



Ringtest Våtkemiska analyser

Utvärdering av analysosäkerheter i manuella
våtkemiska metoder för HCl, HF, SO₂ och NH₃

Uppdragsgivare
Svenska Intresseföreningen för Luftlaboratorier

Projektansvarig
Örjan Tornberg, METLAB miljö AB





Innehåll

Sammanfattning.....	2
Bakgrund och målsättning.....	4
Deltagande laboratorier	5
Genomförande	7
Resultat	8
Slutsatser	12

Bilagor

Bilaga 1 - Tabell: Rapporterade analysresultat avseende spikade lösningar

Bilaga 2 - Tabell: Rapporterade mätosäkerheter och avvikelser relativt spikade halter

Bilaga 3 - Diagram: Rapporterade analysresultat avseende spikade lösningar

Bilaga 4 - Diagram: Relativa avvikelser från spikad halt

Sammanfattning

Spikade referenslösningar innehållande dels klorid och sulfat i 0,3 % H₂O₂, fluorid i 0,1 M NaOH respektive dels ammonium i 0,005 M H₂SO₄ har skickats in för analys tillsammans med faktiska prover efter provtagning av HCl, HF, SO₂ och NH₃. Referenslösning 1-3 innehöll halter av klorid, och sulfat vid tre olika haltnivåer anpassat för jonkromatografisk analys med mycket låg rapporteringsgräns (REF 1), normal rapporteringsgräns (REF 2) och vid en hög haltnivå (REF 3). Referenslösning 4 och 5 innehöll halter av fluorid med låg respektive hög haltnivå och referenslösning 6 och 7 innehöll halter av ammonium med låg respektive hög haltnivå. Rapporterade analysresultat utgör ett underlag för beräkning av den fastiska spridningen i analysresultaten vid olika haltnivåer och en kontroll gentemot analysrapporternas angivna mätosäkerhet.



Tabellen nedan sammanfattar resultaten av undersökningen i form av 1) statistisk osäkerhet för enskilt analysresultat (2s), 2) antalet analysresultat med avvikelser från spikad halt som överstiger angiven mätosäkerhet samt 3) antalet outliers där avvikelserna från spikad halt tyder på "grovt fel". Kriterium för outliers har definierats som resultat vilka avviker mer än $\pm 40\%$ från spikad halt, med undantag för ref 1, där endast höga mätvärden har ansetts vara outliers. I de fall "mindre än"-värden har rapporterats har halten ansatts till halva det numeriska värdet.

Spikade lösningar REF.1-3		REF 1		REF 2		REF 3	
		Klorid	Sulfat	Klorid	Sulfat	Klorid	Sulfat
Spikad halt	mg/l	0,12	0,20	1,2	2,0	12	20
Medelvärde exkl. outliers	mg/l	0,035	0,059	1,20	2,05	12,11	20,08
Spridning, 2s	%	160	197	16	16	6,0	7,1
Angiven osäkerhet	%	17-100	17-100	10-17	10-17	10-17	10-17
Diff > Labbets mätosäkerhet	st	10	15	1	1	0	0
<-värden	st	12	7	0	0	0	0
Antal outliers	st	2	1	1	0	1	0

Spikade lösningar REF.4-5		REF 4 Fluorid	REF 5 Fluorid
Spikad halt	mg/l	0,30	3,0
Medelvärde exkl. outliers	mg/l	0,329	3,18
Spridning, 2s	%	29	19
Angiven osäkerhet	%	17-24	15-17
Diff > Labbets mätosäkerhet	st	7	2
<-värden	st	0	0
Antal outliers	st	1	0

Spikade lösningar REF.6-7		REF 6 Ammonium	REF 7 Ammonium
Spikad halt	mg/l	0,20	5,0
Medelvärde exkl. outliers	mg/l	0,225	5,22
Spridning, 2s	%	36	22
Angiven osäkerhet	%	7-21	7-17
Diff > Labbets mätosäkerhet	st	9	5
<-värden	st	0	0
7Antal outliers	st	0	0

Bakgrund och målsättning

Akrediterade luftlaboratorier rapporterar såväl uppmätta halter som halternas mätosäkerhet vid 95 % konfidensnivå. För de manuella våtkemiska gasanalytmetoderna för HCl, HF, SO₂ och NH₃ svarar i regel analysosäkerheten för det främsta bidraget i beräkningen av den totala mätosäkerheten. Särskilt vid jämförande mätningar, till exempel vid QAL2 och AST, är det av stor vikt att beräknad mätosäkerhet överensstämmer med verklig mätosäkerhet.

Tanken med ringtestet har varit att analys av spikade lösningar tillsammans med faktiska prover ska visa hur den verkliga spridningen i analysresultaten överensstämmer med den osäkerhet som anges i analyslaboratoriernas rapportering.

SIL-företag med ackreditering för provtagning av HCl, HF, SO₂ och NH₃ har deltagit i ringtestet genom att vid upprepade tillfällen skicka in de spikade lösningarna för analys tillsammans med ordinarie prover. På detta sätt har ett underlag erhållits för beräkning av den faktiska spridningen i analysresultaten vid olika haltnivåer för de aktuella parametrarna.

Spikade lösningar REF 1-7

Spikad lösning	Analyt	Halt nivå	Klorid mg/l	Sulfat mg/l	Fluorid mg/l	NH ₄ ⁺ mg/l	Matris (baslösning)
REF 1	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Låg	0,12	0,20	-	-	0,3% H ₂ O ₂ Katjon = natrium
REF 2	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Medel	1,2	2,0	-	-	0,3% H ₂ O ₂ Katjon = natrium
REF 3	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Hög	12	20	-	-	0,3% H ₂ O ₂ Katjon = natrium
REF 4	F ⁻	Låg	-	-	0,30	-	0,1 M NaOH Katjon = natrium
REF 5	F ⁻	Hög	-	-	3,0	-	0,1 M NaOH Katjon = natrium
REF 6	NH ₄ ⁺	Låg	-	-	-	0,20	0,005 M H ₂ SO ₄ Anjon = klorid
REF 7	NH ₄ ⁺	Hög	-	-	-	5,0	0,005 M H ₂ SO ₄ Anjon = klorid

Med undantag för fluorid har lösningarnas halter valts att spegla normalt förekommande halter vid mätning efter rökgasrening vid en avfallsförbränningsanläggning. Fluorid förekommer endast undantagsvis i mätbara halter i rökgaser. Här har halterna valts utifrån analysmetodens förutsättningar.





REF 1 är avsedd för de analyslaboratorier med jonkromatografiska analyser som klarar klorid och sulfat med de lägsta rapportgränserna. Halterna i lösning 1 ligger ca 5-10 ggr över förekommande aktuella rapporteringsgränser.

REF 2 innehåller halter av klorid och sulfat på nivån 5-10 ggr rapporteringsgränsen för analyslaboratorier med mer konventionell analysmetodik. Här förväntas närheten till rapporteringsgränsen kunna göra sig gällande i den erhållna spridningen i analysresultaten.

REF3 innehåller halter av klorid och sulfat på nivån 50-100 ggr rapporteringsgränsen för konventionell analysmetodik. Analysosäkerheten som uppnås med denna lösning anger vad som bäst kan uppnås ifråga om mätosäkerhet med motsvarande våtkemiska standardreferensmetod.

REF 4 och REF 5 är låg och hög fluoridhalt, ca 2-3 respektive 20-30 ggr normalt förekommande rapportgränser.

REF 6 och REF 7 är låg och hög ammoniumhalt, ca 10 respektive 200 ggr normalt förekommande rapportgränser.

Osäkerheten i de spikade lösningarnas angivna halter uppskattas till ca 1-2 % men är inte kritisk för ringtestets kvalitet.

Deltagande laboratorier

Följande laboratorier deltog i provningsjämförelsen:

Laboratorium	Provtagning	Analys
AMP i Västerås	X	
DGE Mark och Miljö	X	
ENA Miljökonsult	X	
Force Technology	X	
ILEMA Miljöanalys	X	
METLAB miljö AB	X	
AK Lab		X
ALS Scandinavia		X (Anlitar underleverantör för Cl ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ och NH ₄ ⁺)
Eurofins		X (Anlitar underleverantör för Cl ⁻ , F ⁻ och SO ₄ ²⁻)
Force Technology		X
Kemanalys		X





Uppgivna rapporteringsgränser och mätosäkerheter för analyserna framgår av nedanstående tabell.

