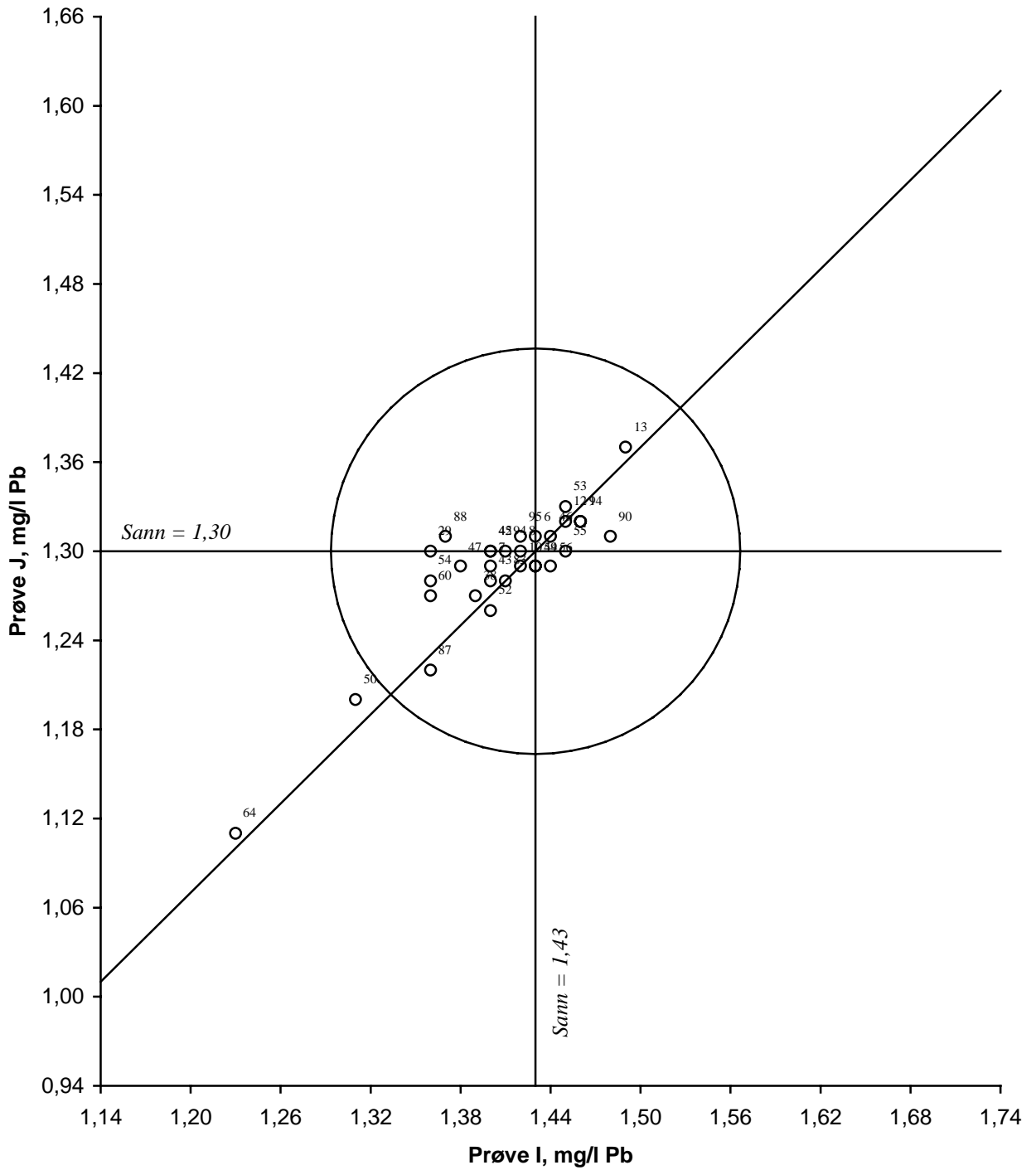


Figur 19. Youdendigram for aluminium, prøvepar IJ
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

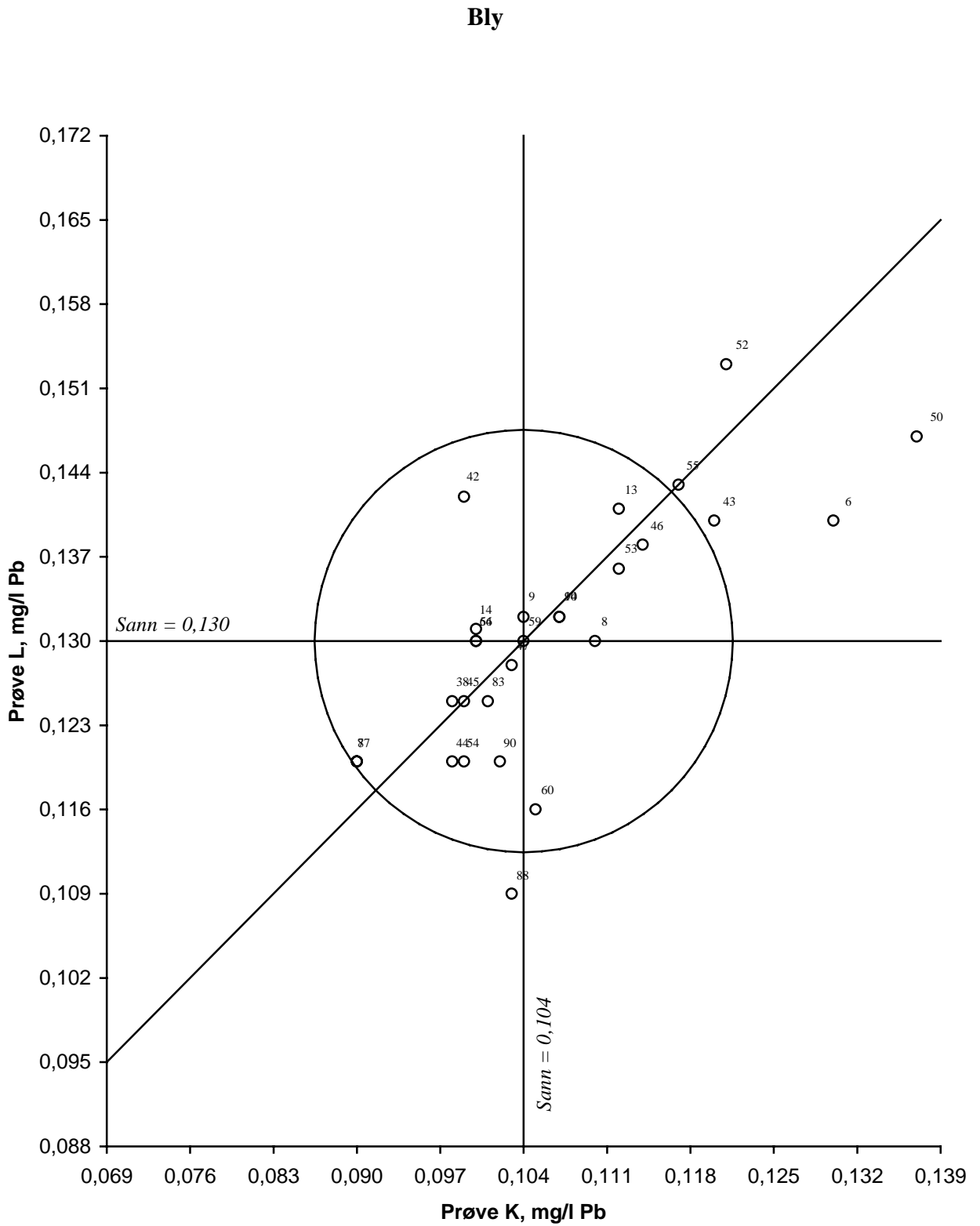


Figur 20. Youndendiagram for aluminium, prøvepar KL
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

