

Aromater i drikkevand

Præstationsprøvning

Faglig rapport fra DMU, nr. 239

Bente A. Nyeland
Asger B. Hansen
Afdeling for Miljøkemi

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
Juli 1998

Datablad

Titel:	Aromater i drikkevand
Undertitel:	Præstationsprøvning
Forfattere:	Bente A. Nyeland & Asger B. Hansen
Afdeling:	Afdeling for Miljøkemi
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 239
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	Juli 1998
Faglig kommentering: Layout/tegninger:	Lars Carlsen Majbritt Pedersen-Ulrich
Bedes citeret:	Nyeland, B.A. & Hansen, A.B.(1998): Aromater i drikkevand, Præstationsprøvning. Danmarks Miljøundersøgelser. 66 s - Faglig rapport fra DMU, nr. 239 Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Abstract:	DMU har den 10. Juni 1997 afholdt en præstationsprøvning: Aromater i drikkevand. Der deltog 21 laboratorier i præstationsprøvningen. Prøvningen omfattede 6 vandige prøver og 6 ampuller indeholdende 6 aromater. Laboratorierne spikede de tilsendte vandprøver med indholdet fra ampullerne. Koncentrationsniveauet i de resulterende prøverne var på 0.05 - 0.5 µg/l for hver komponent. Resultaterne er vurderet statistisk ud fra ISO 5725 med VKI's statistiske program.
Frie emneord:	Aromater, præstationsprøvning, drikkevand
Redaktionen afsluttet:	Juni 1998
ISBN:	87-7772-399-6
ISSN:	0905-815X
Tryk:	Glostrup Offset Tryk
Sideantal:	66
Oplag:	200
Pris:	kr. 60,- (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse)

Købes i boghandelen eller hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Postboks 358 Frederiksborgvej 399 DK-4000 Roskilde Tlf.: 46 30 12 00 Fax: 46 30 11 14	Miljøbutikken Information og Bøger Læderstræde 1 1201 København K Tlf.: 33 37 92 92 Fax: 33 92 76 90
--------------------------------	--	---

Indholdsfortegnelse

Sammendrag 5

Forord 6

1 Indledning 7

2 Tilrettelæggelse af præstationsprøvningen 7

3 Statistisk databehandling 9

4 Resultater 9

5 Referencer 11

6 Bilagsoversigt 13

Danmarks Miljøundersøgelser 65

Faglige rapporter fra DMU 66

Sammendrag

Som Miljøstyrelsens referencelaboratorium for miljøfremmede stoffer arrangerer Danmarks Miljøundersøgelser præstationsprøvninger efter aftale med Miljøstyrelsen og i samråd med DANAK. Denne præstationsprøvning blev afholdt i forbindelse med Miljøstyrelsens ønske om dokumentation af laboratoriernes analysekvalitet ved kontrol af drikkevand, boringskontrol samt ved deltagelse i det danske overvågningsprogram.

Den 10. juni 1997 afholdt DMU en præstationsprøvning: Aromater i drikkevand. Der deltog 21 laboratorier i præstationsprøvningen.

Prøvningen omfattede 6 vandige prøver og 6 ampuller indeholdende 6 aromater. To af de vandige prøver var yderligere spiket med naphthalen i en koncentration på 147 µg/l. Laboratorierne skulle efterfølgende spike de tilsendte vandprøver med indholdet fra ampullerne.

Koncentrationsniveauet i de færdige spikede prøver var 0.05-0.5 µg/l for hver komponent. Referencelaboratoriet har kontrolleret homogenitet og stabilitet i de fremsendte prøver. Laboratorierne afrapporterede resultaterne på regneark, og kort tid efter afrapporteringen modtog laboratorierne en kort statistisk beregning af laboratoriets relative spredning og relativ genfinding af hver enkelt komponent i hvert koncentrationsniveau sammen med de nominelle værdier.

Resultaterne blev efterfølgende vurderet statistisk med VKI's statistiske program, som er baseret på ISO 5725 guiden.

Laboratorierne har ved præstationsprøvningen vist, at en del af de deltagende laboratorier er i stand til at genfinde de relevante komponenter med en genfindingsprocent på mere end ca. 70% og med en relativ standarddeviation på mindre end 5-6%. En del laboratorier har haft problemer med beregning af den relative genfindingsprocent, idet de fundne værdier er større end den nominelle værdi. Dette problem kan muligvis skyldes systematiske fejl, beroende på komponenternes flygtighed.

Forord

Danmarks Miljøundersøgelser er Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Miljøfremmede Stoffer. Som en af opgaverne arrangerer Afdeling for Miljøkemi præstationsprøvninger efter aftale med Miljøstyrelsen og i samarbejde med DANAK (Dansk Akkreditering). Denne præstationsprøvning blev afholdt i forbindelse med Miljøstyrelsens ønske om dokumentation af laboratoriernes analysekvalitet ved kontrol af drikkevand, boringskontrol samt ved eventuel deltagelse i analyseprogrammer vedrørende overvågning af det ydre miljø.

1 Indledning

Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Miljøkemi, har efter aftale med Miljøstyrelsen og i samarbejde med DANAK udført præstationsprøvningen "Aromater i drikkevand", den 10. juni 1997. Efter aftale med Miljøstyrelsen indgik der 6 aromatkompone-
nenter i præstationsprøvningen. Matricen var taphanevand, som var spiket med en delmængde af en af komponenterne (naphthalen). Laboratorierne skulle selv tilsætte de relevante komponenter til matricen ved hjælp af stofblandinger i ampuller, som ledsagede de tilsendte matricer.

2 Tilrettelæggelse af præstationsprøvningen

Der deltog i alt 21 danske laboratorier i præstationsprøvningen (Bilag 1). Et laboratorium ønskede ikke at deltage i den statistiske behandling af data, som ligger til grund for denne rapport. Analyzelaboratorierne analyserede de udsendte prøver med egen analysemetode. Størstedelen af laboratorierne analyserede m-xylen og p-xylen som en sum af de to komponenters koncentrationer, hvilket på forhånd var accepteret af Miljøstyrelsen.

Der blev udsendt 6 prøver som tre prøvepar. Matricen blev udsendt i laboratoriernes egne prøveflasker. Matricen var i to af prøverne spiket med naphthalen. Sammen med de 6 vandige prøver var der medsendt 6 ampuller til brug ved en efterfølgende spikning på de enkelte laboratorier (Bilag 2).

Tabel 2.1

Vandig prøve A og B	Vandig prøve A og B	ca. 0.06 - 0.15 µg/l
	spike, naphthalen	0.147 µg/l
Vandig prøve C og F	koncentrationsinterval:	ca. 0.15 - 0.23 µg/l
	spike:	ingen
Vandig prøve D og E	koncentrationsinterval:	ca. 0.20 - 0.40 µg/l
	spike:	ingen

Koncentrationen af de enkelte komponenter i de medsendte ampuller fremgår af kopi af certifikaterne (Bilag 3).

Prøvefremstillingen på Referencelaboratoriet er beskrevet i Bilag 4.

De vandige prøver samt ampullerne blev testet for homogenitet og stabilitet på Referencelaboratoriet, Afdeling for Miljøkemi. Testresultaterne viser, at prøverne var homogene og stabile (Bilag 5).