Rapportgränser

Lab	Klorid mg/l	Sulfat mg/l	Fluorid mg/l	NH ₄ ⁺ mg/l
A	0,02	0,02	0,005	0,005
B	0,1	0,15	0,1	0,1
C	-	-	-	0,01
D	-	-	-	0,025
E	0,02	0,02	0,005	-

Mätosäkerheter

Lab	Klorid mg/l	Sulfat mg/l	Fluorid mg/l	NH ₄ ⁺ mg/l
A	17%	17%	17%	17%
B	10% / $\geq 0,05$	10% / $\geq 0,05$	15% / $\geq 0,05$	10% / $\geq 0,05$
C	-	-	-	15%
D	-	-	-	7%
E	15%	15%	15%	-





Genomförande

Ringtestet genomfördes i huvudsak under perioden juni 2017 – mars 2018 enligt följande instruktion

Antal prov	Varje SIL-företag skickar minst 5 spikade lösningar av respektive typ i samband med aktuella provserier. Helst parvis nr 1 och 2 eller nr 2 och 3 och för fluorid respektive ammonium: både lösning 4 och 5 respektive 6 och 7.
Tidplan	Om möjligt juni – december 2017. Avstämning vid SIL-mötet efter årsskiftet med beslut om eventuell fortsättning innan avslut och rapportering.
Analyslab	Anlita respektive ordinarie analyslab men notera om provet skickas för analys hos annat lab. Be att få original analysrapport där analysosäkerheten finns angiven.
Analysrapporter	Arkivera analysrapporterna så att dessa lätt kan granskas i efterhand.
Rapportering	En excelfil kommer att distribueras till respektive SIL-företag. Aktuella data matas in i excelarket och filen skickas till METLAB när det är aktuellt att sammanställa resultaten. Delrapportering och avstämning kan möjligen göras vid nästa SIL-möte efter årsskiftet.
Provmängd	50-100 ml per prov kan rekommenderas.
Provmärkning	Förslagsvis ges proven med de spikade lösningarna anonyma provregistreringsnummer i samma serie som de faktiska proverna.



Resultat

Låga halter av klorid, fluorid och sulfat (REF.1)

Spikad lösning REF.1		Klorid 0,12 mg/l			Sulfat 0,20 mg/l		
		Analyserad halt mg/l	OUTL	<	Analyserad halt mg/l	OUTL	<
Nominell halt	mg/l	0,120			0,200		
Antal	st	10	2	12	17	1	7
Medel	mg/l	0,035	0,203	0,047	0,059	0,307	0,364
Diff med-nom	Absolut, mg/l	-0,085			-0,141		
Diff med-nom	Relativ, %	-241			-239		
Max	Absolut, mg/l	0,050	0,230	< 0,1	0,215	0,307	< 1,76
Min	Absolut, mg/l	0,020	0,175	< 0,02	0,020	0,307	< 0,02
stdav abs	Absolut, mg/l	0,010			0,058		
stdav rel	relativ, %	30			99		
2s/rot(n)	Absolut, mg/l	0,007			0,028		
2s/rot(n)	relativ, %	19			48		
2s	Absolut, mg/l	0,021			0,116		
2s	relativ, %	60			197		
Diff >lab mätosäkh.	st	9			14		

Medellåga halter av klorid, fluorid och sulfat (REF.2)

Spikad lösning REF.2		Klorid 1,2 mg/l			Sulfat 2,0 mg/l		
		Analyserad halt mg/l	OUTL	<	Analyserad halt mg/l	OUTL	<
Nominell halt	mg/l	1,20			2,00		
Antal	st	22	1	0	24	0	0
Medel	mg/l	1,20	0,673		2,05	0	
Diff med-nom	Absolut, mg/l	0,00			0,05		
Diff med-nom	Relativ, %	0,0			2,2		
Max	Absolut, mg/l	1,45	0,673		2,56		
Min	Absolut, mg/l	1,06	0,673		1,85		
stdav abs	Absolut, mg/l	0,09			0,16		
stdav rel	relativ, %	7,9			7,8		
2s/rot(n)	Absolut, mg/l	0,040			0,065		
2s/rot(n)	relativ, %	3,4			3,2		
2s	Absolut, mg/l	0,19			0,32		
2s	relativ, %	16			16		
Diff >lab mätosäkh.	st	1			1		

Väl analyserbara halter av klorid, fluorid och sulfat (REF.3)

Spikad lösning REF.3		Klorid 12 mg/l			Sulfat 10 mg/l		
		Analyserad halt mg/l	OUTL	<	Analyserad halt mg/l	OUTL	<
Nominell halt	mg/l	12,0			20,0		
Antal	st	21	1	0	24	0	0
Medel	mg/l	12,11	6,84		20,08		
Diff med-nom	Absolut, mg/l	0,11			0,08		
Diff med-nom	Relativ, %	0,92			0,42		
Max	Absolut, mg/l	12,6	6,84		20,8		
Min	Absolut, mg/l	11,2	6,84		17,6		
stdav abs	Absolut, mg/l	0,36			0,71		
stdav rel	relativ, %	3,0			3,5		
2s/rot(n)	Absolut, mg/l	0,16			0,29		
2s/rot(n)	relativ, %	1,3			1,4		
2s	Absolut, mg/l	0,72			1,42		
2s	relativ, %	6,0			7,1		
Diff >lab mätosäkh.	st	0			0		

Låga och väl analyserbara halter av fluorid (REF 4-5)

Spikad lösning REF.4-5		Fluorid 0,30 mg/l			Fluorid 3,0 mg/l		
		Analyserad halt mg/l	OUTL	<	Analyserad halt mg/l	OUTL	<
Nominell halt	mg/l	0,30			3,00		
Antal	st	23	1	0	23	0	0
Medel	mg/l	0,329	0,522		3,18		
Diff med-nom	Absolut, mg/l	0,029			0,18		
Diff med-nom	Relativ, %	8,8			5,7		
Max	Absolut, mg/l	0,434	0,522		3,88		
Min	Absolut, mg/l	0,205	0,522		2,78		
stdav abs	Absolut, mg/l	0,048			0,31		
stdav rel	relativ, %	15			9,6		
2s/rot(n)	Absolut, mg/l	0,020			0,13		
2s/rot(n)	relativ, %	6,1			4,0		
2s	Absolut, mg/l	0,097			0,61		
2s	relativ, %	29			19		
Diff >lab mätosäkh.	st	2			1		

Låga och väl analyserbara halter av ammonium (REF 6-7)

Spikad lösning REF.4-5		Ammonium 0,20 mg/l			Ammonium 5,0 mg/l		
		Analyserad halt mg/l	OUTL	<	Analyserad halt mg/l	OUTL	<
Nominell halt	mg/l	0,200			5,00		
Antal	st	17	0	0	16	0	0
Medel	mg/l	0,225			5,22		
Diff med-nom	Absolut, mg/l	0,025			0,22		
Diff med-nom	Relativ, %	11			4,2		
Max	Absolut, mg/l	0,288			6,26		
Min	Absolut, mg/l	0,150			4,00		
stdav abs	Absolut, mg/l	0,041			0,58		
stdav rel	relativ, %	18			11		
2s/rot(n)	Absolut, mg/l	0,020			0,28		
2s/rot(n)	relativ, %	8,8			5,4		
2s	Absolut, mg/l	0,082			1,16		
2s	relativ, %	36			22		
Diff >lab mätosäkh.	st	8			5		

Utvärderingen av analysresultatens spridning har gjorts efter utsortering av resultat med så kallade outliers som kraftigt avviker från förväntat resultat. Gränser för outliers har definierats som värden vilka avviker mer än $\pm 40\%$ från den spikade halten, med undantag för REF 1, där samtliga resultat mindre än den spikade halten har medtagits. Resultattabellerna utgör en sammanställningsdel av de fullständiga tabellerna i Bilaga 1 där samtliga analysresultat för respektive referenslösning redovisas. Av särskilt stort intresse i resultattabellerna är den statistiska osäkerheten för enskilda analysresultat som beräknas ur 2 x standardavvikelsen (2 x s).

För varje rapporterat värde med undantag av <-värden och outliers redovisas i tabellerna i Bilaga 2 parvis faktisk relativt avvikelse gentemot spikad halt samt rapporterad mätosäkerhet. I det fall mätosäkerhet saknas anges detta med "¿".

Uppmätta värden för samtliga prov redovisas i diagram i Bilaga 3. De faktiska relativa avvikelserna i samtliga rapporterade resultat har för respektive analysparameter avsatts som funktion av lösningarnas spikade halter i XY-diagram i Bilaga 4.



Slutsatser

REF 1 – låg haltnivå av klorid och sulfat

Inga resultat för klorid, och endast två resultat för sulfat var i rimlig närhet till spikad halt. Huvudparten av analysresultaten var "mindre än"-värden eller mycket lägre än spikad halt medan två resultat för klorid och ett resultat för sulfat överskred 140 % av spikad halt. Ett resultat för sulfat angavs som <1,76 mg/l trots att laboratoriet har en mycket lägre rapporteringsgräns, vilket tyder på en störning i analysen. Resultatet har två möjliga förklaringar: antingen blev det fel på de spikade halterna i lösningen eller så är de utlovade rapporteringsgränserna inte relevanta.

REF 2 – mellannivå av klorid och sulfat

En av analyserna (5 %) utförda på lösning REF 2, dvs med halter av klorid och sulfat som anpassats för jonkromatografisk analys med normal rapporteringsgräns, uppvisade en avvikelse från spikad halt som översteg angiven mätosäkerhet i analysrapporterna. En outlier avseende klorid, fanns i rapporterade analysresultat för REF 2, vilket svarar mot ca 5 % av totalt antal. Samma körning gav även upphov till en outlier för klorid i lösning REF 3. Den statistiska osäkerheten för ett enskilt analysvärde, som är oberoende av osäkerheten i den spikade halten, bestämdes till 16 % för både klorid och sulfat.