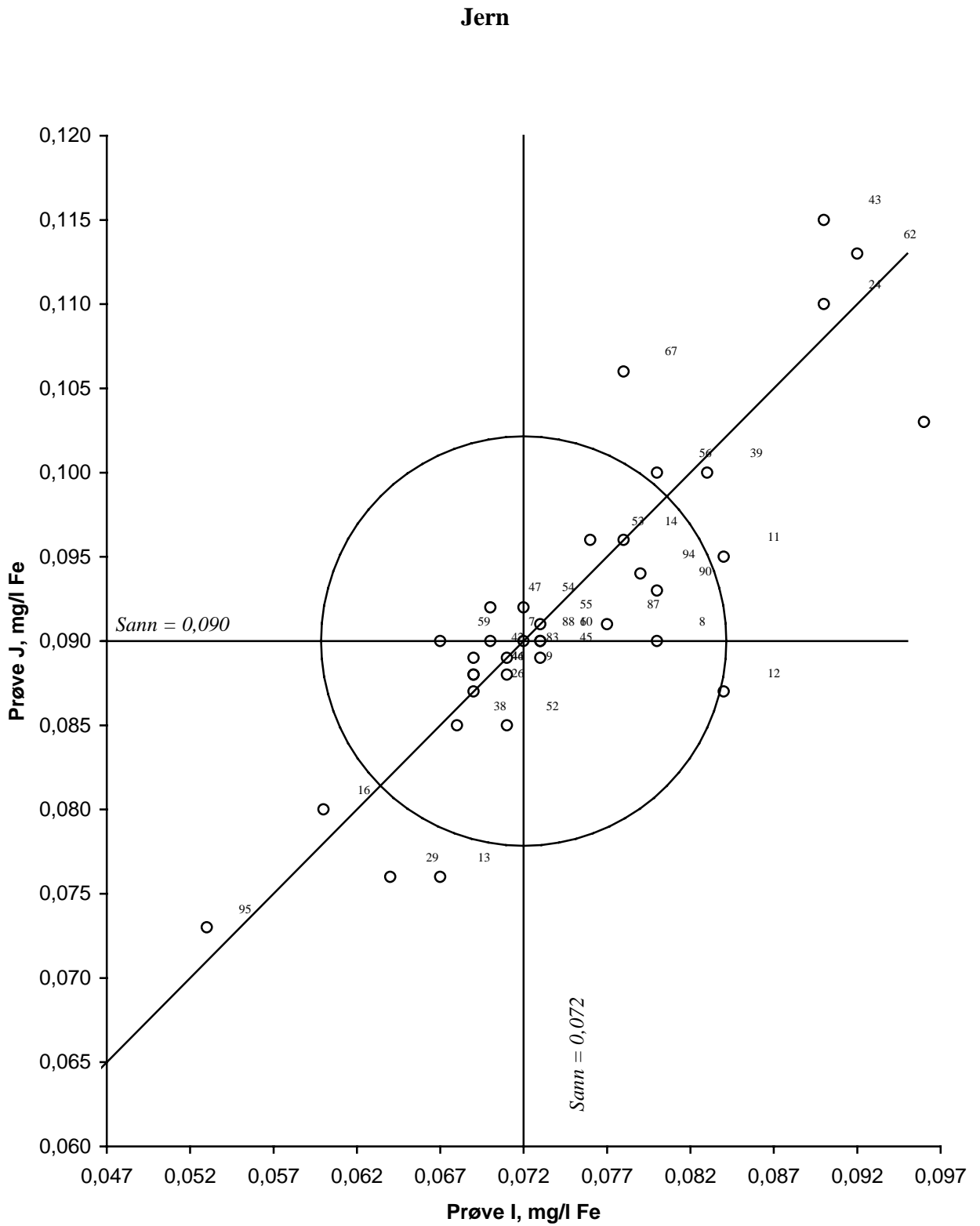
Bly



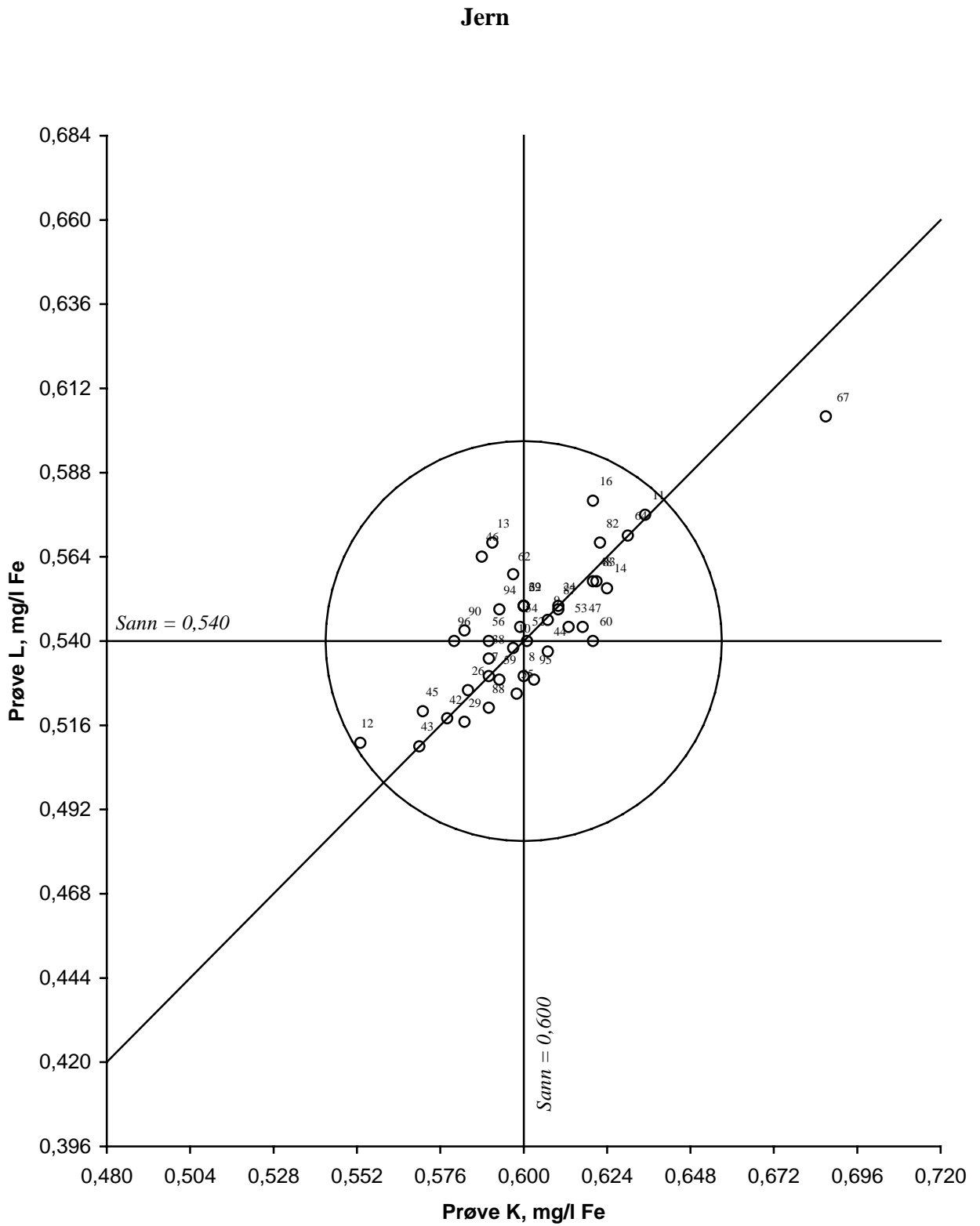
Figur 21. Youndendiagram for bly, prøvepar IJ
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 10 %



Figur 22. Youndendiagram for bly, prøvepar KL
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

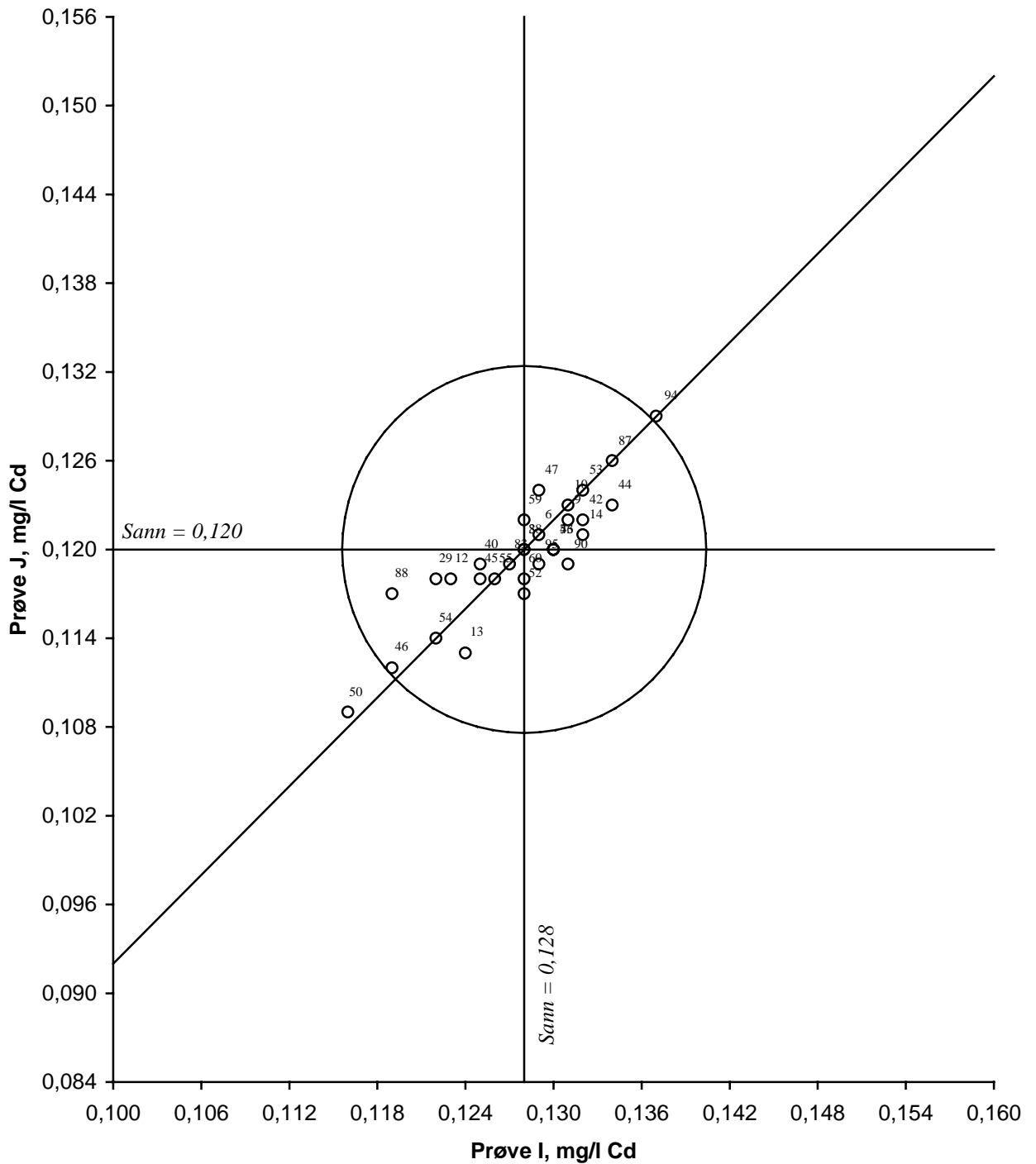


Figur 23. Youdendiagram for jern, prøvepar IJ
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 15 %



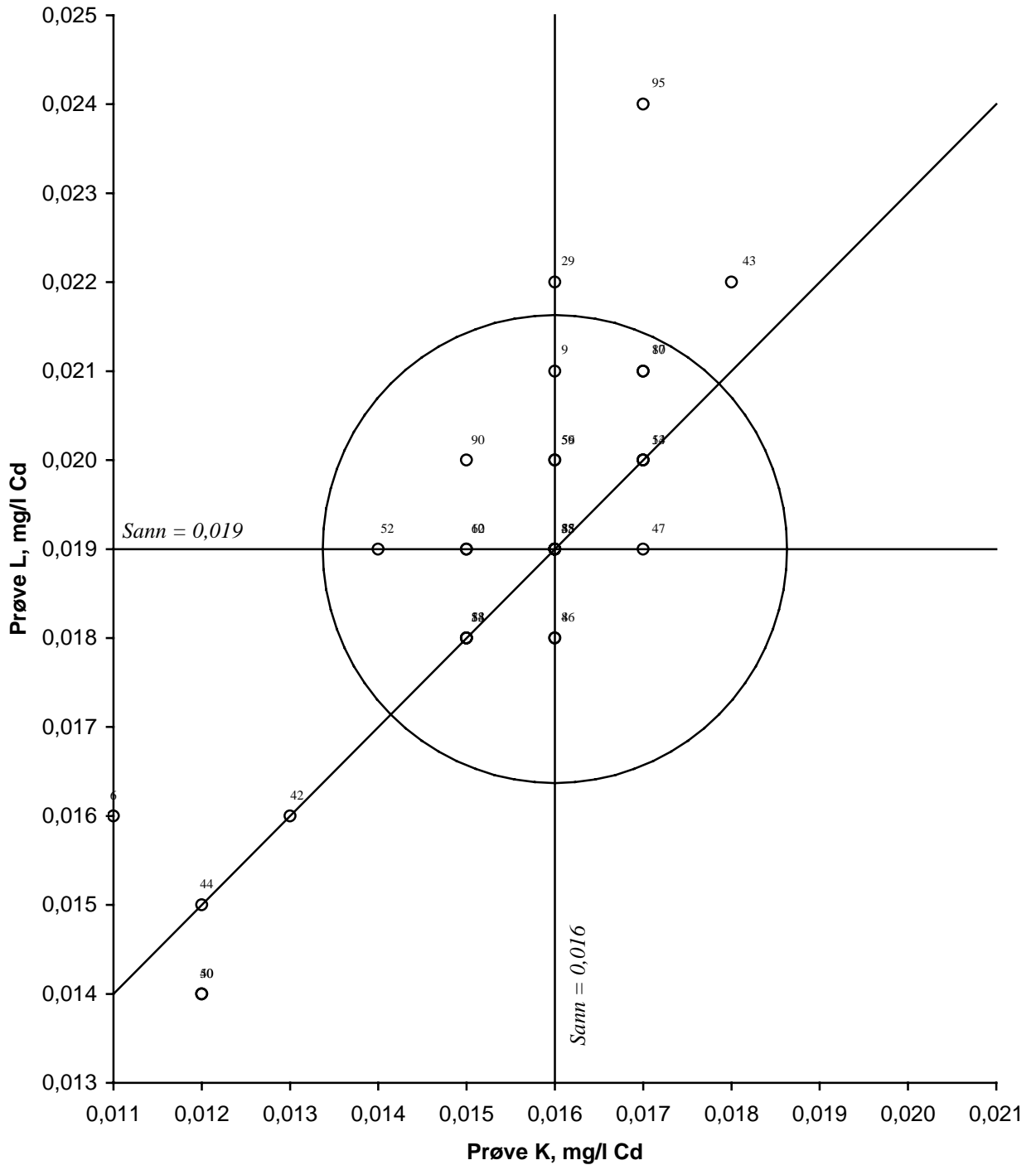
Figur 24. Youdendiagram for jern, prøvepar KL
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Kadmium



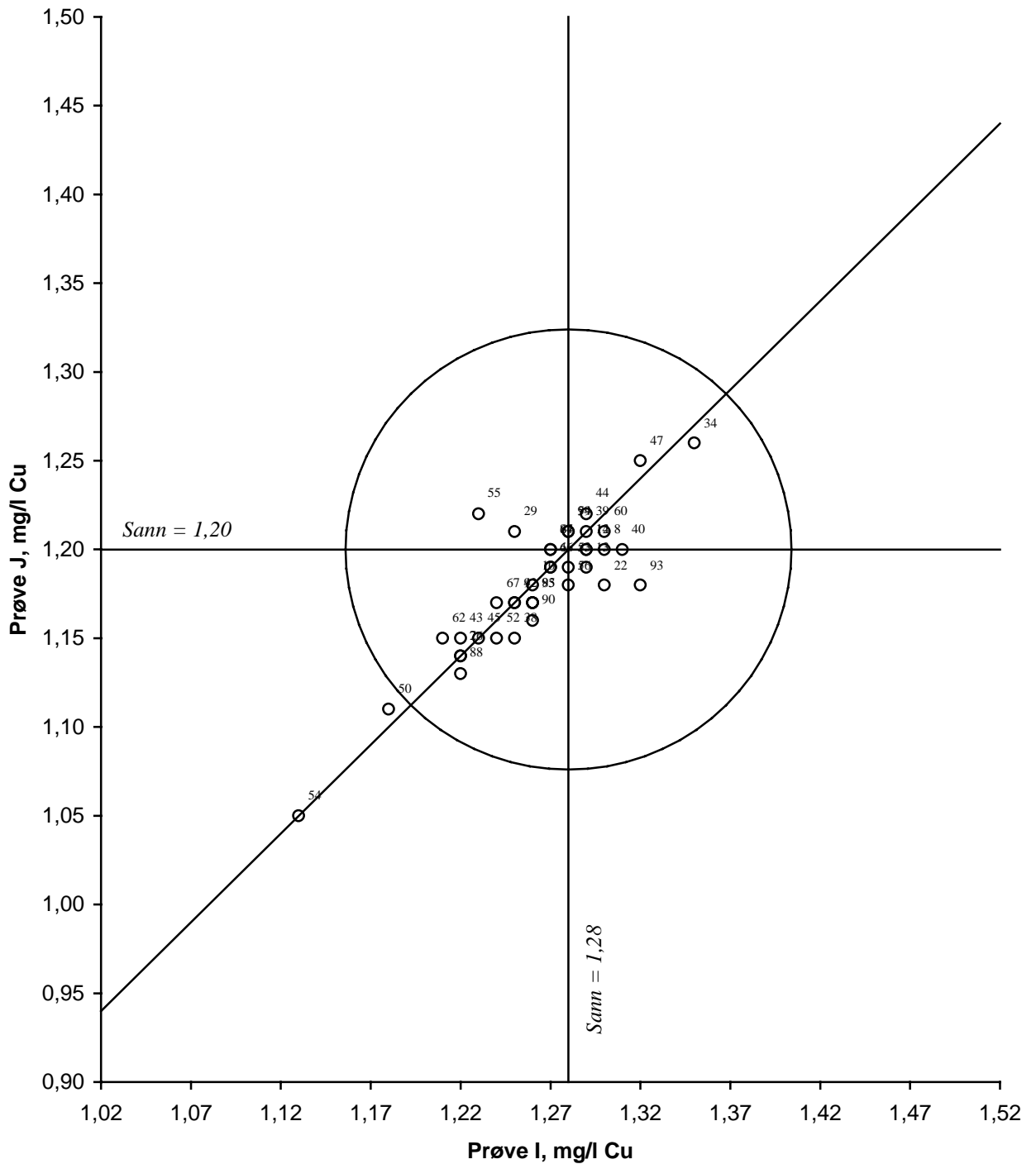
Figur 25. Youndendiagram for kadmium, prøvepar IJ
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Kadmium



