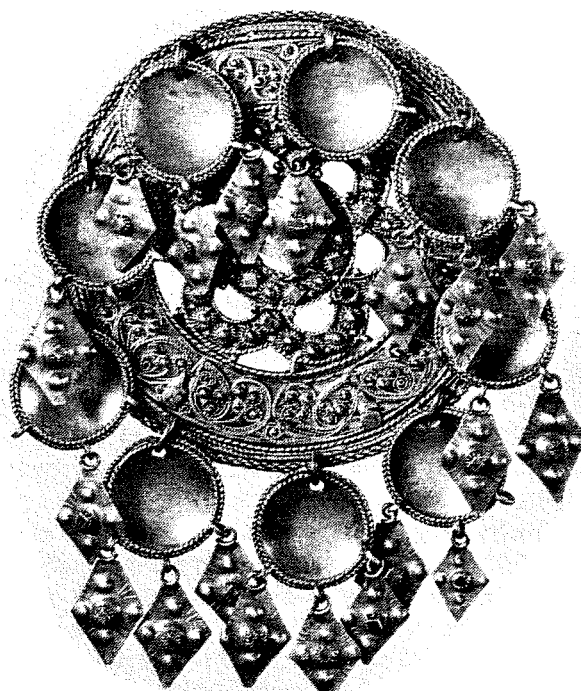


RAPPORT LNR 3910-98

Prøvningsammenligning for sølv i avløpsvann



Hovedkontor

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

Sørlandsavdelingen

Televeien 1
4890 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
5008 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-NIVA A/S

9015 Tromsø
Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 77 68 05 09

Tittel Prøvningsammenligning for sølv i avløpsvann.	Løpenr. (for bestilling) 3910-98	Dato 31. august 1998
	Prosjektnr. Undernr. O-98065	Sider Pris 23
Forfatter(e) Håvard Hovind	Fagområde 35	Distribusjon
	Geografisk område	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Statens forurensningstilsyn	Oppdragsreferanse
---	-------------------

Sammenheng

På oppdrag for SFT ble det gjennomført en prøvningsammenligning (ringtest) for sølv hvor både syntetiske og naturlige prøver ble benyttet. Alle laboratorier som kunne tenkes å ville utføre slike analyser ble invitert til å delta. Selve ringtesten ble gjennomført i mai – juni 1998. Nesten alle de deltagende laboratorier fulgte Norsk Standard eller tilsvarende for bestemmelse av metaller med atomabsorpsjon. Dette resulterte i at svært mange laboratorier oppnådde altfor lave resultater i prøver som inneholder avløpsvann fra fotoindustrien. Oppslutning av prøvene med salpetersyre ga i mange tilfeller akseptable resultater, selv om det viste seg at denne forbehandlingen ikke er noen garanti for dette. De beste resultatene ble oppnådd når prøvene ble forbehandlet med reagenser som inneholdt cyanid og iod. Denne forbehandlingsmetoden anbefales tilpasset brukt ved norske laboratorier til bestemmelse av sølv i avløpsvann og kjemikalier. Det anbefales at det utarbeides en standard som beskriver denne metoden.

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> Sølvbestemmelse Forbehandling Kvalitetssikring Avløpsvann 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> Silver analysis Pretreatment Quality assurance Effluent
---	---


Håvard Hovind
Prosjektleder

ISBN 82-577-3498-5


Rainer Lichtenhaler
Forskningsjef

O 98065

Prøvningsammenligning for sølv i avløpsvann

Innhold

Sammendrag	4
1. Bakgrunn	5
2. Gjennomføring	5
2.1 deltakere	5
2.2 prøver	5
2.3 analysevariable og metoder	6
2.4 prøveutsendelse og resultatrapportering	6
2.5 behandling av analysedata	6
3. Resultater	7
4. Diskusjon	14
5. Litteratur	16
Tillegg	17

Forord

I 1995 sendte fotobransjens Miljøgruppe en henvendelse til Statens forurensningstilsyn (SFT) med forespørsel om muligheten for å få en standard for analyse av sølv fra fotokjemikalier. Store variasjoner i resultatene hadde ført til at det hersket en utbredt usikkerhet med hensyn til kvaliteten av sølvmålinger utført med laboratorienes rutinemetoder. På anmodning fra SFT foretok NIVA en vurdering av de eksisterende metoder.

Dette førte til et møte mellom fotobransjens Miljøgruppe, SFT og NIVA hvor problemene ble diskutert. NIVA utarbeidet et forslag til gjennomføring av en prøvningssammenligning (ringtest) for å dokumentere hvilken analysekvalitet det var for sølvanalysene ved ulike laboratorier. I samme prosjektforslag ble det utarbeidet et forslag til utprøving av en metode som skulle føre til en standard for slike analyser.

I 1997 fikk NIVA i oppdrag fra SFT å gjennomføre den første delen av dette prosjektet, slik at men kunne få dokumentert hvordan analysekvaliteten er ved bestemmelse sølv i avløpsvann og fotokjemikalier. Denne rapporten sammenfatter resultatene fra i en ringtesten som ble gjennomført i 1998.

Oslo, 30. August 1998

Håvard Hovind

Sammendrag

Problemer med svært varierende analyseresultater for sølv i avløpsvann fra fotolaboratorier har ført til at både fotobransjen og SFT ønsker en avklaring med hensyn til analysekvaliteten for slike analyser. På oppdrag for SFT ble det derfor organisert og gjennomført en prøvningssamenligning for sølv med både syntetiske prøver og naturlige prøver. Alle laboratorier som kunne tenkes å ville utføre slike analyser ble invitert til å delta. Selve ringtesten ble gjennomført i mai – juni 1998.

Nesten alle de deltagende laboratorier fulgte Norsk Standard eller tilsvarende for bestemmelse av metaller med atomabsorpsjon. Dette resulterte i at svær mange laboratorier oppnådde altfor lave resultater i prøver som inneholder avløpsvann fra fotoindustrien, det vil si inneholder høye konsentrasjoner av organisk stoff og kompleksdannere. Oppslutning av prøvene ga i mange tilfeller akseptable resultater, selv om behandling med salpetersyre åpenbart ikke er noen garanti mot at resultatene skal bli for lave.

De beste resultatene ble oppnådd når prøvene ble forbehandlet med reagenser som inneholdt cyanid og iod. Denne forbehandlingsmetoden som anbefales av fotoindustrien i flere land, anbefales tilpasset brukt ved norske laboratorier ved bestemmelse av sølv i avløpsvann og kjemikalier. Det anbefales at det gjøres et forsøk på å utarbeide en standard som beskriver denne metoden.