REF 3 – hög nivå av klorid och sulfat

En outlier avseende klorid, fanns i rapporterade analysresultat för REF 3, vilket svarar mot ca 5 % av totalt antal. Samma körning gav även upphov till en outlier för klorid i lösning REF 2. Samtliga resterande analyser utförda på lösning REF 3 låg inom angiven mätosäkerhet i analysrapporterna. Den statistiska osäkerheten för ett enskilt analysvärde, som är oberoende av osäkerheten i den spikade halten, bestämdes till 6,0 % för klorid och 7,1 % för sulfat.

REF 4 – låg haltnivå av fluorid

En outlier fanns bland resultaten för lösning REF 4 med låg halt fluorid, vilket svarar mot ca 4 % av totalt antal. Sju av analyserna (30 %) uppvisade en avvikelse från spikad halt som översteg angiven mätosäkerhet i analysrapporterna. Jämför man istället med medelvärdet avviker fyra av analyserna (17 %). Den statistiska osäkerheten för ett enskilt analysvärde, som är oberoende av osäkerheten i den spikade halten, bestämdes till 29 %.

I en diskussion om analysresultaten avseende låga fluoridhalter uppgav analyslaboratorium B att de funnit interferenser i provmatrisen och att de i dessa fall normalt tillämpade en bakgrunds-korrektion utifrån analys av ett blankprov på absorptionslösningen, s k kemikalieblank eller labblank. Vid en eventuell upprepning av denna övning kommer därför blankprov att bifogas.





REF 5 – hög haltnivå av fluorid

Ingen outlier fanns bland resultaten för lösning REF 5 med hög halt fluorid. Två av analyserna (9 %) uppvisade en avvikelse från spikad halt som översteg angiven mätosäkerhet i analysrapporterna. Jämför man istället med medelvärdet avviker en av analyserna (5 %). Den statistiska osäkerheten för ett enskilt analysvärde, som är oberoende av osäkerheten i den spikade halten, bestämdes till 19 %.

REF 6 – låg haltnivå av ammonium

Ingen outlier fanns bland resultaten för lösning REF 6 med låg halt ammonium. Nio av analyserna (53 %) uppvisade en avvikelse från spikad halt som översteg angiven mätosäkerhet i analysrapporterna. Jämför man istället med medelvärdet avviker sju av analyserna (41 %). Den statistiska osäkerheten för ett enskilt analysvärde, som är oberoende av osäkerheten i den spikade halten, bestämdes till 37 %.

REF 7 – hög haltnivå av ammonium

Ingen outlier fanns bland resultaten för lösning REF 6 med hög halt ammonium. Fem av analyserna (29 %) uppvisade en avvikelse från spikad halt som översteg angiven mätosäkerhet i analysrapporterna. Jämför man istället med medelvärdet avviker fortfarande fem av analyserna (29 %), fyra av de ovanstående fem samt en ny. Den statistiska osäkerheten för ett enskilt analysvärde, som är oberoende av osäkerheten i den spikade halten, bestämdes till 22 %.

Ammonium har analyserats av fler laboratorier än någon annan parameter. För de flesta laboratorierna är det statistiska underlaget litet, men anmärkningsvärt är att två av analyslaboratorierna genomgående rapporterar ca 15-45 % över spikad halt respektive 10-25 % under spikad halt. Då dessa analyser undantas blir den statistiska osäkerheten ca 20 % vid låg halt ammonium respektive 10 % vid hög halt ammonium och antalet resultat med avvikelser större än angiven mätosäkerhet tre (27 %) respektive ett (9 %).





Bilaga 1

Rapporterade analysresultat avseende spikad lösning REF 1.

Fetstil anger avvikelse överstigande angiven mätosäkerhet

Spikad Lösning REF. 1			Klorid			Sulfat		
Nominell Halt (mg/l)			0,12 mg/l			0,2 mg/l		
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Analyserad halt mg/l	OUTL	<	Analyserad halt mg/l	OUTL	<
1	1	A	0,05			0,2		
2	1	A	0,03			0,03		
3	2	A			0,02	0,040		
4	1	A		0,230		0,215		
6	2	A				0,054		
8	1	A	0,050					0,02
9	2	A				0,029		
10	1	A			0,02	0,022		
11	2	A				0,028		
13	1	A			0,02	0,041		
14	2	A			0,02			
15	1	A			0,02	0,021		
16	2	A			0,02			
17	3	A	0,026			0,055		
18	3	A			0,1			0,3
19	3	A			0,02	0,020		
20	3	A			0,02	0,024		
23	4	A	0,038					1,76
26	4	A	0,031			0,039		
27	4	A	0,024					0,02
30	5	A	0,034			0,059		
31	5	A	0,020			0,045		
32	6	A		0,175			0,307	
37	7	B			0,1			0,15
39	7	B			0,1			0,15
40	7	B			0,1			0,15
46	6	E	0,048			0,078		
Nom halt		mg/l	0,120			0,200		
Antal		st	10	2	12	17	1	7
Medel		mg/l	0,035	0,203	0,047	0,059	0,307	0,364
Diff med-nom		Absolut, mg/l	-0,085			-0,141		
Diff med-nom		Relativ, %	-241			-239		
Max		Absolut, mg/l	0,050	0,230	0,100	0,215	0,307	1,760
Min		Absolut, mg/l	0,020	0,175	0,020	0,020	0,307	0,020
stdav abs		Absolut, mg/l	0,010			0,060		
stdav rel		relativ, %	30			99		
2s/rot(n)		Absolut, mg/l	0,007			0,030		
2s/rot(n)		relativ, %	18,9			48		
2s		Absolut, mg/l	0,021			0,116		
2s		relativ, %	60			197		





Rapporterade analysresultat avseende spikad lösning REF 2.

Fetstil anger avvikelse överstigande angiven mätosäkerhet

Spikad Lösning REF. 2			Klorid			Sulfat		
Nominell Halt (mg/l)			1,2 mg/l			2,0 mg/l		
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Analyserad halt mg/l	OUTL	<	Analyserad halt mg/l	OUTL	<
1	1	A	1,27			1,99		
2	1	A	1,45			2,56		
3	2	A	1,35			2,30		
4	1	A	1,15			2,18		
5	2	A				1,89		
6	2	A				1,96		
8	1	A	1,06			1,87		
9	2	A				2,15		
10	1	A	1,18			2,16		
13	1	A	1,13			1,93		
14	2	A	1,27					
15	1	A	1,17			2,19		
16	2	A	1,27					
17	3	A	1,19			2,10		
18	3	A		0,673		1,85		
19	3	A	1,18			1,93		
20	3	A	1,19			1,92		
26	4	A	1,14			1,97		
27	4	A	1,12			1,98		
30	5	A	1,09			1,91		
31	5	A	1,09			1,98		
32	6	A	1,35			2,01		
37	7	B	1,18			2,10		
39	7	B	1,23			2,00		
40	7	B	1,18			2,14		
46	6	E	1,17			2,01		
	Nom halt	mg/l	1,20			2,00		
	Antal	st	22	1		24		
	Medel	mg/l	1,20			2,05		
	Diff med-nom	Absolut, mg/l	0,00			0,05		
	Diff med-nom	Relativ, %	0,1			2		
	Max	Absolut, mg/l	1,45			2,56		
	Min	Absolut, mg/l	1,06			1,85		
	stdav abs	Absolut, mg/l	0,09			0,16		
	stdav rel	relativ, %	7,9			7,8		
	2s/rot(n)	Absolut, mg/l	0,040			0,065		
	2s/rot(n)	relativ, %	3,4			3,2		
	2s	Absolut, mg/l	0,19			0,32		
	2s	relativ, %	16			16		





Rapporterade analysresultat avseende spikad lösning REF 3.

Fetstil anger avvikelse överstigande angiven mätosäkerhet

Spikad Lösning REF. 2			Klorid			Sulfat		
Nominell Halt (mg/l)			12,0 mg/l			20,0 mg/l		
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Analyserad halt mg/l	OUTL	<	Analyserad halt mg/l	OUTL	<
2	1	A	12,3			20,6		
3	2	A	12,0			20,3		
4	1	A	12,2			20,8		
6	2	A				20,5		
8	1	A	12,6			20,7		
9	2	A				19,9		
10	1	A	11,8			19,9		
13	1	A	12,6			20,5		
14	2	A						
15	1	A	11,9			20,2		
17	3	A	12,3			20,6		
18	3	A		6,84		17,6		
19	3	A	11,9			19,5		
20	3	A	12,4			20,4		
21	4	A	12,4			20,3		
22	4	A	12,4			20,3		
26	4	A	12,2			20,5		
27	4	A	12,2			20,6		
30	5	A	12,1			20,4		
31	5	A	12,2			20,5		
32	6	A	12,5			20,3		
37	7	B	11,9			19,5		
39	7	B	11,9			19,6		
40	7	B	11,2			19,6		
46	6	E	11,4			18,9		
	Nom halt	mg/l	12,0			20,0		
	Antal	St	21	1		24		
	Medel	mg/l	12,11			20,08		
	Diff med-nom	Absolut, mg/l	0,11			0,08		
	Diff med-nom	Relativ, %	0,92			0,42		
	Max	Absolut, mg/l	12,60			20,80		
	Min	Absolut, mg/l	11,18			17,60		
	stdav abs	Absolut, mg/l	0,36			0,71		
	stdav rel	relativ, %	3,0			3,5		
	2s/rot(n)	Absolut, mg/l	0,16			0,29		
	2s/rot(n)	relativ, %	1,3			1,4		
	2s	Absolut, mg/l	0,72			1,42		
	2s	relativ, %	6,0			7,1		





Rapporterade analysresultat avseende spikad lösning REF 4-5.