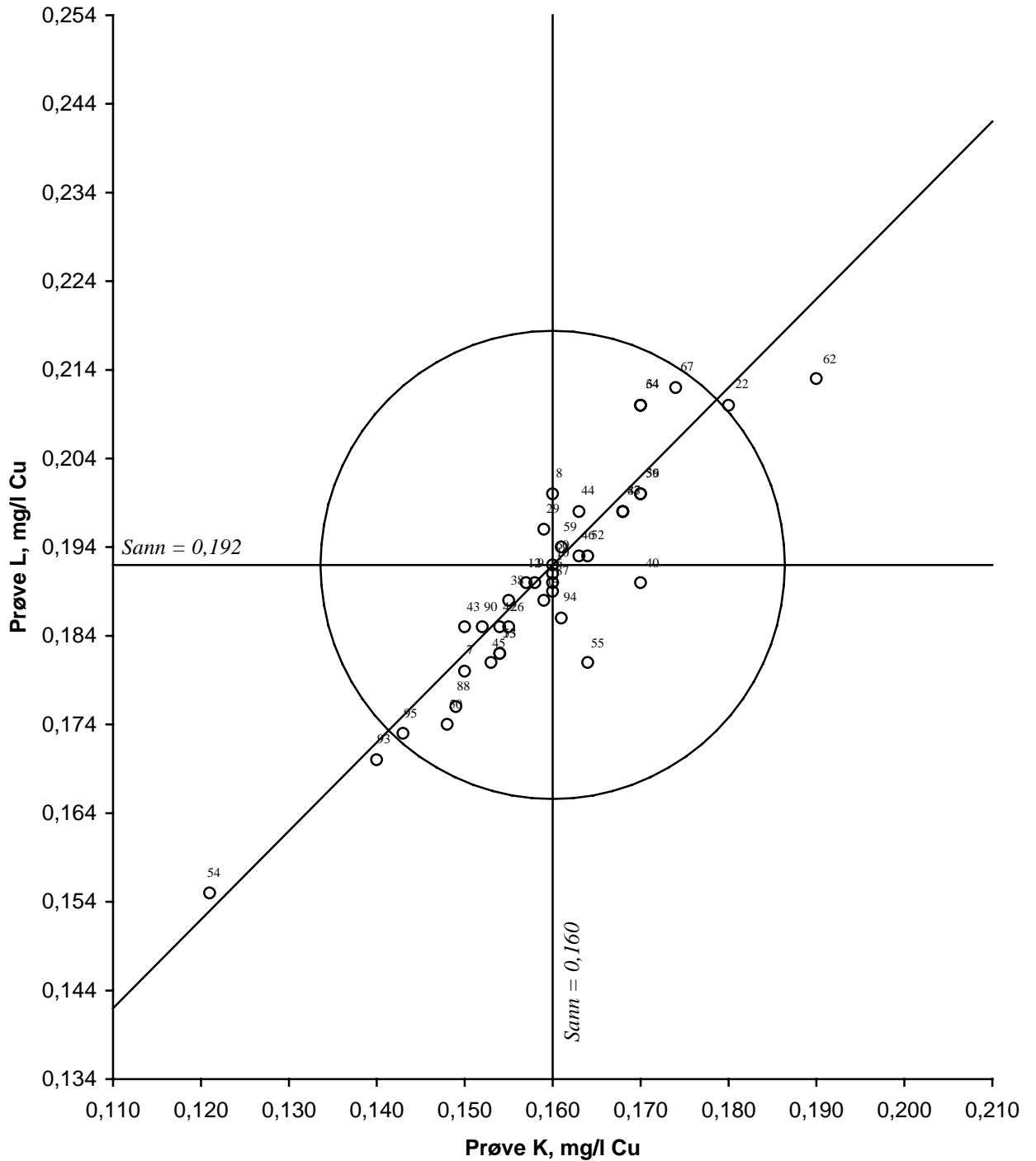
Figur 26. Youndendiagram for kadmium, prøvepar KL
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Kobber

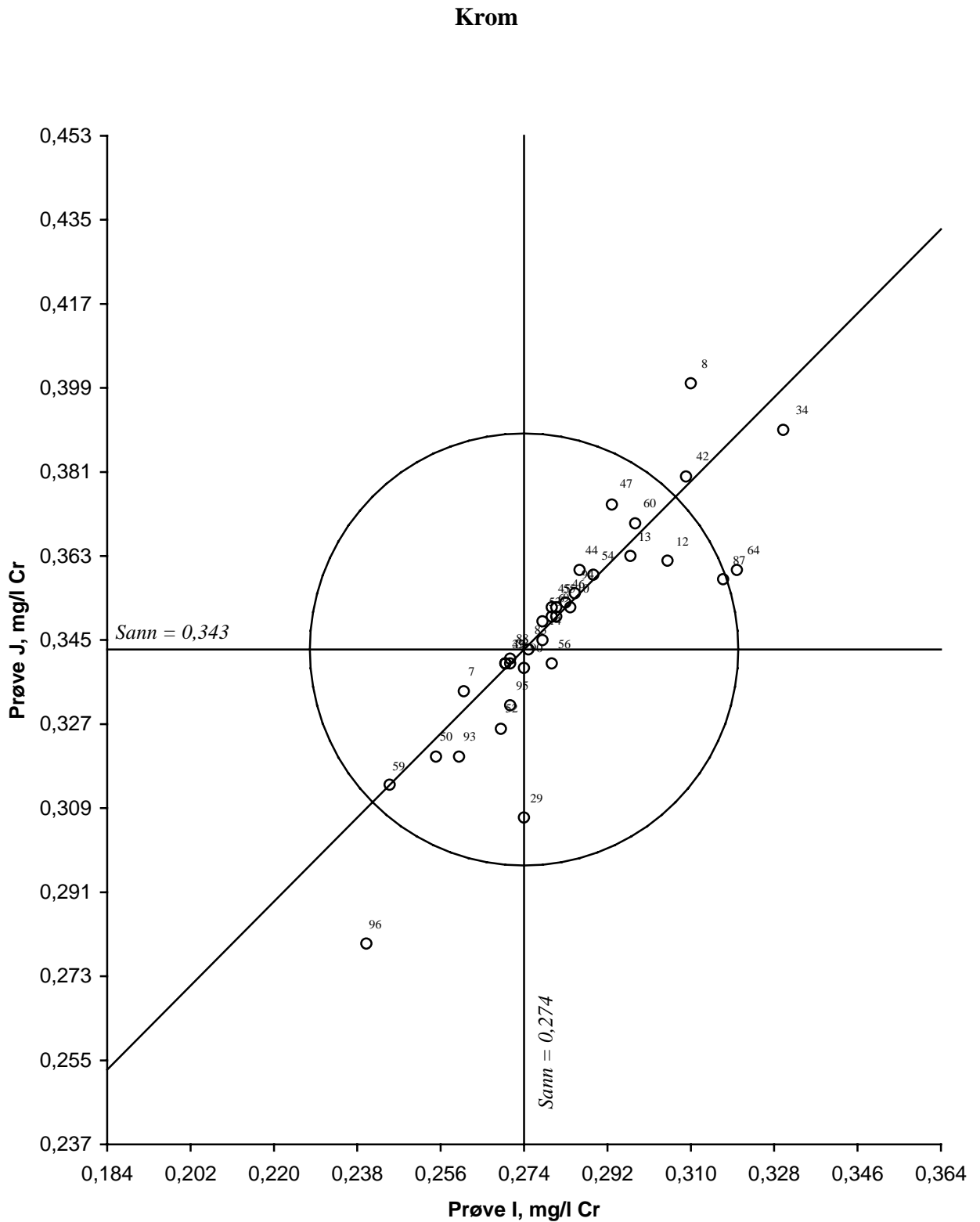


Figur 27. Youndendiagram for kobber, prøvepar IJ
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Kobber

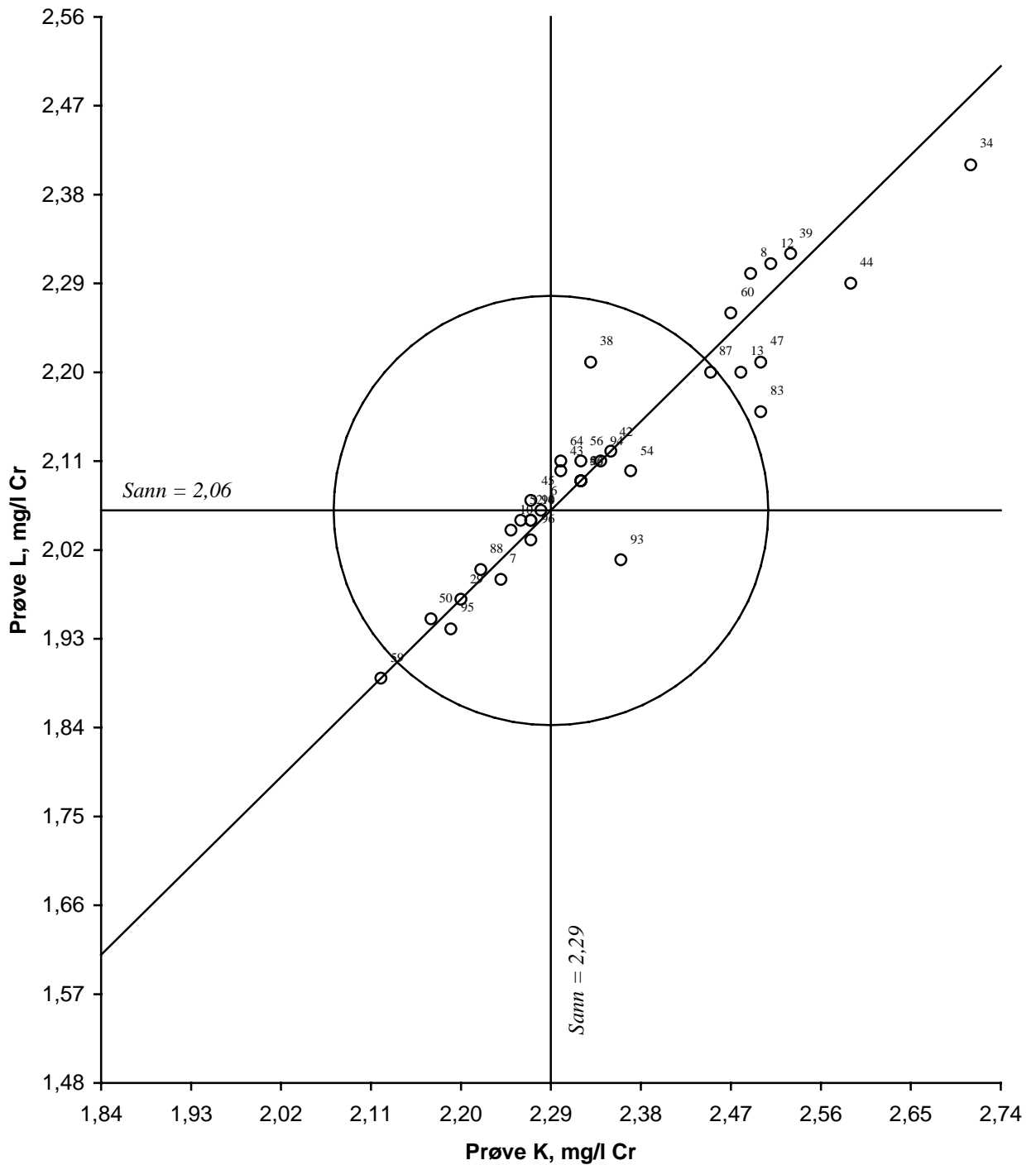


Figur 28. Youtenddiagram for kobber, prøvepar KL
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %



