

# NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80  
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60  
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer: 0-81014-02
Undernummer: III
Løpenummer: 1413
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel:  MINIRINGTESTER FOR OVERVÅKNINGSFORMÅL Miniringtest 8203: Ortofosfat, totalfosfor nitrat, ammonium og totalnitrogen.	Dato: 27. august 1982
	Prosjektnummer: 0-8101402
Forfatter(e):  Hovind, Håvard	Faggruppe: ANA
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 52

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
---	----------------------------------

Ekstrakt:  
Ved miniringtest 8203 bestemte 17 regionale laboratorier ortofosfat, totalfosfor, nitrat, ammonium og totalnitrogen i syntetiske og naturlige vannprøver. Laboratoriene benyttet Norsk Standard eller automatiserte analysemetoder. Ut fra foreløpige nøyaktighetskrav innen statlig program for forurensningsovervåking var 51% av de bedømte resultatene akseptable.

4 emneord, norske:
1. miniringtest
2. overvåking
3. ortofosfat
4. totalfosfor
5. nitrat
6. ammonium
7. totalnitrogen

4 emneord, engelske:
1. intercalibration
2. monitoring
3. orthophosphate
4. total phosphorus
5. nitrate
6. ammonia
7. total nitrogen

Prosjektleder:

*Håvard Hovind*

For administrasjonen:

*[Signature]*

Divisjonssjef:

*Rolf S. Amundsen*

ISBN 82-577-0530-6

*[Signature]*

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING  
Nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser  
Oslo

0-8101402

MINIRINGTESTER FOR OVERVÅKINGSFORMÅL

Miniringtest 8203:

Ortofosfat, totalfosfor, nitrat,  
ammonium og totalnitrogen

27. august 1982

Saksbehandler: Håvard Hovind

Leder for  
referanseaktivitetene:

Ingvar Dahl

For administrasjonen:

J.E. Samdal

Lars N. Overrein

## INNHOOLD

	Side
1. INNLEDNING	3
2. GJENNOMFØRING	4
2.1 Analyseparametre og metoder	4
2.2 Vannprøver og kontrollanalyser	4
2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering	7
2.4 Presentasjon og tolking av analysedata	7
3. RESULTATER	8
3.1 Ortofosfat - løst molybdatreaktivt fosfor	8
3.2 Totalfosfor - løst fosfor	27
3.3 Nitrat	28
3.4 Ammonium	28
3.5 Totalnitrogen	28
4. VURDERING AV RESULTATENE	29
5. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	32
LITTERATUR	33
TILLEGG	34
Analyseresultater og statistiske beregninger	

## FIGURER

1. Ortofosfat-fosfor, prøvepar AB	11
2. Løst molybdatreaktivt fosfor, prøvepar CD	12
3a. Løst molybdatreaktivt fosfor, prøvepar EF, Norsk Standard	13
3b. Løst molybdatreaktivt fosfor, prøvepar EF, Autoanalysator	14
4. Totalt fosforinnhold, prøvepar AB	15
5. Løst fosfor, prøvepar CD	16
6. Løst fosfor, prøvepar EF	17
7. Nitrat-nitrogen, prøvepar AB	18
8. Nitrat-nitrogen, prøvepar CD	19
9. Nitrat-nitrogen, prøvepar EF	20
10. Ammonium-nitrogen, prøvepar AB	21
11. Ammonium-nitrogen, prøvepar CD	22
12. Ammonium-nitrogen, prøvepar EF	23
13. Totalt nitrogeninnhold, prøvepar AB	24
14. Totalt nitrogeninnhold, prøvepar CD	25
15. Totalt nitrogeninnhold, prøvepar EF	26

TABELLER

1. Beregnede konsentrasjoner og konsentrasjonsdifferanser i prøvene	5
2. Oversikt over resultatene ved NIVAs kontrollanalyser	6
3. Oversikt over resultatene ved miniringtest 8203	9
4. Vurdering av resultatene ved miniringtest 8203	30
5. Oversikt over resultatene ved de enkelte laboratorier	31
6. De enkelte deltageres analyseresultater	36
7. Statistikk, ortofosfat-fosfor, prøvepar AB	38
8. Statistikk, løst molybdatreaktivt fosfor, prøvepar CD	39
9. Statistikk, løst molybdatreaktivt fosfor, prøvepar EF	40
10. Statistikk, totalt fosforinnhold, prøvepar AB	41
11. Statistikk, løst fosfor, prøvepar CD	42
12. Statistikk, løst fosfor, prøvepar EF	43
13. Statistikk, nitrat-nitrogen, prøvepar AB	44
14. Statistikk, nitrat-nitrogen, prøvepar CD	45
15. Statistikk, nitrat-nitrogen, prøvepar EF	46
16. Statistikk, ammonium-nitrogen, prøvepar AB	47
17. Statistikk, ammonium-nitrogen, prøvepar CD	48
18. Statistikk, ammonium-nitrogen, prøvepar EF	49
19. Statistikk, totalt nitrogeninnhold, prøvepar AB	50
20. Statistikk, totalt nitrogeninnhold, prøvepar CD	51
21. Statistikk, totalt nitrogeninnhold, prøvepar EF	52

## 1. INNLEDNING

Statens forurensningstilsyn (SFT) har siden 1976 tilbudt industribedrifter, institusjoner og frittstående laboratorier å delta i et løpende ringtestsamarbeid for kjemiske vannanalyser. Norsk institutt for vannforskning (NIVA) har stått for planlegging og organisering av ringtestene. Etter at NIVA fra 1981 fungerer som nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser, blir ringtestsamarbeidet videreført i referanselaboratoriets regi.

I løpet av de siste år er det bygget opp regionale vannanalyselaboratorier i de fleste fylker. I 1980 etablerte miljøvernmyndighetene et statlig overvåkingsprogram for vassdrag og fjorder med NIVA som faglig koordinator. Utførelse av analyser som del av den rutinemessige overvåkingen vil bli desentralisert i takt med økningen i kompetanse og kapasitet ved de regionale laboratoriene.

Det avgjørende spørsmål ved bruk av analysedata som stammer fra forskjellige laboratorier er om resultatene i det hele tatt kan jevnføres. Dette er særlig viktig innenfor et overvåkingsprogram, hvor det er tale om å studere svake gradienter i tid og rom for derved å påvise utviklingstendenser.

Gjennomføring av ringtester er ett av en rekke tiltak som er nødvendige for å skaffe tilveie pålitelige og sammenlignbare overvåkingsdata. I egenskap av referanselaboratorium vil NIVA arrangere egne miniringtester, der analyseparametre og stoffkonsentrasjoner er tilpasset overvåkingsformål. Innbydelse til å delta i miniringtester blir sendt fylkeslaboratoriene og enkelte andre laboratorier som er aktuelle deltagere i det statlige overvåkingsprogrammet.

All analysevirksomhet må drives planmessig og være forankret i et system som sikrer kvaliteten av arbeidet. Et viktig element i sikrings-systemet er den daglige kontroll med metoder, rutiner og resultater ved det enkelte laboratorium. Som ledd i oppfølging av miniringtestene har referanselaboratoriet tilbudt deltagerne et praktisk opplegg for innføring av laboratorieintern kvalitetskontroll, basert på bruk av spesielle kontrolldiagrammer (8).

## 2. GJENNOMFØRING

### 2.1 Analyseparametre og metoder

Fosfor- og nitrogenparametre står sentralt i overvåkingsammenheng, og inngikk i de to første miniringttestene (8101 og 8202). Sett under ett var de oppnådde resultater lite tilfredsstillende.

Det ble derfor bestemt at miniringttest 8203 skulle omfatte bestemmelse av de samme parametre: ortofosfat ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ), totalfosfor (TOT-P), nitrat ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ), ammonium ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) og totalnitrogen (TOT-N). Til forskjell fra tidligere ble det benyttet ufiltrert vann ved fremstilling av de naturlige prøvene, som skulle filtreres gjennom membranfilter med porevidde  $0,45\ \mu\text{m}$  før analyse. Løst molybdatreaktivt fosfor (LMR-P) og løst fosfor (LØS-P) betegner henholdsvis ortofosfat og totalfosfor bestemt i filtrerte prøver (4,5).

Deltagerne ble bedt om å følge Norsk Standard ved bestemmelse av nitrat, ammonium og totalnitrogen (1-3). For ortofosfat og totalfosfor ble deltagerne anbefalt å benytte forslag til reviderte utgaver av standardene (4, 5). Det var også anledning til å bruke automatiserte metoder ved analysene. For totalnitrogen og totalfosfor blir prøvene i slike tilfeller oppsluttet manuelt etter Norsk Standard (3, 5) før den fotometriske sluttbestemmelsen.

### 2.2 Vannprøver og kontrollanalyser

Til miniringttesten ble anvendt seks vannprøver. Prøvene A og B var syntetiske og ble fremstilt ved å løse nøyaktig innveide mengder av rene salter i destillert vann. Til prøvepar CD ble benyttet humusholdig ferskvann og til prøvepar EF sjøvann. Både ferskvannet og sjøvannet ble tilsatt kjente mengder av de aktuelle komponenter.

Tilsetning av ortofosfat, nitrat og ammonium skjedde i form av løsninger av kaliumdihydrogenfosfat, natriumnitrat og ammoniumklorid. Organisk bundet fosfor og nitrogen ble tilsatt som en løsning av dinatriumadenosin-5'-monofosfat.

Prøvene ble fremstilt i store beholdere av polyetylen, og fordelt på 250 ml polyetylenflasker noen dager før distribusjon til deltagerne. Prøver beregnet til bestemmelse av fosfor var konserverte med 1 ml svovelsyre (4 mol/l) pr. 100 ml løsning. Til nitrogenbestemmelsene ble det benyttet ukonserverte prøver.

Beregnete konsentrasjoner av de enkelte parametre i prøvene A og B ("sanne verdier") og konsentrasjonsdifferansene for hvert prøvepar ("sanne differanser") er gjengitt i tabell 1. For prøveparene CD og EF er de virkelige konsentrasjoner egentlig ukjente, men konsentrasjonsbidraget fra de tilsatte stoffer er oppført i tabellen og markert med et plusstegn.

Tabell 1. Beregnete konsentrasjoner og konsentrasjonsdifferanser i prøvene

Prøve	PO <sub>4</sub> -P, µg/l kons. diff.	TOT-P, µg/l kons. diff.	NO <sub>3</sub> -N, µg/l kons. diff.	NH <sub>4</sub> -N, µg/l kons. diff.	TOT-N, µg/l kons. diff.
A	5.0	8.0	40	65	112
B	3.0	4.0	10	25	17
C	+9.0	+12.0	+0	+50	+57
D	3.0	3.0	40	10	30
E	+12.0	+15.0	+40	+40	+87
F	+0	+3.0	+0	+50	+57
	5.0	7.0	20	20	44
	+5	+10.0	+20	+70	+101

Tabell 2. Oversikt over resultatene ved NIVAs kontrollanalyser

Middelverdi ( $\bar{x}$ ) og standardavvik (s) er beregnet ut fra 9 enkeltresultater for hver parameter og prøve.

Prøve	PO <sub>4</sub> -P, µg/l		Tot-P, µg/l		NO <sub>3</sub> -N, µg/l		NH <sub>4</sub> -N, µg/l		TOT-N, µg/l	
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
A	5.2	0.25	6.6	0.36	40.0	7.1	45.6	7.3	93.3	12.2
B	10.9	0.22	11.9	0.55	30.0	7.1	96.7	5.0	131.1	9.3
C	8.2	0.36	12.2	0.71	202.2	6.7	36.7	5.0	328.9	10.5
D	12.1	0.33	15.2	0.25	243.3	7.1	30.0	0.0	353.3	13.2
E	1.7	0.57	8.3	0.71	<10	-	<10	-	102.2	13.1
F	2.3	0.43	9.9	0.78	<10	-	<10	-	120.0	14.1

Løsningene ble lagret på polyetylenbeholderne en tid. Både før og etter tidspunktet for utsendelse ble det plukket ut delprøver til kontrollanalyser ved NIVA. Resultatene av disse, som er sammenfattet i tabell 2, viser at delprøvene var stabile i hele ringtestperioden.

Som det fremgår ved sammenligning av tabell 1 og 2, er det visse uoverensstemmelser mellom de konsentrasjonsbidrag som kan beregnes på grunnlag av tilsatte stoffmengder, og de konsentrasjoner som ble funnet ved analysene. Det virker som om adsorpsjonseffekter og kontaminering har gjort seg gjeldende i varierende grad i de enkelte beholdere før overføringen til prøveflasker.

Det anses derfor ikke riktig å benytte de beregnede konsentrasjonsbidrag som utgangspunkt for fastsettelse av sann verdi. Jevnt over er det relativt bra overensstemmelse mellom NIVAs kontrollresultater og medianen av de innsendte analyseresultater. Siden det dessuten er relativt liten spredning i kontrollresultatene, er det valgt å benytte middelverdien av disse som sann verdi for alle parametre og prøver.



### 2.3 Prøveutsendelse og resultatrapportering

Prøvene ble sendt ut fra NIVA mandag 24. mai og nådde frem til adres-satene i løpet av uken. Tidsfristen for rapportering av analyseresul-tatene var satt til onsdag 9. juni. Det ble sendt prøver til ialt 20 laboratorier, og 17 av disse returnerte analyseresultater.

### 2.4 Presentasjon og tolkning av analysedata

Ringtesten ble gjennomført etter Youdens metode. Metoden forutsetter at det analyseres 2 prøver pr. parameter, og at den enkelte deltager bare oppgir ett analyseresultat pr. prøve. For hver parameter avset-tes samtlige deltageres resultater i et rettvinklet koordinatsystem. Alle resultatparene markeres i diagrammet med et symbol, f.eks. et lite kors (kfr. figurene 1 - 15).

Den grafiske presentasjonen gjør det mulig å sjelne mellom systematis-ke og tilfeldige analysefeil hos deltagerne. De to linjene i diagram-met som representerer prøvenes sanne verdier, eventuelt medianverdiene av resultatene, deler dette i 4 kvadranter. I et tenkt tilfelle hvor analysen utelukkende påvirkes av tilfeldige feil, vil resultatparene (korsene) fordele seg jevnt over de 4 kvadrantene. I praksis derimot har korsene en tendens til å samle seg i nedre venstre og øvre høyre kvadrant, og danner ofte et karakteristisk ellipseformet mønster langs  $45^{\circ}$ -linjen som angir konsentrasjonsdifferansen mellom prøvene. Dette gjenspeiler det forhold at et betydelig antall laboratorier - på grunn av systematiske feil - har fått for lave eller for høye verdier på begge prøver.

Grensen for akseptable resultater er angitt som en sirkel med sentrum i skjæringspunktet mellom linjene som markerer de sanne verdier. Av-standen fra sirkelens sentrum til de enkelte kors i diagrammet er et mål for laboratoriets totale analysefeil. Avstanden langs  $45^{\circ}$ -linjen gir et uttrykk for størrelsen av de systematiske feil, mens avstanden vinkelrett på denne linjen antyder bidraget fra de tilfeldige feil. Laboratoriets plassering i diagrammet gir altså direkte opplysninger om analysefeilens art og størrelse, slik at man lettere kan finne frem til årsakene.