1. Bakgrunn

Initiativet til å vurdere muligheten for utvikling av bedre analysemetoder for sølv i fotokjemikalier og i skyllevann har kommet fra fotobransjen selv. Bakgrunnen var blant annet at bransjen gjennom lengre tid har observert store variasjoner i resultatene fra sølvmålinger som er foretatt med dagens analysemetoder. Statens forurensningstilsyn (SFT) ønsket derfor å få kartlagt analysekvaliteten ved bestemmelse av sølv i avløpsvann og fotokjemikalier fra fotolaboratorier, røntgen og industri.

På oppdrag for SFT ble det organisert og gjennomført en prøvningssamenligning for sølv – i resten av denne rapporten omtalt som ringtest – med både syntetiske prøver og naturlige prøver framstilt med utgangspunkt i skyllevann fra fotolaboratorier og vann fra fikserbad. Alle laboratorier som kunne tenkes å ville utføre slike analyser ble derfor invitert til å delta. Selve ringtesten ble gjennomført i mai – juni 1998.

2. Gjennomføring

2.1 Deltakere

Det ble sendt ut en invitasjon til å delta i ringtesten til alle fylkeslaboratorier, samt andre offentlige og private laboratorier som kunne tenkes å være interesserte i å utføre analyse av sølv i avløpsvann og fotokjemikalier. Laboratorier innen fotobransjen ble spesielt invitert. Ialt ble 51 laboratorier invitert til å delta, og 23 svarte positivt til dette, mens 6 laboratorier meddelte at de ikke ønsket å delta. 22 laboratorier sendte inn resultater for noen eller alle prøvene. En alfabetisk oversikt over hvilke laboratorier som deltok i ringtesten er gjengitt i Tabell 3 i tillegget.

2.2 Prøver

Det ble sendt ut ialt 9 prøver ved denne ringtesten. Det ble benyttet både syntetiske kalibreringsløsninger og prøver framstilt fra avløpsvann fra et fotolaboratorium, samt en prøve fra et fikserbad. Det ble framstilt en stamløsning av sølv ved å løse opp en nøyaktig innveid mengde sølvnitrat i et kjent volum avionisert vann. Fra denne stamløsningen ble det pipetert ut kjente mengder som ble fortynnet til 20 l med avionisert vann, og konservert ved tilsetning av 10 ml 4 mol/l salpetersyre pr liter løsning. De fire syntetiske løsningene, prøvepar AB og CD, ble framstilt på denne måten, men med noe forskjellig konsentrasjonsnivå, se Tabell 1.

Avløpsvann fra et fotolaboratorium ble benyttet som utgangspunkt for tillaging av prøvepar EF. Til to porsjoner av avløpsvannet ble det tilsatt to ulike mengder sølv ved at det ble pipetert ut kjente mengder fra stamløsningen. Prøvepar GH ble framstilt ved å lage to ulike fortynninger av fikserbad fra et fotolaboratorium. Begge disse prøvesetten ble også tilsatt salpetersyre, 10 ml 4 mol/l pr liter løsning.

Det ble også sendt ut en delprøve av ubehandlet fikserbad, denne prøven ble betegnet som prøve J.

2.3 Analysevariable og metoder

Ved denne ringtesten var det kun sølv som skulle bestemmes. Deltakerne ble bedt om å benytte den metoden de normalt anvender i rutinen, både når det gjelder eventuell forbehandling av prøvene og til selve sluttbestemmelsen. De fleste laboratorier følger i prinsippet en metode som tar utgangspunkt i Norsk Standard for bestemmelse av metaller med atomabsorpsjon, enten i flamme eller med grafittovn (5, 6). Et vesentlig poeng i denne sammenheng er at bestemmelsen av metaller med atomabsorpsjon forutsetter at den foretas i en salpetersur løsning, noe som har vist seg ikke alltid å være gunstig ved bestemmelse av sølv.

Enkelte laboratorier benyttet forbehandlingsmetoder som er spesielt tilpasset bestemmelse av sølv i avløpsvann fra grafiske laboratorier og i fikserbad (som har meget spesiell og karakteristisk sammensetning med blant annet et høyt innhold av organisk stoff).

2.4 Prøveutsendelse og resultatrapportering

Prøvene ble tappet på 250 ml brune glassflasker med skruløkk, og lagret ved romtemperatur til de ble pakket ned for utsendelse. Prøvene ble sendt fra NIVA fredag 8. mai, og ankom laboratoriene i løpet av den kommende uken. Ett laboratorium rapporterte om to ødelagte prøver, til dette laboratoriet ble det umiddelbart sendt nye delprøver. Deltakerne ble bedt om å analysere prøvene så raskt som mulig og returnere resultatene ikke senere enn 1. juni 1998. Noen få laboratorier ba om utsettelse av rapporteringen av ulike årsaker, og fikk det innvilget. De siste resultatene ble mottatt 19. juni.

2.5 Behandling av analysedata

For hver enkelt prøve er medianverdien av de rapporterte resultater fra laboratoriene bestemt, i tillegg ble også middelveien og standardavviket beregnet. Laboratorier som har rapportert resultater som avviker for mye fra medianverdien, ble forkastet og utelatt ved de statistiske beregningene. Forkastede resultater er gjengitt sammen med bokstaven U i tabellene i tilleggget, Tabell 5.1 – 5.5..

Medianverdien av deltakernes resultater, bestemt etter at sterkt avvikende resultater var forkastet, ble brukt som "sann verdi" ved vurdering av de enkelte deltakernes resultater. Det er viktig å være klar over at hvis mange laboratorier gjør samme type systematiske feil i analyseprosedyren, kan denne framgangsmåten føre til at den "sanne" verdi vil avvike fra den virkelige sanne verdi (som vi strengt tatt ikke kjenner for de naturlige prøvene).

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 framstilles grafisk ved at det enkelte laboratoriums

resultater blir avsatt i diagrammet som et punkt, merket med tilhørende identitetsnummer (figur 1 – 4). Dette gjøres i praksis ved at resultatet for prøve 2 plottes mot resultatet for prøve 1. For prøve J, som er en enkeltprøve, ble det istedet laget et stolpediagram (Figur 5).