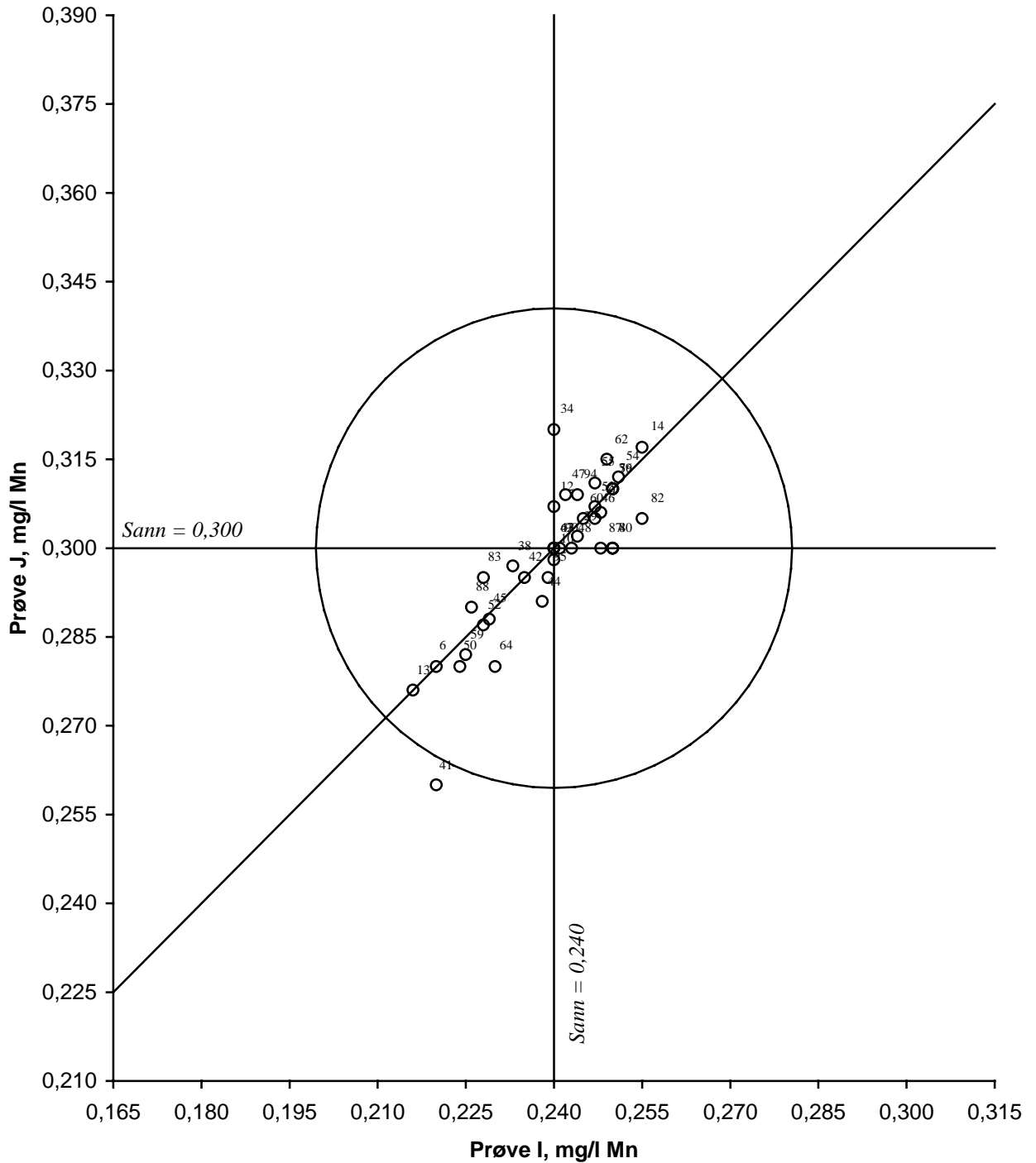
Figur 29. Youndendiagram for krom, prøvepar IJ
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Krom



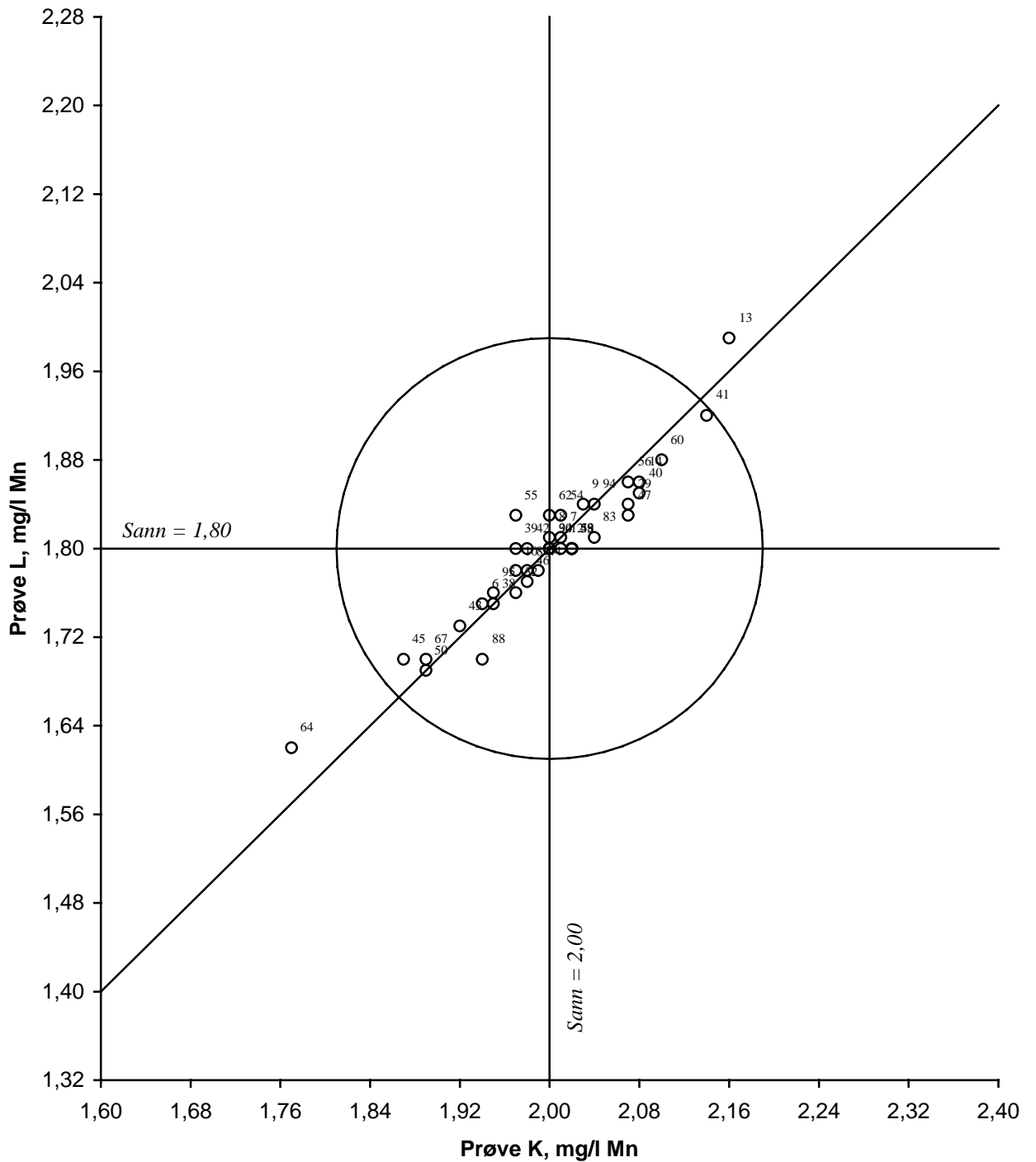
Figur 30. Youndendiagram for krom, prøvepar KL
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

Mangan



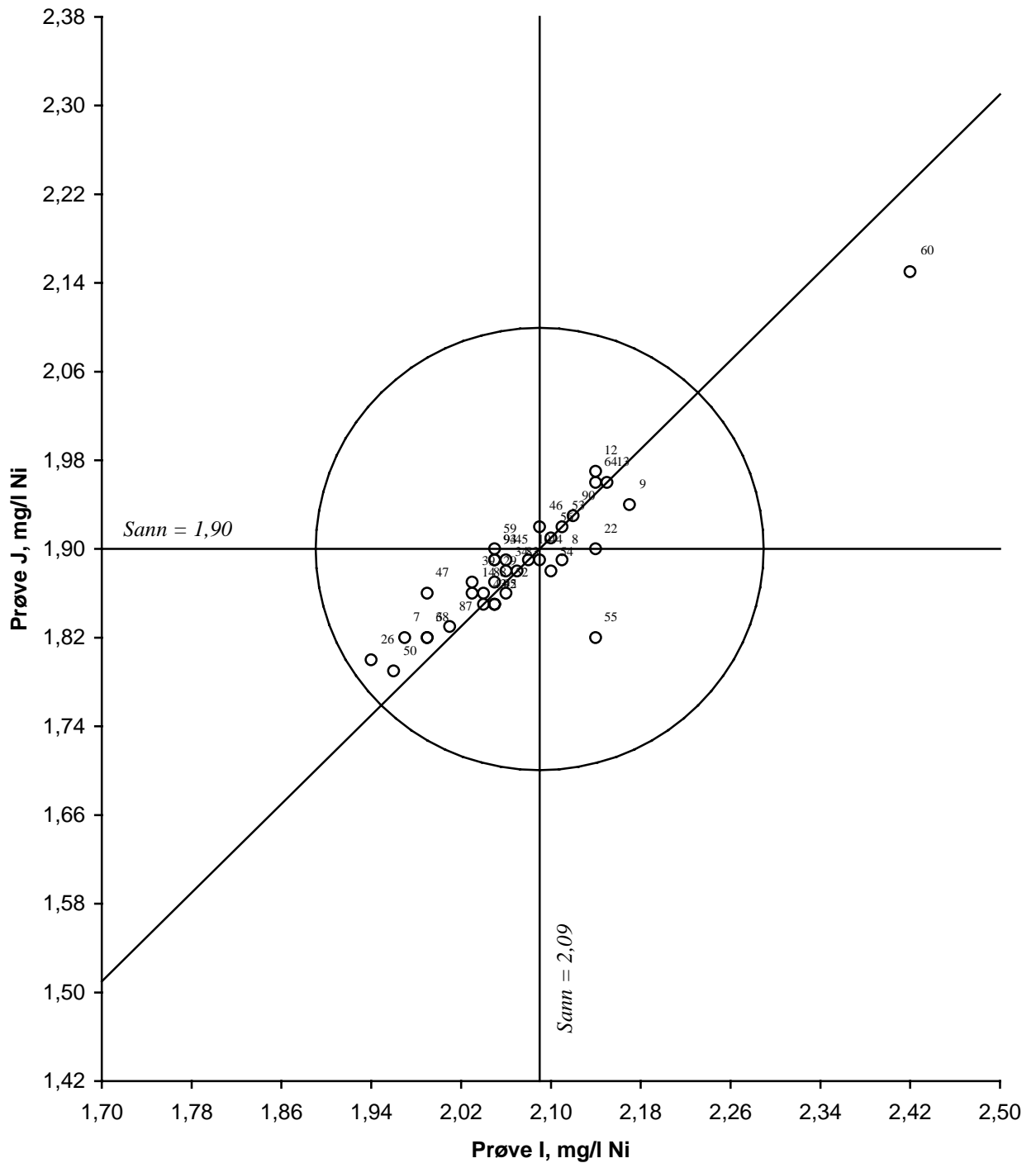
Figur 31. Youndendiagram for mangan, prøvepar IJ
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

Mangan

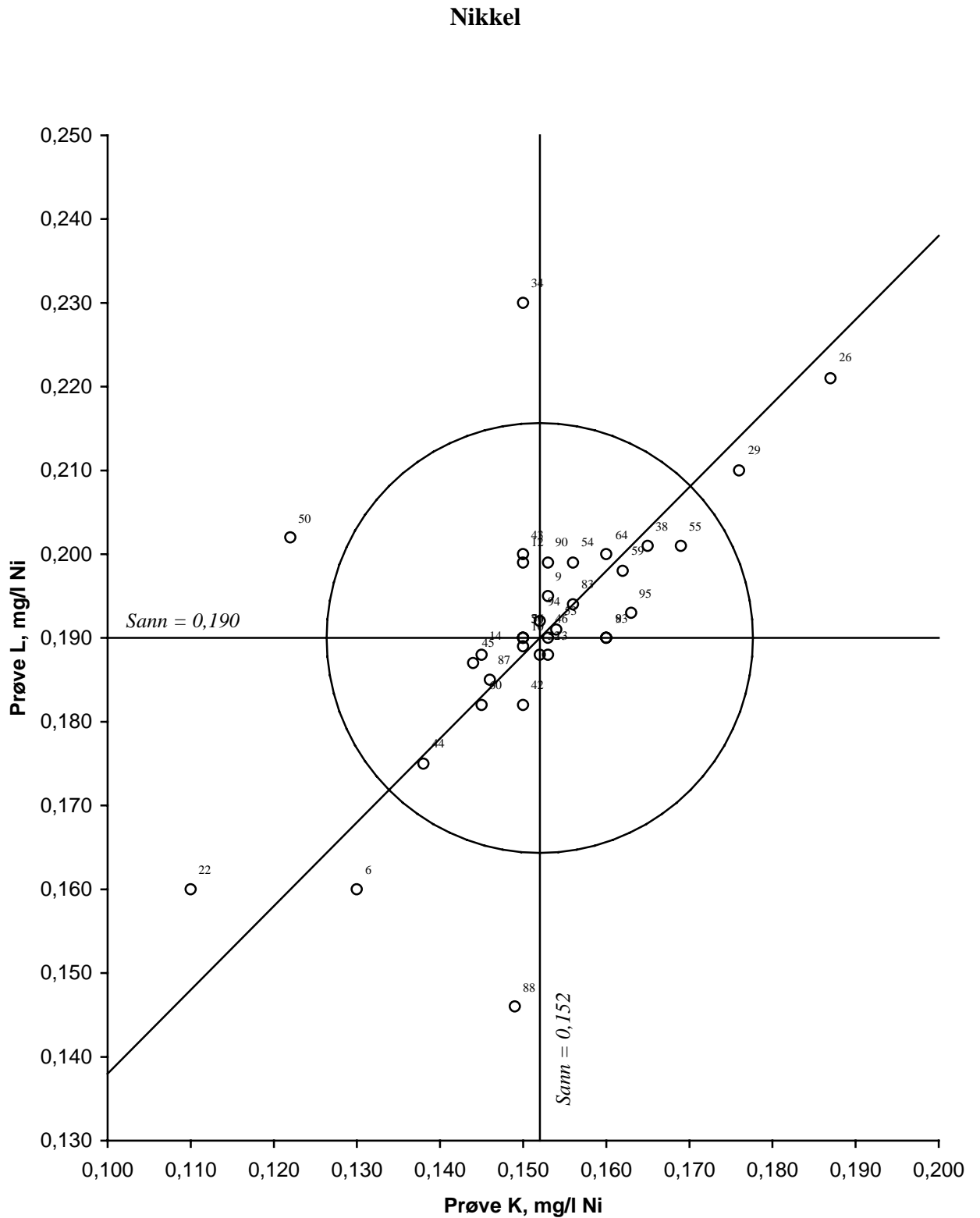


Figur 32. Youndendiagram for mangan, prøvepar KL
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 10 %