For prøverne A og B gælder, at koncentrationen af naphthalen i de spikede vandprøver ikke er beskrevet på grund af analysetekniske problemer. Prøveparret C og F indeholder naphthalen i samme koncentrationsniveau som prøveparret A og B.

Laboratoriernes resultater blev udsendt den 10. juli 1997 i form af de regneark, som laboratorierne havde indtastet egne resultater i. Desuden indgik oplysninger om prøveparrenes gennemsnitlige værdi, nominal værdi, afvigelse fra nominal værdi samt %RSD for hver komponent og hvert laboratorium. Endelig blev antallet af analyserede komponenter, gennemsnitlig %RSD samt gennemsnitlig afvigelse fra nominal værdi for hvert laboratorium angivet.

3 Statistisk databehandling

Databehandlingen i denne rapport er foretaget i overensstemmelse med ISO 5725 standarden (ref 1). Databehandlingen er udført af VKI i samarbejde med DMU. I Bilag 6 findes en kort gennemgang af baggrunden for den anvendte statistik, mens Bilag 7 omfatter en fortegnelse over de anvendte forkortelser og symboler.

Specielt gælder det, at Cochran's og Grubb's outliertest er gennemført på datamaterialet. Laboratorier, der er identificeret som outliers eller stragglers, er markeret i Youden plottene. Outliers er udelukket fra den videre databehandling.

Indholdet af hver komponent i hver prøve er tildelt en nominel værdi. Denne er fremkommet ved en sum af de gravimetriske værdier for den spikede vandprøve og af indholdet i den spikede mængde ampulmateriale.

Kontrollen af de nominelle værdier i prøverne er foretaget af DMU, Afdeling for Miljøkemi. De gravimetriske værdier i ampulmaterialet fremgår af de vedlagte certifikater (kopier) fra leverandøren (Bilag 3).

4 Resultater

Fristen for aflevering af analyseresultater var den 4. juli 1997. - Sammen med de udsendte prøver modtog hvert laboratorium en diskette til indtastning af egne analyseresultater (regneark: Quattro Pro eller Microsoft Excel). Alle laboratorier afleverede resultater på diskette og i en papirkopi før afleveringsfristens udløb. Desuden var laboratorierne blevet bedt om at vedlægge kopier af chromatogrammer af alle 6 udsendte prøver i vandig matrice.

De modtagne resultater og den statistiske behandling af disse fremgår af Bilag 8. Laboratoriernes eventuelle bemærkninger er samlet i Bilag 9. De anvendte analysemetoder er angivet i Bilag 10.

5 Referencer

1. DS/ISO 5725, 21.03.1995
2. Spliid H. (1992): Statistiske Procedurer til Analyse af Data fra Interkalibreringer af Specialanalyser. Miljøstyrelsen, Rapport version 3, august 1992.
3. Phenoler i vand, Faglig rapport, DMU nr. 75, 1993

6 Bilagsoversigt

1 Deltagerliste	15
2 Prøvefremstilling, laboratorierne	17
3 Certifikater	19
4 Prøvefremstilling, Referencelaboratoriet	23
5 Homogenitet og stabilitet	25
6 Statistik	27
7 Forkortelser og symboler	29
8 Resultater	31
9 Laboratoriernes bemærkninger	63
10 Analysemetoder	65

Bilag 1 Deltagerliste

Alfred Jørgensens Laboratorium A/S
AnalyCen, Fredericia
Dansk Teknologisk Institut, Tåstrup
Dansk Teknologisk Institut, Århus
Fælleskommunal Levnedsmiddelkontrol, Glostrup
Hedeselskabet, Viborg
Hygiejnisk Forvaltning, Ålborg
LEKO I/S, Skovlunde
Levnedsmiddelkontrollen i København
Miljø-Kemi A/S, Albertslund
Miljøcentret, Næstved
Miljø-og Levnedsmiddelkontrollen, Esbjerg
Miljø-og Levnedsmiddelkontrollen, Helsingør
Miljø-og Levnedsmiddelkontrollen, Holbæk
Miljø-og Levnedsmiddelkontrollen, Odense
Miljø-og Levnedsmiddelkontrollen, Svendborg
Miljø-og Levnedsmiddelkontrollen, Varde
Miljø-og Levnedsmiddel Centret I/S, Horsens
Miljø-og Levnedsmiddelcentret, Køge
MLK Østjylland I/S, Silkeborg
Steins Laboratorium, Brørup
VKI, Hørsholm

Til deltagende laboratorier
i præstationsprøvningen: Aromater i drikkevand

DANMARKS
MILJØUNDERSØGELSER

Afdeling for Miljøkemi

J.nr. 131/1-0022
Ref. BAN
Den 10. juni 1997

**Vedrørende præstationsprøvningen:
Aromater i drikkevand den 10. juni 1997**

Hermed leveres 6 ampuller mærket: Aromater, Prøve A, B, C, D E og F samt 6 vandprøver mærket: Præstationsprøvning, Aromater, Prøve A, B, C, D, E og F.

De 6 vandprøver kan være spiket med et antal af de 6 aromatkomponenter: benzen, toluen, o-xylen, m-xylen, p-xylen og naphthalen. Laboratoriet skal ydeligere spike de 6 vandprøver med det vedlagte ampulmateriale på følgende måde:

Ampulkoncentratet fortyndes med en faktor 2000.

Eksempel:

- En 100 ml målekolbe fyldes med ca 95 ml af vandprøve A og står til der er temperaturligevægt (20°C)
- Ampul: Prøve A henstår til temperaturligevægt (20°C)
- Ampul: Prøve A åbnes ved at afbrække toppen ved mærket. Der afpipetteres 50 µl ampulkoncentrat, som injiceres dybt i målekolbens 95 ml vand. Der efterfyldes med vand fra vandprøve A til 100,0 ml.
- Målekolben vendes 20 gange før oparbejdning af den vandige prøve

*Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf. 46 30 12 00
Fax 46 30 11 14*

*Tagensvej 135, 4. sal
2200 København N
Tlf. 35 82 14 15
Fax 35 82 14 20*

*Vejlsøvej 25
Postboks 314
8600 Silkeborg
Tlf. 89 20 14 00
Fax 89 20 14 14
Vedrørende
præstationsprøvningen:
Aromater i drikkevand*

*Kalo
Grenåvej 12
8410 Rønde
Tlf. 89 20 17 00
Fax 89 20 15 14*

Hvis det enkelte laboratorium anvender en analysemetode med brug af andre vandige prøvevoluminer (f.eks. 500 ml vandprøve eller 1 liter vandprøve), foretages fortyndingsproceduren som ovenfor beskrevet, men med det relevante volumen ampul koncentrat og det relevante prøvevolumen, stadig med en fortyndingsfaktor på 2000.

Der foretages kun én oparbejdning af hver vandig prøve.

Resultaterne af de analyserede vandprøver (ét resultat pr. prøve) korrigeret for genfinding og evt. blindværdi anføres med tre decimaler på skemaet på den vedlagte diskette. Desuden vedlægges kopi af chromatogram for hver af de 6 analyserede vandprøver. Chromatogrammerne mærkes tydeligt: Prøve A, Prøve B, osv.