Fetstil anger avvikelse överstigande angiven mätosäkerhet

Spikad Lösning REF. 4-5			Fluorid			Fluorid		
Nominell Halt (mg/l)			0,3 mg/l			3,0 mg/l		
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Analyserad halt mg/l	OUTL	<	Analyserad halt mg/l	OUTL	<
1	1	A	0,291			2,88		
4	1	A	0,294			3,57		
5	2	A	0,335					
7	1	A	0,319			3,12		
10	1	A	0,312			2,95		
12	2	A	0,303			3,00		
13	1	A	0,311			3,22		
14	2	A	0,349			2,93		
15	1	A	0,349			3,07		
16	2	A	0,349			2,93		
17	3	A	0,434			3,88		
18	3	A	0,299			3,08		
19	3	A	0,390			2,78		
20	3	A	0,355			3,12		
24	4	A				3,21		
25	4	A	0,362			3,30		
28	4	A	0,358			3,78		
29	4	A	0,373					
30	5	A	0,240			3,59		
31	5	A	0,340			3,57		
32	6	A	0,324			3,23		
37	7	B	0,372			3,17		
39	7	B	0,205			2,78		
40	7	B		0,522		3,08		
46	6	E	0,299			2,94		
	Nom halt	mg/l	0,30			3,00		
	Antal	st	23	1		23		
	Medel	mg/l	0,33	0,522		3,19		
	Diff med-nom	Absolut, mg/l	0,029			0,18		
	Diff med-nom	Relativ, %	8,8			5,7		
	Max	Absolut, mg/l	0,43			3,88		
	Min	Absolut, mg/l	0,21			2,78		
	stdav abs	Absolut, mg/l	0,05			0,31		
	stdav rel	relativ, %	14,7			9,6		
	2s/rot(n)	Absolut, mg/l	0,02			0,13		
	2s/rot(n)	relativ, %	6,1			4,0		
	2s	Absolut, mg/l	0,10			0,61		
	2s	relativ, %	29			19		





Rapporterade analysresultat avseende spikad lösning REF 6-7.

Fetstil anger avvikelse överstigande angiven mätosäkerhet

Spikad Lösning REF. 6-7 Nominell Halt (mg/l)			Ammonium REF.6 0,20 mg/l			Ammonium REF.7 5,0 mg/l		
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Analyserad halt			Analyserad halt		
			mg/l	OUTL	<	mg/l	OUTL	<
1	1	A	0,232			5,02		
4	1	A	0,219			5,15		
13	1	A	0,219			5,41		
15	1	A	0,219			5,28		
17	3	A	0,219			5,28		
18	3	A	0,240			5,90		
19	3	A	0,270			5,20		
20	3	A	0,189			5,41		
34	5	C	0,16			4,40		
35	5	C	0,15			4,00		
36	6	C	0,16			4,20		
38	7	B	0,236			5,67		
41	7	B	0,283			6,26		
42	7	B	0,288					
43	4	D	0,240			5,8		
44	4	D	0,240			5,2		
45	4	D	0,260			5,3		
Nom halt		mg/l	0,200			5,00		
Antal		St	17			16		
Medel		mg/l	0,225			5,22		
Diff med-nom		Absolut, mg/l	0,025			0,22		
Diff med-nom		Relativ, %	11			4		
Max		Absolut, mg/l	0,288			6,26		
Min		Absolut, mg/l	0,150			4,00		
stdav abs		Absolut, mg/l	0,041			0,60		
stdav rel		relativ, %	18			12		
2s/rot(n)		Absolut, mg/l	0,020			0,30		
2s/rot(n)		relativ, %	8,8			5,8		
2s		Absolut, mg/l	0,082			1,20		
2s		relativ, %	36			23		





Bilaga 2

Rapporterad mätosäkerhet och avvikelse relativt spikad halt i REF 1

Spikad Lösning REF. 1			Klorid		Sulfat	
Relativa avvikelser			0,12	mg/l	0,20	mg/l
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Diff rel %	Mätosäk ± %	Diff rel %	Mätosäk ± %
1	1	A	-155	17	0	17
2	1	A	-253	17	-506	17
3	2	A			-400	17
4	1	A			7	17
6	2	A			-270	17
8	1	A	-140	17		
9	2	A			-590	17
10	1	A			-809	17
11	2	A			-614	17
13	1	A			-388	17
14	2	A				
15	1	A			-852	17
16	2	A				
17	3	A	-362	17	-264	17
18	3	A				
19	3	A			-900	17
20	3	A			-733	17
23	4	A	-216	17		
26	4	A	-287	17	-413	17
27	4	A	-400	17		
30	5	A	-253	17	-239	17
31	5	A	-500	17	-344	17
32	6	A				
37	7	B				
39	7	B				
40	7	B				
46	6	E	-150	15	-156	15





Rapporterad mätosäkerhet och avvikelse relativt spikad halt i REF 2

Spikad Lösning REF. 2			Klorid		Sulfat	
Relativa avvikelser			1,2	mg/l	2,0	mg/l
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Diff rel %	Mätosäk ± %	Diff rel %	Mätosäk ± %
1	1	A	6	17	-1	17
2	1	A	17	17	22	17
3	2	A	11	17	13	17
4	1	A	-4	17	8	17
5	2	A			-6	17
6	2	A			-2	17
8	1	A	-13	17	-7	17
9	2	A			7	17
10	1	A	-2	17	7	17
13	1	A	-6	17	-4	17
14	2	A	6	17		
15	1	A	-3	17	9	17
16	2	A	6	17		
17	3	A	-1	17	5	17
18	3	A			-8	17
19	3	A	-2	17	-4	17
20	3	A	-1	17	-4	17
26	4	A	-5	17	-2	17
27	4	A	-7	17	-1	17
30	5	A	-10	17	-5	17
31	5	A	-10	17	-1	17
32	6	A	11	17	0	17
37	7	B	-2	10	5	10
39	7	B	2	10	0	10
40	7	B	-2	10	7	10
46	6	E	-3	15	0	15





Rapporterad mätosäkerhet och avvikelse relativt spikad halt i REF 3

Spikad Lösning REF. 3			Klorid		Sulfat	
Relativa avvikelser			12	mg/l	20	mg/l
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Diff rel %	Mätosäk ± %	Diff rel %	Mätosäk ± %
2	1	A	2	17	3	17
3	2	A	0	17	1	17
4	1	A	2	17	4	17
6	2	A			2	17
8	1	A	5	17	3	17
9	2	A			-1	17
10	1	A	-2	17	-1	17
13	1	A	5	17	2	17
14	2	A				
15	1	A	-1	17	1	17
17	3	A	2	17	3	17
18	3	A			-14	17
19	3	A	-1	17	-3	17
20	3	A	3	17	2	17
21	4	A	3	17	1	17
22	4	A	3	17	1	17
26	4	A	2	17	2	17
27	4	A	2	17	3	17
30	5	A	1	17	2	17
31	5	A	2	17	2	17
32	6	A	4	17	1	17
37	7	B	-1	10	-3	10
39	7	B	-1	10	-2	10
40	7	B	-7	10	2	10
46	6	E	-5	10	-6	10





Rapporterad mätosäkerhet och avvikelse relativt spikad halt och medelvärde för REF 4

Spikad Lösning REF. 4			Fluorid, nominell halt		Fluorid, medelvärde	
Relativa avvikelser			0,300 mg/l		0,329 mg/l	
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Diff rel %	Mätosäk ± %	Diff rel %	Mätosäk ± %
1	1	A	-3	17	-13	17
4	1	A	-2	17	-12	17
5	2	A	10	17	2	17
7	1	A	6	17	-3	17
10	1	A	4	17	-5	17
12	2	A	1	17	-9	17
13	1	A	4	17	-6	17
14	2	A	14	17	6	17
15	1	A	14	17	6	17
16	2	A	14	17	6	17
17	3	A	31	17	24	17
18	3	A	0	17	-10	17
19	3	A	23	17	16	17
20	3	A	15	17	7	17
24	4	A				
25	4	A	17	17	9	17
28	4	A	16	17	8	17
29	4	A	20	17	12	17
30	5	A	-25	17	-37	17
31	5	A	12	17	3	17
32	6	A	7	17	-1	17
37	7	B	19	15	12	15
39	7	B	-46	24*	-60	24*
40	7	B		43		37
46	6	E	0	15	-10	15

* Absolut mätosäkerhet ej mindre än 0,05 mg/l





Rapporterad mätosäkerhet och avvikelse relativt spikad halt och medelvärde för REF 5