Presentasjonsformen gjør det på en enkel måte mulig å skjelve mellom tilfeldige og systematiske feil hos deltakerne. De to linjene som viser prøvenes sanne verdier deler diagrammet i fire kvadranter. I et tenkt tilfelle 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 ofte 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 de sanne verdier. Avstanden fra det enkelte punkt til sirkelens sentrum er et mål for laboratoriets totale analysefeil. Avstanden fra sirkelens sentrum langs 45 °-linjen viser bidraget fra systematiske feil, mens avstanden vinkelrett på linjen uttrykker bidraget fra de tilfeldige feil.

3. Resultater

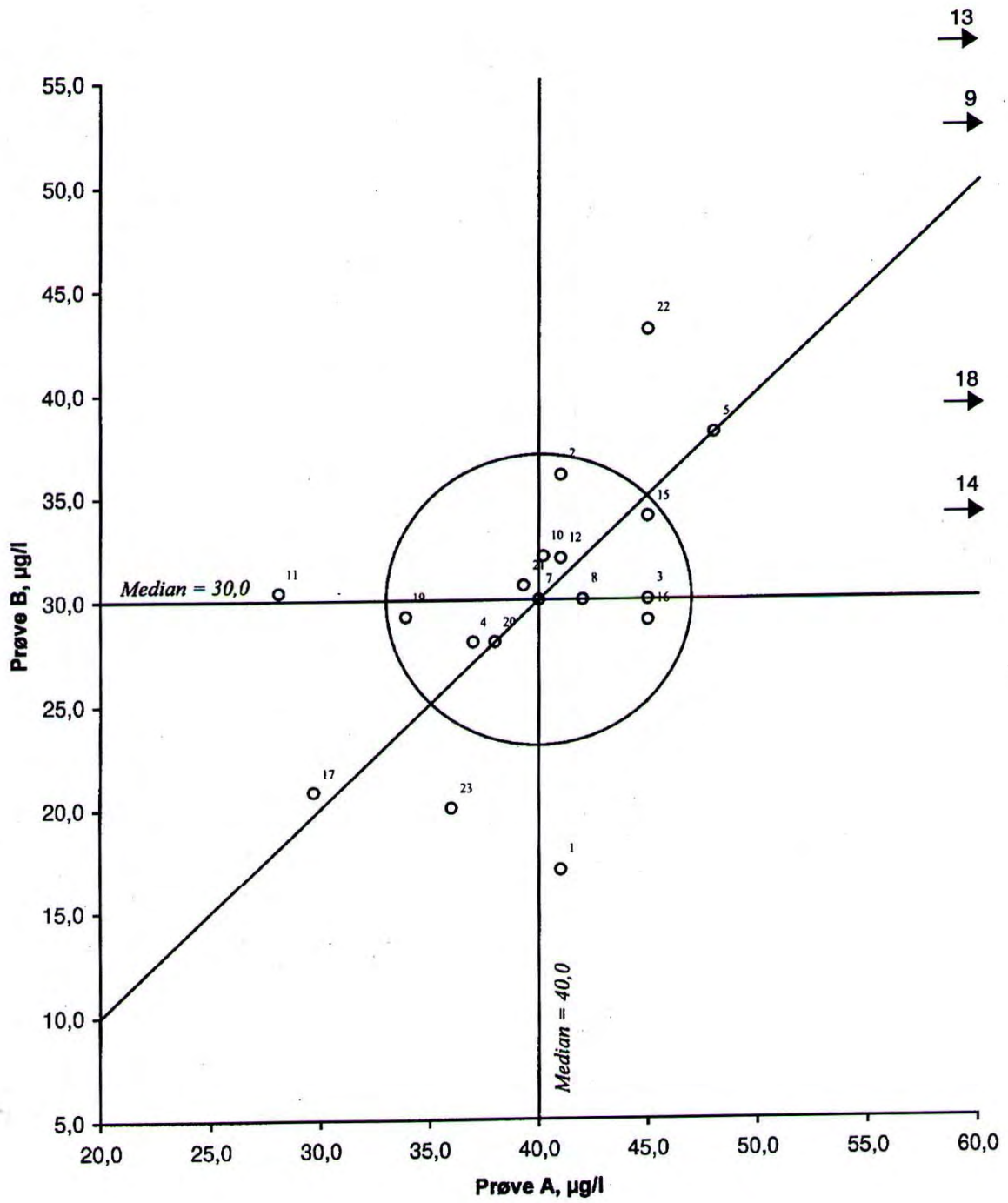
Analyseresultatene for prøveparene AB, CD, EF og GH ved denne prøvningssammenligningen for sølv er framstilt grafisk i figurene 1 – 4. Det enkelte laboratorium framstilles her ved et punkt (en liten sirkel) merket med det tilhørende identitetsnummer. Dersom avviket er for stort i forhold til akseptansgrensen, vil punktet ikke komme med i diagrammet. Dette er gjerne markert med en pil for å antyde i hvilke retning punktet befinner seg utenfor diagrammet. Et stolpediagram i Figur 5 er brukt til å framstille resultatene for enkeltprøven J på en grafisk måte.

Et statistisk sammendrag av resultatene fra ringtesten finnes i tabell 1. Gjennom en oppsplitting av datamaterialet framkommer også resultatene for hver enkelt metode.