Resultaterne sendes sendes til:

Danmarks Miljøundersøgelser
Att: Bente A. Nyeland
Postboks 399
Frederiksborgvej 358
4000 Roskilde

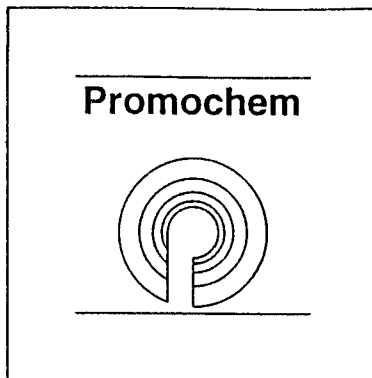
senest **FREDAG DEN 4. JULI 1997**

Senere modtagne resultater vil ikke kunne indgå i databehandlingen.

Med venlig hilsen

Bente A. Nyeland

Promochem GmbH Pf. 10 09 55 D 46469 Wesel



Germany Tel. 02 81/98 87 - 0 FAX 02 81/98 87 - 199

Certificate of Analysis BETX Solution 1

Code No. Q-1725

Description

BETX Standard solution in Methanol
Amount: 1.5 ml

Analyte	Chromatographic concentration (mg/l)	Gravimetric purity (%)
Benzene	0.161	99.8
Toluene	0.155	99.9
o-Xylene	0.140	98.4
m-Xylene	0.138	99.7
p-Xylene	0.125	99.7

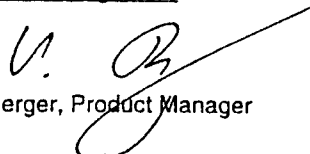
Preparation

Reported concentrations values for each analyte have been corrected for purity.

Storage & Handling

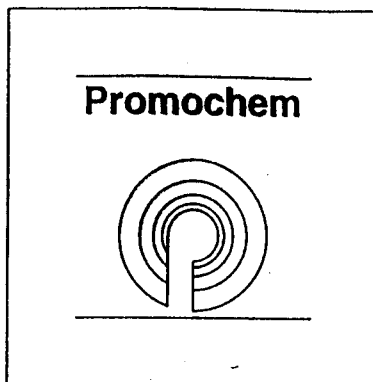
Store at $\leq 5^{\circ}\text{C}$. Allow to equilibrate to room temperature before use.

Authorized Signature


U. Berger, Product Manager

C/F

Promochem GmbH Pf. 10 09 55 D 46469 Wesel



Germany Tel. 02 81/98 87 - 0 FAX 02 81/98 87 - 199

Certificate of Analysis BETX Solution 3

Code No.

Q-1727

Description

BETX Standard solution in Methanol
Amount: 1.5 ml

Analyte	Chromatographic concentration (mg/l)	Gravimetric purity (%)
Benzene	0.855	99.8
Toluene	0.795	99.9
o-Xylene	0.811	98.4
m-Xylene	0.630	99.7
p-Xylene	0.615	99.7
Naphthalene	0.425	99.8


Preparation

Reported concentrations values for each analyte have been corrected for purity.

Storage & Handling

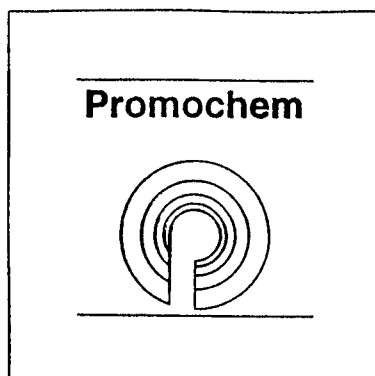
Store at $\leq 5^{\circ}\text{C}$. Allow to equilibrate to room temperature before use.

Authorized Signature


U. Berger, Product Manager

D/E

Promochem GmbH Pf. 10 09 55 D 46469 Wesel



Germany Tel. 02 81/98 87 - 0 FAX 02 81/98 87 - 199

Certificate of Analysis BETX Solution 2

Code No.

Q-1726

Description

BETX Standard solution in Methanol
Amount: 1.5 ml

Analyte	Chromatographic concentration (mg/l)	Gravimetric purity (%)
Benzene	0.451	99.8
Toluene	0.398	99.9
o-Xylene	0.425	98.4
m-Xylene	0.411	99.7
p-Xylene	0.405	99.7
Naphthalene	0.315	99.8

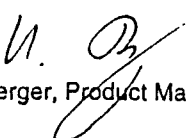
Preparation

Reported concentrations values for each analyte have been corrected for purity.

Storage & Handling

Store at $\leq 5^{\circ}\text{C}$. Allow to equilibrate to room temperature before use.

Authorized Signature


U. Berger, Product Manager

Bilag 4 Prøvefremstilling, Referencelaboratoriet

Laboratorierne modtog i alt 6 vandige prøver i egne prøveflasker. Prøverne var fremstillet af DMU som 3 ægte dobbeltprøver. Alle de vandige prøver skulle efter modtagelsen på laboratorierne spikes med det medsendte ampulmateriale efter nærmere instruks (Bilag 2).

Prøverne C/F og D/E var DMU's ledningsvand. Prøverne skulle spikes på laboratorierne med det medsendte ampulmateriale.

Prøverne A og B var DMU's ledningsvand, som i 50 l varmebehandlet flaske var blevet tilsat naphthalen i en koncentration på 0.147 µg/l.

Prøvefremstillingen fulgte samme procedure, som anvendt ved tidligere præstationsprøvninger (ref 3).

I Bilag 5 vises DMU's test for vandprøvernes og ampullernes homogenitet. Desuden er der vist et eksempel på et chromatogram for en vandig blindprøve. Der blev udtaget blindprøver til analyse før aftapning, midt i aftapningsprocessen og ved ophør af aftapning. Ingen blindprøver viste indhold af de relevante komponenter.

DMU's generelle analysekvalitet fremgår af Bilag 5.

I Bilag 3 er der kopier af de certifikater, som ledsagede de fremstillede ampuller.

Bilag 5 Homogenitet og stabilitet

Der blev udført homogenitetstest på 5% af de udsendte ampuller i hvert koncentrationsniveau.

Prøve A og B var yderligere spiket i vandmatricen med naphthalen i en gravimetrisk koncentration på 0.147 µg/l. På grund af tekniske vanskeligheder på referencelaboratoriet kunne vandprøverne A og B ikke analyseres for naphthalen. Da koncentrationen af naphthalen i prøve C og F er på lignende niveau som i prøve A og B, kan analysekvaliteten på dette niveau bedømmes ud fra prøve C og F.

Stabilitetstesten udførtes som en ægte dobbeltbestemmelse på hver af prøverne.