Spikad Lösning REF. 5			Fluorid, nominell halt		Fluorid, medelvärde	
Relativa avvikelser			3,00 mg/l		3,18 mg/l	
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Diff rel %	Mätosäk ± %	Diff rel %	Mätosäk ± %
1	1	A	-4	17	-10	17
4	1	A	16	17	11	17
7	1	A	4	17	-2	17
10	1	A	-2	17	-8	17
12	2	A	0	17	-6	17
13	1	A	7	17	1	17
14	2	A	-2	17	-9	17
15	1	A	2	17	-4	17
16	2	A	-2	17	-9	17
17	3	A	23	17	18	17
18	3	A	3	17	-3	17
19	3	A	-8	17	-14	17
20	3	A	4	17	-2	17
24	4	A	7	17	1	17
25	4	A	9	17	4	17
28	4	A	21	17	16	17
30	5	A	16	17	11	17
31	5	A	16	17	11	17
32	6	A	7	17	1	17
37	7	B	5	15	0	15
39	7	B	-8	15	-15	15
40	7	B	3	15	-3	15
46	6	E	-2	15	-8	15





Rapporterad mätosäkerhet och avvikelse relativt spikad halt och medelvärde för REF 6

Spikad Lösning REF. 6			Ammonium, nominell halt		Ammonium, medelvärde	
Relativa avvikelser			0,200 mg/l		0,226 mg/l	
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Diff rel %	Mätosäk ± %	Diff rel %	Mätosäk ± %
1	1	A	14	17	3	17
4	1	A	9	17	-3	17
13	1	A	9	17	-3	17
15	1	A	9	17	-3	17
17	3	A	9	17	-3	17
18	3	A	17	17	6	17
19	3	A	26	17	16	17
20	3	A	-6	17	-19	17
34	5	C	-25	15	-41	15
35	5	C	-33	15	-51	15
36	6	C	-25	15	-41	15
38	7	B	15	20*	10	20*
41	7	B	29	18*	20	18*
42	7	B	31	17*	22	17*
43	4	D	17	7	6	7
44	4	D	17	7	6	7
45	4	D	23	7	13	7

* Absolut mätosäkerhet ej mindre än 0,05 mg/l



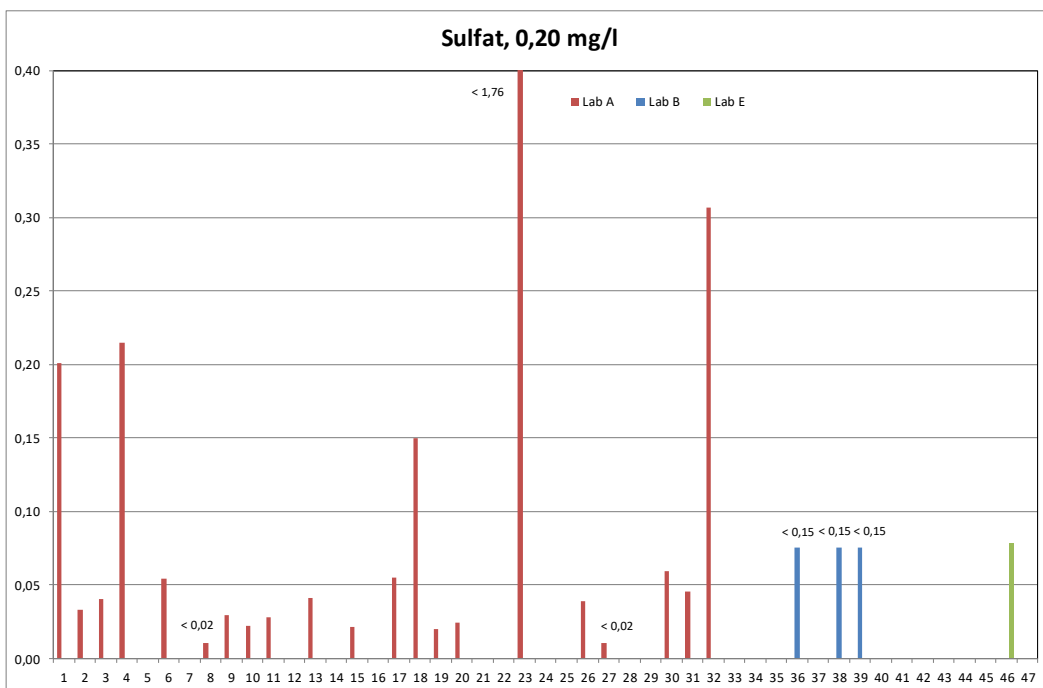
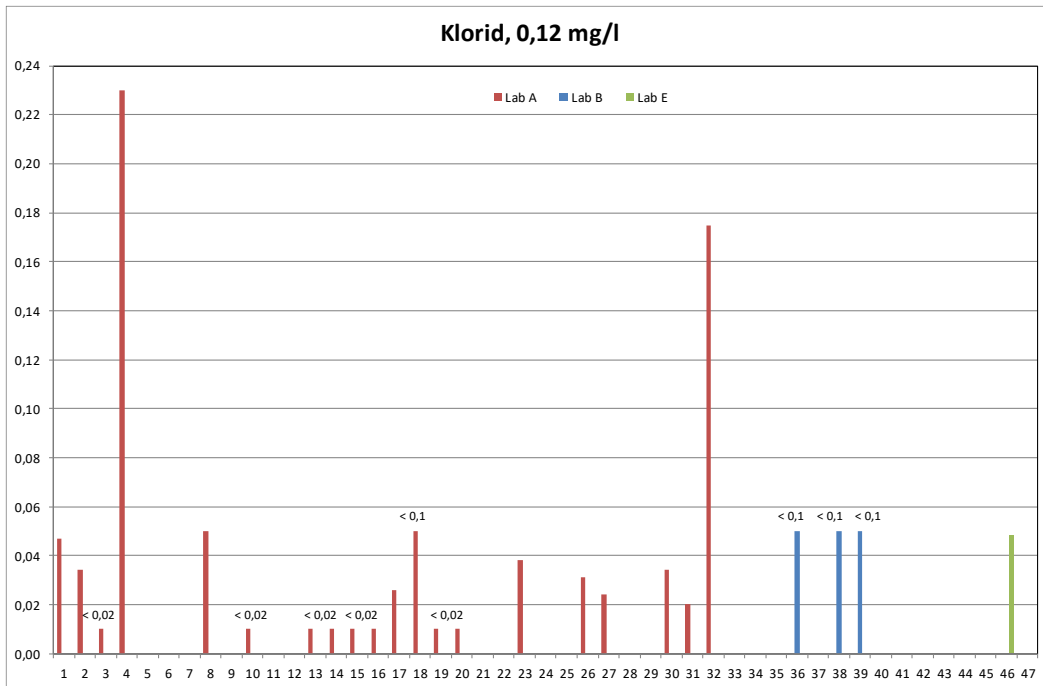


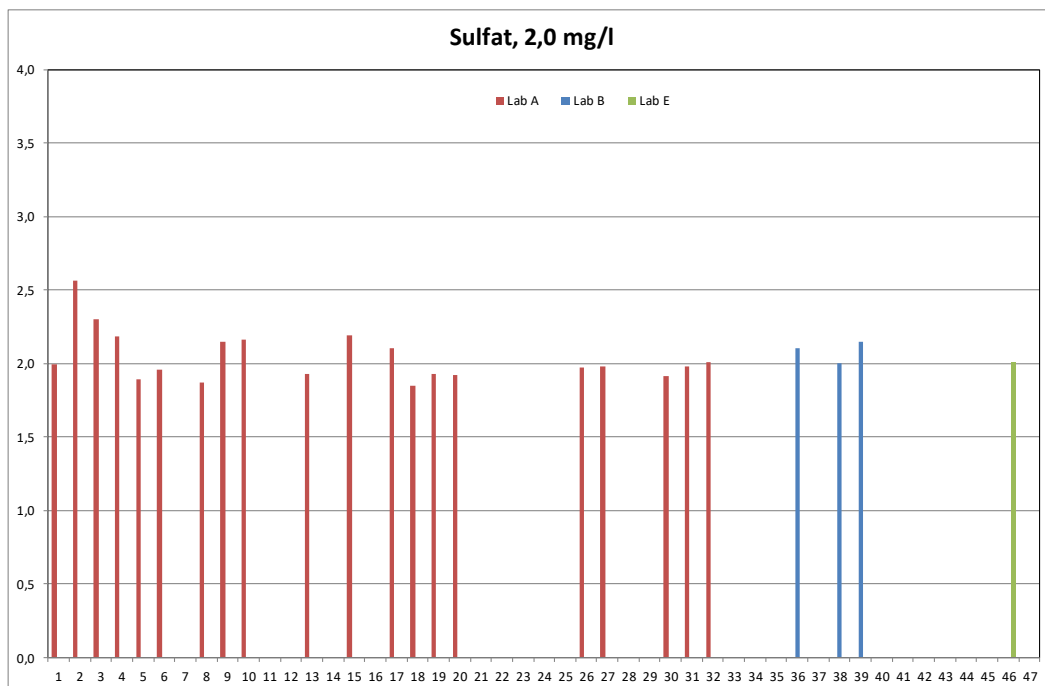
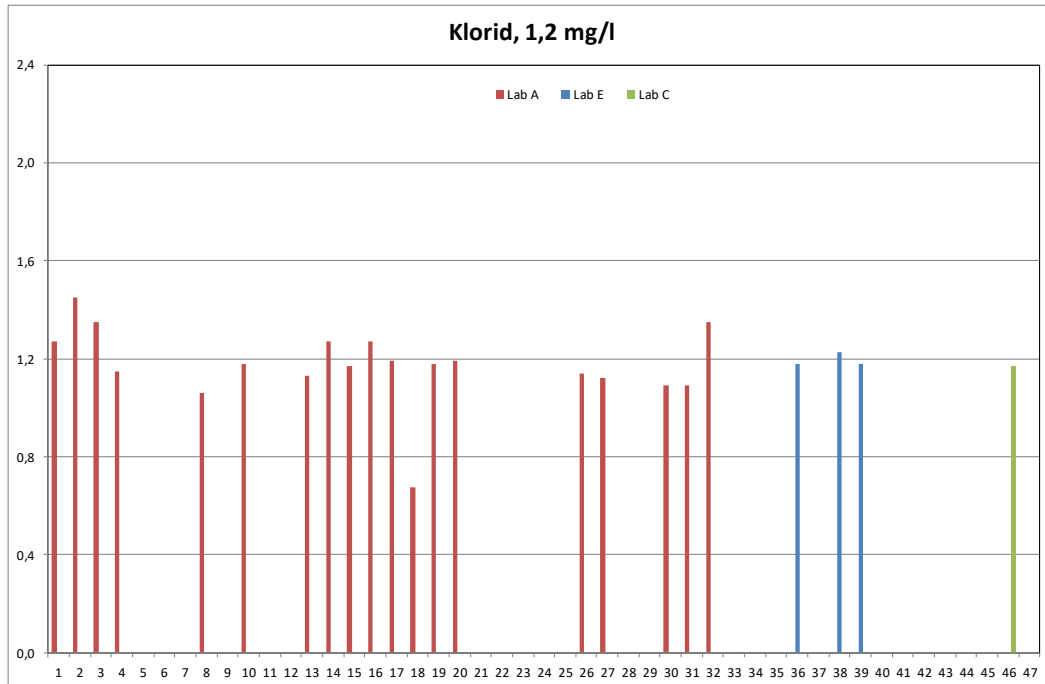
Rapporterad mätosäkerhet och avvikelse relativt spikad halt och medelvärde för REF 7