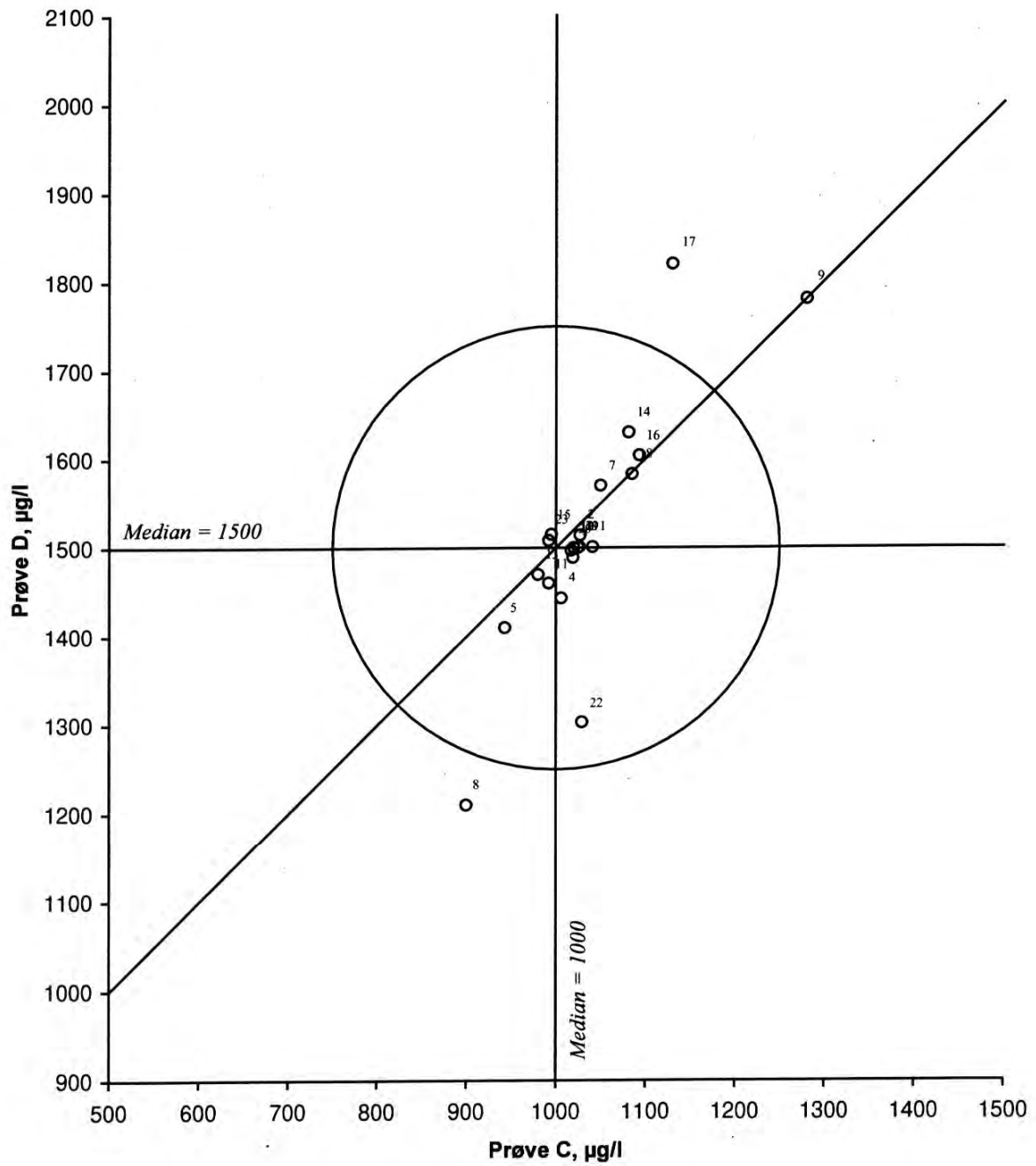
Tabell 2 inneholder en oversikt over de metoder som ble brukt ved denne ringtesten, både når det gjelder forbehandlingen av prøvene, og selve sluttbestemmelsen av sølv. Deltakernes resultater ordnet etter stigende identitetsnummer framgår av tabell 4, mens det statistiske materialet for hver prøve er samlet i tabellene 5.1 – 5.5 i tillegget.

Tabell 1. Statistisk sammendrag av resultatene ved sølvringtesten, konsentrasjonene er gitt i µg/l, unntatt for prøve J som er gitt i mg/l

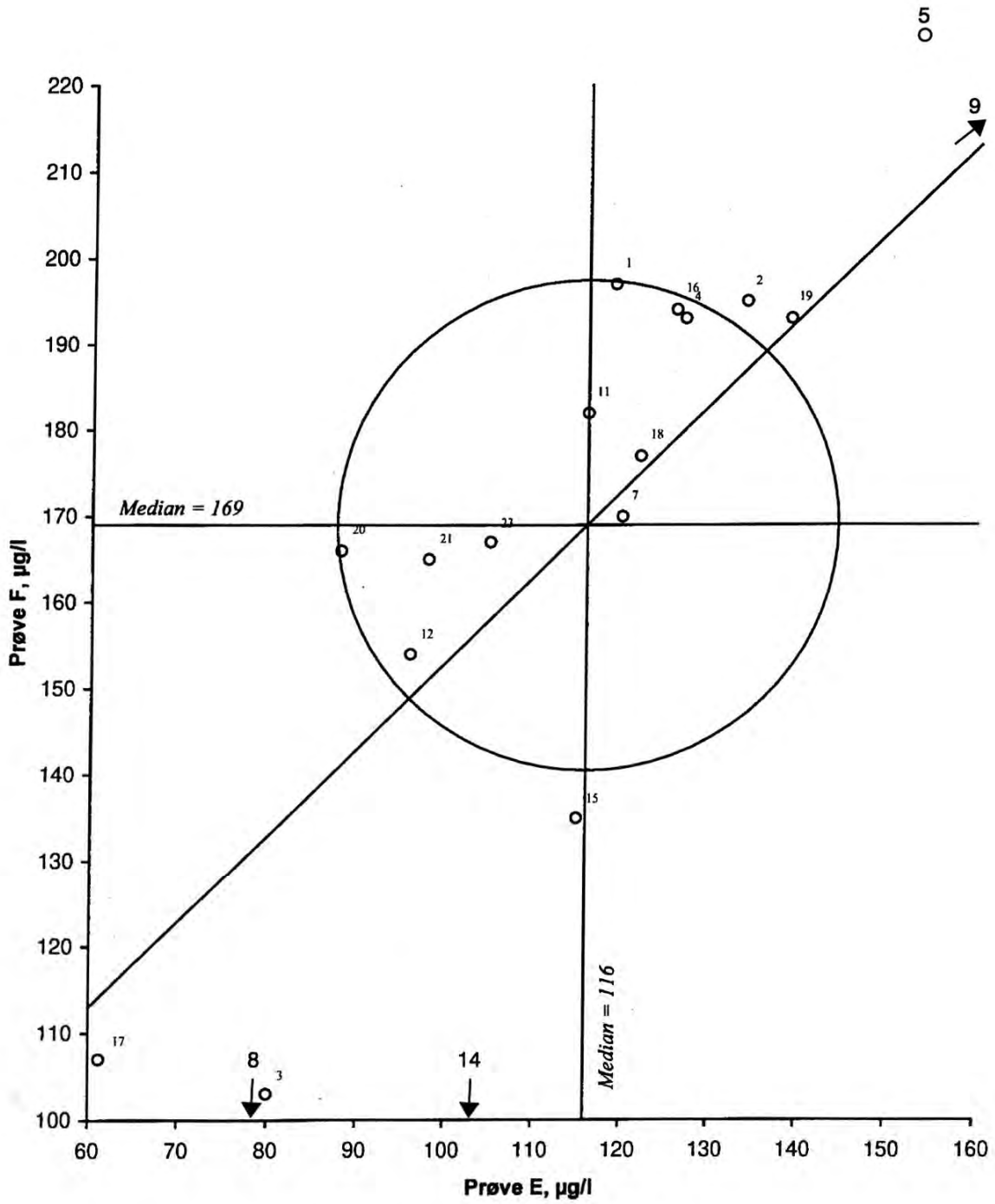
Analysevariabel Metode	Prøvepar	Sann verdi		Totalt antall	Utelatt	Median		Middel Std.avvik		Middel Std.avvik		Rel.std.avvik, %		Relativ feil, %		
		1	2			1	2	1	2	1	2	1	2			
Sølv	AB	40,0	30,0	22	4	40,6	30,0	39,7	5,3	29,9	6,2	13,4	20,8	-0,7	-0,3	
		FAAS		10	1	41,0	30,0	41,8	2,9	30,1	7,9	7,1	26,1	4,4	0,4	
		GFAAS		6	1	39,3	30,0	38,2	5,6	28,3	4,5	14,6	15,7	-4,4	-5,6	
		ICP		6	2	36,0	29,8	37,0	8,4	31,4	4,5	22,7	14,4	-7,5	4,7	
Sølv	CD	1000	1500	22	2	1023	1500	1024	51	1501	121	5,0	8,1	2,4	0,0	
		FAAS		11	1	1028	1505	1026	54	1479	125	5,2	8,5	2,6	-1,4	
		GFAAS		4	1	1019	1489	1052	68	1584	206	6,5	13,0	5,2	5,6	
		ICP		7	0	1017	1497	1008	43	1495	68	4,3	4,5	0,8	-0,3	
Sølv	EF	116	169	19	3	116	169	108	22	162	34	20,5	20,9	-7,0	-4,0	
		FAAS		10	0	117	169	111	17	165	30	14,9	18,4	-4,0	-2,2	
		GFAAS		4	1	80	107	89	34	134	51	37,9	37,9	-22,9	-20,5	
		ICP		5	2	116	182	114	26	180	14	22,3	7,5	-1,4	6,7	
Sølv	GH	13800	8540	16	9	13800	8540	13125	1974	8528	1191	15,0	14,0	-4,9	-0,1	
		FAAS		8	4	13100	8820	13244	1752	8806	810	13,2	9,2	-4,0	3,1	
		GFAAS		3	2	13800		13800		6470				0,0	-24,2	
		ICP		5	3	12550		12550		9003			-9,1	5,4		
Sølv	J	1,85		18	1	1,85		1,82	0,30			16,6		-2,2		
		FAAS		11	0	1,85		1,80	0,18			9,7		-2,7		
		GFAAS		2	1	1,65		1,65							-10,8	
		ICP		3	0	1,45		2,01	0,65						8,6	
		ISE		1	0	1,62		1,62			35,1			8,6	-12,4	