Systematiske feil kan f.eks. skyldes unøyaktige kalibreringsløsninger, dårlig instrumentkalibrering, feilaktig arbeidsteknikk eller mangler ved analysemetoden. Årsaken til de tilfeldige feil kan være ukontrollerbare variasjoner i analysebetingelsene - bl.a. som følge av ustabilitet hos instrumenter og forskjeller i mengden av tilsatte reagenser - eller menneskelig svikt (fortynningsfeil, avlesningsfeil, regne- og skrivefeil).

For hver enkelt prøve er dessuten analyseresultatene fremstilt i et histogram som er plassert langs den tilhørende akse i Youdendiagrammet. Det aktuelle måleområde er delt inn i ti intervaller. Sann verdi, alternativt medianverdien, er markert mellom de to midtre stolpene i histogrammet. Prosentvis andel av resultatene i hvert intervall kan leses av på ordinaten.

### 3. RESULTATER

Deltagernes analyseresultater er bearbeidet statistisk og illustrert grafisk ved hjelp av EDB-programmer utarbeidet ved NIVA. Fremgangsmåten ved behandlingen av tallmaterialet er nærmere omtalt i tillegget til rapporten.

En oversikt over resultatene, fordelt på forskjellige analysemetoder, er gjengitt i tabell 3. For hver parameter og metode er oppført sann verdi og noen utvalgte statistiske størrelser.

Analyseresultatene er illustrert i figurene 1 - 15, der hvert laboratorium er representert med et kors og identifikasjonsnummer. Noen resultater som avviker betydelig fra de sanne verdier er ikke kommet med i diagrammene. De enkelte laboratoriers resultater - ordnet etter identifikasjonsnummer - fremgår av tabell 6, se tillegget.

Et mer fullstendig statistisk materiale er samlet i de øvrige tabellene i tillegget. Enkeltresultater som er utelatt ved beregningene er merket med bokstaven U.

#### 3.1 Ortofosfat - løst molybdatreaktivt fosfor

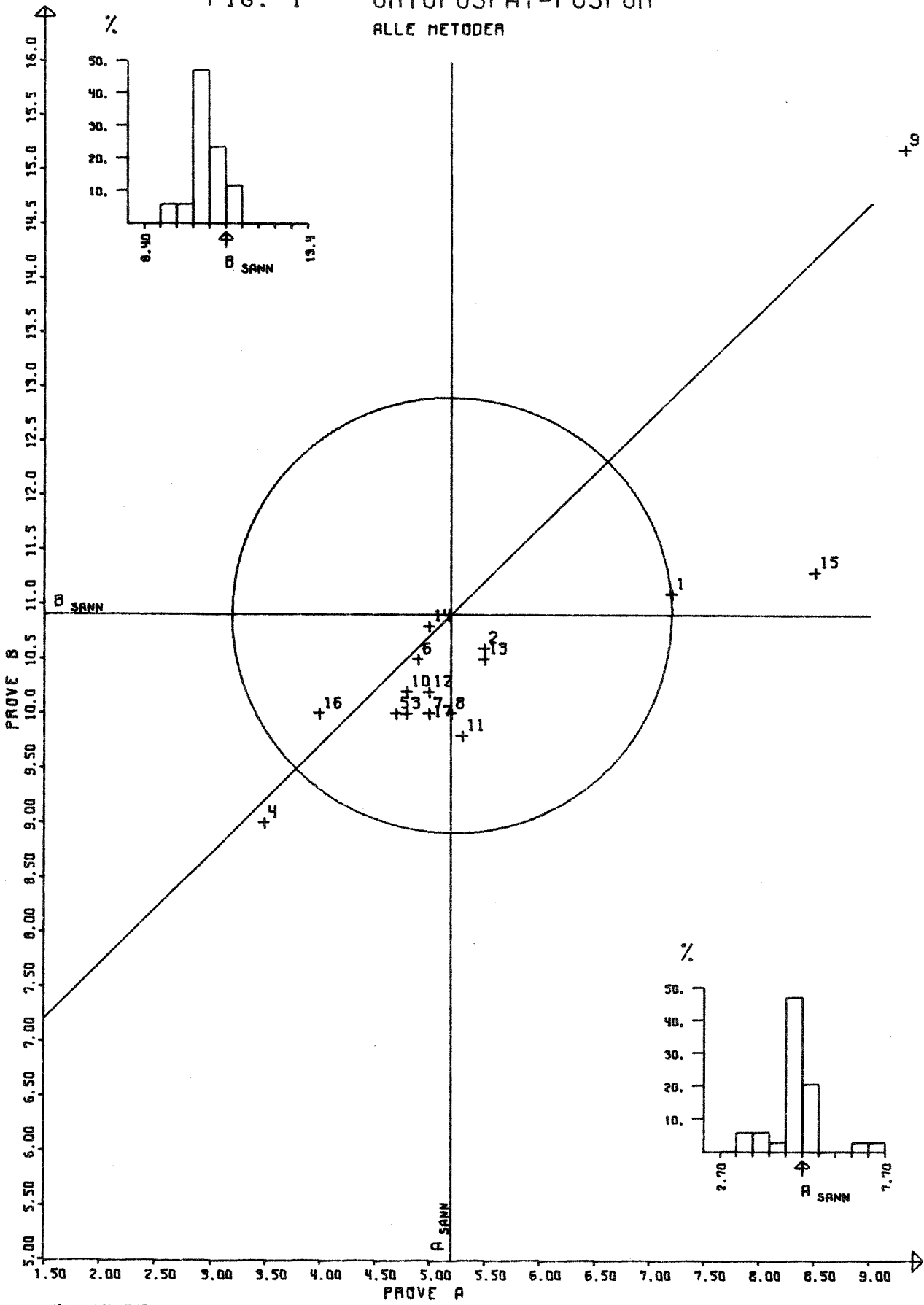
Resultatene er presentert i figurene 1 - 3 og tabellene 7 - 9.

TABELL 3. OVERSIKT OVER RESULTATENE VED MINIRINGTEST 8203.

PARAMETER METODE	PRØVE- PAR	SAMME VERDIER		ANTALL TOT U	MEDIAN		GJENNOMSNITT/STANDARDAVVIK		RELATIV ST. AVVIK		RELATIV FEIL				
		1	2		1	2	SNITT	STD	1	2	1	2			
ORTOFOSFAT-FOSFOR ALLE METODER F 4724 AUTOANALYSATOR	AB	5.20	10.90	17	2	5.00	10.00	5.03	0.80	10.18	0.49	15.9	4.8	-3.3	-6.6
				9	1	5.00	10.00	4.87	0.61	9.97	0.46	12.6	4.6	-0.3	-8.5
				8	1	5.00	10.50	5.20	0.99	10.41	0.44	19.0	4.2	-0.0	-4.5
LØST MOLYBDATREAKTIVT FOSFOR ALLE METODER F 4724 AUTOANALYSATOR	CD	8.20	12.10	17	3	8.75	11.40	8.57	1.61	11.79	1.49	18.8	12.7	4.5	-2.6
				9	1	8.75	11.40	8.65	1.68	11.54	1.52	19.5	13.2	5.5	-4.7
				8	2	8.45	11.90	8.47	1.65	12.12	1.53	19.5	12.6	3.2	0.1
LØST MOLYBDATREAKTIVT FOSFOR ALLE METODER F 4724 AUTOANALYSATOR	EF	1.70	2.30	13	2	2.40	3.30	3.71	2.61	4.21	2.29	70.3	54.5	118	83.0
				7	1	2.00	2.40	2.29	1.54	2.50	0.56	67.2	22.3	34.7	8.7
				6	1	5.50	5.70	5.38	2.05	5.56	2.47	49.4	44.5	21.6	142
TOTALT FOSFORINNHOOLD ALLE METODER F 4725 AUTOANALYSATOR	AB	6.60	11.90	17	3	6.00	11.70	6.42	1.20	12.21	1.60	18.7	13.1	-2.7	2.6
				9	1	6.05	11.70	6.35	1.10	12.10	1.58	17.3	13.0	-3.8	1.7
				8	2	6.00	11.75	6.52	1.42	12.35	1.76	21.8	14.3	-1.3	3.8
LØST FOSFOR ALLE METODER F 4725 AUTOANALYSATOR	CD	12.20	15.20	17	6	13.00	15.00	12.63	2.06	15.07	1.42	16.3	9.4	3.5	-0.8
				9	3	13.00	15.30	12.78	1.81	15.12	1.53	14.1	10.1	4.8	-0.6
				8	3	13.00	15.00	12.44	2.54	15.02	1.46	20.4	9.7	2.0	-1.2
LØST FOSFOR ALLE METODER F 4725 AUTOANALYSATOR	EF	8.30	9.90	12	7	10.70	12.72	10.70	1.60	13.00	1.34	15.0	10.5	28.9	28.5
				7	4	10.20	13.00	10.27	2.00	12.70	1.08	19.5	8.5	23.7	28.3
				5	3	-	-	11.35	-	12.75	-	-	-	36.8	28.8
NITRAT-NITROGEN ALLE METODER NS 4745 AUTOANALYSATOR	AB	40.00	30.00	17	3	40.80	30.00	40.10	3.55	30.10	2.08	8.9	6.9	0.3	0.3
				6	0	40.50	30.90	40.55	2.29	30.30	1.96	5.7	6.5	1.4	1.0
				11	2	40.00	30.00	39.79	4.11	28.62	4.52	10.3	15.8	-0.5	-4.6
NITRAT-NITROGEN ALLE METODER NS 4745 AUTOANALYSATOR	CD	202.20	243.30	17	1	203.50	245.50	204.37	23.17	241.77	20.61	11.3	8.5	1.1	-0.6
				6	0	195.00	236.00	173.17	41.29	217.22	50.32	23.2	23.2	-11.9	-10.7
				11	0	205.00	246.50	209.55	22.78	244.45	19.70	10.9	8.1	3.6	0.5
NITRAT-NITROGEN ALLE METODER NS 4745 AUTOANALYSATOR	EF	4.20	4.40	13	1	4.20	4.55	4.33	3.04	4.18	3.21	70.3	76.9	3.1	-5.0
				4	0	3.70	3.10	5.35	4.59	3.30	2.10	85.9	50.2	27.4	-25.0
				9	1	4.30	5.00	3.81	2.15	4.63	3.67	56.3	79.3	-9.2	5.2



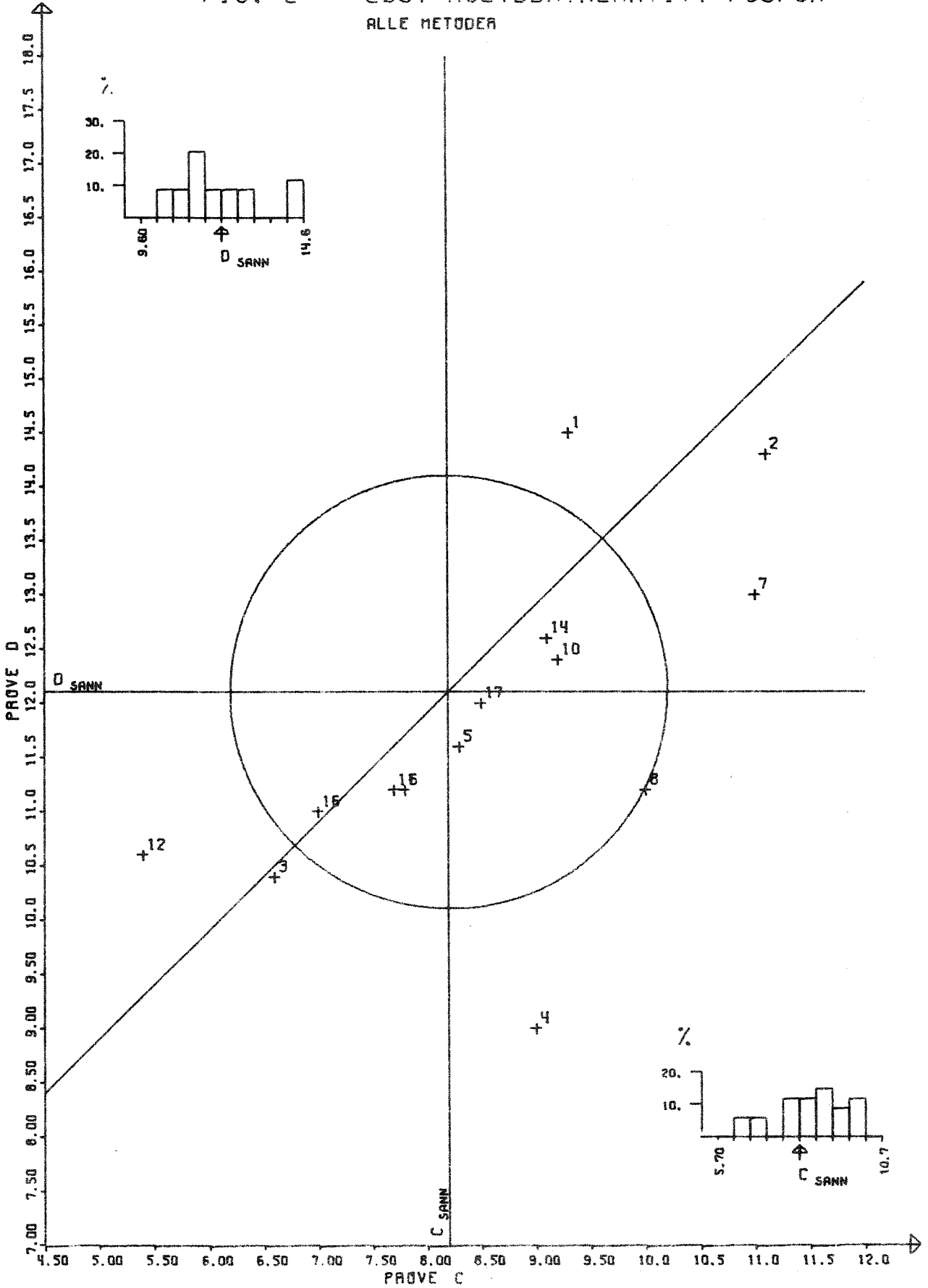
FIG. 1 ORTOFOSFAT-FOSFOR  
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014  
DATO: 82-8-4