Homogenitet (29/6-97)																								
Komponent	Prøve A/B				DMU				Prøve C/F				DMU				Prøve D/E				DMU			
	1	2	%RSD	N	%RSD	%gf	1	2	%RSD	N	%RSD	%gf	1	2	%RSD	N	%RSD	%gf	1	2	%RSD	N	%RSD	%gf
Benzen	0,0885	0,0801	7,0	0,0805	0,4	9,9	0,232	0,212	6,4	0,226	18	2,7	0,434	0,423	1,8	0,428	9,4	1,4						
Toluen	0,0775	0,0760	1,4	0,0775	0,9	0,0	0,196	0,192	1,5	0,199	6,0	1,5	0,389	0,382	1,3	0,398	6,5	2,3						
n+p-xylen	0,141	0,141	0,0	0,132	0,8	6,8	0,426	0,419	1,0	0,409	4,2	1,7	0,646	0,635	1,2	0,623	4,4	3,7						
o-xylen	0,0670	0,0685	1,6	0,0700	1,1	4,3	0,202	0,200	0,7	0,213	4,7	5,2	0,383	0,380	0,6	0,406	3,9	5,7						
Naphthalen	-	-	-	1,47	-	-	0,164	0,164	0,0	0,158	6,7	3,8	0,226	0,227	0,3	0,213	0,8	6,1						
Stabilitet (3/7-97)																								
	3	4	%RSD				3	4	%RSD				3	4	%RSD									
Benzen	0,0899	0,0965	5,3				0,227	0,263	3,4				0,485	0,474	1,6									
Toluen	0,0825	0,0810	1,3				0,199	0,197	0,7				0,393	0,400	1,3									
n+p-xylen	0,142	0,141	0,5				0,416	0,409	1,2				0,614	0,628	1,6									
o-xylen	0,665	0,0650	1,1				0,195	0,192	1,1				0,364	0,373	1,7									
Naphthalen	-	-	-				0,158	0,153	2,3				0,211	0,214	1,0									

%RSD: Relativ standard deviation

N: Nominal værdi

%gf: Relativ genfindning

Bilag 6 Statistisk databehandling

Præstationsprøvningen er gennemført ved split-level teknik, også kaldet Youden prøvepar teknik. Prøverne er udsendt som prøvepar, i hvilke hver prøve har den samme matrix, men kan have en lille forskel (split) i koncentration af analyseparameteren. I denne præstationsprøvning forekommer der ikke prøvepar på "split level"-niveau. Alle tre prøvepar er bestemt ved ægte dobbeltbestemmelse. Analysen af de to prøver fra et par kan betragtes som en dobbeltbestemmelse af én prøve.

Da hvert resultat betragtes som en del af en dobbeltbestemmelse er det vigtigt, at hvert modtaget resultat er resultatet fra en enkeltbestemmelse. Dette fremgår tydeligt af det informationsmateriale, der er udsendt til laboratorierne inden præstationsprøvningen. Denne metode anvendes for så godt som muligt at eliminere den indflydelse, som det første resultat af en dobbeltbestemmelse ubevidst har på resultatet af den anden bestemmelse.

Indledende databehandling

Cochran's test gennemføres for at identificere par med usædvanlig stor spredning. Derefter gennemføres Grubb's test for at identificere par med et afvigende gennemsnit sammenlignet med resultaterne fra alle deltagerne. Signifikant afvigende resultater på 99%-niveau (outliers) ifølge disse test udelukkes fra den fortsatte statistiske databehandling, mens resultaterne, som kun afviger på 95%-niveau (stragglers) bibeholdes.

Overensstemmelse mellem datasættene og den statistiske model

Standardafvigelsen for resultaterne fra alle laboratorierne for hver prøve beregnes. Standardafvigelsen for hver prøve i et par sammenlignes ved anvendelse af en F-test på 95%-niveau. Hvis testen udviser et signifikant forskel mellem de to standardafvigelser, holder forventningen om, at de to bestemmelser inden for et prøvepar kan anses for en dobbeltbestemmelse, når split korrektionen er foretaget, ikke, og beregningerne af den generelle analysekvalitet (reperterbarhed og reproducerbarhed) foretages ikke.

Den gennemsnitlige forskel mellem de to resultater fra hvert prøvepar og fra hver deltager beregnes, og en t-test på 95%-niveau gennemføres for at teste, hvorvidt forskellen afviger signifikant fra den forventede værdi på nul.

I forbindelse med variansanalysen, som gennemføres for at beskrive den generelle analysekvalitet (se senere), gennemføres en test af, hvorvidt de to prøver inden for et par er ens. Testen er en F-test på 95%-niveau af variansen mellem prøven og restvariens. Testen vurderes i forbindelse med testen for gennemsnitlig forskel, der omtalt tidligere.

Den samlede gennemsnitsværdi for alle resultater fra alle deltagere for hvert prøvepar sammenlignes med den nominelle værdi under anvendelsen af en t-test på 95%-niveau.

Generel kvalitet af analyser

Den generelle analysekvalitet fremkommer fra variansanalyse af resultaterne fra hvert prøvepar. Fra denne analyse stammer variansen mellem laboratorierne, mellem prøverne og restvarians. Repeterbarhed (s_r) og reproducerbarhed (s_R) beregnes på følgende måde:

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2$$

Hvor s_L er laboratorievariansen.

Fra variansen på repeterbarheden og reproducerbarheden kan repeterbarheds- og reproducerbarhedsgrænserne beregnes ved multiplikation af de respektive standardafvigelser med en faktor 2.8:

$$r = 2.8 \times s_r$$
$$R = 2.8 \times s_R$$

Disse værdier er rapporteret i tabelform for hver komponent.

Bilag 7 Forkortelser og symboler

Symboler

μ	Nominal værdi
n	Antal resultater medtaget i beregningerne
m	Gennemsnit/Konsensusværdi
t	Teststørrelse ved Student's t-test
p	Antal laboratorier
s	Standardafvigelse
F	Teststørrelse for F-test
s_r	Standardafvigelse inden for ét laboratorium (repeterbarhed)
s_r^2	Repeterbarhedsvarians
s_L^2	Laboratorievarians
s_R	Standardafvigelsen mellem flere laboratorier (reproducerbarhed)
s_R^2	Reproducerbarhedsvarians
r	Repeterbarhedsgrænse
R	Reproducerbarhedsgrænse
CV_r	Variationskoefficient inden for ét laboratorium

$$CV_r = \frac{s_r \times 100}{\mu}$$
$$CV_R = \frac{s_R \times 100}{\mu}$$

Bilag 8 Resultater

Benzen, mikrogram/L.

Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier.

Laboratorium	Prøvepar AB		Prøvepar CF		Prøvepar DE	
	Nominel værdi mikrogram/L		Nominel værdi mikrogram/L		Nominel værdi mikrogram/L	
	0.0805	0.0805	0.226	0.226	0.428	0.428
1	0.099	0.105	0.227	0.222	0.412	0.312
2	0.062	0.068	0.213	0.202	0.414	0.426
3	0.099	0.103	0.257	0.254	0.477	0.485
4	0.104	0.116	0.239	0.211	0.415	0.403
5	0.095	0.092	0.279	0.286	0.496	0.559
6	0.061	0.068	0.188	0.182	0.470	0.507
7	0.105	0.107	0.238	0.241	0.447	0.471
8	0.083	0.086	0.251	0.253	0.445	0.450
9	-	0.263	1.06	-	0.371	1.600
10	0.095	0.108	0.263	0.279	0.514	0.550
11	0.133	0.114	0.227	0.229	0.446	0.459
12	0.075	0.073	0.189	0.173	0.358	0.372
13	0.083	0.090	0.220	0.225	0.449	0.445
14	0.087	0.088	0.23	0.239	0.435	0.424
15	0.098	0.095	0.234	0.242	0.430	0.412
16	0.102	0.118	0.304	0.309	0.599	0.554
17	-	-	0.215	0.089	0.359	0.347
18	0.070	0.072	0.201	0.198	0.403	0.399
20	0.04	0.04	0.131	0.133	0.299	0.343
21	0.090	0.092	0.214	0.220	0.392	0.412