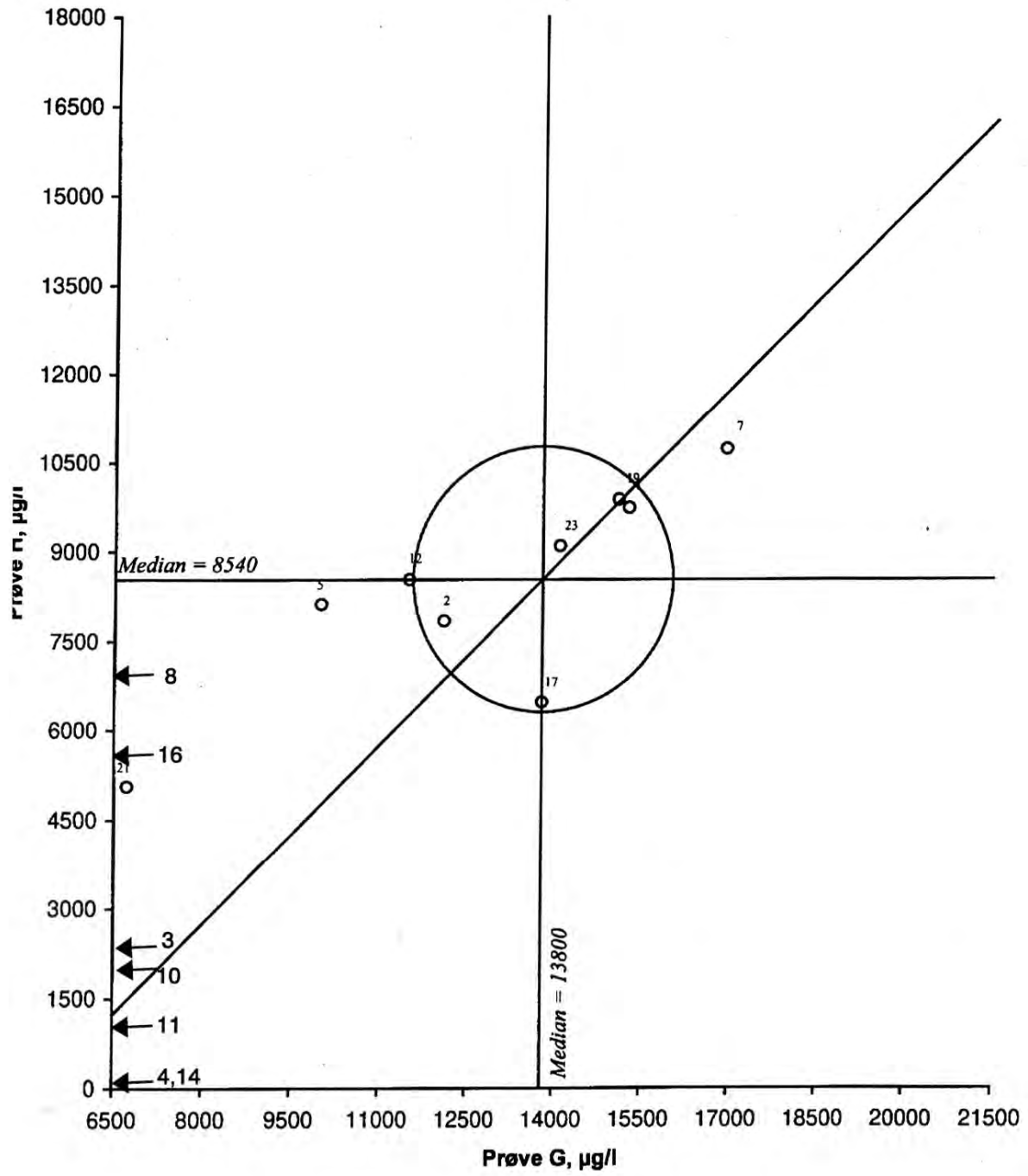
Figur 1. Youdendiagram for sølv, Prøvepar AB
 Akseptansegrense er 20 %, vist ved sirkelen