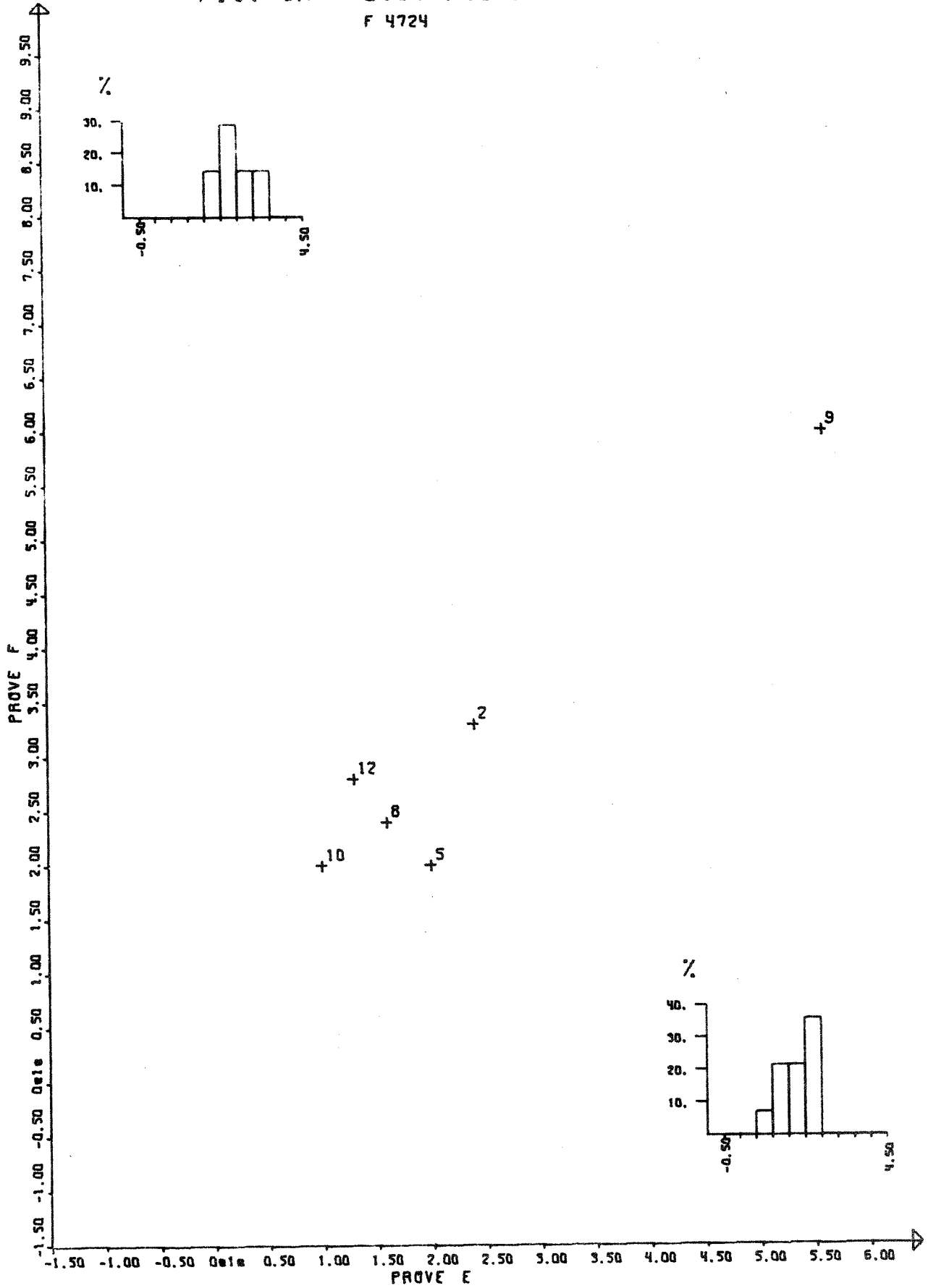
FIG. 2

LØST MOLYBDATREKTIVT FØSFØR  
ALLE METODER



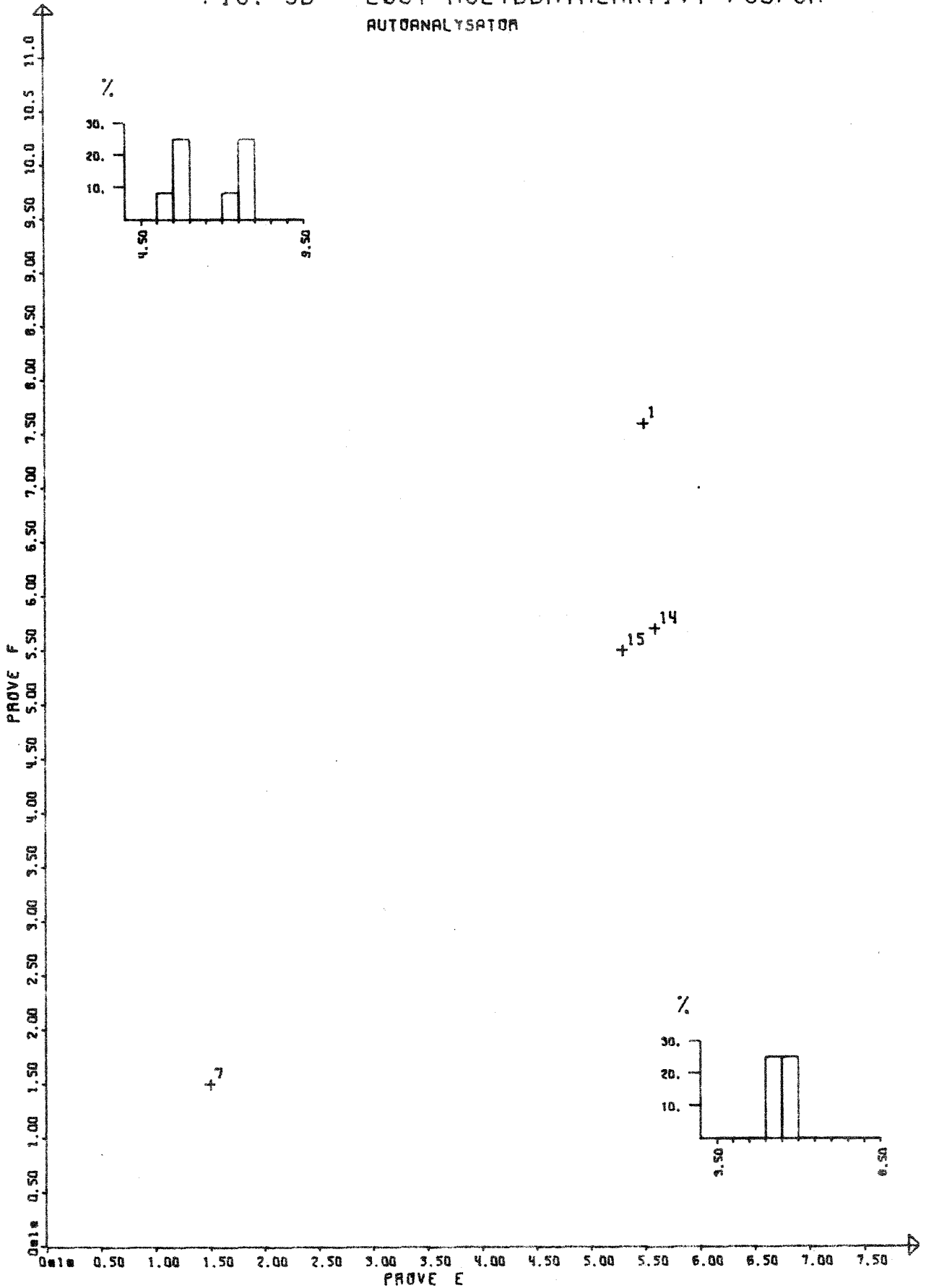
NIVA PROSJEKT, 0-01014  
DATO, 02-6-4

FIG. 3A LØST MØLYBDATREKTIVT FØSFOR  
F 4724



NIVA PROSJEKT: 0-81014  
DATO: 82-6 -20

FIG. 3B LØST MOLYBDATREKTIVT FOSFOR  
AUTOMALYSATOR

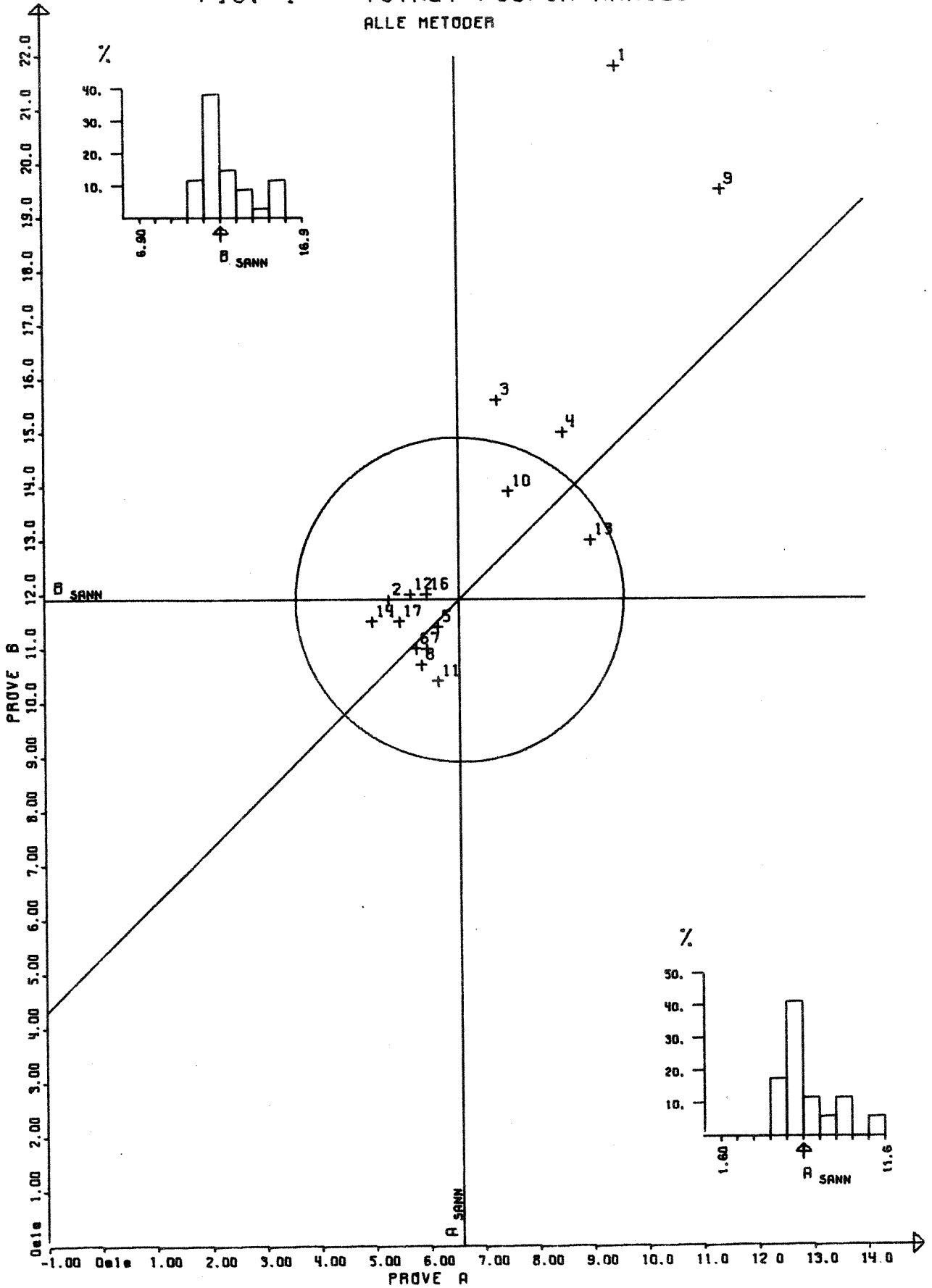


NIVA PROSJEKT: 0-81014  
DATO: 82-8-20