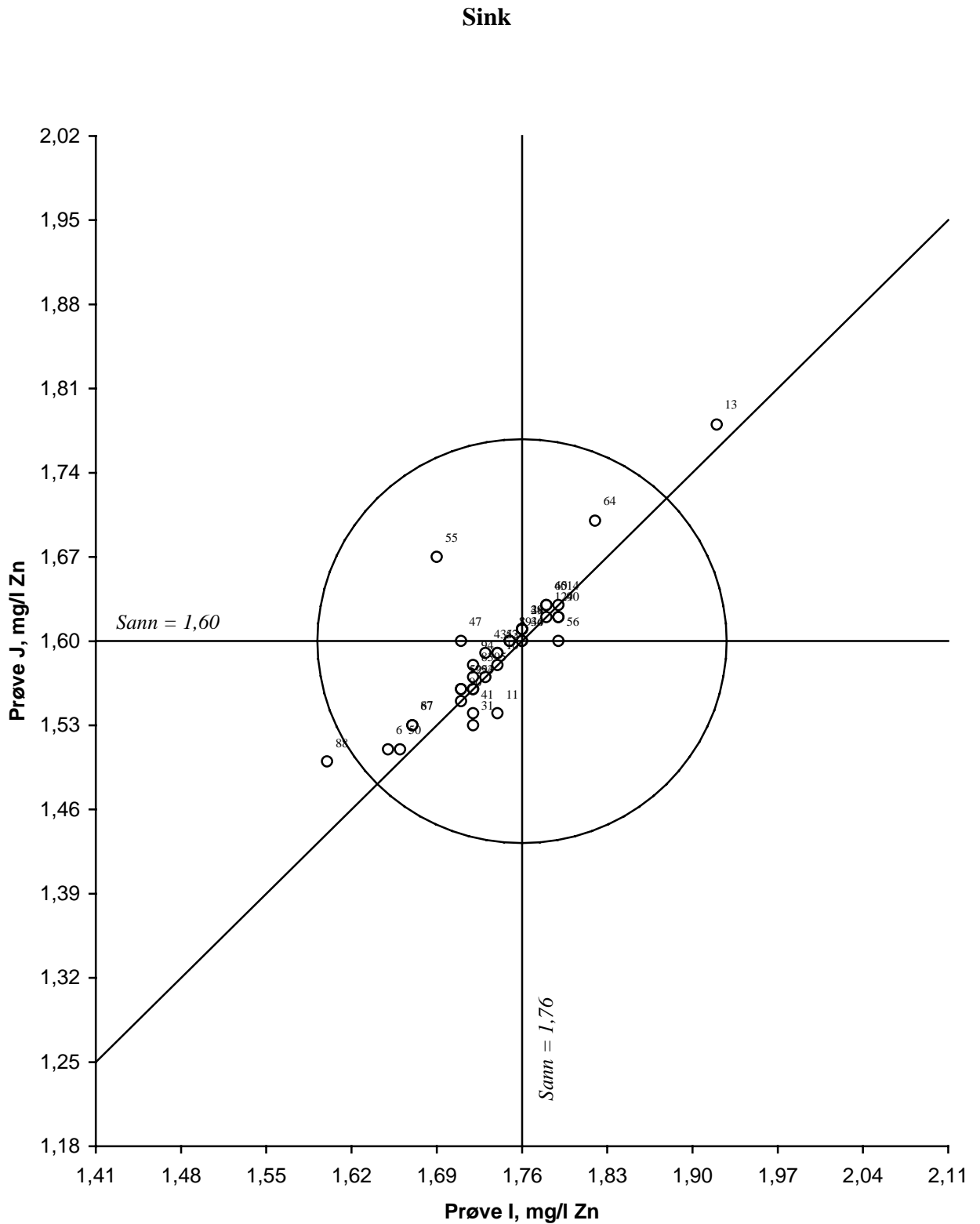
Nikkel



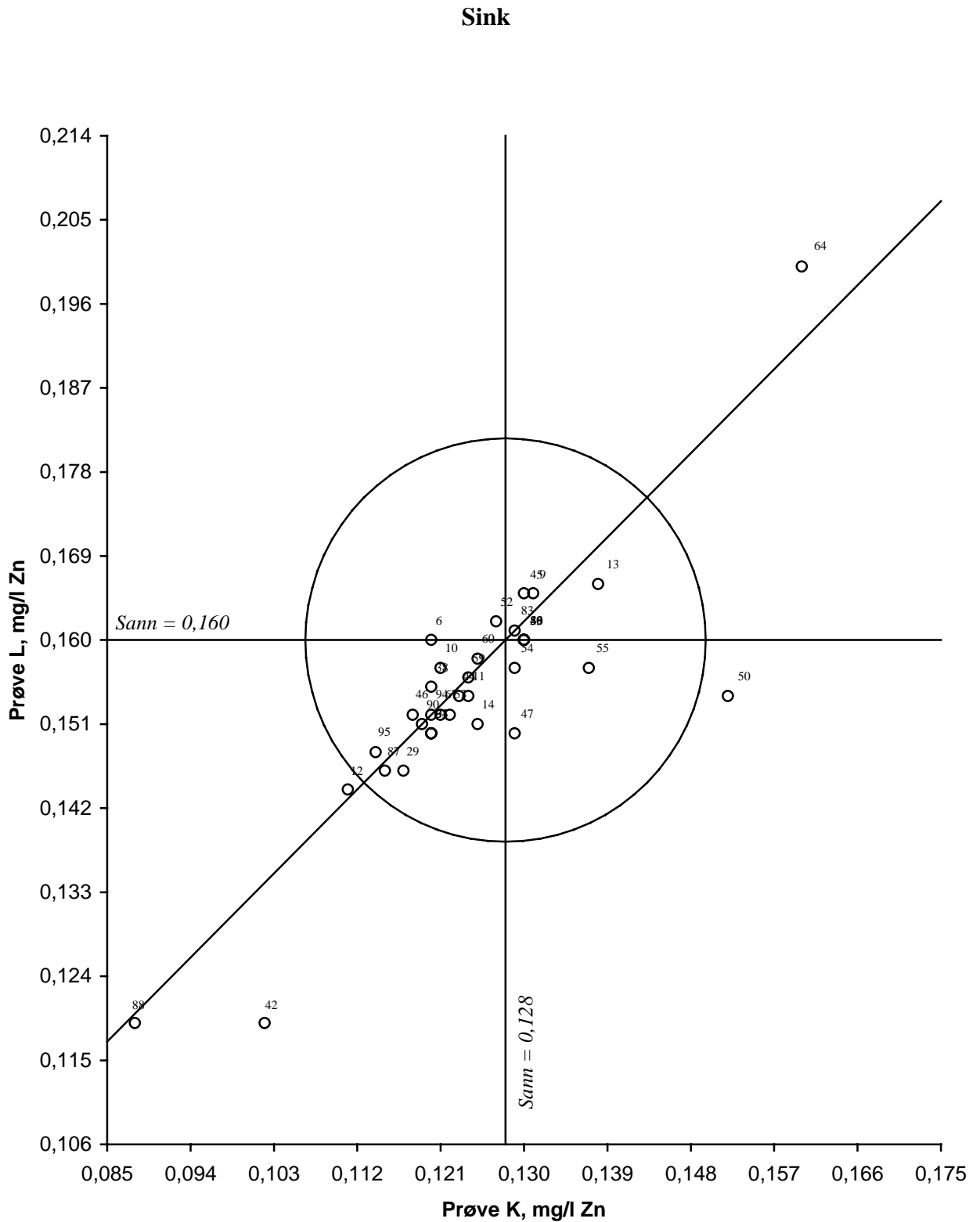
Figur 33. Youndendiagram for nikkel, prøvepar IJ
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 10 %



Figur 34. Youdendiagram for nikkel, prøvepar KL
 Akseptansesegrensen, angitt med en sirkel, er 15 %



Figur 35. Youndendiagram for sink, prøvepar IJ
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 10 %



Figur 36. Youtendigram for sink, prøvepar KL
 Akseptansgrensen, angitt med en sirkel, er 15 %

4. 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.
- Sætre, T., Grung, M. 2002: *Ringtester – Industriavløpsvann. Ringtest 0125*. NIVA rapport 4477, 107 sider.
- Sætre, T., Grung, M. 2002: *Ringtester – Industriavløpsvann. Ringtest 0226*. NIVA rapport 4572, 107 sider.
- Sætre, T. 2003: *Ringtester – Industriavløpsvann. Ringtest 0227*. NIVA rapport 4635, 106 sider.
- Hovind, H. 1986: *Intern kvalitetskontroll. Håndbok for vannanalytelaboratorier*. 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. 88s.

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 0228

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 og fylkesmennenes miljøvernavdelingers kontrollprogram for industri med utslipp til vann: pH, suspendert stoff (tørrestoff og gløderest), kjemisk oksygenforbruk, biokjemisk 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 0328 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	Glassfiberfilter/Filtreropsats, NS 4733, 2. utg. Glassfiberfilter/Büchnertrakt, NS 4733, 2. utg. Glassfiberfiltrering, NS-EN 872
Suspendert stoff, gløderest	NS 4733, 2. utg. NS, Büchnertrakt	Glassfiberfilter/Filtreropsats, NS 4733, 2. utg. Glassfiberfilter/Büchnertrakt, NS 4733, 2. utg.
Kjemisk oksygenforbruk, COD/Cr	NS 4748, 2. utg. Rørmetode/fotometri	Dikromat-oksidasjon, NS 4748, 2. utg. Dikromat-oks. i preparerte rør, fulgt av fotometri
Biokjemisk oksygenforbruk 5 dager	NS 4749, Winkler NS 4758 NS-EN 1899-1, elektrode	Fortynningsmetode, NS 4749, Winkler-titrering Manometrisk metode, NS 4758 Fortynningsmetode, NS-WN 1899-1, oksygenelektrode
Biokjemisk oksygenforbruk 7 dager	NS 4749, Winkler NS 4758 NS-EN 1899-1, Winkler NS-EN 1899-1, elektrode	Fortynningsmetode, NS 4749, Winkler-titrering Manometrisk metode, NS 4758 Fortynningsmetode, NS-EN 1899-1, Winkler titrering Fortynningsmetode, NS-WN 1899-1, oksygenelektrode
Totalt organisk karbon	Astro 2001 Shimadzu 5000 Dohrman DC-190 Astro 2100 Elementar highTOC Phoenix 8000 OI Analytical 1010 Skalar Formacs Skalar CA20 OI Analytical 1020A Dohrman Apollo 9000	UV/persulfat-oksidasjon (90°), Astro 2001 Katalytisk forbr. (680°), Shimadzu TOC-5000 Katalytisk forbr. (680°), Dohrman DC-190 Katalytisk forbrenning (680°), Astro 2100 Katalyt. forbr. (900+1050°), Elementar highTOC UV/persulfat-oks., Dohrman Phoenix 8000 Persulfat-oksidasjon (100°), OI Analytical 1010 Katalyt. forbr. (680-950°), Skalar Formacs TOC/TN UV/persulfat oksidasjon, Skalar Formacs LT Katalyt. forbr. (680-950°), OI Analytical 1020A Katalyt. forbr. (680°), Dohrman Apollo 9000
Totalfosfor	NS 4725, 3. utg. Autoanalysator FIA/SnCl ₂ NS-EN 1189 Enkel fotometri	Persulfat-oks. i surt miljø, NS 4725, 3. utg. Persulfat-oks. (NS 4725), autoanalysator Persulfat-oks., tinnklorid-red., Flow Injection Persulfat-oks. i surt miljø, NS-EN 1189 Forenklet fotometrisk metode

Tabell B1 forts.