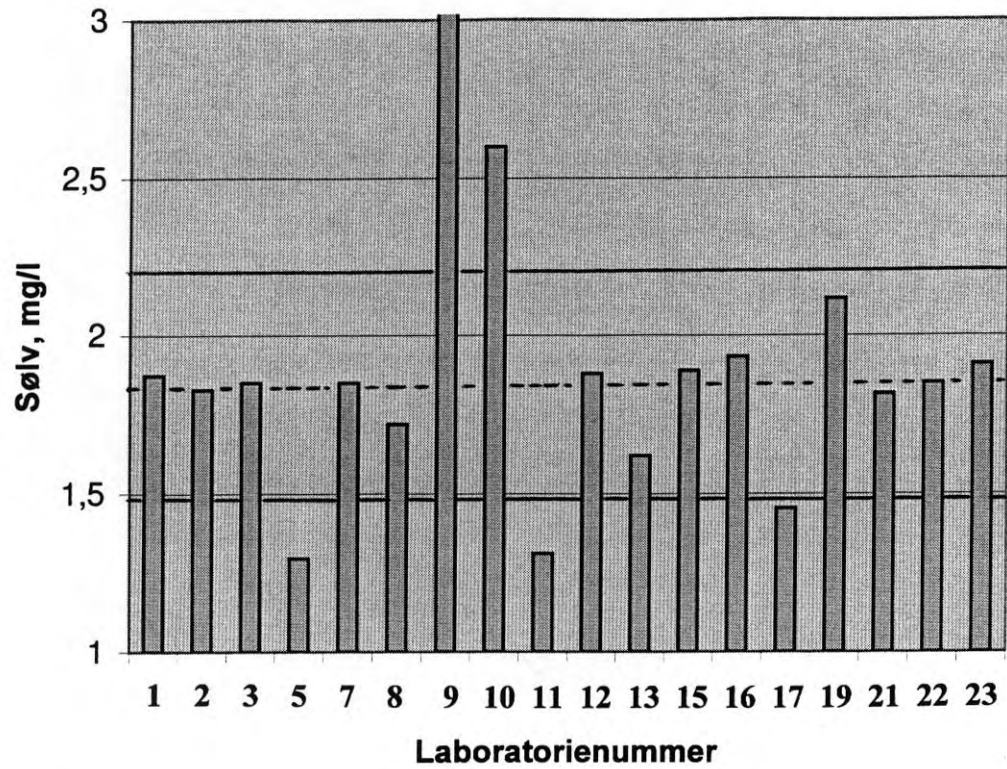
Figur 2. Youdendiagram for sølv, Prøvepar CD
 Akseptansegrense er 20 %, vist ved sirkelen



Figur 3. Youdendiagram for sølv, Prøvepar EF
 Akseptansegrense er 20 % , vist ved sirkelen



Figur 4. Youdendiagram for sølv, Prøvepar GH
 Akseptansegrense er 20 % , vist ved sirkelen

Figur 5. Sølv i prøve J

Tabell 1. Oversikt over de metoder deltakerne har benyttet til forbehandling av prøvene før bestemmelsen, og de ulike metoder som er benyttet ved selve sluttbestemmelsen av sølv.

Forbehandlingsmetode	Antall laboratorier
Direkte bestemmelse uten forbehandling	8
Oppslutning med salpetersyre	8
Behandling med alkalisk cyanid/iodidreagens	2
Inndamping og oppløsning av resten i syre	2
Felling med sulfid og oppløsning i syre	1
Anvendt teknikk ved sluttbestemmelsen (angitt deteksjonsgrense)	
Flamme atomabsorpsjon (3 – 50 µg/l)	12
Atomabsorpsjon med grafittovn (ca. 0.5 µg/l)	6
Induktivt koblet plasma, ICP (5 – 50 µg/l)	6
Ioneselektiv elektrode (5 µg/l)	1

4. Diskusjon

Alle prøvene var tilsatt salpetersyre i henhold til Norsk Standard for bestemmelse av metaller med atomabsorpsjon, selv om denne standarden strengt tatt ikke omfatter bestemmelse av sølv. Dessuten er det mange laboratoriers erfaring at for enkelte prøvetyper er konservering med salpetersyre svært ugunstig fordi det kan føre til utfellinger av sølvforbindelser. Denne framgangsmåten er allikevel dominerende ved norske vannlaboratorier ettersom dette foreskrives for andre metaller i vann.

Derfor har åtte laboratorier bestemt sølv direkte i prøvene, uten videre forbehandling, mens åtte laboratorier har benyttet oppslutning med salpetersyre i henhold til Norsk Standard for bestemmelse av andre metaller. To av disse brukte mikrobølgeovn istedenfor autoklav, og den ene av disse to benyttet en blanding av salpetersyre og hydrogenperoksid til oppslutningen (nr. 21). Dette laboratoriet oppnådde gode resultater for alle prøvene, unntatt prøvepar GH hvor problemet med utfelling var størst.

Sammendrag av evalueringen av resultatene for de enkelte prøvene.

Prøvepar	Totalt antall resultatpar	Utelatt	% akseptable
AB	22	10	55
CD	22	3	86
EF	19	9	53
GH	16	11	31
J	18	5	72

Laboratoriene som ikke benyttet noen form for forbehandling har gjennomgående større spredning i resultatene for de syntetiske prøvene A – D enn de som foretok oppslutning med salpetersyre. Det er samtidig en svak tendens til at denne laboratoriegruppen ligger noe høyere enn de som foretok oppslutning av prøvene. For prøvene med lavest konsentrasjon av sølv, prøvepar AB, ble bare 55 % av resultatene bedømt som akseptable. Det var 86 % akseptable resultater for prøvepar CD der konsentrasjonen var høyere, som dermed gjør selve sluttbestemmelsen enklere.

For avløpsvann, prøvepar EF, er spredningen i resultatene langt større, og spredningen er størst for laboratoriegruppen som bestemte sølv direkt i prøvene uten forbehandling. Også de laboratorier som foretok oppslutning av prøvene har større spredning i resultatene for avløpsvann enn for de syntetiske prøvene. Således ble 53 % av resultatene for dette prøveparet bedømt som akseptable.