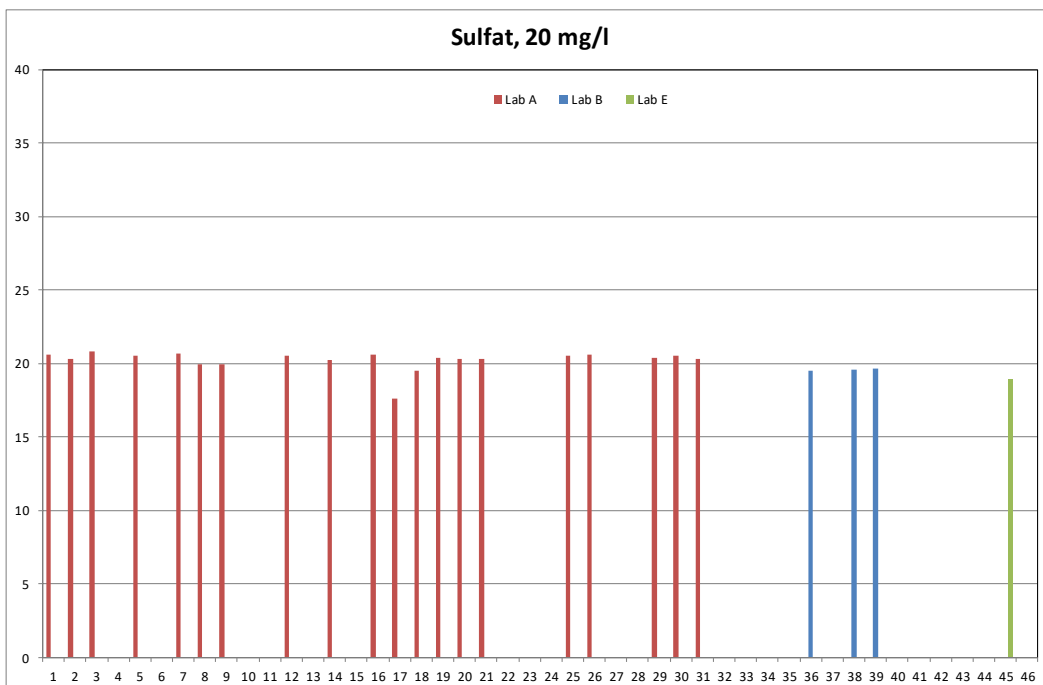
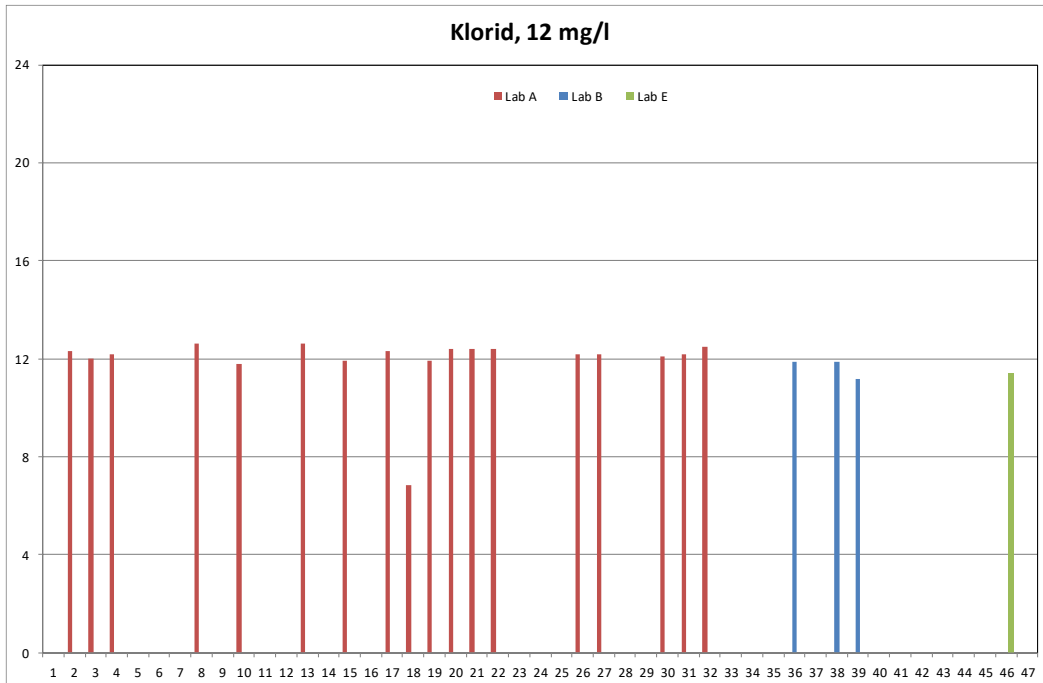
Spikad Lösning REF. 7			Ammonium, nominell halt		Ammonium, medelvärde	
Relativa avvikelser			5,00 mg/l		5,19 mg/l	
Prov nr	Mätföretag	Analyslab	Diff rel %	Mätosäk ± %	Diff rel %	Mätosäk ± %
1	1	A	0	17	-4	17
4	1	A	3	17	-1	17
13	1	A	8	17	4	17
15	1	A	5	17	1	17
17	3	A	5	17	1	17
18	3	A	15	17	12	17
19	3	A	4	17	0	17
20	3	A	8	17	4	17
34	5	C	-14	15	-19	15
35	5	C	-25	15	-30	15
36	6	C	-19	15	-24	15
38	7	B	12	10	8	10
41	7	B	20	10	17	10
42	7	B	4	10	0	10
43	4	D	14	7	10	7
44	4	D	4	7	0	7
45	4	D	6	7	2	7