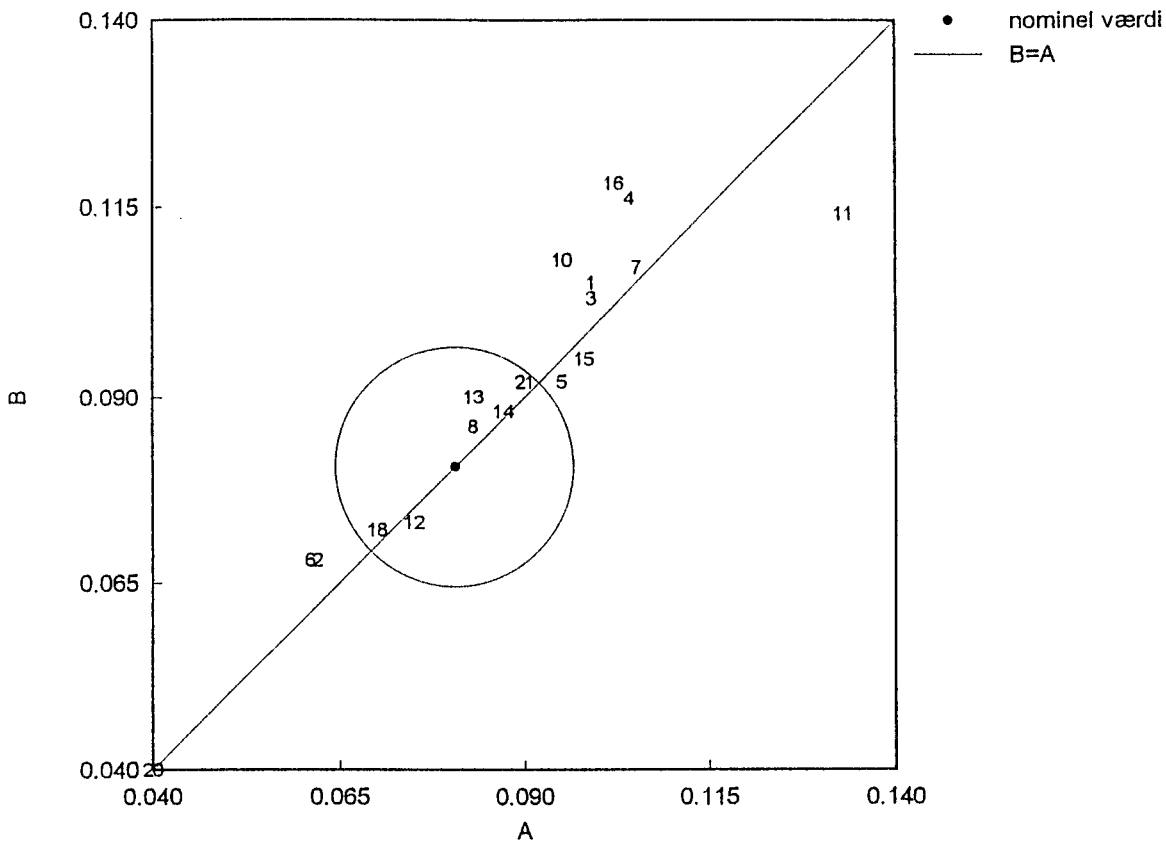
Benzen, mikrogram/L.
Kontrol af genfinding, gennemsnit af resultater.

Laboratorium	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE	
1	0.1020	0.2245	0.3620	
2	0.0650	0.2075	0.4200	
3	0.1010	0.2555	0.4810	
4	0.1100	0.2250	0.4090	
5	0.0935	0.2825	0.5275	
6	0.0645	0.1850	0.4885	
7	0.1060	0.2395	0.4590	
8	0.0845	0.2520	0.4475	
9	0.2630	1.0600	0.9855	UC
10	0.1015	0.2710	0.5320	
11	0.1235	0.2280	0.4525	
12	0.0740	0.1810	0.3650	
13	0.0865	0.2225	0.4470	
14	0.0875	0.2345	0.4295	
15	0.0965	0.2380	0.4210	
16	0.1100	0.3065	0.5765	
17	-	0.1520	0.3530	UC
18	0.0710	0.1995	0.4010	
20	0.0400	0.1320	0.3210	
21	0.0910	0.2170	0.4020	
Antal lab., p	18	18	19	
Antal repl., n	2	2	2	
m	0.0893	0.2279	0.4366	
s ²	0.0004	0.0016	0.0043	
s	0.0204	0.0400	0.0656	
Nominel værdi, μ	0.0805	0.226	0.428	
Genfinding, %	111.0	100.8	102.0	
$t = \sqrt{p} \cdot (m - \mu) / s$	1.8385	0.1972	0.5702	
Sign. niveau, p(t)	0.0835	0.8460	0.5756	

Ingen teststørrelser blev fundet signifikante
UC markerer en Cochran outlier

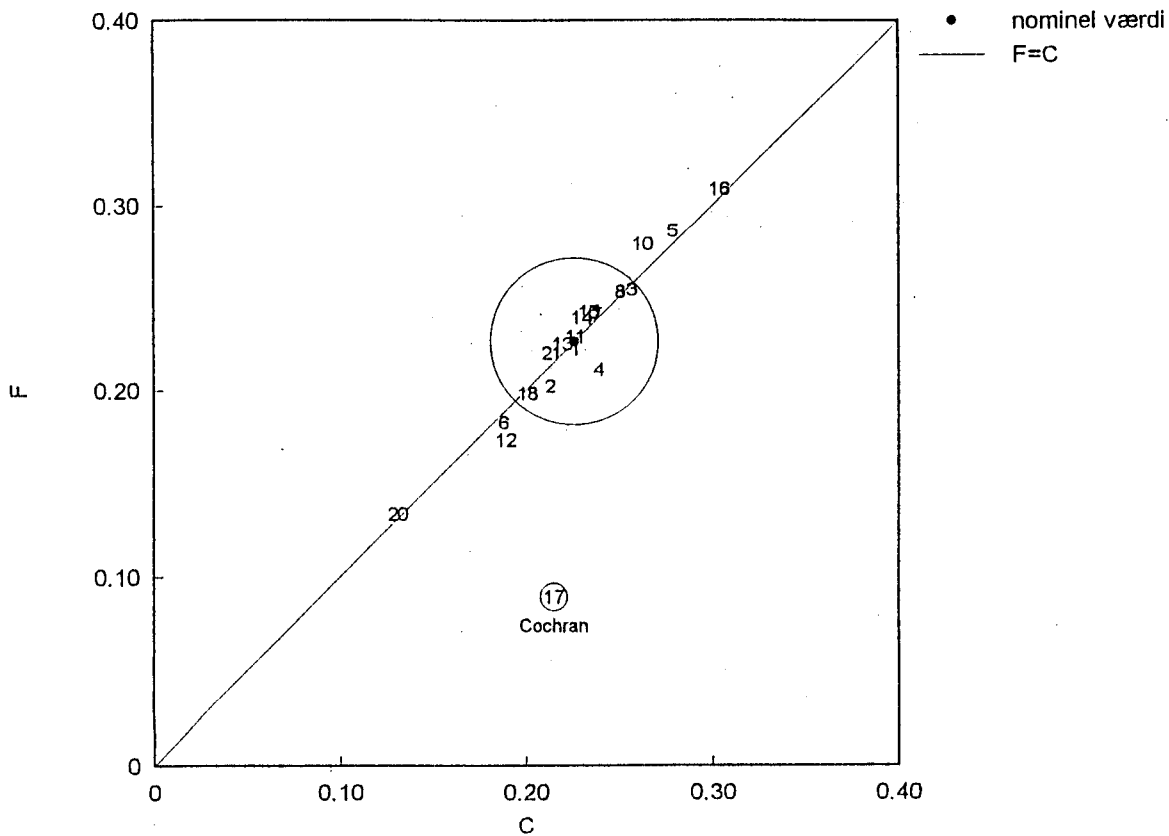
Youden plot, Benzen, mikrogram/L prøvepar AB