Sammenligner man resultatene for prøvepar GH, som inneholder fikserbad, blir bildet langt dårligere. Her er resultatene for både ubehandlede og oppsluttede prøver gjennomgående altfor lave. Det er åpenbart at de oksiderende betingelser i salpetersur løsning har ugunstig virkning på sølv, sannsynligvis felles sølvet ut under disse betingelsene og blir vanskelig tilgjengelig for bestemmelse med de vanlige teknikkene. For dette prøveparet var bare 31 % av resultatene akseptable.

Prøve J ble ikke tilsatt salpetersyre eller behandlet på annen måte før utsendelse til de deltakende laboratoriene, og her ble 72 % av resultatene akseptable. Dette indikerer at tilsetningen av salpetersyre ikke har noen dramatisk effekt på sluttresultatet når syretilsetningen skjer umiddelbart før sluttbestemmelsen. Det ser ut til at syrekonservering av avløpsprøver med salpetersyre fører til at sølvet overføres til en vanskelig tilgjengelig form når denne tilsetningen skjer lenge før analysen gjennomføres.

To laboratorier (nr. 1, 2) har benyttet en alkalisk løsning av cyanid og iod til behandling av prøvene, og begge laboratorier har gjennomgående oppnådd resultater svært nær den forventet sanne verdi. Resultatene er gjennomgående bedre ved høyere konsentrasjoner (CD, GH) enn ved lave konsentrasjoner (AB), men dette kan ha sammenheng med at metodene er spesielt tilpasset bestemmelse av noe høyere konsentrasjonsnivåer. Et typisk trekk for resultatene fra disse to laboratoriene er at de – med et par unntak - gjennomgående ligger noe høyere enn medianverdien for alle deltakerne. Dette kan tyde på at laboratoriene har en tendens til å få for lave resultater når de følger Norsk Standard ved bestemmelse av sølv.

Inndamping av prøvene (nr. 7, 23) og etterfølgende oppløsning av resten gir også jevnt over bra resultater. Felling med sulfid (nr. 13) og etterfølgende oppløsning av dette ga altfor høye resultater ved de laveste konsentrasjonene (prøvepar AB), mens resultatene ved høyere konsentrasjoner (prøvepar CD) ble meget bra. Dessverre var det ikke rapportert resultater med denne metoden for prøvene basert på avløpsvann og fikserbad.

Når det gjelder selve sluttbestemmelsen ser det ut til at det er av underordnet betydning hvilken metode man benytter, unntatt er bestemmelser ved så lave konsentrasjoner at det må stilles krav til deteksjonsgrensen for metoden. Som det framgår av andre del av Tabell 2, har laboratoriene angitt at deteksjonsgrensen ved metoden de benytter er ganske forskjellig selv

for samme metode. To laboratorier brukte flamme atomabsorpsjon for prøvene med høyere konsentrasjon, og grafittovn for prøvepar AB som ligger meget lavt i utslippssammenheng.

For prøvepar GH er omtrent halvparten av resultatene utelatt, disse resultatene er altfor lave i forhold til den forventede verdi i prøvene, basert på beregning ut fra fortynningsgrad av fikserbadet. Dette viser at den anvendte metode ikke er egnet til å få medbestemt alt sølvet i prøvene, det antas at det meste er utfelt i det øyeblikk laboratoriene skulle gjennomføre analysen av disse. I fotobransjen anbefales i mange land idag at man benytter forbehandlingsmetoder basert på cyanid og iod (se referansene 1 - 4).

5. Litteratur

1. Naturvårdsverkets rapport 4200: Bestämning av silver i skölvatten från fotografisk verksamhet.
2. Silver in Sewages and Sewage/Trade Effluents by Atomic Absorption Spectrophotometry. Tentative Method 1982 Version. Standing Committee of Analysts, HMSO, London.
3. Analys av silver i avloppsvatten från fotoindustrin. Mätbladet nr. 12, 1992.
4. Sølv i spildevand. Nyt fra Reflab. Nr. 1 1998. Vandkvalitetsinstituttet, Danmark.
5. Norges Standardiseringsforbund: Bestemmelse av metaller ved atomabsorpsjonsspektrometri i flamme. Generelle prinsipper og retningslinjer.
6. Norges Standardiseringsforbund: Metaller i vann, slam og sedimenter. Bestemmelse ved flammeløs atomabsorpsjonsspektrometri. Elektrotermisk atomisering i grafittovn. Generelle prinsipper og retningslinjer.
7. W.J. Youden, E.H. Steiner: Statistical Manual of the Association of Official Chemists. AOAC-publication 75-8867, 1975, 88 sider.

TILLEGG

Tabell 3. Alfabetisk oversikt over deltakerne i sølvringtesten.

Alex Stewart	5750 ODDA
AnalyCen A/S	1539 MOSS
Chemlab Services A/S	5035 BERGEN-SANDVIKEN
K. A. Rasmussen A/S	2301 HAMAR
KM Lab A/S	4890 GRIMSTAD
Kongsberg Defence & Aerospace	3601 KONGSBERG
Landbrukets Analysesenter	1432 ÅS-NLH
Linkopia AB	581 84 LINKÖPING
Miljølaboratoriet i Telemark	3701 SKIEN
Nær.mid.tilsynet for Midt-Rogaland	4033 FORUS
Nær.mid.tilsynet i Asker og Bærum	1345 ØSTERÅS
O. Mustad & Søn A/S	2801 GJØVIK
Oslo vann- og avløpsverk	0506 OSLO
Raufoss Technology A/S	2831 RAUFOSS
Romsdal næringsmiddeltilsyn	6400 MOLDE
Sentrallaboratoriet for NRV og RA-2	2011 STRØMMEN
SERO A/S	1361 BILLINGSTAD
SINTEF Kjemi	7034 TRONDHEIM
SINTEF-Molab A/S	8601 MO I RANA
Stena Miljö AB	311 32 FALKENBERG
Teknologisk Institutt	0131 OSLO
West-Lab ASA	4056 TANANGER

Tabell 4. De enkelte deltakernes resultater for sølv I $\mu\text{g/l}$, for prøve J i mg/l