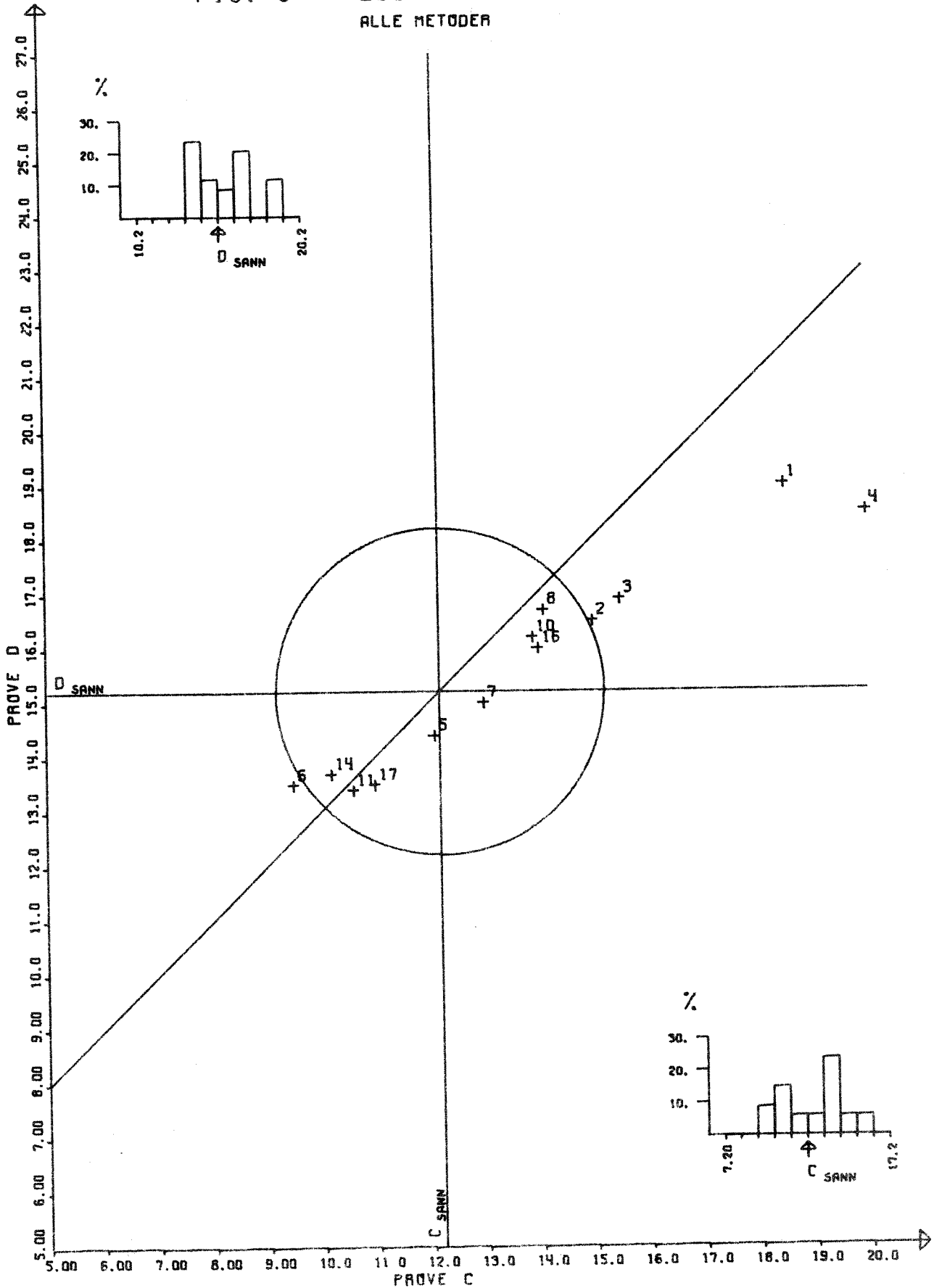
FIG. 4

TOTALT FOSFORINNHOOLD  
ALLE METODER



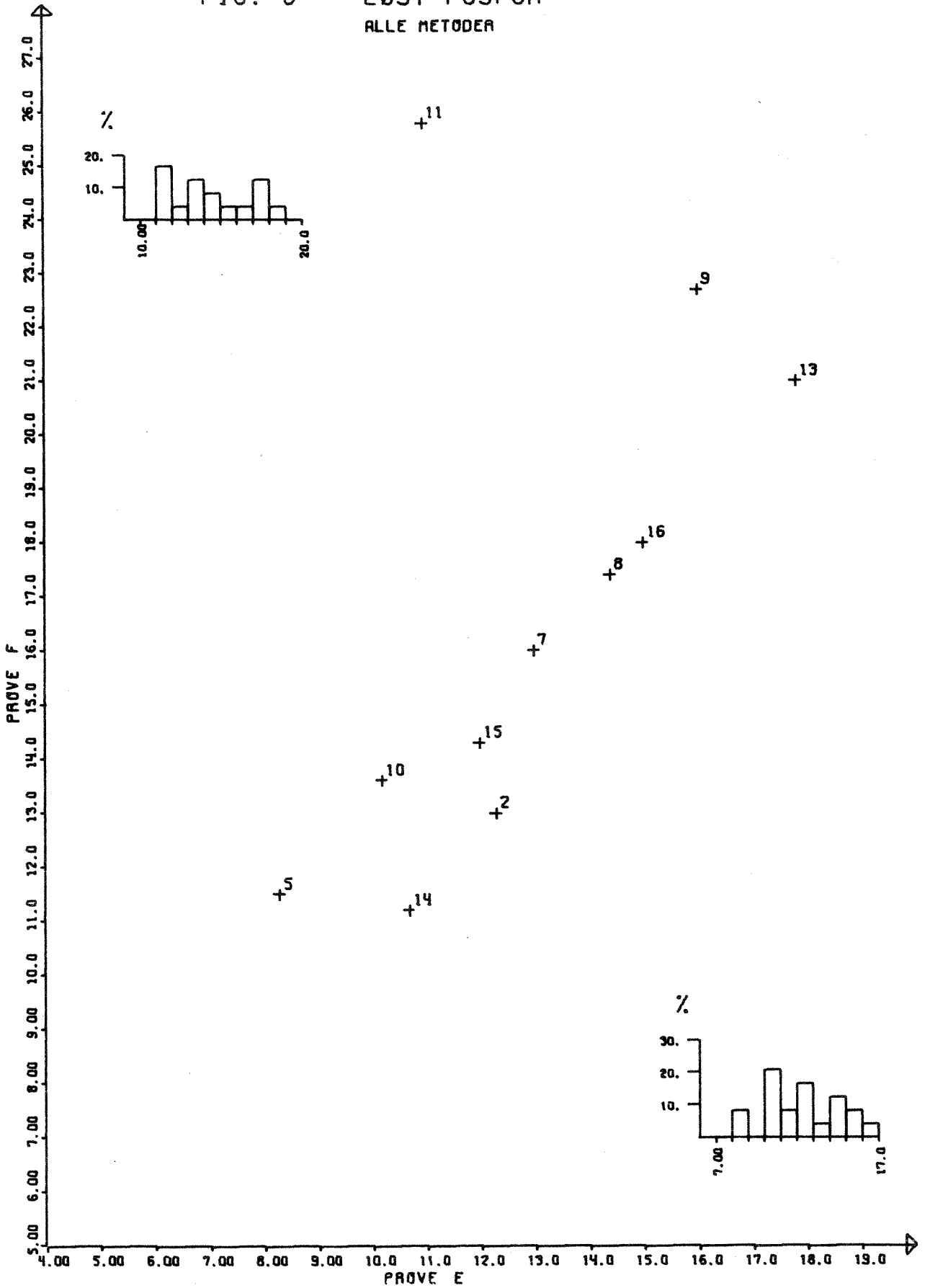
NIVA PROSJEKT: 0-81014  
DATO: 82-8-4

FIG. 5 LØST FOSFOR  
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014  
DATO: 82-8-4

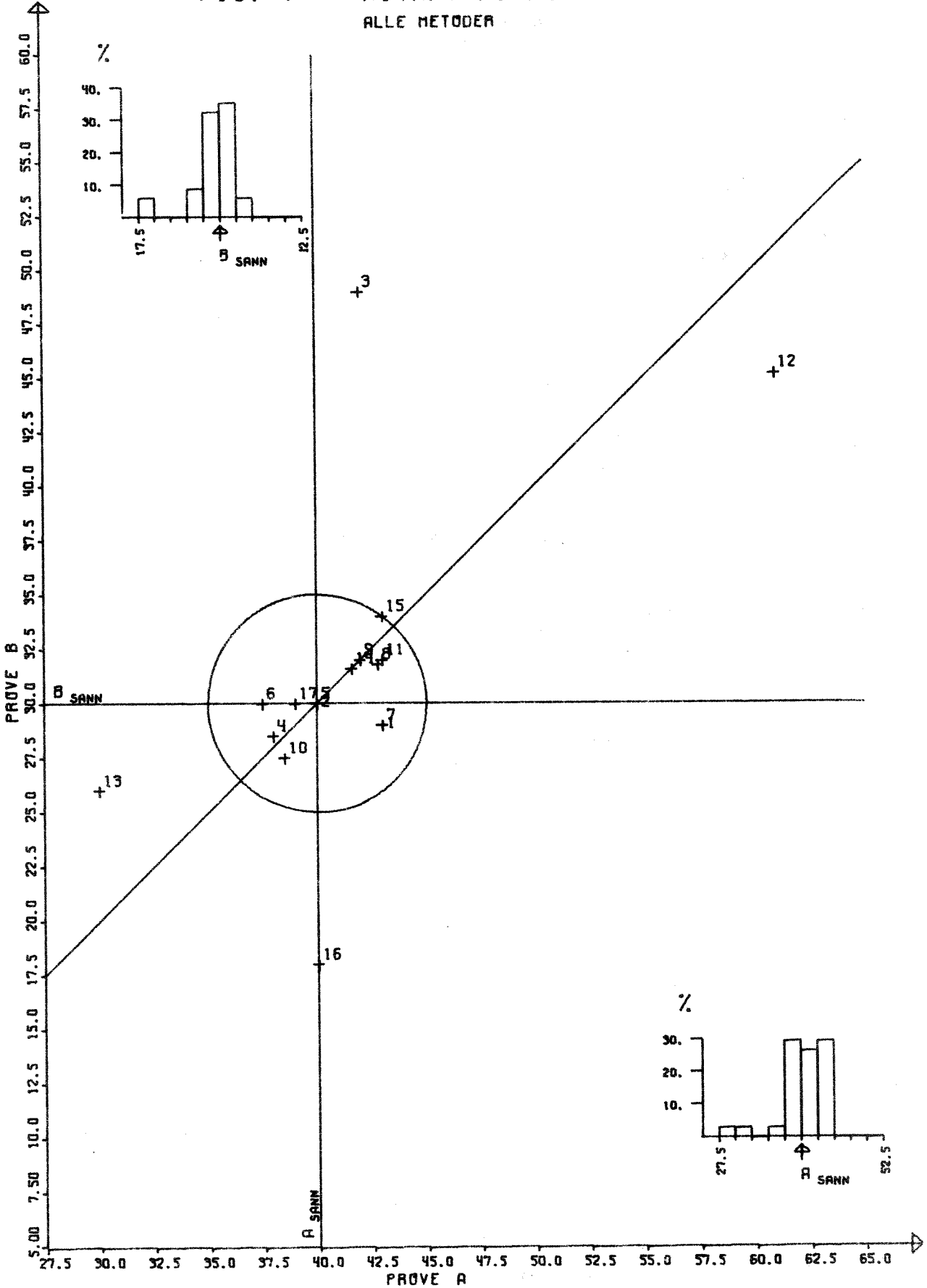
FIG. 6 LØST FOSFOR  
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014  
DATO: 02-8 -4