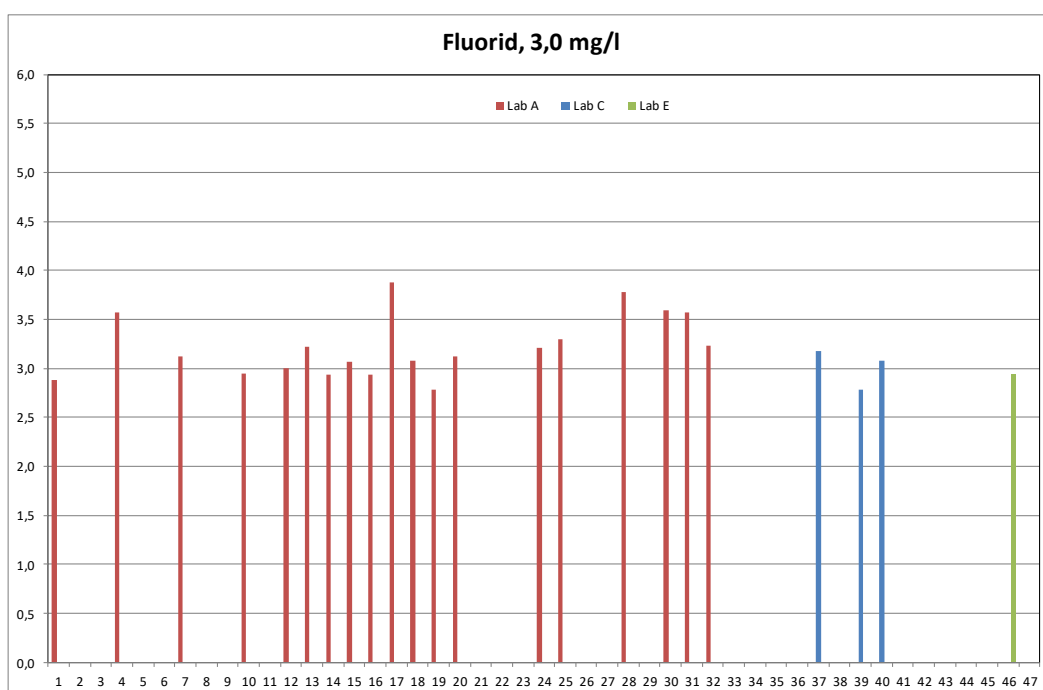
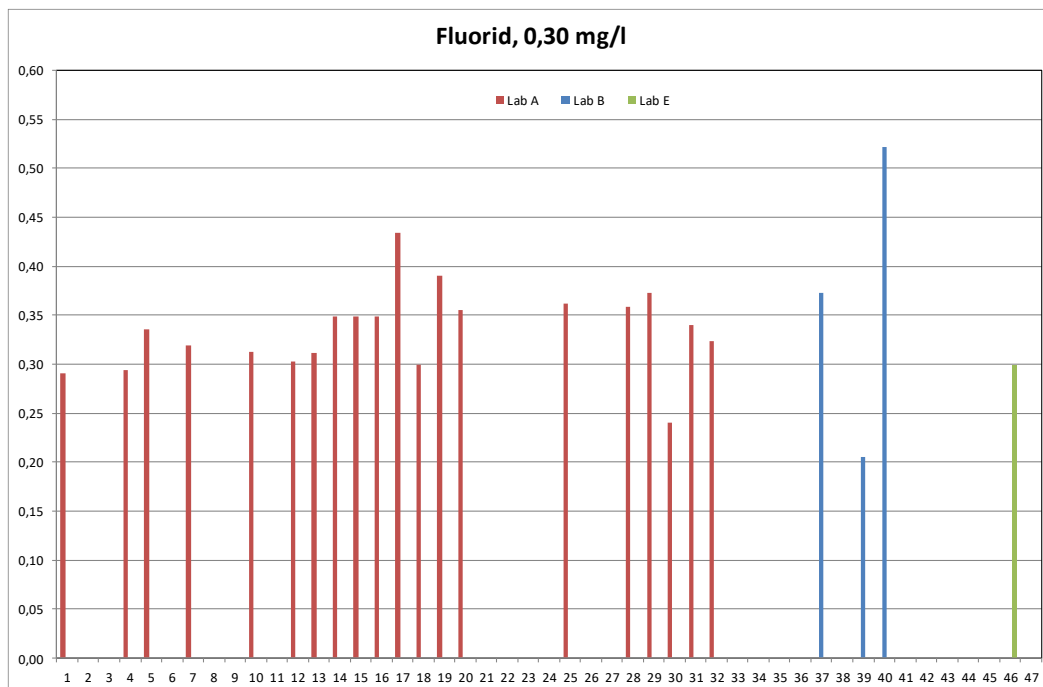


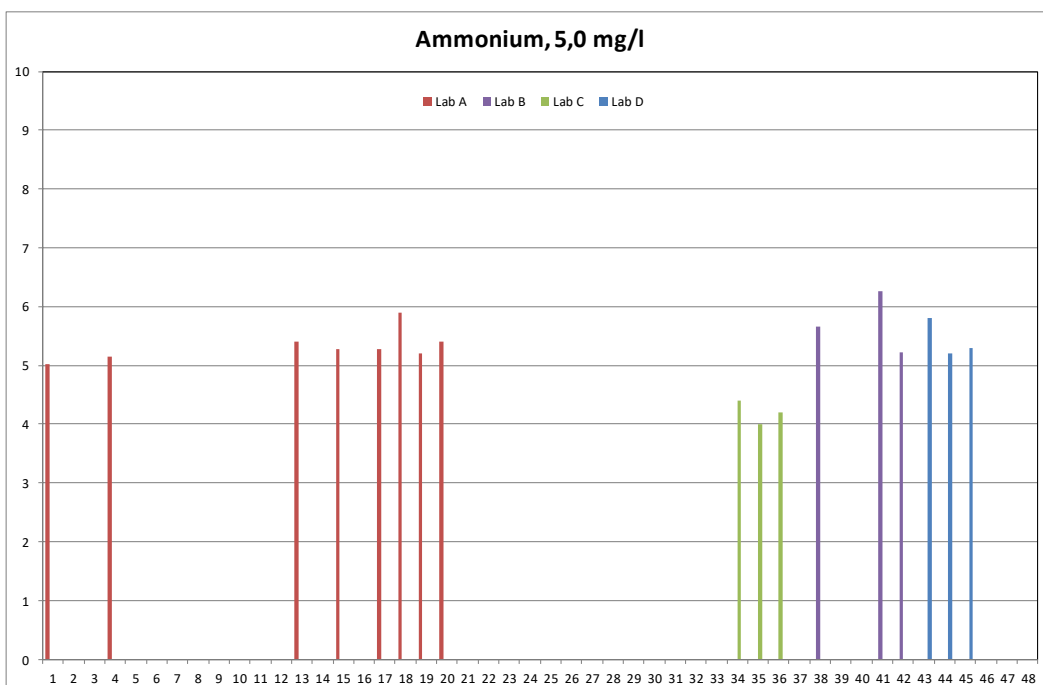
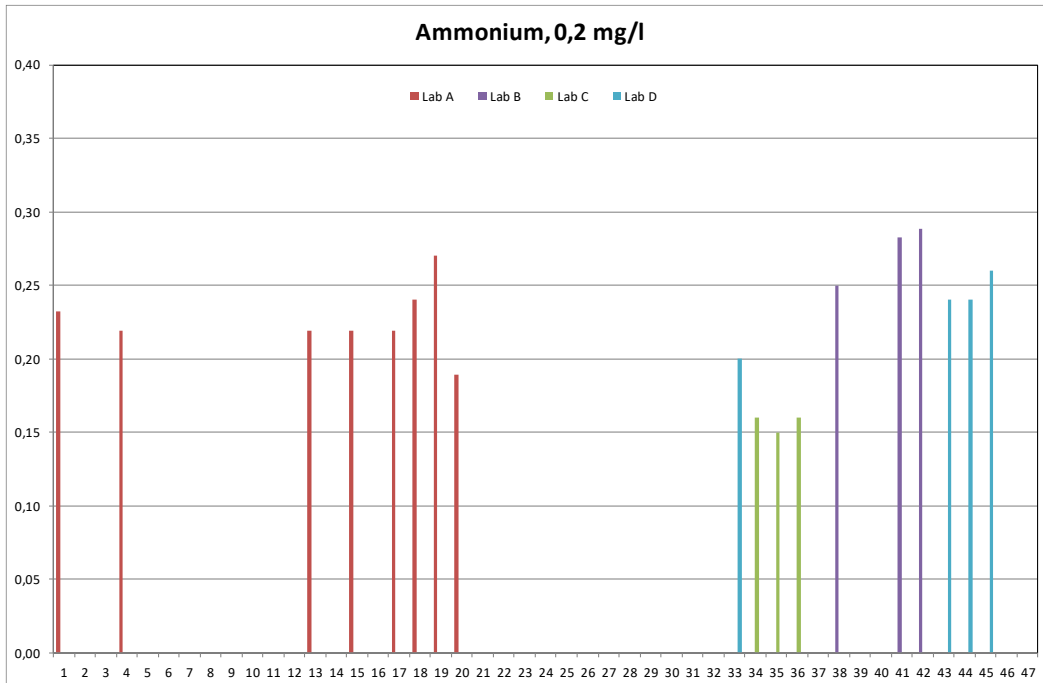
Bilaga 3