Analysevariabel	Metodebetegnelse	Analyseprinsipp
Totalnitrogen	NS 4743, 2. utg. Autoanalysator FIA Kjeldahl/Devarda Enkel fotometri NS-EN ISO 11905-1	Persulfat-oks. i basisk miljø, NS 4743, 2. utg. Persulfat-oks. (NS 4743), autoanalysator Persulfat-oks. (NS 4743), Flow Injection Kjeldahl-best. etter red. med Devardas legering Forenklet fotometrisk metode Persulfat.-oks. i basisk miljø, NS-EN ISO 11905-1
Aluminium	AAS, NS 4773, 2. utg. AAS, NS 4781 ICP/AES Enkel fotometri FIA	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg. Atomabsorpsjon i grafittovn, NS 4781 Plasmaeksitert atomemisjon Forenklet fotometrisk metode Ingen oks., pyrokatekolfiolet, FIA
Bly	AAS, NS 4773, 2. utg. AAS, NS 4781 ICP/AES	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg. Atomabsorpsjon i grafittovn, NS 4781 Plasmaeksitert atomemisjon
Jern	AAS, NS 4773, 2. utg. ICP/AES NS 4741 Enkel fotometri	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg. Plasmaeksitert atomemisjon Persulfat-oks., TPTZ-reaksj., NS 4741 Forenklet fotometrisk metode
Kadmium	AAS, NS 4773, 2. utg. AAS, NS 4781 ICP/AES	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg. Atomabsorpsjon i grafittovn, NS 4781 Plasmaeksitert atomemisjon
Kobber	AAS, NS 4773, 2. utg. ICP/AES	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg. Plasmaeksitert atomemisjon
Krom	AAS, NS 4773, 2. utg. AAS, NS 4781 ICP/AES AAS, flamme, annen AAS, lystg./acetylen	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg. Atomabsorpsjon i grafittovn, NS 4781 Plasmaeksitert atomemisjon Atomabsorpsjon i flamme, ustandardisert met. Atomabsorpsjon (NS 4773/4777), lystg./acetylen
Mangan	AAS, NS 4773, 2. utg. ICP/AES AAS, flamme, annen AAS, NS 4774 Enkel fotometri	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg. Plasmaeksitert atomemisjon Atomabsorpsjon i flamme, ustandardisert met. Atomabsorpsjon i flamme, NS 4774 Forenklet fotometrisk metode
Nikkel	AAS, NS 4773, 2. utg. AAS, NS 4781 ICP/AES	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg. Atomabsorpsjon i grafittovn, NS 4782 Plasmaeksitert atomemisjon
Sink	AAS, NS 4773, 2. utg. ICP/AES	Atomabsorpsjon i flamme, NS 4773, 2. utg. Plasmaeksitert atomemisjon

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 Suspendert stoff, tørrstoff Suspendert stoff, gløderest	K ₂ HPO ₄ , NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O (prøvepar AB) KH-ftalat, NaOH (prøvepar CD) Kaolin, Mikrokrystallinsk cellulose	Ingen
E – H	Kjemisk oks. forbr. (COD _{Cr}) Biokjemisk oks. forbr. (BOD) Totalt organisk karbon Totalfosfor Totalnitrogen	Kaliumhydrogenftalat Kaliumhydrogenftalat KH ₂ PO ₄ , Dinatrium-adenosin-5'-monofosfat KNO ₃ , Dinatrium-dihydrogen-etylendiamin-Tetraacetat-dihydrat (EDTA)	Ingen
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 , 1039 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 8. mai 2003 og prøver sendt 12. mai 2003 til 97 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 fortyning 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 fortyne prøvene før selve analysen.

Svarfristen var 10. juni 2003. Så nær som to laboratorier returnerte alle deltakerne analyseresultater. Ved NIVAs brev av 20. juni 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. Det var en feil i opplysningene om antatt sanne verdier på jern prøve I. De aktuelle deltakerene ble gjort oppmerksom på dette gjennom mail 24. juni 2003

Tabell B3. Oppgitte maksimalkonsentrasjoner

Analysevariabel	Enhet	Maksimale konsentrasjoner	
Suspendert stoff, tørrstoff	mg/l	AB: 300	CD: 800
Kjemisk oksygenforbruk, COD _{Cr}	mg/l O	EF: 1000	GH: 300
Biokjemisk oksygenforbruk, BOD _n	Mg/l O	EF: 600	GH: 150
Totalfosfor	mg/l P	EF: 1	GH: 7
Totalnitrogen	mg/l N	EF: 7	GH: 70

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	Median-verdi	NIVAs kontrollresultater		
				Middelverdi	Std.avvik	Antall
pH	A	–	7,08	7,10	0,02	4
	B	–	7,23	7,25	0,02	4
	C	–	5,19	5,20	0,03	4
	D	–	5,09	5,11	0,03	4
Suspendert stoff, tørrstoff, mg/l	A	190	188	194	3	4
	B	214	213	217	2	4
	C	546	559	563	11	4
	D	570	584	585	9	4
Suspendert stoff, gløderest, mg/l	A	83	80	84	4	4
	B	93	90	94	3	4
	C	239	246	247	6	4
	D	249	258	254	9	4
Kjem. oks. forbr. (COD _{Cr}), mg/l O	E	588	600	597	6	4
	F	517	529	537	13	4
	G	113	111	107	1	4
	H	136	131	128	1	4
Biokjemisk oksygenforbruk 5 dager (BOD 5)	E	397	397	373	18	5
	F	352	352	327	38	4
	G	67	67	65	5	5
	H	83	83	82	4	5
Biokjemisk oksygenforbruk 7 dager (BOD 7)	E	435	444	427	40	5
	F	383	396	351	38	4
	G	70	75	69	7	5
	H	87	93	85	5	5
Totalt organisk karbon, mg/l C	E	235	239	235	3	4
	F	207	211	206	3	4
	G	43,9	45,4	41,6	0,5	4
	H	53,0	53,6	50,5	0,3	4
Totalfosfor, mg/l P	E	0,811	0,812	0,817	0,012	4
	F	0,506	0,512	0,514	0,013	4
	G	4,36	4,38	4,36	0,05	4
	H	4,14	4,14	4,12	0,10	4

Tabell B4. (forts.)

Analysevariabel og enhet	Prøve	Beregnet Verdi	Median-Verdi	NIVAs kontrollresultater		
				Middelverdi	Std.avvik	Antall
Totalnitrogen, mg/l N	E	4,99	5,12	4,96	0,07	4
	F	4,51	4,55	4,48	0,09	4
	G	61,6	62,4	60,9	0,6	4
	H	58,6	59,7	57,9	0,6	4
Aluminium, mg/l Al	I	0,880	0,884	0,882	0,005	4
	J	0,825	0,825	0,817	0,014	4
	K	0,110	0,116	0,114	0,005	4
	L	0,132	0,136	0,134	0,005	4
Bly, mg/l Pb	I	1,43	1,42	1,41	0,02	4
	J	1,30	1,30	1,29	0,01	4
	K	0,104	0,104	0,100	0,001	4
	L	0,130	0,130	0,130	0	4
Jern, mg/l Fe	I	0,072	0,073	0,076	0,013	5
	J	0,090	0,090	0,094	0,002	4
	K	0,600	0,600	0,625	0,008	4
	L	0,540	0,544	0,563	0,004	4
Kadmium, mg/l Cd	I	0,128	0,128	0,130	0,001	4
	J	0,120	0,120	0,122	0,001	4
	K	0,016	0,016	0,016	0,001	4
	L	0,019	0,019	0,020	0,001	4
Kobber, mg/l Cu	I	1,28	1,27	1,27	0,01	4
	J	1,20	1,19	1,19	0,02	4
	K	0,160	0,160	0,160	0,003	4
	L	0,192	0,190	0,190	0,001	4
Krom, mg/l Cr	I	0,274	0,280	0,282	0,002	4
	J	0,343	0,350	0,351	0,002	4
	K	2,29	2,32	2,32	0,01	4
	L	2,06	2,10	2,09	0,04	4
Mangan, mg/l Mn	I	0,240	0,242	0,247	0,002	4
	J	0,300	0,300	0,308	0,002	4
	K	2,00	2,00	2,03	0,01	4
	L	1,80	1,80	1,84	0,01	4
Nikkel, mg/l Ni	I	2,09	2,06	2,11	0,01	4
	J	1,90	1,88	1,92	0,01	4
	K	0,152	0,152	0,151	0,002	4
	L	0,190	0,191	0,191	0,001	4
Sink, mg/l Zn	I	1,76	1,74	1,77	0,03	4
	J	1,60	1,59	1,62	0,02	4
	K	0,128	0,124	0,131	0,003	4
	L	0,160	0,154	0,163	0,003	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, gløderest prøvepar CD, BOD5 og BOD7, prøvepar GH er avrundet til 2 signifikante sifre.

Deltakere i ringtest 0328

Alex Stewart Environmental Services A/S	Næringsmiddeltilsynet i Salten IKS
Alpharma A/S	Namdal Analysecenter
Analyselaboratoriet Høgskolen i Agder	Nammo Raufoss A/S
ANØ Miljøkompetanse	NOAH AS
Båtsfjord Laboratorium AS	Nordic Paper Geithus AS
Borealis A/S	Nordic Paper Greaker AS
Borregaard Hellefos A/S	Nordnorsk Kompetansesenter Holt
Borregaard Industries Ltd.	Noretyl Rafnes
Borregaard Vafos A/S	Norsk Hydro Produksjon AS, Stureterminalen
Chemlab Services A/S	Norsk Matanalyse
Corus Packaging Plus, Norway AS	Norske Skog Follum
DeNoFa A/S	Norske Skog Saugbrugs
Dynea ASA	Norske Skog Skogn
Dynea ASA Larboartioium renseanlegg	Norske Skog Union
Dyno Nobel ASA - Forsvarsprodukter	NTNU - Institutt for vassbyggingm VA laboratoriet
Elkem Aluminium Mosjøen	O. Mustad & Søn A/S
Elkem ASA - Bremanger Smelteverk	Oslo kommune, Vann og avløpsetaten
Eramet Norway A/S - Porsgrunn	Outokumpu Norzink A/S
Eramet Norway A/S - Sauda	Peterson Linerboard A/S - Moss
Esso Norge A/S	Peterson Linerboard A/S - Ranheim
Falconbridge Nikkelverk A/S	Planteforsk - Svanhovd miljøseneter
Fiskeriforskning, Avd. SSF	Ringnes A/S
FMC Biopolymer A/S	Ringnes A/S - E. C. Dahls Bryggeri
Glomma Papp A/S	Ringnes Arendals Bryggeri
Hydro magnesium Porsgrunn, Herøya Industripark, HMN-Riveprosjekt	Ringnes Nordlandsbryggeriet
Huhtamaki Norway AS	Rignes Tou Bryggeri
Hunfos Fabrikker A/S	Romsdal næringsmiddeltilsyn
Hunton Fiber A/S	Rygene-Smith & Thommesen A/S
Huntonit A/S	A/S Sentralrenseanlegget RA-2
Hydro Aluminium Karmøy Fellestjenester	Smurfit Sunland Eker A/S
Hydro Polymers - Klor/VCM-laboratoriet	Södra Cell Folla
Idun Industri A/S	STATOIL Kårstø
IVAR IKS	STATOIL Kollsnes, Troll gassanlegg
Jordforsk Lab	STATOIL Tjeldbergodden
Jotun A/S	Södra Cell Tofte AS
K. A. Rasmussen A/S	Søndre Vestfold Mat og Miljøanalyser
Kronos Titan A/S	Sør-Norge Aluminium
Kvalitetskontrollen Hydro Polymers A.S.	Teknologisk Institutt Laboratorietjenester AS
LabNett Hamar A/S	Tine Midt-Norge, avd. Tunga
Larvik Cell A/S	Tinfos Jernverk A/S - Øye Smelteverk
A/S Maarud	Tinfos Titan & Iron KS
M-lab	Titania A/S
Miljølaboratoriet i Telemark	Trondheim Kommunen, Næringsmiddelkontollen i Trondheim
Miljøteknikk terrateam A/S	Vestfjorden Avløpssekskap (VEAS)
Mjøslab IKS	Vestfold Interkommunale Næringsmiddellaboratorium
Molab A/S	Waardals Kjemiske Fabrikker A/S
Nær.mid.tilsynet i Asker og Bærum	West-Lab Services A/S
Nær.mid.tilsynet i Gauldalsregionen	
Nær.mid.tilsynet i Sør-Innhherred	
Næringsmiddeltilsynet for Sogn	