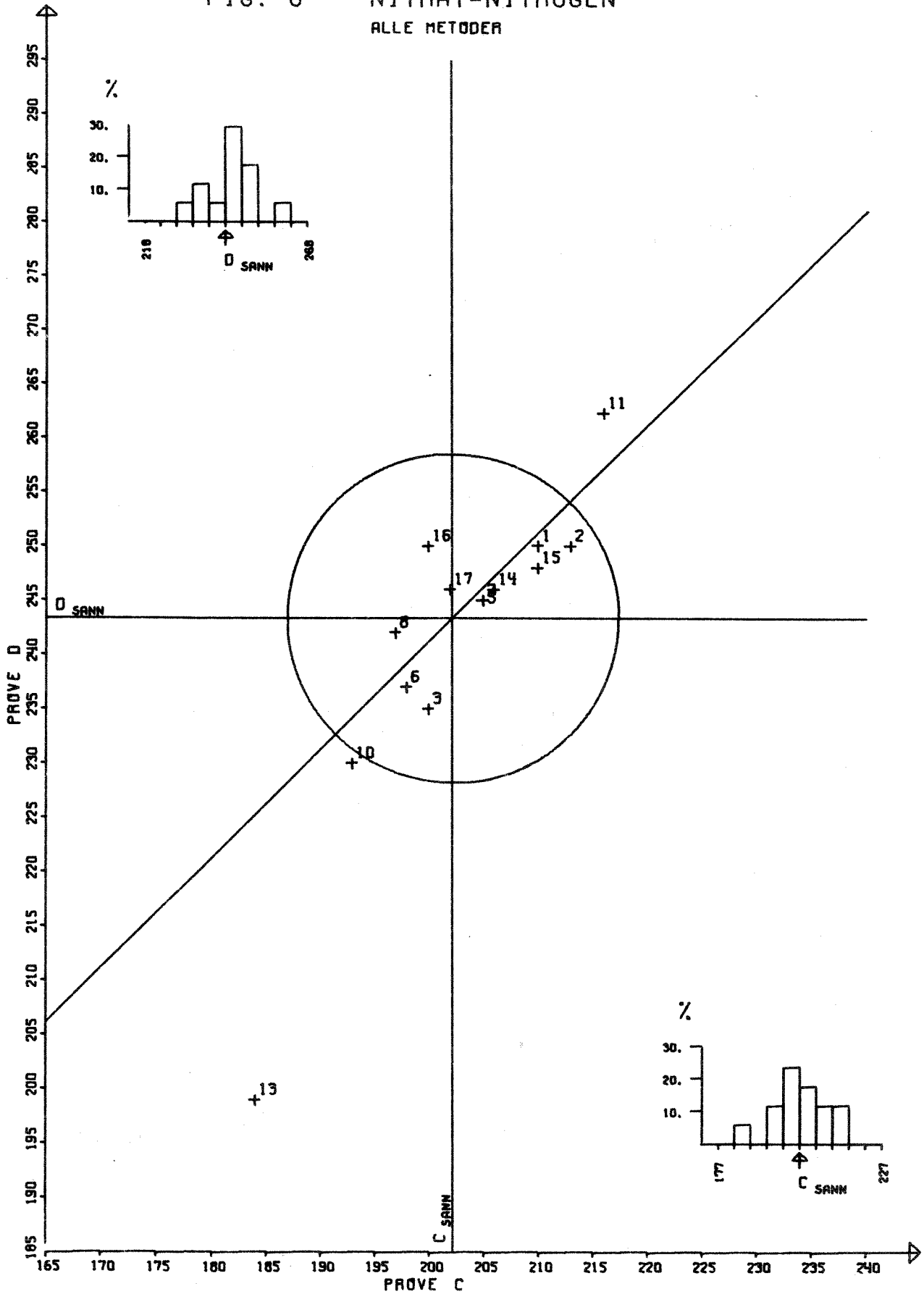
FIG. 7

NITRAT-NITROGEN  
ALLE METODER



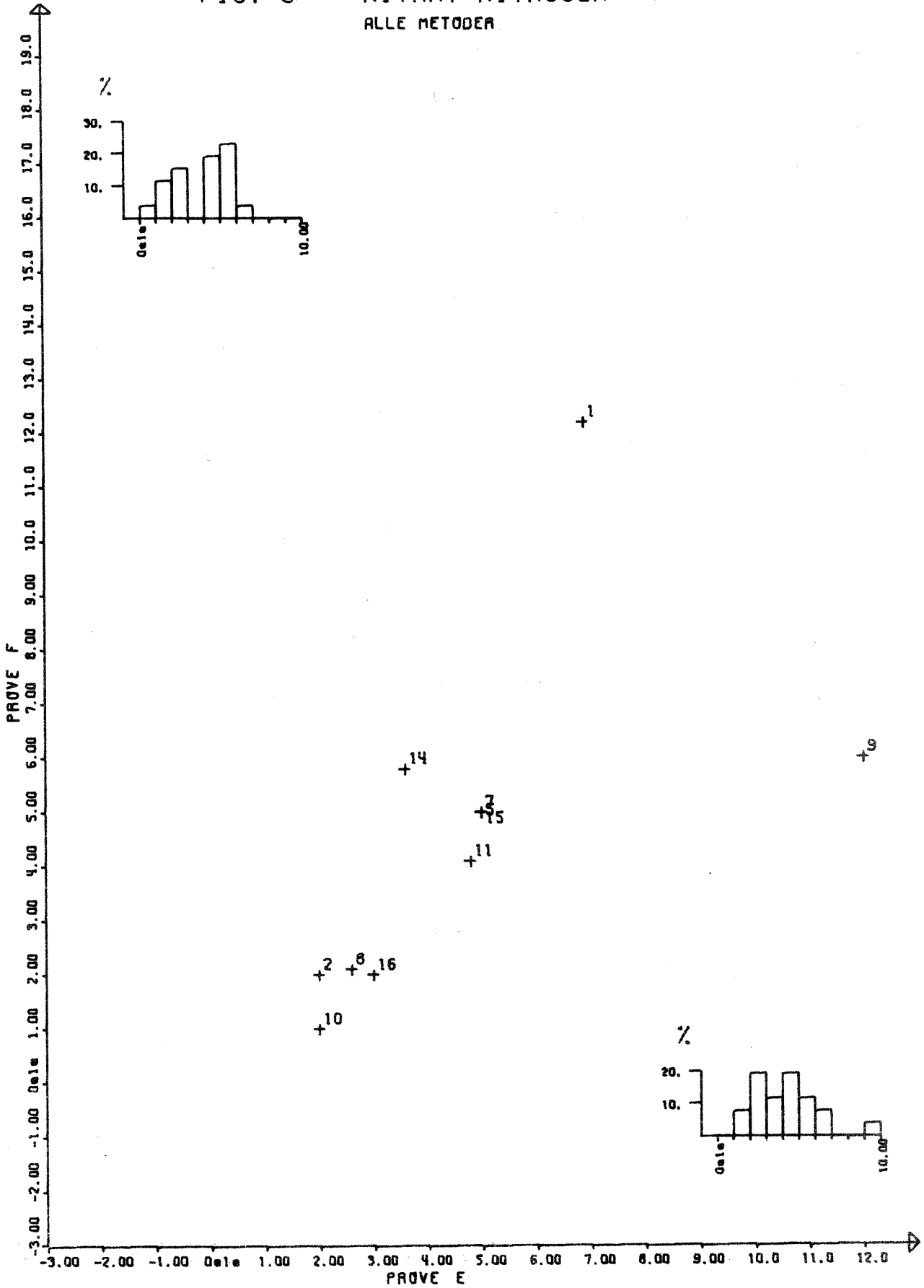
NIVA PROSJEKT: 0-01014  
DATO: 62-8-4

FIG. 8 NITRAT-NITROGEN  
ALLE METODER



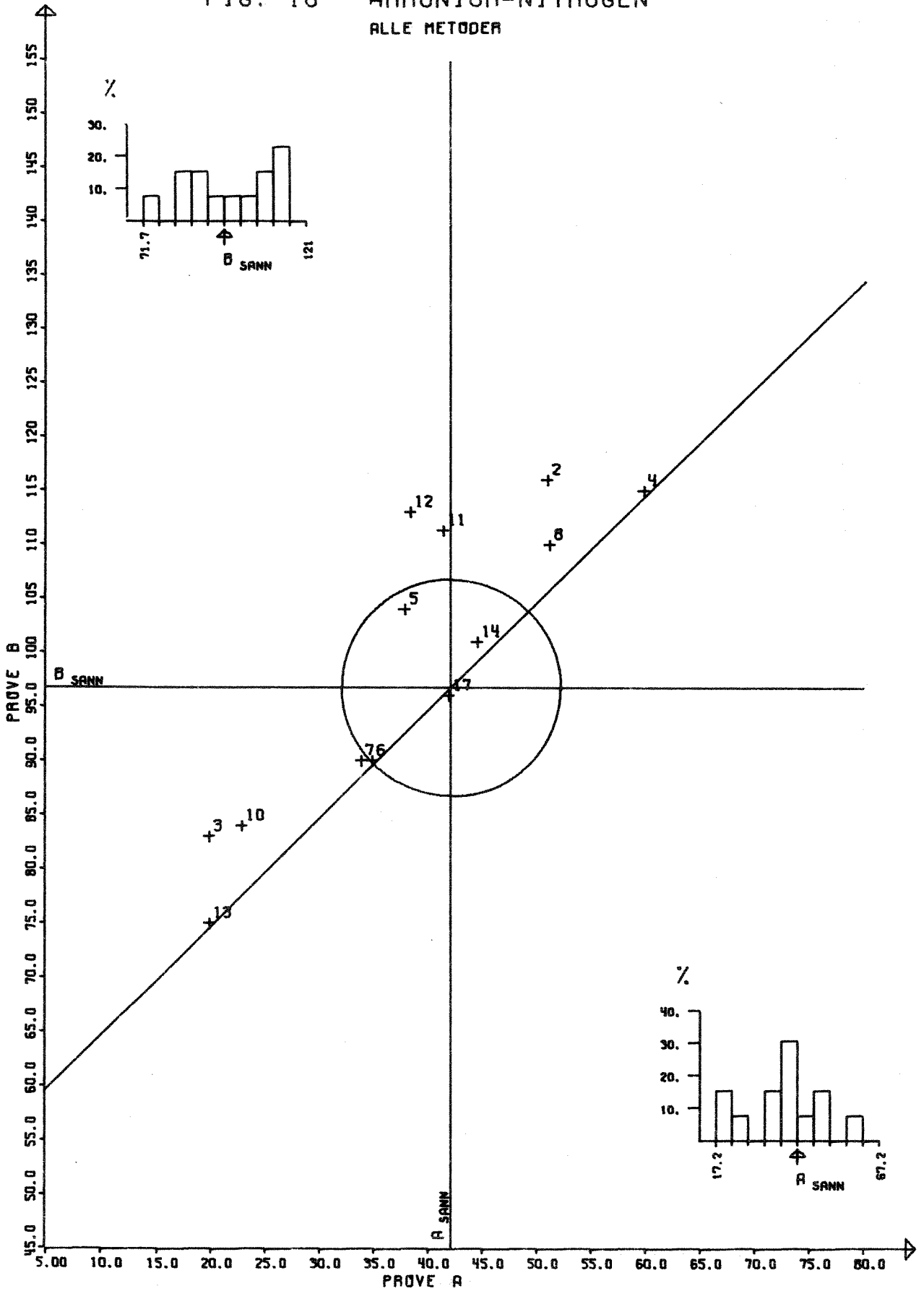
NIVA PROSJEKT: 0-81014  
DATO: 82-8-4

FIG. 9 NITRAT-NITROGEN  
ALLE METODER



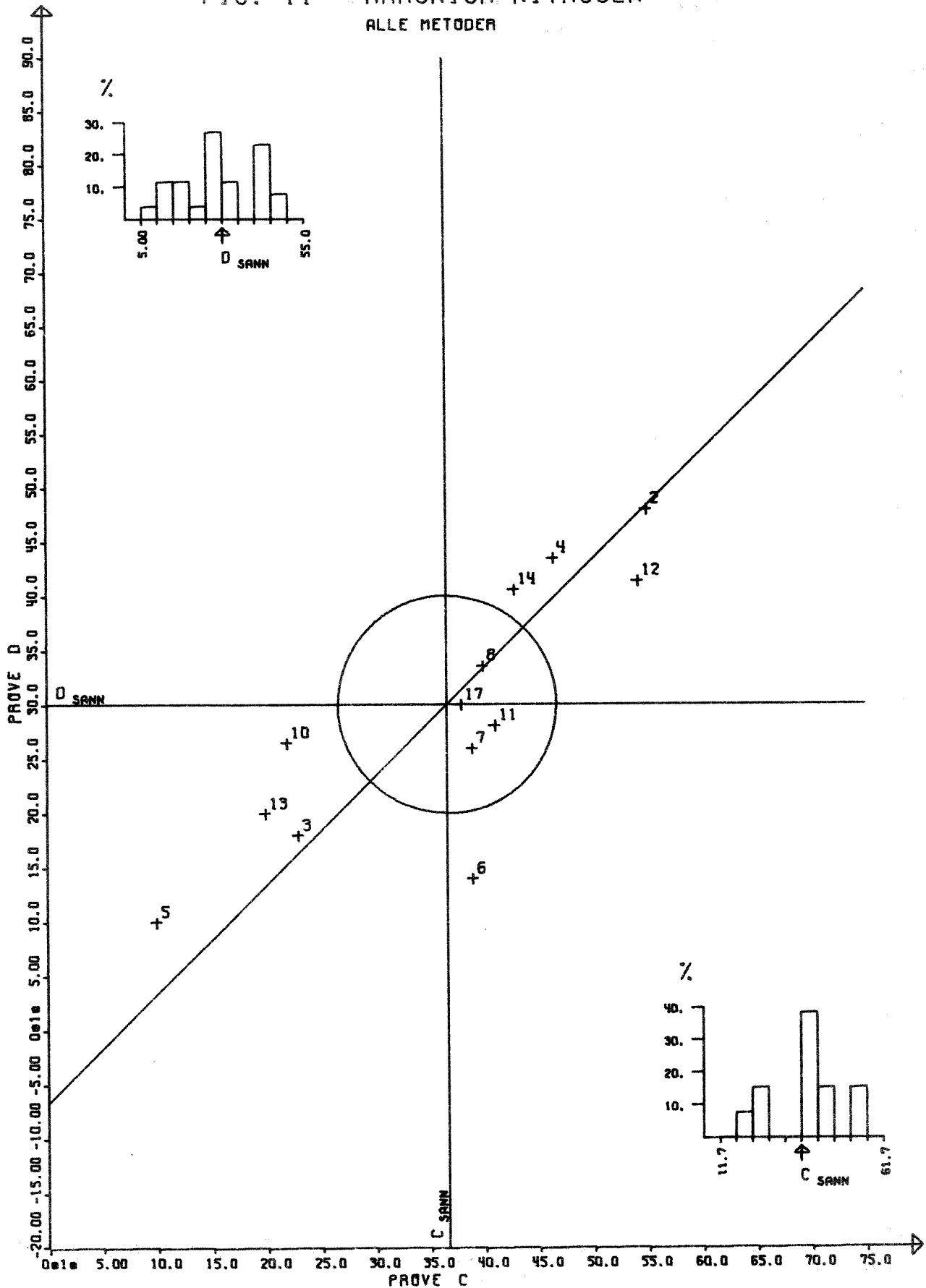
NIVA PROSJEKT: 0-81014  
DATO: 82-6-4

FIG. 10 AMMONIUM-NITROGEN  
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-61014  
DATO: 62-8 -4

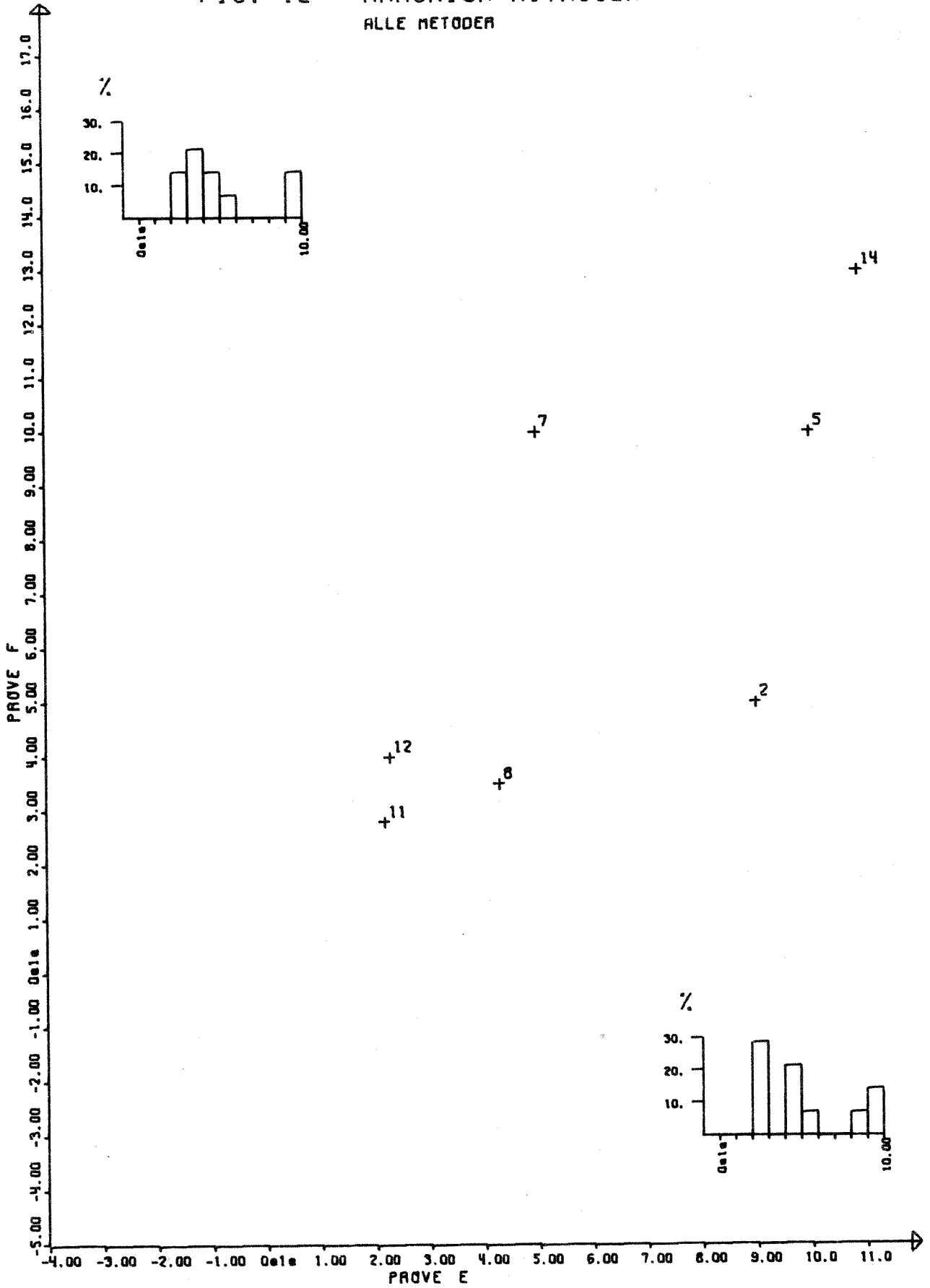
FIG. 11 AMMONIUM-NITROGEN  
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014  
DATO: 82-8 -4