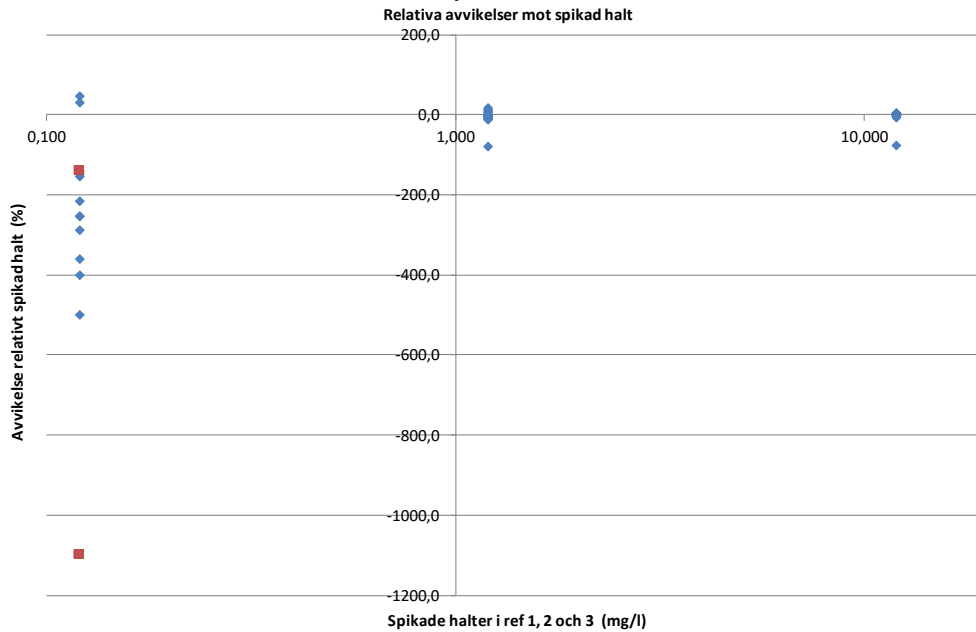




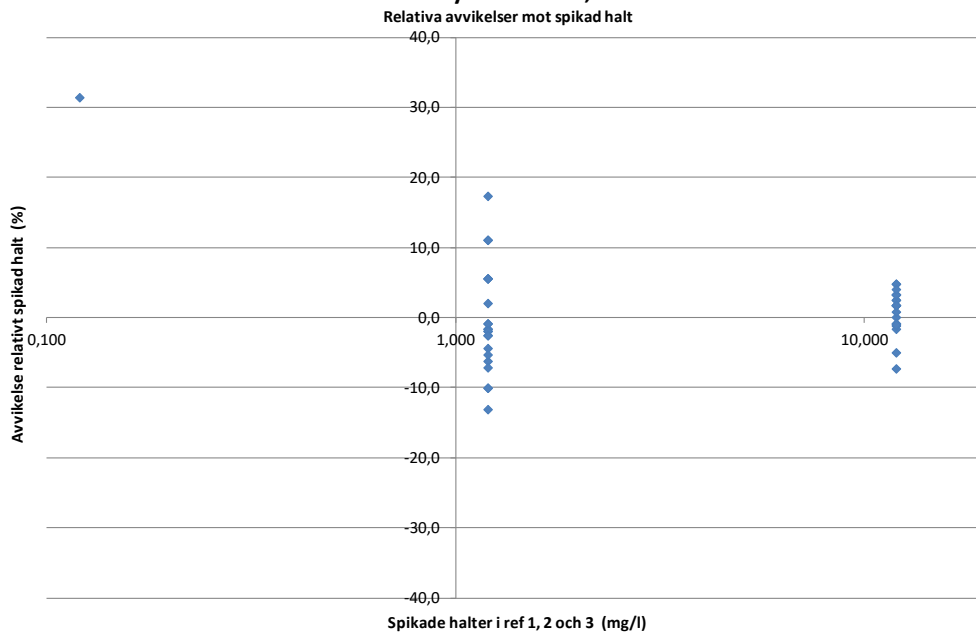


Bilaga 4

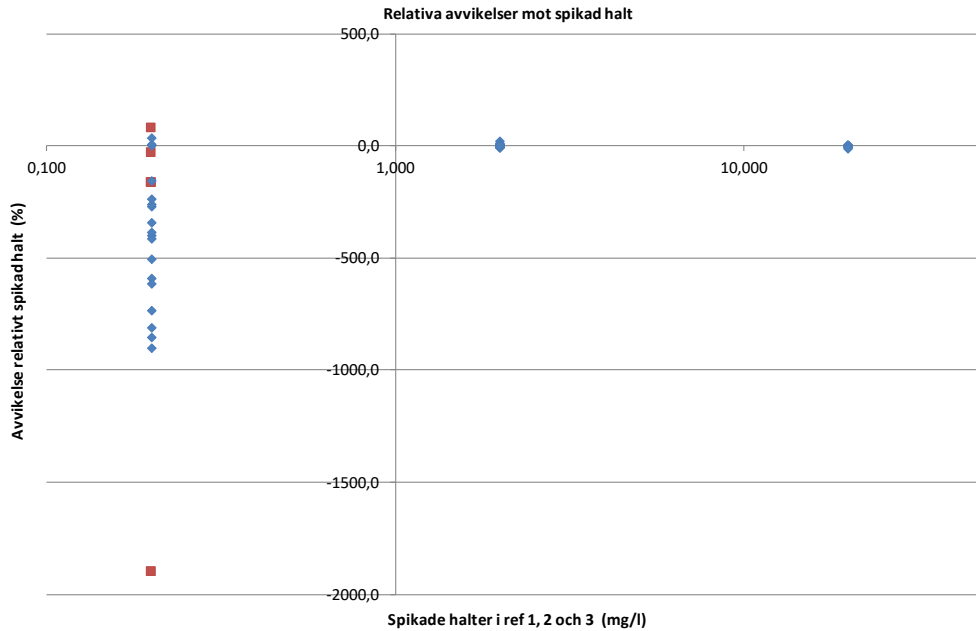
Kloridanalyser av Ref 1, 2 och 3



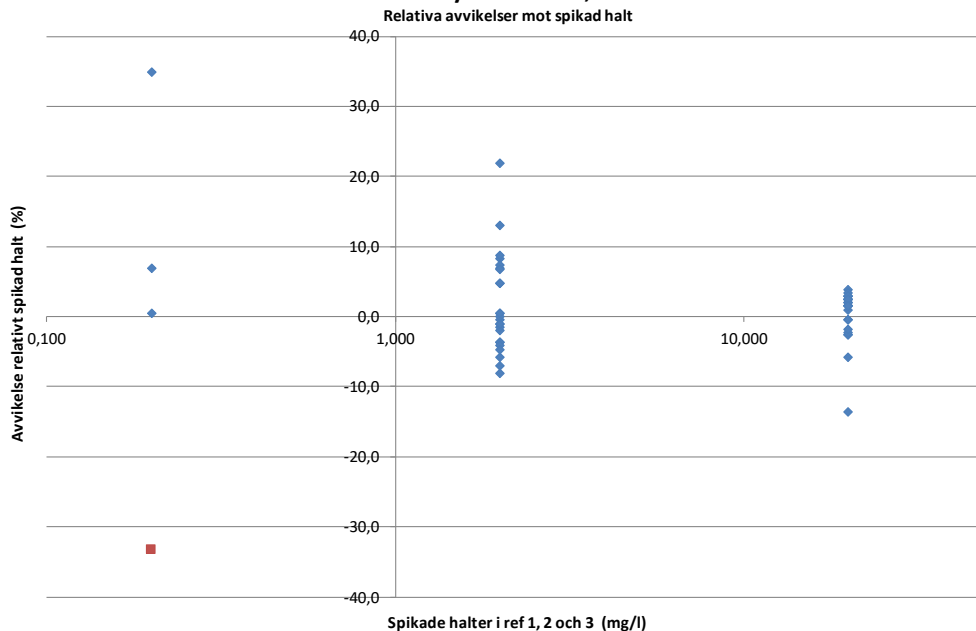
Kloridanalyser av Ref 1, 2 och 3



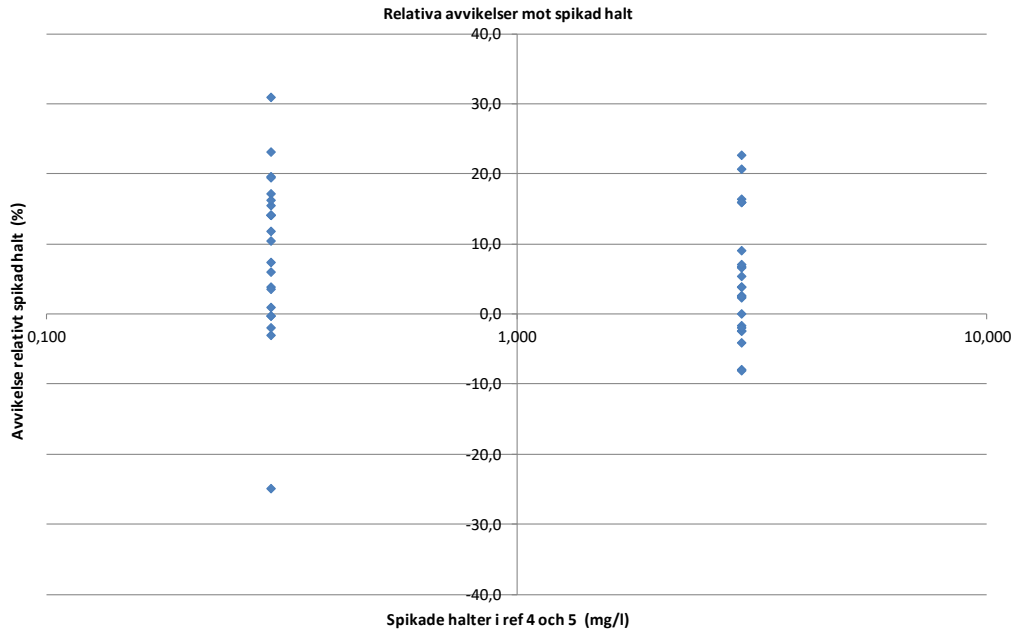
Sulfatanalyser av Ref 1, 2 och 3



Sulfatanalyser av Ref 1, 2 och 3



Fluoridanalyser av Ref 4 och 5



Ammoniumanalyser av Ref 6 och 7