Vedlegg C. Datamateriale

Tabell C1. Deltakernes 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	6,81	6,99	4,93	4,90									768	744	378	338
3	7,07	7,22	5,19	5,09	167	197	530	568					98	184	119	135
4	7,04	7,19	5,18	5,07	176	209	566	586					577	502	91	121
5	7,04	7,20	5,18	5,09	181	216	561	583					612	535	111	134
6	7,04	7,21	5,13	5,05	194	216	569	593	85	95	251	265	600	532	125	140
7	7,08	7,24	5,21	5,13	192	217	562	581	87	97	250	259				
8	7,08	7,24	5,19	5,09	180	203	539	571	80	88	238	253	593	522	111	120
9	7,07	7,22	5,21	5,11	194	220	564	588	85	99	244	262	555	499	138	118
10	7,06	7,21	5,19	5,08	187	210	565	586	81	90	257	260	605	530	112	136
11	7,10	7,26	5,22	5,12	192	213	577	601					592	510	103	128
12	7,06	7,22	5,33	5,24	193	216	559	584	85	96	248	259	627	543	113	147
13	7,01	7,17	5,08	4,99	187	219	555	580	76	93	241	253	568	515	107	140
14	7,08	7,23	5,19	5,09	180	207	561	580	73	86	244	254	740	531	120	123
15	7,07	7,23	5,20	5,12	187	209	553	588	79	89	243	256	590	523	108	130
16	7,13	7,30	5,22	5,12												
17	7,11	7,26	5,21	5,11												
18	6,99	7,14	5,20	5,11	191	215	567	593					618	528	119	129
19	7,07	7,24	5,11	5,00												
20	7,11	7,27	5,20	5,08	212	230	570	588					1790	1560	249	315
21	6,93	7,10	5,14	5,04	184	207	560	586					582	506	82	112
22	7,09	7,24	5,14	5,08									582	514	108	128
23	7,15	7,30	5,25	5,16									605	540	126	145
24	6,99	7,17	5,05	4,95												
25	6,98	7,14	5,04	4,97												
26	7,19	7,35	5,21	5,12												
27	6,78	6,95	5,17	5,01	186	220	582	610					648	538	134	153
28	7,08	7,24	5,21	5,12	185	206	564	580					585	527	110	132
29	7,07	7,21	5,18	5,09	185	211	564	581	78	88	240	247	666	604	188	208
30	7,0	7,1	5,1	5,0	176	230	557	586					630	552	112	137
31	7,09	7,23	5,22	5,13	190	205	552	582					601	531	108	135
32	6,97	7,12	5,10	4,99	161	229	550	573								
33	7,13	7,34	5,15	5,06									688	632	159	178
34	7,09	7,23	5,21	5,10	191	217	581	592	82	92	253	258				
35	6,9	7,2	5,1	5,0									650	625	150	160
36					191	217	569	595								
37	6,98	7,14	5,14	5,05												
38																
39	7,12	7,28	5,23	5,14	195	215	573	600	82	90	253	266				
40	7,09	7,19	5,11	4,95	192	216	563	584	83	96	253	260				
41	7,01	7,26	5,25	5,15	197	225	550	576								
42	6,94	7,09	5,11	5,01												
43	7,11	7,25	5,25	5,14	185	212	559	582								
44	7,06	7,21	5,18	5,07	189	211	556	582								
45	7,2	7,3	5,5	5,4												
46	7,11	7,26	5,22	5,12	190	216	556	591	77	90	240	264	600	534	114	135
47	7,10	7,26	5,23	5,14	195	218	588	602	77	81	241	238	683	574	153	180
48	7,05	7,25	5,24	5,12	193	219	542	568	85	95	235	242	568	504	108	130
49	7,07	7,23	5,18	5,09	183	207	555	579	74	88	244	258	606	518	109	130

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																
51	7,05	7,21	5,13	5,01	181	201	543	557								
52	7,01	7,17	5,10	5,02	193	212	562	589					611	484	110	133
53	7,10	7,24	5,20	5,10	202	222	655	693					684	629	129	157
54	7,10	7,25	5,22	5,12												
55	7,09	7,27	5,20	5,09	187	212	565	584					575	510	96	100
56	7,10	7,27	5,24	5,14	192	207	571	590					581	515	111	124
57	7,11	7,27	5,24	5,16	191	217	550	582	84	99	247	265	586	515	106	130
58	7,11	7,26	5,23	5,10	209	217	579	604					540	480	73	112
59	7,10	7,26	5,22	5,13	188	214	562	586	79	93	246	252	585	517	111	133
60	7,09	7,24	5,20	5,10	188	207	552	568	78	86	228	242	597	534	102	144
61	7,1	7,2	5,2	5,1	188	209	559	577					582	516	84	115
62	7,02	7,18	5,17	5,07	180	201	554	586					593	529	118	144
63	7,13	7,29	5,22	5,12	181	203	551	578								
64	7,06	7,21	5,19	5,10	196	212	566	592					600	529	107	129
65	7,06	7,20	5,16	5,05	176	216	560	608								
66	7,06	7,23	5,10	5,00	171	198	540	573					647	538	126	131
67	7,1	7,3	5,2	5,1	192	214	544	566					610	538	118	142
68	7,04	7,21	5,18	5,06	185	215	565	583	78	92	255	263	649	588	172	155
69	7,11	7,25	5,23	5,13	191	219	574	596	82	96	252	261	593	523	110	131
70	7,21	7,40	5,23	5,14	186	228	547	584	130	133	148	152	594	552	125	122
71	7,02	7,16	5,13	5,05	190	210	563	584	83	90	251	259	581	509	97	123
72	6,70	6,85	4,69	4,54	183	211	560	579	74	86	239	247	756	684	164	186
73	7,08	7,20	5,32	5,12	170	190	534	228	70	76	556	232	662	658	154	130
74	7,13	7,31	5,17	5,06	172	199	545	566								
75	6,90	7,09	5,06	4,94	185	211	543	576					594	526	116	132
76	7,01	7,21	5,16	5,07	184	208	539	572	75	86	235	249	607	522	111	126
77	7,12	7,26	5,19	5,09	198	223	577	594	83	90	257	258	609	567	131	160
78	7,08	7,24	5,23	5,14	167	213	572	578	73	91	251	255				
79					201	220	567	587	89	94	252	259	581	536	99	124
80	6,63	7,10	5,44	5,61	197	225	554	593					644	561	122	146
81	6,93	7,06	5,12	5,06	194	218	569	592								
82	7,11	7,26	5,20	5,11	180	210	550	578					593	532	103	109
83	7,1	7,2	5,2	5,1	186	204	555	573	75	85	242	250	633	555	116	137
84					190	213	547	565	85	94	242	247	602	542	170	154
85	6,99	7,16	5,12	5,03	188	213	556	581	89	97	252	260	594	523	109	131
86	7,08	7,23	5,16	5,07	201	219	582	603								
87	6,90	7,04	5,00	4,91	188	212	559	584	78	88	245	258				
88					188	213	559	584								
89	7,10	7,27	5,22	5,12	180	208	544	576					595	527	116	132
90	7,08	7,23	5,23	5,12	189	215	561	581	82	95	248	256	589	516	110	131
91					185	210	552	586	77	86	235	261				
92	7,17	7,32	5,16	5,11	223	222	543	613								
93	6,98	7,15	5,12	5,04												
94	7,12	7,25	5,25	5,17												
95	6,96	7,13	5,15	5,03												
96	7,10	7,25	5,20	5,10	187	207	559	580								

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Biokj. Oks. forbr. 5 dg., mg/l O				Biokj. Oks. forbr. 7dg., mg/l O				Totalt organisk karbon, mg/l C				Totalfosfor, mg/l P			
	E	F	G	H	E	F	G	H	E	F	G	H	E	F	G	H
1																
3																
4																
5																
6	428	400	73	96	444	436	79	104					0,83	0,51	4,37	4,11
7									227	206	46,7	51,4	0,834	0,499	4,37	4,27
8													0,785	0,497	4,31	4,01
9	458	450	90	95	480	458	95	105	258	218	46,6	52,0	0,81	0,52	4,6	4,4
10					484	413	47	98	240	214	44,9	53,2	0,790	0,408	4,43	4,29
11	445	391	74	95	481	415	79	98	248	212	61,0	54,0	0,81	0,50	4,38	4,10
12	366	305	60	64	421	351	69	74	239	210	43,5	51,5	0,909	0,574	4,90	4,79
13	403	348	66	78	424	390	72	85					0,686	0,473	3,72	3,58
14					475	430	75	101	234	203	43,2	53,4	0,802	0,510	4,40	4,18
15	399	355	67	83	437	387	70	87	233	202	43	52	0,81	0,52	4,41	4,18
16									243	211	58,9	67,1				
17									210	190	42,5	49,2				
18									241	216	44,0	53,2				
19									214	199	55,5	62,0	0,09	0,51	9,2	8,8
20													0,588	0,546	4,63	4,49
21													0,74	0,48	4	3,8
22																
23																
24									227	206	61	69				
25									242	218	44	54				
26									263	253	64,8	72,4				
27																
28																
29																
30									236	211	47	54	1,1	1,0	2,7	2,6
31													0,78	0,49	4,38	4,15
32									361	313	72	87				
33													1,10	0,90	5,7	5,4
34																
35																
36																
37																
38																
39																
40																
41																
42									250	220	47,5	54,8				
43																
44																
45																
46	386	329	68	83	422	400	88	97	246	215	47,3	54,2	0,820	0,534	4,41	4,18
47	395	377	69	92					232	207	44,9	53,6	0,797	0,505	4,29	4,08
48	344	325	60	79	374	345	66	81	240	211	44,8	53,5	0,802	0,498	4,29	4,13
49	380	344	69	84	436	388	79	94	241	215	43,9	51,9	0,856	0,528	4,52	4,31

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Biokj. Oks. forbr. 5 dg., mg/l O				Biokj. Oks. forbr. 7dg., mg/l O				Totalt organisk karbon, mg/l C				Totalfosfor, mg/l P				
	E	F	G	H	E	F	G	H	E	F	G	H	E	F	G	H	
50																	
51																	
52									239	218	47	55	0,810	0,510	4,30	3,98	
53									240	203	43,4	53,6					
54																	
55													0,839	0,525	4,60	4,51	
56									245	219	42,3	52,7	0,835	0,528	4,50	4,30	
57									234	209	46	54	0,755	0,462	4,26	3,94	
58	515	417	66	95	600	467	74	100	228	203	45,5	53,5	0,820	0,512	4,40	4,11	
59									236	206	47,6	58,7	0,809	0,529	4,45	4,31	
60					443	385	60	71					0,876	0,541	4,19	4,30	
61													0,898	0,512	4,48	4,06	
62	356	339	46	59	397	362	50	65					0,840	0,570	4,67	4,37	
63					457	392	76	92					834	530	4470	4300	
64							82	103					0,812	0,511	4,32	4,10	
65																	
66													0,88	0,58	4,31	3,83	
67																	
68													0,9	0,8	4,6	4,3	
69													0,812	0,506	4,29	4,08	
70													2,30	1,30	13	12,3	
71																	
72																	
73													0,56	0,48	3,9	4,0	
74																	
75																	
76													0,93	0,66	4,3	4,1	
77													0,790	0,497	4,48	4,20	
78																	
79																	
80																	
81																	
82													0,79	0,49	4,15	4,10	
83													0,87	0,55	4,70	4,49	
84													0,82	0,52	4,2	4,1	
85													0,82	0,52	4,28	4,10	
86																	
87																	
88																	
89													0,82	0,52	4,34	4,14	
90	160	0	60	75	210	0	75	89	235	211	45,2	53,0	0,80	0,54	4,45	4,14	
91																	
92					510	436	71	73					0,959	0,559	4,24	5,36	
93																	
94																	
95																	
96																	

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Totalnitrogen, mg/l N				Aluminium, mg/l Al				Bly, mg/l Pb				Jern, mg/l Fe			
	E	F	G	H	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L
1																
3																
4																
5																
6	4,99	4,46	58,5	57,1	0,79	0,76	0,12	0,13	1,43	1,31	0,13	0,14	0,073	0,090	0,60	0,55
7	4,50	4,89	59,7	56,0	0,691	0,568	0,133	0,159	1,40	1,29	0,09	0,12	0,07	0,09	0,59	0,53
8	5,12	3,35	62,4	44,9					1,42	1,30	0,11	0,13	0,08	0,09	0,60	0,53
9	5,0	4,6	57,2	50,2	0,884	0,820	0,100	0,121	1,46	1,32	0,104	0,132	0,071	0,088	0,607	0,546
10	4,96	4,42	61,2	59,3	0,901	0,831	0,112	0,136	1,42	1,29	0,107	0,132	0,073	0,090	0,597	0,538
11	5,15	4,50	61,0	58,8									0,084	0,095	0,635	0,576
12	5,71	4,92	71,9	68,7	1,080	0,979	0,144	0,167	1,45	1,32	0,17	0,19	0,084	0,087	0,553	0,511
13	5,04	4,54	64,1	61,0					1,49	1,37	0,112	0,141	0,067	0,076	0,591	0,568
14	5,03	4,58	62,3	59,0	0,889	0,828	0,116	0,136	1,46	1,32	0,100	0,131	0,078	0,096	0,624	0,555
15																
16													0,06	0,08	0,62	0,58
17																
18																
19	3,1	2,4	64	60									1,91	2,08	1,98	1,60
20																
21																
22													0,03	0,05	0,60	0,55
23																
24													0,09	0,11	0,61	0,55
25																
26													0,069	0,087	0,584	0,526
27																
28																
29					0,93	0,86	0,31	0,37	1,36	1,30	0,217	0,179	0,064	0,076	0,583	0,517
30	5,0	4,5	55,0	52,6												
31																
32																
33																
34																
35																
36																
37					0,94	0,85	0,106	0,116	0,074	0,095	0,61	0,55				
38					0,871	0,809	0,112	0,134	1,39	1,27	0,098	0,125	0,068	0,085	0,590	0,535
39													0,083	0,10	0,60	0,55
40																
41																
42					0,872	0,957	0,099	0,123	1,40	1,30	0,099	0,142	0,069	0,089	0,578	0,518
43					0,880	0,770	0,120	0,170	1,40	1,28	0,120	0,140	0,090	0,115	0,570	0,510
44					0,873	0,801	0,132	0,145	1,43	1,29	0,098	0,120	0,069	0,088	0,607	0,537
45					0,949	0,889	0,111	0,140	1,40	1,30	0,099	0,125	0,073	0,089	0,571	0,520
46					0,866	0,811	0,117	0,138	1,44	1,31	0,114	0,138	0,069	0,088	0,588	0,564
47	5,08	4,55	61,9	58,6	0,858	0,814	0,113	0,131	1,38	1,29	0,103	0,128	0,070	0,092	0,617	0,544
48	5,13	4,61	62,2	57,6									0,096	0,103	0,620	0,557
49																