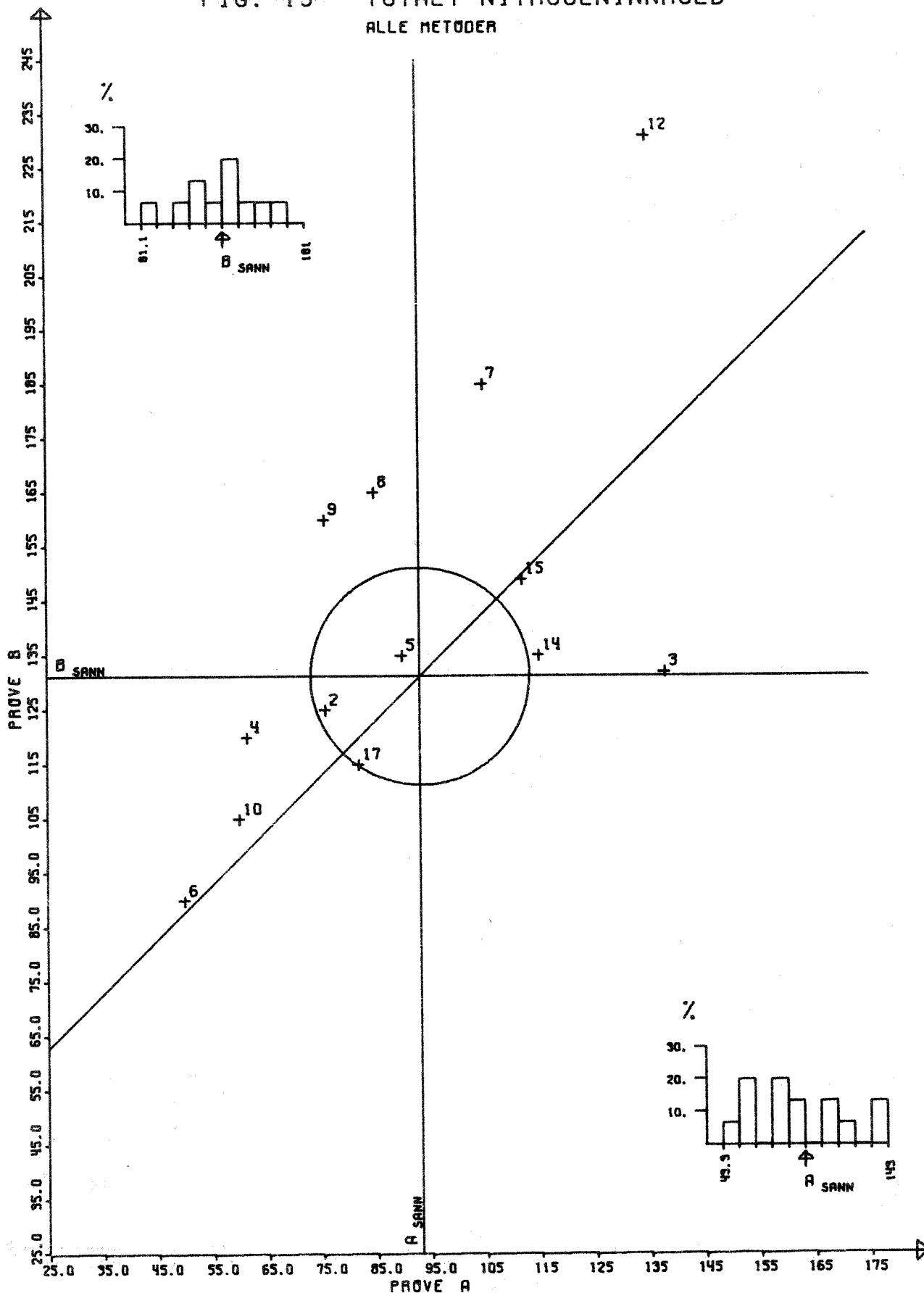


FIG. 12 AMMONIUM-NITROGEN  
ALLE METODER



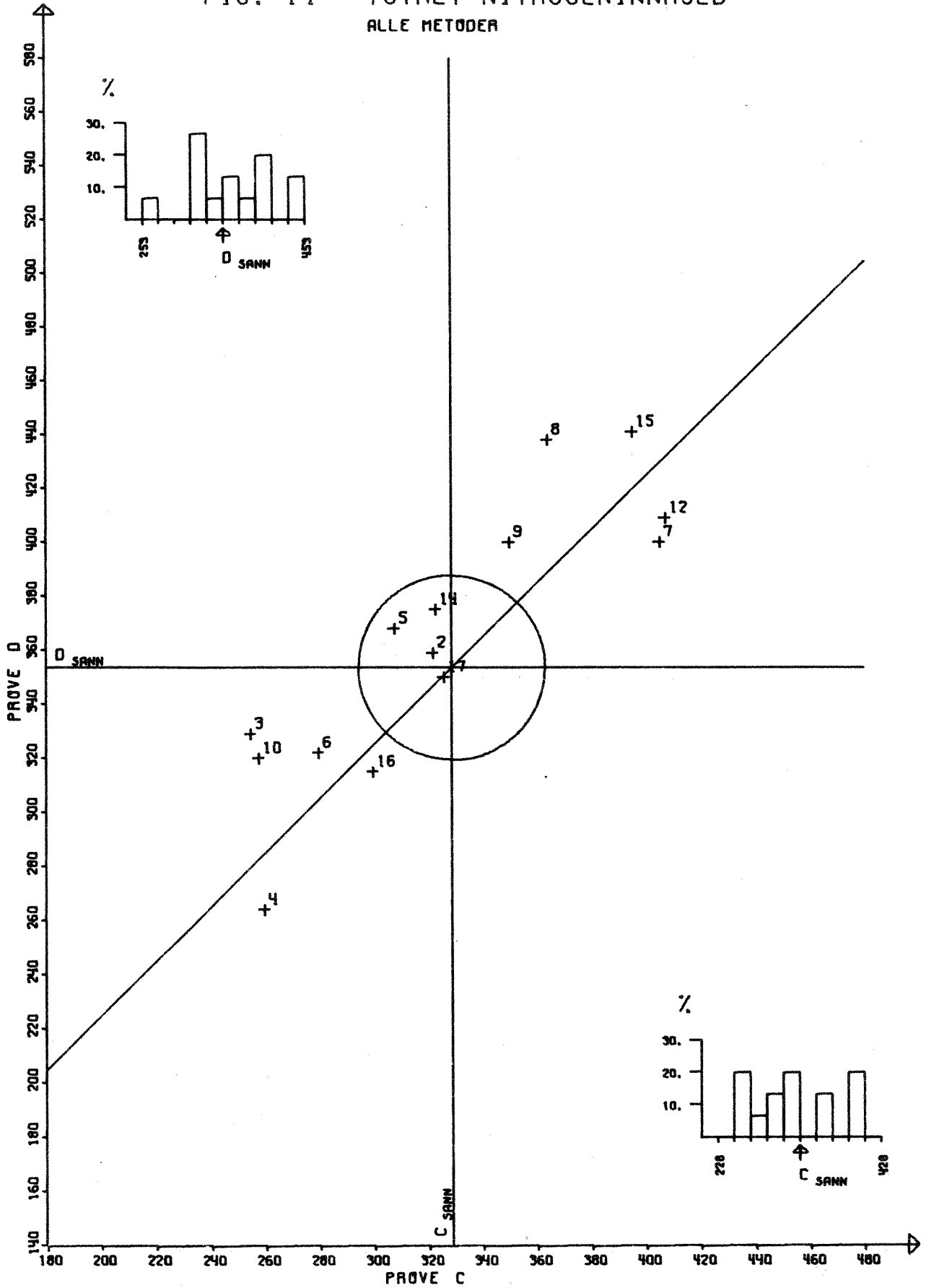
NIVÅ PROSJEKT: 0-01014  
DATO: 02-8 -4

FIG. 13 TOTALT NITROGENINNHOLD  
ALLE METODER



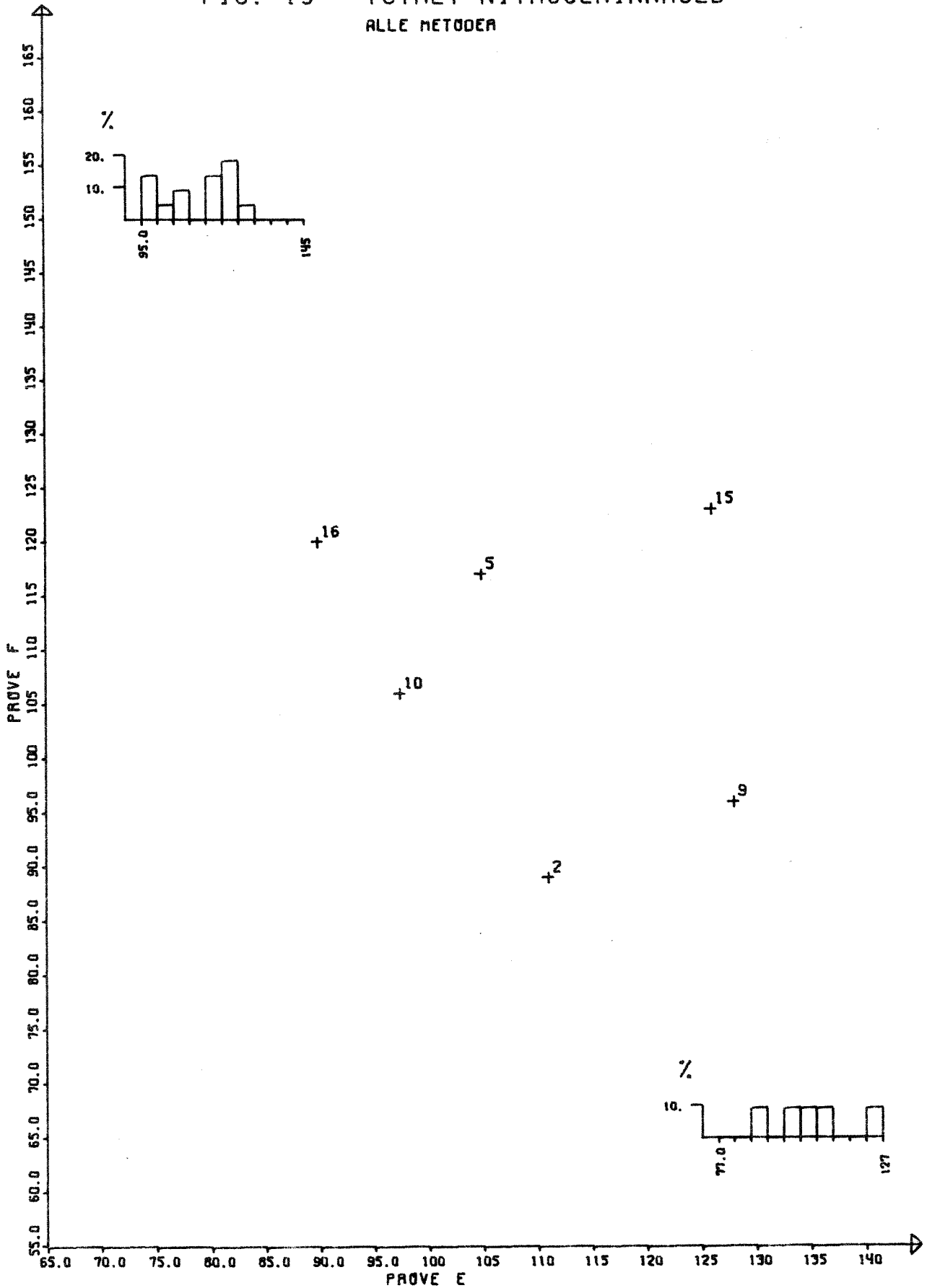
NIVA PROSJEKT: 0-81014  
DATO: 82-8-4

FIG. 14 TOTALT NITROGENINNHOLD  
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 8-81014  
DATO: 82-8-4

FIG. 15 TOTALT NITROGENINNHOOLD  
ALLE METODER



NIVA PROSJEKT: 0-81014  
DATO: 82-8-4

Som det fremgår av figurene er spredningen i resultatene for naturlig ferskvann større enn for de syntetiske prøvene. Dette har sannsynligvis sammenheng med at filtrering - som ble benyttet bare for de naturlige prøvene - fører til økt kontamineringsrisiko.

Forøvrig kan det registreres en tendens til at det er en større andel sterkt avvikende resultater (for høye verdier) ved bruk av autoanalytator enn ved manuell bestemmelse. Dette kan tyde på kontaminering fra prøvekoppe som benyttes til autoanalytatoren. Det er helt avgjørende at koppene rengjøres grundig og skylles omhyggelig før bruk.

Av figur 3a og b fremgår tydelig at analyseresultatene for løst molybdatreaktivt fosfor i sjøvann samler seg i to adskilte grupper. Ved nærmere undersøkelse viser det seg at laboratorier med systematisk lave resultater har - med ett unntak - fulgt forslaget til Norsk Standard ved bestemmelsen, mens gruppen med systematisk høye resultater har benyttet autoanalytator. Denne tendensen er også registrert ved tidligere miniringtester, men har ikke vært så markert som nå. Dette henger sammen med at konsentrasjonen av løst molybdatreaktivt fosfor i sjøvannsprøvene er meget lave denne gang.

Forskjellen i resultatene ved manuell og automatisk analyse må tilskrives den salteffekt man kan få ved bruk av autoanalytator. Benyttes en gjennomstrømningskuvette med avrundete ender (slik som i Technicon Autoanalyser II), vil avbøyningen av lysstrålen ved overgangen mellom glass og væske inn og ut av kuvetten variere med løsnings brytningsindeks, og denne er igjen avhengig av prøvens saltinnhold. Hvis man samtidig benytter kalibreringsløsninger laget av ferskvann, vil man få et resultat som i verste fall kan bli av størrelsesorden 5 µg/l for høyt i en prøve med salinitet som tilsvarener rent sjøvann (6). Hvor sterkt denne effekten gjør seg gjeldende varierer fra én kuvette til en annen, og må bestemmes i hvert enkelt tilfelle, slik at feilen kan korrigeres.

### 3.2 Totalfosfor - løst fosfor

Resultatene er presentert i figurene 4 - 6 og i tabellene 10 - 12.

Analysefeilen er vesentlig av systematisk art for alle tre prøveparene, og de avvikende resultatene er stort sett for høye. Dette tyder på at kontaminering er den mest sannsynlige årsak til avvikene.

De laboratorier som har gjort samme systematiske feil for flere fosforparametre, bør gjennomgå sine egne arbeidsrutiner, og eventuelt lage nye reagensløsninger, kontrollere kalibrering og blindprøvekorreksjon. De laboratorier som har oppnådd bra resultater ved bestemmelse av ortofosfat/løst molybdatreaktivt fosfor, men avvikende resultater ved bestemmelse av totalfosfor/løst fosfor, bør kontrollere oppslutningstrinnet.

### 3.3 Nitrat

Resultatene er presentert i figurene 7 - 9 og i tabellene 13 - 15.

Resultatene ved bestemmelse av nitrat er relativt bra. Ved så lave nitratkonsentrasjoner som forekommer i prøveparene AB og EF, blir de tilfeldige feil mer dominerende enn ved høyere konsentrasjoner. De systematiske feil er likevel fremherskende ved enkelte laboratorier. Spredningen i resultatene er litt større ved autoanalysatormetoden enn ved manuell bestemmelse etter Norsk Standard. Dette kan tyde på kontaminering i prøvekoplene som benyttes til autoanalysatoren.

### 3.4 Ammonium

Resultatene er presentert i figurene 10 - 12 og i tabellene 16 - 18.

De systematiske feil dominerer ved bestemmelse av ammonium. For prøvene av syntetisk og naturlig ferskvann er resultatene gjennomgående noe lavere ved autoanalysatormetoden enn ved manuell bestemmelse. For sjøvannsprøvene er det motsatte tilfelle, men dette må antagelig tilskrives den salteffekten som er omtalt under løst molybdatreaktivt fosfor.

### 3.5 Totalnitrogen

Resultatene er presentert i figurene 13 - 15 og i tabellene 19 - 21.

Presisjonen ved bestemmelse av totalnitrogen er vesentlig dårligere enn for de øvrige parametre. Avvikene er hovedsakelig av systematisk art, men med bidrag av tilfeldige feil. Det er rimelig å anta at alt for høye resultater skyldes kontaminering. Eventuell kontaminering fra ammoniakk i luften vil antagelig gi seg til kjenne ved ammoniumbestemmelsene.

Generelt kan man si at de laboratorier som har systematisk lave eller systematisk høye resultater både ved bestemmelse av nitrat og totalnitrogen, bør gjennomgå selve analysemetoden og sine arbeidsrutiner, samt kontrollere kalibreringen. De laboratorier som har oppnådd bra resultater ved bestemmelse av nitrat, men avvikende resultater for totalnitrogen, bør først og fremst kontrollere oppslutningen.

#### 4. VURDERING AV RESULTATENE

En vurdering av om et resultat er akseptabelt eller ikke, må ses i relasjon til hvordan det er tenkt benyttet. Formålet med minirings-testene er å bidra til å fremskaffe pålitelige og sammenlignbare overvåkingsdata. De enkelte laboratoriers analyseresultater ble vurdert ut fra hva som anses akseptabelt i overvåkingssammenheng. Akseptansegrensene som er satt i det følgende må imidlertid betraktes mer som foreløpige mål enn endelige fastlagte nøyaktighetskrav.

For sjøvannsprøvene er det flere forhold som gjør det vanskelig å foreta en sikker bedømmelse, spesielt at konsentrasjonene av løst molybdatreaktivt fosfor, nitrat og ammonium er meget lave sammenlignet med innholdet i de øvrige prøver. Dessuten viser det seg at salteffekten ved bruk av autoanalysator påvirker bestemmelsene av enkelte parametre i så sterk grad at verdier nær deteksjonsgrensen blir meget usikre. Resultater oppnådd med autoanalysator kan derfor ikke uten videre jevnføres med resultater fra manuelle bestemmelser. Ved bestemmelse av ammonium i sjøvann kan for lav pH i reaksjonsblandingen være en feilkilde (7). Etter en totalvurdering ble det funnet riktig å unndra samtlige sjøvannsresultater fra den følgende bedømmelse.

Bestemmelsen av ortofosfat/løst molybdatreaktivt fosfor er basert på et vel etablert analyseprinsipp og er enkel å utføre. Grensen for ak-

septable resultater er derfor satt til  $\pm 2 \mu\text{g P/l}$  ved de lave konsentrasjoner det her dreier seg om. For totalfosfor/løst fosfor, der oppslutningstrinnet kommer i tillegg, er grensen satt lik  $\pm 3 \mu\text{g P/l}$ .