Spike værdi 0 af B

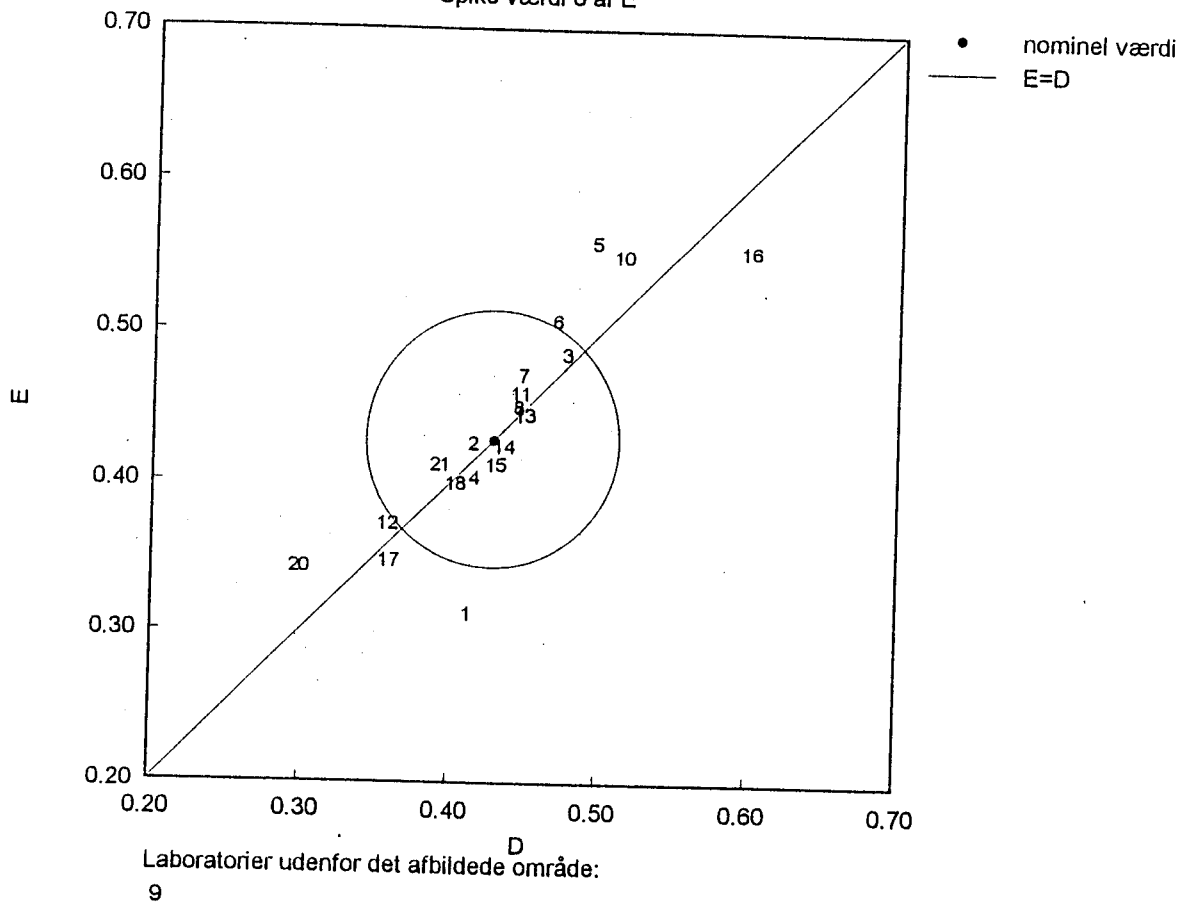


Youden plot, Benzen, mikrogram/L prøvepar CF

Spike værdi 0 af F



Youden plot, Benzen, mikrogram/L prøvepar DE
Spike værdi 0 af E



Benzen mikrogram/L.
Vurdering af analysekvalitet.

Estimation af varianskvalitet.

Varianskomponent	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
$s^2(r)$	0.0054 ²	0.0073 ²	0.0251 ²
$s^2(L)$	0.0200 ²	0.0397 ²	0.0631 ²
$s^2(R)$	0.0207 ²	0.0404 ²	0.0679 ²

ISO 5725 Nøgleparametre

ISO 5725 parameter	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
Antal lab., p	18	18	19
Antal repl., n	2	2	2
μ	0.0805	0.226	0.428
m	0.0893	0.2279	0.4366
s(r)	0.0054	0.0073	0.0251
s(R)	0.0207	0.0404	0.0679
r	0.0152	0.0203	0.0703
R	0.0581	0.1131	0.1902
cv(r)	6.7%	3.2%	5.9%
cv(R)	25.8%	17.9%	15.9%

Estimer af parametre:

$$a = 0.009$$

$$b = 0.987$$

$$\gamma^2 = 0.98^2$$

Den estimerede relation mellem nominelle værdier x og målte værdier y er:

$$\gamma = 0.01 + 0.99 \cdot x + E$$

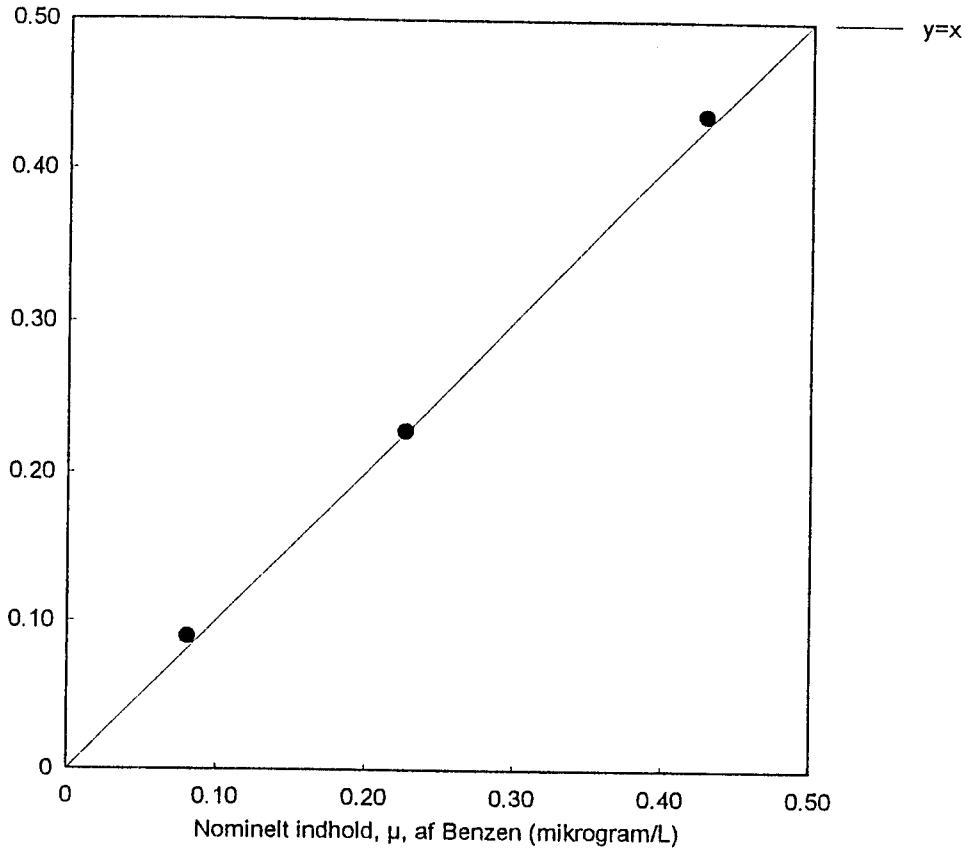
$$\sigma\{E\} = \gamma \cdot [0.010 + 0.136 \cdot x]$$