Lab.	A	B	C	D	E	F	G	H	J
1	41,0	17,0	1041	1501	119	197	15274	9744	1,874
2	41,0	36,0	1027	1514	134	195	12100	7840	1,828
3	45,0	30,0	1019	1489	80	103	3400	2790	1,85
4	37,0	28,0	1006	1443	127	193	556	60	
5	48,0	38,0	943	1410	151	224	10000	8125	1,295
7	40,0	30,0	1050	1570	120	170	16940	10730	1,85
8	42,0	30,0	900	1210	79	99	6080	6690	1,72
9	69,0	53,0	1280	1780	250	660			5,18
10	40,2	32,1	1020	1500			2070	2090	2,6
11	28,1	30,4	992	1460	116	182	652	994	1,31
12	41,0	32,0	1020	1500	96	154	11500	8540	1,88
13	104,0	59,0	980	1470					1,62
14	79,8	33,8	1081	1630	102	75	30	29	2,034
15	45,0	34,0	995	1515	115	135			1,89
16	45,0	29,0	1093	1604	126	194	6116	5091	1,934
17	29,7	20,8	1130	1820	61	107	13800	6470	1,454
18	69,0	40,0	1085	1583	122	177			
19	33,9	29,2	1026	1501	139	193	15100	9880	2,12
20	38,0	28,0	1017	1497	88	166			
21	39,3	30,7	1025	1500	98	165	6720	5060	1,816
22	45,0	43,0	1029	1303					1,85
23	36,0	20,0	992	1508	105	167	14100	9100	1,91

Tabell 5.1. Statistikk - Sølv**Prøve A**

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	22	Variasjonsbredde	19,9
Antall utelatte	4	Varians	28,5
Sann verdi	40,0	Standardavvik	5,3
Middelverdi	39,7	Relativt Standardavvik	13,4%
Medianverdi	40,6	Relativ feil	-0,7%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

11	28,1	10	40,2	22	45,0
17	29,7	12	41,0	5	48,0
19	33,9	1	41,0	9	69,0 U
23	36,0	2	41,0	18	69,0 U
4	37,0	8	42,0	14	79,8 U
20	38,0	16	45,0	13	104,0 U
21	39,3	15	45,0		
7	40,0	3	45,0		

Prøve B

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	22	Variasjonsbredde	26,0
Antall utelatte	4	Varians	38,7
Sann verdi	30,0	Standardavvik	6,2
Middelverdi	29,9	Relativt Standardavvik	20,8%
Medianverdi	30,0	Relativ feil	-0,3%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

1	17,0	8	30,0	2	36,0
23	20,0	7	30,0	5	38,0
17	20,8	11	30,4	18	40,0 U
4	28,0	21	30,7	22	43,0
20	28,0	12	32,0	9	53,0 U
16	29,0	10	32,1	13	59,0 U
19	29,2	14	33,8 U		
3	30,0	15	34,0		

U = Utelatt resultat

Tabell 5.2. Statistikk - Sølv**Prøve C**

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	22	Variasjonsbredde	230
Antall utelatte	2	Varians	2648
Sann verdi	1000	Standardavvik	51
Middelverdi	1024	Relativt Standardavvik	5,0%
Medianverdi	1023	Relativ feil	2,4%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

8	900	3	1019	7	1050
5	943	12	1020	14	1081
13	980	10	1020	18	1085
11	992	21	1025	16	1093
23	992	19	1026	17	1130
15	995 U	2	1027	9	1280 U
4	1006	22	1029		
20	1017	1	1041		

Prøve D

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	22	Variasjonsbredde	610
Antall utelatte	2	Varians	14687
Sann verdi	1500	Standardavvik	121
Middelverdi	1501	Relativt Standardavvik	8,1%
Medianverdi	1500	Relativ feil	0,0%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

8	1210	10	1500	7	1570
22	1303	21	1500	18	1583
5	1410	12	1500	16	1604
4	1443	19	1501	14	1630
11	1460	1	1501	9	1780 U
13	1470	23	1508	17	1820
3	1489	2	1514		
20	1497	15	1515 U		

U = Utelatt resultat

Tabell 5.3. Statistikk - Sølv**Prøve E**

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	19	Variasjonsbredde	78
Antall utelatte	3	Varians	491
Sann verdi	116	Standardavvik	22
Middelverdi	108	Relativt Standardavvik	20,5%
Medianverdi	116	Relativ feil	-7,0%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

17	61	23	105	4	127
8	79	15	115	2	134
3	80	11	116	19	139
20	88	1	119	5	151 U
12	96	7	120	9	250 U
21	98	18	122		
14	102 U	16	126		

Prøve F

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	19	Variasjonsbredde	98
Antall utelatte	3	Varians	1151
Sann verdi	169	Standardavvik	34
Middelverdi	162	Relativt Standardavvik	20,9%
Medianverdi	169	Relativ feil	-4,0%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

14	75 U	20	166	16	194
8	99	23	167	2	195
3	103	7	170	1	197
17	107	18	177	5	224 U
15	135	11	182	9	660 U
12	154	4	193		
21	165	19	193		

U = Utelatt resultat

Tabell 5.4. Statistikk - Sølv**Prøve G**

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	16	Variasjonsbredde	5274
Antall utelatte	9	Varians	3896992
Sann verdi	13800	Standardavvik	1974
Middelverdi	13125	Relativt Standardavvik	15,0%
Medianverdi	13800	Relativ feil	-4,9%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

14	30 U	16	6116 U	23	14100
4	556 U	21	6720 U	19	15100
11	652 U	5	10000	1	15274
10	2070 U	12	11500	7	16940 U
3	3400 U	2	12100		
8	6080 U	17	13800		

Prøve H

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	16	Variasjonsbredde	3410
Antall utelatte	9	Varians	1417501
Sann verdi	8540	Standardavvik	1191
Middelverdi	8528	Relativt Standardavvik	14,0%
Medianverdi	8540	Relativ feil	-0,1%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

14	29 U	16	5091 U	23	9100
4	60 U	17	6470	1	9744
11	994 U	8	6690 U	19	9880
10	2090 U	2	7840	7	10730 U
3	2790 U	5	8125		
21	5060 U	12	8540		

U = Utelatt resultat

Tabell 5.5. Statistikk - Sølv**Prøve J**

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltakere	18	Variasjonsbredde	1,29
Antall utelatte	1	Varians	0,09
Sann verdi	1,85	Standardavvik	0,30
Middelverdi	1,82	Relativt Standardavvik	16,6%
Medianverdi	1,85	Relativ feil	-2,2%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

5	1,295	3	1,85	23	1,91
11	1,31	7	1,85	16	1,934
17	1,454	22	1,85	14	2,034
13	1,62	1	1,874	19	2,12
8	1,72	12	1,88	10	2,6
21	1,816	15	1,89	9	5,18 U
2	1,828				