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Totalnitrogen, mg/l N				Aluminium, mg/l Al				Bly, mg/l Pb				Jern, mg/l Fe			
	E	F	G	H	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L
50					0,823	0,755	0,108	0,111	1,31	1,20	0,137	0,147	<0,65	<0,65	<0,65	<0,65
51																
52	4,70	4,16	60,5	66,8	0,855	0,813	0,110	0,126	1,40	1,26	0,121	0,153	0,071	0,085	0,601	0,540
53					0,889	0,845	0,119	0,139	1,45	1,33	0,112	0,136	0,076	0,096	0,613	0,544
54					0,900	0,602			1,36	1,28	0,099	0,120	0,072	0,092	0,599	0,544
55	5,08	4,55	62,9	60,1	0,856	0,825	0,110	0,133	1,45	1,30	0,117	0,143	0,073	0,091	0,598	0,525
56	5,44	4,87	69,2	64,2	0,90	0,85	0,16	0,17	1,44	1,29	0,10	0,13	0,08	0,10	0,59	0,54
57	5,34	4,72	65,8	60,5												
58																
59	5,13	4,74	65,6	62,1	0,852	0,782	0,103	0,124	1,43	1,29	0,104	0,130	0,067	0,090	0,593	0,529
60	5,27	4,78	64,4	66,7	0,952	0,869	0,138	0,160	1,36	1,27	0,105	0,116			0,620	0,540
61	5,15	3,85	55,1	55,9												
62	5,96	4,87	71,0	65,2									0,092	0,113	0,597	0,559
63																
64	5,67	5,10	70,2	66,9					1,23	1,11	0,10	0,13	0,12	0,14	0,63	0,57
65																
66																
67					0,195	0,153	0,037	0,055					0,078	0,106	0,687	0,604
68	5,4	4,6	59,5	56,3												
69	5,52	5,01	66,5	64,6												
70	6,31	5,10	65,7	62,1												
71																
72																
73																
74																
75																
76	3,28	3,26	60,5	61,0												
77	2,80	2,40	33,0	32,7												
78																
79																
80																
81																
82													0,106	0,112	0,622	0,568
83					0,901	0,841	0,117	0,137	1,41	1,28	0,101	0,125	0,071	0,089	0,621	0,557
84	4,6	3,6	69,5	48,5												
85																
86																
87									1,36	1,22	0,090	0,120	0,077	0,091	0,610	0,549
88									1,37	1,31	0,103	0,109	0,072	0,090	0,590	0,521
89																
90	5,16	4,52	62,4	58,8	0,888	0,830	0,118	0,142	1,48	1,31	0,102	0,120	0,080	0,093	0,583	0,543
91																
92																
93																
94									1,41	1,30	0,107	0,132	0,079	0,094	0,593	0,549
95									1,42	1,31	0,132	0,180	0,053	0,073	0,603	0,529
96													0,10	0,11	0,58	0,54

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Kadmium, mg/l Cd				Kobber, mg/l Cu				Krom, mg/l Cr				Mangan, mg/l Mn			
	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L
1																
3																
4																
5																
6	0,129	0,121	0,011	0,016	1,27	1,19	0,16	0,19	0,28	0,35	2,28	2,06	0,22	0,28	1,94	1,75
7	0,13	0,12	0,02	0,03	1,22	1,14	0,15	0,18	0,261	0,334	2,24	1,99	0,25	0,31	2,01	1,81
8	0,128	0,120	0,016	0,018	1,30	1,20	0,16	0,20	0,31	0,40	2,49	2,30	0,25	0,30	2,00	1,81
9	0,131	0,122	0,016	0,021	1,25	1,17	0,158	0,190	0,281	0,350	2,32	2,09	0,248	0,306	2,03	1,84
10	0,131	0,123	0,017	0,021	1,26	1,18	0,160	0,191	0,284	0,352	2,25	2,04	0,240	0,298	1,97	1,78
11																
12	0,123	0,118	0,015	0,019	1,29	1,20	0,157	0,190	0,305	0,362	2,51	2,31	0,240	0,307	2,01	1,80
13	0,124	0,113	0,015	0,018	1,29	1,19	0,154	0,182	0,297	0,363	2,48	2,20	0,216	0,276	2,16	1,99
14	0,132	0,121	0,017	0,020	1,29	1,20	0,159	0,188	0,278	0,345	2,27	2,05	0,255	0,317	2,08	1,86
15																
16																
17																
18																
19																
20																
21																
22					1,30	1,18	0,18	0,21								
23																
24																
25																
26					1,22	1,14	0,155	0,185								
27																
28																
29	0,122	0,118	0,016	0,022	1,25	1,21	0,159	0,196	0,274	0,307	2,20	1,97	0,244	0,302	2,07	1,84
30																
31																
32																
33																
34					1,35	1,26	0,17	0,21	0,33	0,39	2,71	2,41	0,24	0,32	2,00	1,80
35																
36																
37																
38	0,128	0,120	0,016	0,019	1,25	1,15	0,155	0,188	0,271	0,340	2,33	2,21	0,233	0,297	1,95	1,75
39					1,29	1,21	0,17	0,20	0,27	0,34	2,53	2,32	0,25	0,31	1,97	1,80
40	0,125	0,119	0,012	0,014	1,31	1,20	0,17	0,19					0,25	0,30	2,08	1,85
41													0,22	0,26	2,14	1,92
42	0,132	0,122	0,013	0,016	1,25	1,17	0,154	0,185	0,309	0,380	2,35	2,12	0,235	0,295	1,98	1,80
43	0,130	0,120	0,018	0,022	1,22	1,15	0,150	0,185	0,270	0,340	2,30	2,10	0,240	0,300	1,92	1,73
44	0,134	0,123	0,012	0,015	1,29	1,22	0,163	0,198	0,286	0,360	2,59	2,29	0,238	0,291	1,99	1,78
45	0,125	0,118	0,016	0,019	1,23	1,15	0,153	0,181	0,280	0,352	2,27	2,07	0,229	0,288	1,87	1,70
46	0,119	0,112	0,016	0,018	1,27	1,19	0,163	0,193	0,283	0,353	2,32	2,09	0,247	0,305	1,98	1,77
47	0,129	0,124	0,017	0,019	1,32	1,25	0,168	0,198	0,293	0,374	2,50	2,21	0,242	0,309	2,07	1,83
48													0,243	0,300	2,02	1,80
49																

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Kadmium, mg/l Cd				Kobber, mg/l Cu				Krom, mg/l Cr				Mangan, mg/l Mn			
	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L	I	J	K	L
50	0,116	0,109	0,012	0,014	1,18	1,11	0,148	0,174	0,255	0,320	2,17	1,95	0,224	0,280	1,89	1,69
51																
52	0,128	0,117	0,014	0,019	1,24	1,15	0,164	0,193	0,269	0,326	2,26	2,05	0,228	0,287	1,97	1,76
53	0,132	0,124	0,017	0,020	1,28	1,19	0,154	0,182	0,278	0,349	2,32	2,09	0,247	0,307	2,02	1,80
54	0,122	0,114	0,015	0,018	1,13	1,05	0,121	0,155	0,289	0,359	2,37	2,10	0,251	0,312	2,01	1,83
55	0,126	0,118	0,016	0,019	1,23	1,22	0,164	0,181	0,281	0,352	1,18	1,03	0,247	0,311	1,97	1,83
56	0,130	0,120	0,016	0,020	1,28	1,18	0,170	0,200	0,28	0,34	2,32	2,11	0,25	0,31	2,07	1,86
57																
58																
59	0,128	0,122	0,016	0,020	1,28	1,21	0,161	0,194	0,245	0,314	2,12	1,89	0,225	0,282	2,02	1,80
60	0,128	0,118	0,015	0,019	1,30	1,21	0,160	0,192	0,298	0,370	2,47	2,26	0,245	0,305	2,10	1,88
61																
62					1,21	1,15	0,190	0,213					0,249	0,315	2,00	1,83
63																
64					1,27	1,20	0,17	0,21	0,32	0,36	2,30	2,11	0,23	0,28	1,77	1,62
65																
66																
67					1,24	1,17	0,174	0,212					0,240	0,300	1,89	1,70
68																
69																
70																
71																
72																
73																
74																
75																
76																
77																
78																
79																
80																
81																
82													0,255	0,305	1,33	1,22
83	0,127	0,119	0,016	0,019	1,26	1,17	0,168	0,198	0,275	0,343	2,50	2,16	0,228	0,295	2,04	1,81
84																
85																
86																
87	0,134	0,126	0,017	0,021	1,27	1,20	0,160	0,189	0,317	0,358	2,45	2,20	0,248	0,300	1,98	1,78
88	0,119	0,117	0,015	0,018	1,22	1,13	0,149	0,176	0,271	0,341	2,22	2,00	0,226	0,290	1,94	1,70
89																
90	0,131	0,119	0,015	0,020	1,26	1,16	0,152	0,185	0,274	0,339	2,27	2,05	0,241	0,300	2,00	1,80
91																
92																
93					1,32	1,18	0,14	0,17	0,26	0,32	2,36	2,01				
94	0,137	0,129	0,024	0,027	1,28	1,21	0,161	0,186	0,285	0,355	2,34	2,11	0,244	0,309	2,04	1,84
95	0,129	0,119	0,017	0,024	1,26	1,17	0,143	0,173	0,271	0,331	2,19	1,94	0,239	0,295	1,95	1,76
96									0,24	0,28	2,27	2,03				

Tabell C1. (forts.)

Lab. nr.	Nikkel, mg/l Ni				Sink, mg/l Zn				Lab. nr.	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									49								
3									50	1,96	1,79	0,122	0,202	1,66	1,51	0,152	0,154
4									51								
5									52	2,06	1,86	0,152	0,188	1,71	1,56	0,127	0,162
6	1,99	1,82	0,13	0,16	1,65	1,51	0,12	0,16	53	2,11	1,92	0,154	0,191	1,74	1,59	0,122	0,152
7	1,97	1,82	0,15	0,19	0,13	0,16	1,76	1,62	54	2,10	1,88	0,156	0,199	1,72	1,56	0,129	0,157
8	2,11	1,89	0,16	0,19	1,75	1,60	0,13	0,16	55	2,14	1,82	0,169	0,201	1,69	1,67	0,137	0,157
9	2,17	1,94	0,153	0,195	1,79	1,62	0,131	0,165	56	2,10	1,91	0,15	0,19	1,79	1,60	0,13	0,16
10	2,08	1,89	0,150	0,189	1,74	1,58	0,121	0,157	57								
11					1,74	1,54	0,124	0,154	58								
12	2,14	1,97	0,150	0,199	1,78	1,62	0,111	0,144	59	2,05	1,90	0,162	0,198	1,71	1,56	0,124	0,156
13	2,15	1,96	0,153	0,188	1,92	1,78	0,138	0,166	60	2,42	2,15	0,145	0,182	1,78	1,63	0,125	0,158
14	2,03	1,86	0,145	0,188	1,79	1,63	0,125	0,151	61								
15									62								
16									63								
17									64	2,14	1,96	0,16	0,20	1,82	1,70	0,16	0,20
18									65								
19									66					1,67	1,53	0,121	0,152
20									67								
21									68								
22	2,14	1,90	0,11	0,16					69								
23									70								
24									71								
25									72								
26	1,94	1,80	0,187	0,221					73								
27									74								
28									75								
29	2,05	1,87	0,176	0,210	1,76	1,61	0,117	0,146	76								
30									77								
31					1,72	1,53	0,12	0,15	78								
32									79								
33									80								
34	2,06	1,88	0,15	0,23	1,76	1,60	0,12	0,15	81								
35									82								
36									83	2,07	1,88	0,156	0,194	1,72	1,57	0,129	0,161
37									84								
38	1,99	1,82	0,165	0,201	1,76	1,61	0,120	0,155	85								
39	2,03	1,87	0,15	0,19	1,75	1,60	0,13	0,16	86								
40					1,79	1,62	0,13	0,16	87	2,01	1,83	0,146	0,185	1,67	1,53	0,115	0,146
41					1,72	1,54	0,07	0,09	88	2,04	1,86	0,149	0,146	1,60	1,50	0,088	0,119
42	2,05	1,85	0,150	0,182	1,74	1,59	0,102	0,119	89								
43	2,04	1,85	0,150	0,200	1,73	1,59	0,130	0,160	90	2,12	1,93	0,153	0,199	1,71	1,55	0,119	0,151
44	2,09	1,89	0,138	0,175	1,76	1,61	0,123	0,154	91								
45	2,06	1,89	0,144	0,187	1,78	1,63	0,130	0,165	92								
46	2,09	1,92	0,153	0,190	1,76	1,60	0,118	0,152	93	2,05	1,89	0,16	0,19	1,72	1,56	0,12	0,15
47	1,99	1,86	0,150	1,19	1,71	1,60	0,129	0,150	94	2,05	1,89	0,152	0,192	1,72	1,58	0,120	0,152
48									95	2,05	1,85	0,163	0,193	1,73	1,57	0,114	0,148
									96								