Udførte tests	Teststørrelse F/t	Frihedsgrader df	Signifikansniveau p
1 Gennemsnit på ret linje:	0.6835	3-2 110-3	0.4102
2 Hældning forskellig fra 1:	-0.4488	110-2	0.6545
3 Linje gennem tyngdepunkt	1.3606	110-2	0.1765
4 Linje forskellig fra y=x:	3.3843	2 110-2	0.0375

Den fundne linje afviger signifikant fra den ideelle linje $y = x + E$

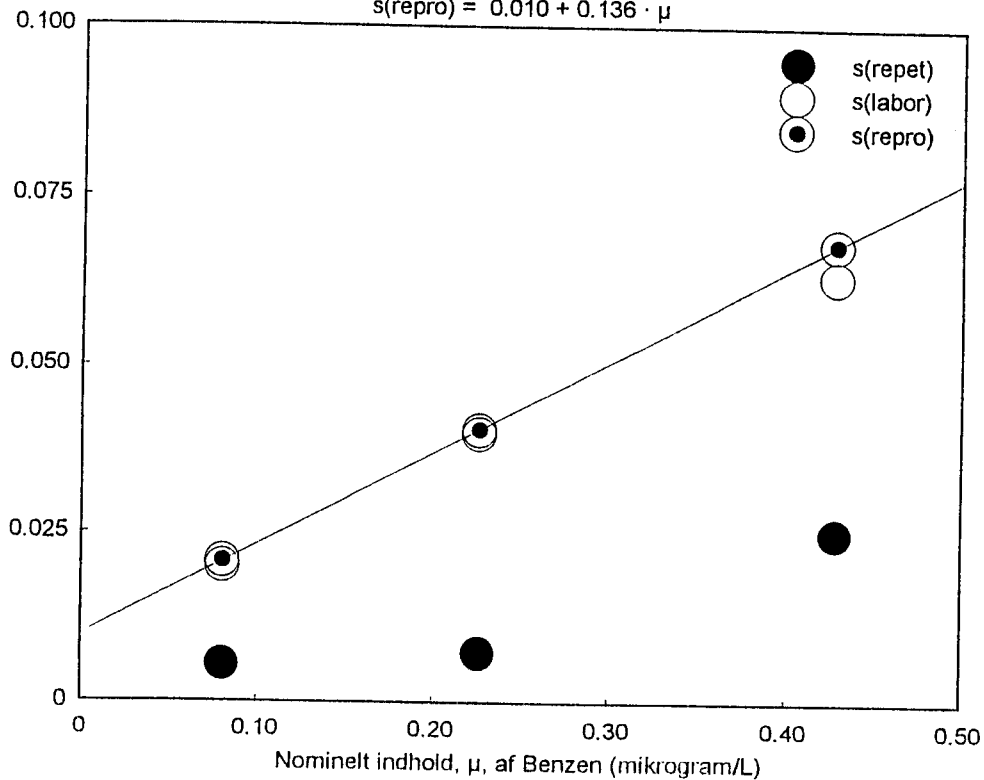
Konsensus gns. vs nominelle værdier

Konsensus gns., m



Analyse af usikkerhed

$$s(\text{repro}) = 0.010 + 0.136 \cdot \mu$$



Toluen, mikrogram/L

ISO 5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

Laboratorium	Prøvepar AB		Prøvepar CF		Prøvepar De	
	Nominel værdi mikrogram/L		Nominel værdi mikrogram/L		Nominel værdi mikrogram/L	
	0.0775	0.0775	0.199	0.199	0.398	0.398
1	0.06	0.059	0.159	0.153	0.32	0.205
2	0.078	0.071	0.19	0.181	0.368	0.391
3	0.082	0.078	0.209	0.211	0.418	0.415
4	0.084	0.072	0.195	0.186	0.371	0.359
5	0.089	0.092	0.209	0.222	0.451	0.387
6	0.079	0.074	0.179	0.176	0.457	0.373
7	0.140	0.079	0.227	0.249	0.419	0.467
8	0.097	0.086	0.178	0.180	0.417	0.380
9	-	-	0.447	0.260	0.788	0.829
10	0.084	0.096	0.218	0.217	0.432	0.437
11	0.080	0.077	0.240	0.232	0.441	0.448
12	0.082	0.082	0.186	0.181	0.346	0.334
13	0.075	0.081	0.204	0.192	0.410	0.394
14	0.086	0.085	0.203	0.199	0.406	0.398
15	0.087	0.086	0.212	0.216	0.396	0.383
16	0.100	0.169	0.234	0.238	0.513	0.472
17	-	-	0.189	0.152	0.380	0.358
18	0.071	0.070	0.192	0.190	0.402	0.395
20	0.044	0.035	0.105	0.12	0.264	0.216
21	0.082	0.081	0.190	0.197	0.389	0.384

Toluen, mikrogram/L

Kontrol af genfinding, gennemsnit af resultater.