For nitrogenparametrene er det funnet riktig å la akseptansegrensene være avhengige av konsentrasjonsnivået. For nitrat varierer grensene mellom  $\pm 5$  og  $\pm 15 \mu\text{g/l N}$ , og for ammonium er grensen satt lik  $\pm 10 \mu\text{g/l N}$ . Bestemmelse av totalnitrogen må regnes som forholdsvis krevende, og grensen for akseptable resultater er derfor satt til  $\pm 20 \mu\text{g/l N}$  for prøvepar AB og  $\pm 10\%$  for prøvepar CD. I figurene - unntatt for sjøvannsprøvene - er avsatt en sirkel med radius som svarer til nøyaktighetsgrensen for vedkommende parameter. Analyse-resultater som ligger innenfor denne sirkelen er regnet som akseptable.

En samlet vurdering av de oppnådde resultater ved miniringtest 8203 er foretatt i tabell 4. En mer detaljert oversikt over de enkelte laboratorier er angitt i tabell 5. Her er akseptable resultater markert med en stjerne, mens resultater som ligger mellom de valgte grenser og det dobbelte av disse verdiene er symbolisert med en ring. Resultater som avviker mer enn dette er markert med tegnet -.

Tabell 4. Vurdering av resultatene ved miniringtest 8203

Parameter	Prøvepar	Akseptanse-/grense	Antall resultater	Akseptable resultater	
				antall	%
Ortofosfat Løst molybdat- reaktivt fosfor	AB	2 $\mu\text{g P/l}$	17	13	} 59
	CD	2 "	17	7	
	EF		(13) <sup>a</sup>		
Totalfosfor Løst fosfor	AB	3 $\mu\text{g P/l}$	17	12	} 59
	CD	3 "	17	8	
	EF		(12) <sup>a</sup>		
Nitrat	AB	5 $\mu\text{g N/l}$	17	13	} 71
	CD	15 "	17	11	
	EF		(13) <sup>a</sup>		
Ammonium	AB	10 $\mu\text{g N/l}$	13	4	} 31
	CD	10 "	13	4	
	EF		(14) <sup>a</sup>		
Totalnitrogen	AB	20 $\mu\text{g N/l}$	15	3	} 23
	CD	10 %	15	4	
	EF		(11) <sup>a</sup>		
Totalt bedømt			158	81	51

a) Ikke bedømt.





I alt 51% av resultatene regnes som akseptable, men da er sjøvannsprøvene utelatt fra bedømmelsen. Hvis disse hadde vært tatt med, ville andelen av akseptable resultater blitt mindre. Totalt sett har det ikke vært noen fremgang ved denne miniringtesten selv om resultatene for fosforparametrene er vesentlig forbedret. Det er særlig bestemmelse av ammonium og totalnitrogen som byr på problemer og som trekker inntrykket av miniringtesten ned.

Noe av forklaringen på dette er problemer knyttet til bestemmelse av stoffkonsentrasjoner nær deteksjonsgrensene. For eksempel er blindprøvekorreksjon ofte en kritisk faktor. Det er derfor nødvendig å kontrollere renheten av kjemikalier samt vann som benyttes til fremstilling av reagensløsninger og under analysen forøvrig. En bevisst reagenskontroll for å motvirke kontaminering og redusere blindprøveverdiene bør kunne gi økt analysenøyaktighet og presisjon ved mange av laboratoriene.

#### SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Som ett av en rekke nødvendige tiltak for å skaffe tilveie pålitelige og sammenlignbare overvåkingsdata, ble miniringtest 8203 gjennomført i mai - juni 1982. Miniringtesten omfattet bestemmelse av ortofosfat, totalfosfor, nitrat, ammonium og totalnitrogen i prøver av syntetisk vann, samt naturlig ferskvann og sjøvann tilsatt kjente stoffmengder.

Av 20 innbudte laboratorier returnerte 17 analyseresultater. Disse ble bearbeidet statistisk og vurdert ut fra foreløpige kriterier for hva som anses å være rimelig i overvåkingssammenheng. Hovedinntrykket fra denne miniringtesten er at den ikke representerer noen vesentlig resultatmessig fremgang. Fortsatt kan bare halvparten av laboratorienes resultater regnes som akseptable.

Det anses ikke hensiktsmessig å utføre ytterligere fosfor- og nitrogenbestemmelser ved miniringtestene før visse metodiske spørsmål er avklart. Referanselaboratoriet arbeider med dette og vil komme tilbake til saken på et senere tidspunkt. De deltagende laboratorier som ennå ikke har etablert systematisk, intern kvalitetskontroll (8) bør gjøre dette innen neste miniringtest.

## LITTERATUR

1. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4745 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av summen av nitritt- og nitrat-nitrogen. 1. utg., august 1975.
2. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4746 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av ammoniumnitrogen. 1. utg., august 1975.
3. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Norsk Standard, NS 4743 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av nitrogeninnhold etter oksydasjon med perokso-disulfat. 1. utg., august 1975.
4. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Forslag til Norsk Standard, F 4724 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av ortofosfat-fosfor. 2. utg., mai 1982.
5. NORGES STANDARDISERINGSFORBUND: Forslag til Norsk Standard, F 4725 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av totalfosfor. 3. utg., mai 1982.
6. P.N. FROELICH, M.E.Q. PILSON: Systematic Absorbance Errors with Technicon Autoanalyzer II Colorimeters, Water Research, 1978, 12, 599-603.
7. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Rapport, 0-8101402 - Miniringtester for overvåkingsformål. Miniringtest 8202: Ortofosfat, totalfosfor, nitrat, ammonium og totalnitrogen. Oslo, 26. april 1982.
8. NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING: Rapport, 0-8101501 - Laboratorieintern kvalitetskontroll. Kontrolldiagrammer som hjelpemiddel i kontrollen av kjemiske analysedata. Oslo, 8. oktober 1981.

T I L L E G G

Deltagernes analyseresultater og statistiske beregninger

### Behandling av analysedata

De enkelte laboratoriers analyseresultater, ordnet etter stigende identifika-sjonsnumre, er vist i tabell 9. For resultater med mer enn fire gjeldende sif-re, er avrunding foretatt av NIVA.

De resultater som er angitt mindre enn en grenseverdi, er ved de statistiske beregninger og i figurene satt lik grenseverdien.

Den statistiske bearbeidelsen av analyseresultatene følger disse retningslin-jer: Resultatpar hvor den ene eller begge verdier ligger utenfor sann verdi  $\pm 50\%$  forkastes. Av de gjenstående resultater beregnes middelve-di ( $\bar{x}$ ) og standardavvik ( $s$ ). Resultatpar hvor én eller begge verdier faller utenfor  $\bar{x} \pm 3s$  utelates. Av de resterende resultater beregnes de forskjellige statis-tiske variable. Tallmaterialet fra den avsluttende beregningsomgangen er gjen-gitt i tabellene 7 - 21.

For ortofosfat, nitrat og ammonium i sjøvannsprøvene (EF) er analyseresultate- ne meget lave. De statistiske beregningene er derfor utført manuelt etter at verdier større enn  $10 \mu\text{g P/l}$ , respektive  $20 \mu\text{g N/l}$ , er forkastet.

Statistiske begreper som er anvendt i tabellene og rapporten forøvrig er kort definert i det følgende:

Sann verdi:	Konsentrasjoner av vedkommende komponent (parameter) i prøven, beregnet ut fra tilsatte stoffmengder.
Middelve-di:	Det aritmetiske middel (gjennomsnitt) av enkeltresulta- tene.
Median:	Den midterste verdi av enkeltresultatene når disse range- res i stigende orden fra den laveste til den høyeste.
Variasjonsbredde:	Differansen mellom høyeste og laveste enkeltresultat.
Varians:	Kvadratet av standardavviket.
Standardavvik:	Mål for spredning av enkeltresultatene rundt middelve- dien.
Relativt standardavvik:	Standardavviket uttrykt i prosent av middelve- dien.
Relativ feil:	Differanse (positiv eller negativ) mellom middelve- di og sann verdi, uttrykt i prosent av sann verdi.



TABELL 6 forts. ...

DE ENKELTE DELTAGERES ANALYSERESULTATER:

	TOT-N MIKG/L		TOT-N MIKG/L		TOT-N MIKG/L	
	A	B	C	D	E	F
1	283.	220.	1145.	745.	263.	100.
2	76.0	125.	322.	359.	111.	89.0
3	138.	132.	255.	329.		
4	61.5	120.	200.	264.		
5	90.0	135.	308.	368.	105.	117.
6	50.0	90.0	280.	322.		
7	105.	185.	405.	400.	245.	160.
8	85.0	165.	364.	438.	217.	235.
9	76.0	160.	350.	400.	128.	96.0
10	00.0	105.	258.	320.	97.5	106.
11						
12	135.	231.	407.	409.	138.	195.
13						
14	115.	135.	323.	375.	196.	125.
15	112.	149.	395.	441.	126.	123.
16	00.0	250.	300.	315.	90.0	120.
17	82.0	115.	326.	350.		

=====  
 STATISTIKK, ORTOFOSFAT-FOSFOR  
 -----
PRØVE A  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDEN:	3.70
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	0.63
SANN VERDI:	5.20	STANDARDVVIK:	0.80
MIDDELVERDI:	5.03	RELATIVT STANDARDVVIK:	15.85 %
MEDIAN:	5.00	RELATIV FEIL:	-3.33 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

4	3.50	:	12	5.00	:	13	5.50
16	4.00	:	14	5.00	:	2	5.50
5	4.70	:	7	5.00	:	1	7.20
10	4.80	:	17	5.00	:	15	8.50 U
3	4.80	:	8	5.20	:	9	9.30 U
6	4.90	:	11	5.30	:		

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, ORTOFOSFAT-FOSFOR  
 -----
PRØVE B  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDEN:	2.10
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	0.24
SANN VERDI:	10.9	STANDARDVVIK:	0.49
MIDDELVERDI:	10.18	RELATIVT STANDARDVVIK:	4.80 %
MEDIAN:	10.0	RELATIV FEIL:	-6.61 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

4	9.00	:	16	10.0	:	2	10.6
11	9.80	:	17	10.0	:	14	10.8
5	10.0	:	10	10.2	:	1	11.1
8	10.0	:	12	10.2	:	15	11.3 U
3	10.0	:	6	10.5	:	9	15.2 U
7	10.0	:	13	10.5	:		

U = UTELATTE RESULTATER



=====  
 STATISTIKK, LØST MOLYBDATREAKTIVT FOSFOR  
 -----
PRØVE C  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDDE:	5.70
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	2.58
SANN VERDI:	8.20	STANDARDVVIK:	1.61
MIDDELVERDI:	8.57	RELATIVT STANDARDVVIK:	18.75 %
MEDIAN:	8.75	RELATIV FEIL:	4.53 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

12	5.40	:	17	8.50	:	8	10.0
3	6.60	:	4	9.00	:	7	11.0
16	7.00	:	14	9.10	:	2	11.1
11	7.70	:	10	9.20	:	9	22.5 U
6	7.80	:	1	9.30	:	13	24.2 U
5	8.30	:	15	9.80 U	:		

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, LØST MOLYBDATREAKTIVT FOSFOR  
 -----
PRØVE D  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDDE:	5.50
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	2.23
SANN VERDI:	12.1	STANDARDVVIK:	1.49
MIDDELVERDI:	11.79	RELATIVT STANDARDVVIK:	12.68 %
MEDIAN:	11.4	RELATIV FEIL:	-2.6 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

4	9.00	:	6	11.2	:	2	14.3
3	10.4	:	5	11.6	:	1	14.5
12	10.6	:	17	12.0	:	9	18.5 U
16	11.0	:	10	12.4	:	15	20.8 U
11	11.2	:	14	12.6	:	13	25.8 U
8	11.2	:	7	13.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 82-08-04

=====  
 STATISTIKK, LØST MOLYBDATREAKTIVT FOSFOR  
 -----
PRØVE E  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	8.00
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	6.18
SANN VERDI:	1.70	STANDARDVVIK:	2.61
MIDDELVERDI:	3.71	RELATIVT STANDARDVVIK:	70.28 %
MEDIAN:	2.40	RELATIV FEIL:	118.24 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

10	1.00	:	11	2.10 U	:	14	5.60
12	1.30	:	2	2.40	:	9	5.60
7	1.50	:	15	5.30	:	16	9.00
8	1.60	:	1	5.50	:	13	11.3 U
5	<2.00	:					

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, LØST MOLYBDATREAKTIVT FOSFOR  
 -----
PRØVE F  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	6.10
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	4.78
SANN VERDI:	2.30	STANDARDVVIK:	2.29
MIDDELVERDI:	4.21	RELATIVT STANDARDVVIK:	54.48 %
MEDIAN:	3.30	RELATIV FEIL:	83.04 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

7	1.50	:	<2	3.30	:	16	7.50
5	2.00	:	15	5.50	:	1	7.60
10	2.00	:	14	5.70	:	13	11.7 U
8	2.40	:	9	6.00	:	11	11.9 U
12	2.80	:					

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 NIVA PROSJEKT: 0-81014  
 DATO: 82-08-04

=====  
 STATISTIKK, TOTALT FOSFORINNHOOLD  
 -----
PRØVE A  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDEN:	4.00
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	1.44
SANN VERDI:	6.60	STANDARDVAVIK:	1.20
MIDDELVERDI:	6.42	RELATIVT STANDARDVAVIK:	18.66 %
MEDIAN:	6.00	RELATIV FEIL:	-2.71 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

14	5.00	:	16	6.00	:	4	8.50
2	5.30	:	7	6.00	:	13	9.00
17	5.50	:	5	6.20	:	1	9.50 U
12	5.70	:	11	6.20	:	9	11.4 U
6	5.80	:	3	7.30	:	15	16.0 U
8	5.90	:	10	7.50	:		

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, TOTALT FOSFORINNHOOLD  
 -----
PRØVE B  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDEN:	5.20
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	2.55
SANN VERDI:	11.9	STANDARDVAVIK:	1.60
MIDDELVERDI:	12.21	RELATIVT STANDARDVAVIK:	13.07 %
MEDIAN:	11.7	RELATIV FEIL:	2.58 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

11	10.4	:	15	11.5 U	:	10	13.9
8	10.7	:	17	11.5	:	4	15.0
6	11.0	:	2	11.9	:	3	15.6
7	11.0	:	16	12.0	:	9	19.5 U
5	11.4	:	12	12.0	:	1	21.8 U
14	11.5	:	13	13.0	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====  
 STATISTIKK, LØST FOSFOR  
 -----

 -----  
 PRØVE C  
 -----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDEN:	6.00
ANTALL UTELATTE RES.:	6	VARIANS:	4.24
SANN VERDI:	12.2	STANDARDVAVIK:	2.06
MIDDELVERDI:	12.63	RELATIVT STANDARDVAVIK:	16.31 %
MEDIAN:	13.0	RELATIV FEIL:	3.50 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

6	9.50	:	15	13.8	U	:	1	18.5	U
14	10.2	:	10	13.9		:	4	20.0	U
11	10.6	:	16	14.0		:	13	27.0	U
17	11.0	:	8	14.1		:	9	32.6	U
5	12.1	:	2	15.0		:	12	193.	U
7	13.0	:	3	15.5		:			

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, LØST FOSFOR  
 -----

 -----  
 PRØVE D  
 -----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDEN:	3.50
ANTALL UTELATTE RES.:	6	VARIANS:	2.02
SANN VERDI:	15.2	STANDARDVAVIK:	1.42
MIDDELVERDI:	15.07	RELATIVT STANDARDVAVIK:	9.44 %
MEDIAN:	15.0	RELATIV FEIL:	-0.84 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

11	13.4	:	16	16.0		:	1	19.0	U
6	13.5	:	10	16.2		:	9	24.1	U
17	13.5	:	2	16.5		:	15	28.0	U
14	13.7	:	8	16.7		:	13	31.0	U
5	14.4	:	3	16.0		:	12	169.	U
7	15.0	:	4	18.5	U	:			

U = UTELATTE RESULTATER

=====  
 STATISTIKK, LØST FOSFOR  
 =====
PRØVE E  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDEN:	4.00
ANTALL UTELATTE RES.:	7	VARIANS:	2.57
SANN VERDI:	8.30	STANDARDVVIK:	1.60
MIDDELVERDI:	10.7	RELATIVT STANDARDVVIK:	14.97 %
MEDIAN:	10.7	RELATIV FEIL:	28.92 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	8.30	:	15	12.0	:	16	15.0	U		
10	10.2	:	2	12.3	:	9	16.0	U		
14	10.7	:	7	13.0	U	:	13	17.8	U	
11	11.0	U	:	8	14.4	U	:	12	88.0	U

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, LØST FOSFOR  
 =====
PRØVE F  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	12	VARIASJONSBREDDEN:	3.10
ANTALL UTELATTE RES.:	7	VARIANS:	1.79
SANN VERDI:	9.90	STANDARDVVIK:	1.34
MIDDELVERDI:	12.72	RELATIVT STANDARDVVIK:	10.51 %
MEDIAN:	13.0	RELATIV FEIL:	28.48 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

14	11.2	:	15	14.3	:	13	21.0	U	
5	11.5	:	7	16.0	U	:	9	22.7	U
2	13.0	:	8	17.4	U	:	11	25.8	U
10	13.6	:	16	18.0	U	:	12	102.	U

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 NIVA PROSJEKT: 0-81014  
 DATO: 82-08-19

=====  
 STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN  
 =====

 -----  
 PRØVE A  
 -----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDE:	13.0
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	12.6
SANN VERDI:	40.0	STANDARDVVIK:	3.55
MIDDELVERDI:	40.1	RELATIVT STANDARDVVIK:	8.85 %
MEDIAN:	40.8	RELATIV FEIL:	0.25 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

13	30.0	:	16	40.0	U	:	1	43.0
6	37.5	:	5	40.0		:	15	43.0
4	38.0	:	14	41.6		:	11	43.0
10	38.5	:	9	42.0		:	7	43.0
17	39.0	:	3	42.0	U	:	12	61.0 U
2	40.0	:	8	42.8		:		

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN  
 =====

 -----  
 PRØVE B  
 -----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDE:	8.00
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	4.32
SANN VERDI:	30.0	STANDARDVVIK:	2.08
MIDDELVERDI:	30.1	RELATIVT STANDARDVVIK:	6.91 %
MEDIAN:	30.0	RELATIV FEIL:	0.33 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	18.0	U	:	6	30.0	:	9	32.0
13	26.0		:	2	30.0	:	11	32.0
10	27.5		:	5	30.0	:	15	34.0
4	28.5		:	17	30.0	:	12	45.2 U
1	29.0		:	14	31.6	:	3	49.0 U
7	29.0		:	8	31.8	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====  
 STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN  
 -----
PRØVE C  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDE:	117.
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	536.78
SANN VERDI:	202.2	STANDARDVVIK:	23.17
MIDDELVERDI:	204.37	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.34 %
MEDIAN:	203.5	RELATIV FEIL:	1.08 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

9	104.	U	:	3	200.	:	1	210.
4	157.		:	16	200.	:	15	210.
13	184.		:	17	202.	:	2	213.
10	193.		:	5	205.	:	11	216.
8	197.		:	7	205.	:	12	274.
6	198.		:	14	206.	:		

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN  
 -----
PRØVE D  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	17	VARIASJONSBREDDE:	85.0
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	424.62
SANN VERDI:	243.3	STANDARDVVIK:	20.61
MIDDELVERDI:	241.77	RELATIVT STANDARDVVIK:	8.52 %
MEDIAN:	245.5	RELATIV FEIL:	-0.63 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

9	124.	U	:	8	242.	:	2	250.
4	199.		:	5	245.	:	16	250.
13	199.		:	7	245.	:	1	250.
10	230.		:	14	246.	:	11	262.3
3	235.		:	17	246.	:	12	284.
6	237.		:	15	248.	:		

U = UTELATTE RESULTATER

=====  
 STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN  
 -----
PRØVE E  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	12.0
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	8.48
SANN VERDI:	4.20	STANDARDVVIK:	3.04
MIDDELVERDI:	4.33	RELATIVT STANDARDVVIK:	70.3 %
MEDIAN:	4.2	RELATIV FEIL:	3.10%

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

13	0.00	:	14	3.60	:	5	<5.00
10	2.00	:	11	4.80	:	1	6.90
2	2.00	:	7	<5.00	:	12	10.0 U
8	2.60	:	15	<5.00	:	9	12.0
16	3.00	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, NITRAT-NITROGEN  
 -----
PRØVE F  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	12.20
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	9.47
SANN VERDI:	4.40	STANDARDVVIK:	3.21
MIDDELVERDI:	4.18	RELATIVT STANDARDVVIK:	76.9 %
MEDIAN:	4.55	RELATIV FEIL:	-5.0 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

13	0.00	:	11	4.10	:	14	5.80
10	1.00	:	5	<5.00	:	9	6.00
2	2.00	:	15	<5.00	:	1	12.2
16	2.00	:	7	<5.00	:	12	44.0 U
8	2.10	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 NIVA PROSJEKT: 0-81014  
 DATO: 82-08-19



=====  
 STATISTIKK, AMMONIUM-NITROGEN  
 =====

 -----  
 PRØVE A  
 -----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	36.8
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	99.07
SANN VERDI:	42.2	STANDARDVVIK:	9.95
MIDDELVERDI:	41.69	RELATIVT STANDARDVVIK:	23.87 %
MEDIAN:	41.5	RELATIV FEIL:	-1.21 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

3	20.0	U	:	5	38.0	:	14	44.6
13	<20.0	U	:	12	38.5	:	2	51.0
10	23.0		:	11	41.5	:	8	51.2
7	34.0		:	17	42.0	:	4	59.8
6	35.0		:					

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, AMMONIUM-NITROGEN  
 =====

 -----  
 PRØVE B  
 -----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDE:	32.0
ANTALL UTELATTE RES.:	2	VARIANS:	128.32
SANN VERDI:	96.7	STANDARDVVIK:	11.33
MIDDELVERDI:	102.75	RELATIVT STANDARDVVIK:	11.02 %
MEDIAN:	104.	RELATIV FEIL:	6.26 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

13	75.0	U	:	17	96.0	:	11	111.3
3	83.0	U	:	14	101.	:	12	113.
10	84.0		:	5	104.	:	4	115.
6	90.0		:	8	110.	:	2	116.
7	90.0		:					

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 NIVA PROSJEKT: 0-81014  
 DATO: 82-08-04

=====  
 STATISTIKK, AMMONIUM-NITROGEN  
 =====
PRØVE C  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDEN:	34.2
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	128.96
SANN VERDI:	36.7	STANDARDVAVIK:	11.36
MIDDELVERDI:	36.67	RELATIVT STANDARDVAVIK:	30.97 %
MEDIAN:	39.5	RELATIV FEIL:	-0.08 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	<10.0	U	:	6	39.0	U	:	14	42.9
13	<20.0		:	7	39.0		:	4	46.5
10	22.0		:	8	40.0		:	12	54.2
3	23.0		:	11	41.1		:	2	55.0
17	38.0		:				:		

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, AMMONIUM-NITROGEN  
 =====
PRØVE D  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	13	VARIASJONSBREDDEN:	25.5
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	78.61
SANN VERDI:	30.0	STANDARDVAVIK:	8.87
MIDDELVERDI:	30.77	RELATIVT STANDARDVAVIK:	28.81 %
MEDIAN:	29.05	RELATIV FEIL:	2.57 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

5	<10.0	U	:	10	26.5	:	14	40.6
6	14.0	U	:	11	28.1	:	12	41.4
3	18.0		:	17	30.0	:	4	43.5
13	<20.0		:	8	33.6	:	2	48.0
7	26.0		:					

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 NIVA PROSJEKT: 0-81014  
 DATO: 82-08-04

=====  
 STATISTIKK, AMMONIUM-NITROGEN  
 =====
PRØVE F  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	7	VARIASJONSBREDDE:	8.70
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	11.52
SANN VERDI:	5.00	STANDARDVVIK:	3.67
MIDDELVERDI:	6.24	RELATIVT STANDARDVVIK:	58.74 %
MEDIAN:	5.00	RELATIV FEIL:	24.80 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

11	2.20	:	7	< 5.00	:	5	< 10.0
12	2.30	:	2	9.00	:	14	10.9
8	4.30	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, AMMONIUM-NITROGEN  
 =====
PRØVE F  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	7	VARIASJONSBREDDE:	10.20
ANTALL UTELATTE RES.:	0	VARIANS:	13.83
SANN VERDI:	5.00	STANDARDVVIK:	4.02
MIDDELVERDI:	6.90	RELATIVT STANDARDVVIK:	58.22 %
MEDIAN:	5.00	RELATIV FEIL:	38.00 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

11	2.80	:	2	5.00	:	7	10.0
8	3.50	:	5	< 10.0	:	14	13.0
12	4.00	:			:		

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 82-08-04

=====  
 STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOOLD  
 -----
PRØVE A  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	88.0
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	668.98
SANN VERDI:	93.3	STANDARDVVIK:	25.86
MIDDELVERDI:	87.54	RELATIVT STANDARDVVIK:	29.55 %
MEDIAN:	83.5	RELATIV FEIL:	-6.17 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

6	50.0	:	9	76.0	:	15	112.
10	60.0	:	17	82.0	:	14	115.
16	60.0 U	:	8	85.0	:	12	135. U
4	61.5	:	5	90.0	:	3	138.
2	76.0	:	7	105.	:	1	283. U

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOOLD  
 -----
PRØVE B  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDE:	95.0
ANTALL UTELATTE RES.:	3	VARIANS:	716.24
SANN VERDI:	131.1	STANDARDVVIK:	26.76
MIDDELVERDI:	134.67	RELATIVT STANDARDVVIK:	19.87 %
MEDIAN:	133.5	RELATIV FEIL:	2.72 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

6	90.0	:	3	132.	:	8	165.
10	105.	:	14	135.	:	7	185.
17	115.	:	5	135.	:	1	220. U
4	120.	:	15	149.	:	12	231. U
2	125.	:	9	160.	:	16	250. U

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 82-08-04

=====  
 STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOLD  
 -----
PRØVE C  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDEN:	152.
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	2825.87
SANN VERDI:	328.9	STANDARDVVIK:	53.16
MIDDELVERDI:	325.21	RELATIVT STANDARDVVIK:	16.35 %
MEDIAN:	322.5	RELATIV FEIL:	-1.12 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

3	255.	:	5	308.	:	8	364.
10	258.	:	2	322.	:	15	395.
4	260.	:	14	323.	:	7	405.
6	280.	:	17	326.	:	12	407.
16	300.	:	9	350.	:	1	1145. U

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOLD  
 -----
PRØVE D  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	15	VARIASJONSBREDDEN:	177.
ANTALL UTELATTE RES.:	1	VARIANS:	2592.57
SANN VERDI:	353.3	STANDARDVVIK:	50.92
MIDDELVERDI:	363.57	RELATIVT STANDARDVVIK:	14.0 %
MEDIAN:	363.5	RELATIV FEIL:	2.91 %

ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

4	264.	:	17	350.	:	9	400.
16	315.	:	2	359.	:	12	409.
10	320.	:	5	368.	:	8	438.
6	322.	:	14	375.	:	15	441.
3	329.	:	7	400.	:	1	745. U

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 NIVA PROSJEKT: 0-81014  
 DATO: 82-08-04

=====  
 STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOLD  
 -----
PRØVE E  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDEN:	38.0
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	232.24
SANN VERDI:	102.2	STANDARDVVIK:	15.24
MIDDELVERDI:	109.58	RELATIVT STANDARDVVIK:	13.91 %
MEDIAN:	108.	RELATIV FEIL:	7.22 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

16	90.0	:	15	126.	:	8	217.	U	
10	97.5	:	9	128.	:	7	245.	U	
5	105.	:	12	138.	U	:	1	263.	U
2	111.	:	14	196.	U	:			

U = UTELATTE RESULTATER

 =====  
 STATISTIKK, TOTALT NITROGENINNHOLD  
 -----
PRØVE F  
-----

ANALYSEMETODE: ALLE METODER

ENHET: MIKROGRAM/LITER

ANTALL DELTAGERE:	11	VARIASJONSBREDDEN:	34.0
ANTALL UTELATTE RES.:	5	VARIANS:	191.5
SANN VERDI:	120.	STANDARDVVIK:	13.84
MIDDELVERDI:	108.5	RELATIVT STANDARDVVIK:	12.75 %
MEDIAN:	111.5	RELATIV FEIL:	-9.58 %

## ANALYSERESULTATER I STIGENDE REKKEFØLGE:

2	89.0	:	5	117.	:	7	160.	U	
9	96.0	:	16	120.	:	12	195.	U	
1	100.	U	:	15	123.	:	8	235.	U
10	106.	:	14	125.	U	:			

U = UTELATTE RESULTATER

NIVA PROSJEKT: 0-81014

DATO: 82-08-19



## Nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser

Landsomfattende kontroll med forurensende utslipp og overvåking av vannressursene forutsetter analyselaboratorier med tilstrekkelig kompetanse og kapasitet. Miljøvern-departementet har derfor gitt tilskudd til etablering av regionale laboratorier for vann-analyser. Dette skaper behov for en sentral referanse- og rådgivningsinstans.

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) fungerer fra 1981 som nasjonalt referanse-laboratorium for vannanalyser. Referanselaboratoriet har faglig ansvar for

- metodearbeid og utstyrspøving
- løpende standardiseringsvirksomhet
- organisering av ringtester
- veiledning, informasjon og opplæring
- nasjonalt og internasjonalt samarbeid
- utførelse av analyser etter behov

Referanselaboratoriets arbeid blir koordinert med virksomheten innen det statlige program for forurensningsovervåking.

Det er opprettet et råd for referanselaboratoriet. Rådet skal være et kontaktorgan for brukerne av referanselaboratoriet og delta i planleggingen av arbeidet. Sekretariatet for rådet er lagt til Statens forurensningstilsyn (SFT), som har den overordnede styring av referanselaboratoriets virksomhet.

Forespørsler om retningslinjene for referanselaboratoriets arbeid kan rettes til Statens forurensningstilsyn, Postboks 8100 Dep, OSLO 1 - tlf. (02) 22 98 10.

Faglige spørsmål vedrørende de enkelte referanseaktiviteter kan tas opp med Norsk institutt for vannforskning, Postboks 333 Blindern, OSLO 3 - tlf. (02) 23 52 80.