Laboratorium	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
1	0.0595	0.1560	0.2625
2	0.0745	0.1855	0.3795
3	0.0800	0.2100	0.4165
4	0.0780	0.1905	0.3650
5	0.0905	0.2155	0.4190
6	0.0765	0.1775	0.4150
7	0.1095 UC	0.2380	0.4430
8	0.0915	0.1790	0.3985
9	-	0.3535 UC	0.8085 UG
10	0.0900	0.2175	0.4345
11	0.0785	0.2360	0.4445
12	0.0820	0.1835	0.3400
13	0.0780	0.1980	0.4020
14	0.0855	0.2010	0.4020
15	0.0865	0.2140	0.3895
16	0.1345 UC	0.2360	0.4925
17	-	0.1705	0.3690
18	0.0705	0.1910	0.3985
20	0.0395 UG	0.1125	0.2400
21	0.0815	0.1935	0.3865
Antal lab., p	15	19	19
Antal repl., n	2	2	2
m	0.0802	0.1950	0.3894
s ²	0.0001	0.0009	0.0035
s	0.0084	0.0303	0.0593
Nominal værdi, μ	0.0775	0.199	0.398
Genfinding, %	103.5	98.0	97.8
$t = \sqrt{p} \cdot (m - \mu) / s$	1.2474	-0.5718	-0.6344
Sign. Niveau, p(t)	0.2327	0.5746	0.5338

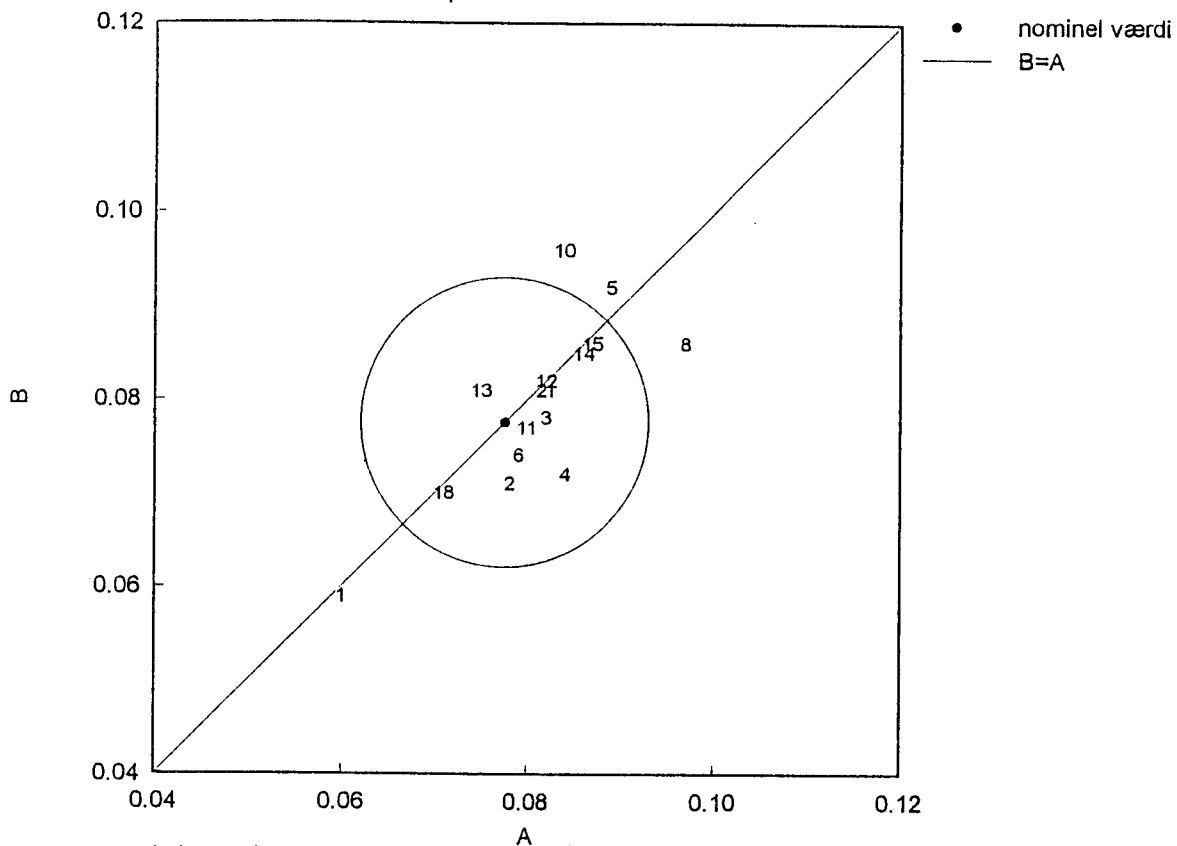
Ingen teststørrelser blev fundet signifikante

UC markerer en Cochran outlier

UG markerer en Grubbs outlier

Youden plot, Toluen, mikrogram/L prøvepar AB

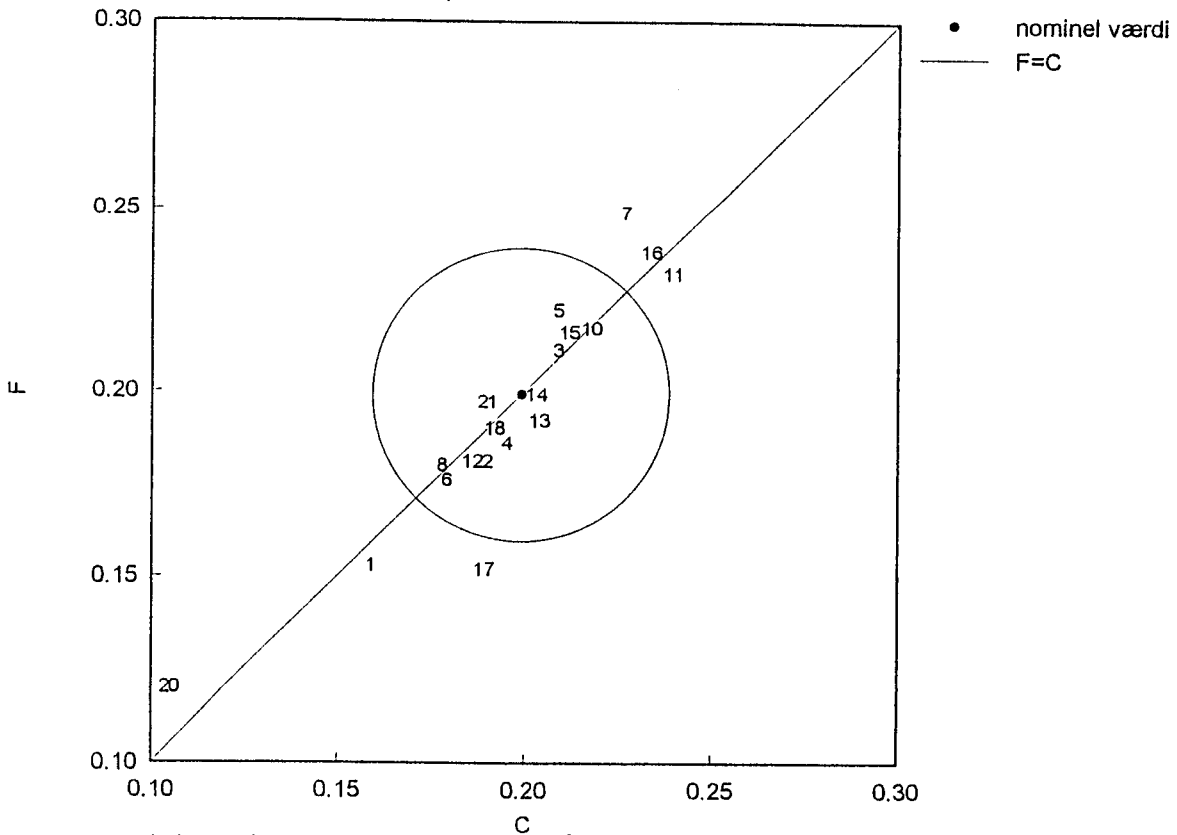
Spike værdi 0 af B



Laboratorier udenfor det afbildede område:
7 16 20

Youden plot, Toluen, mikrogram/L prøvepar CF

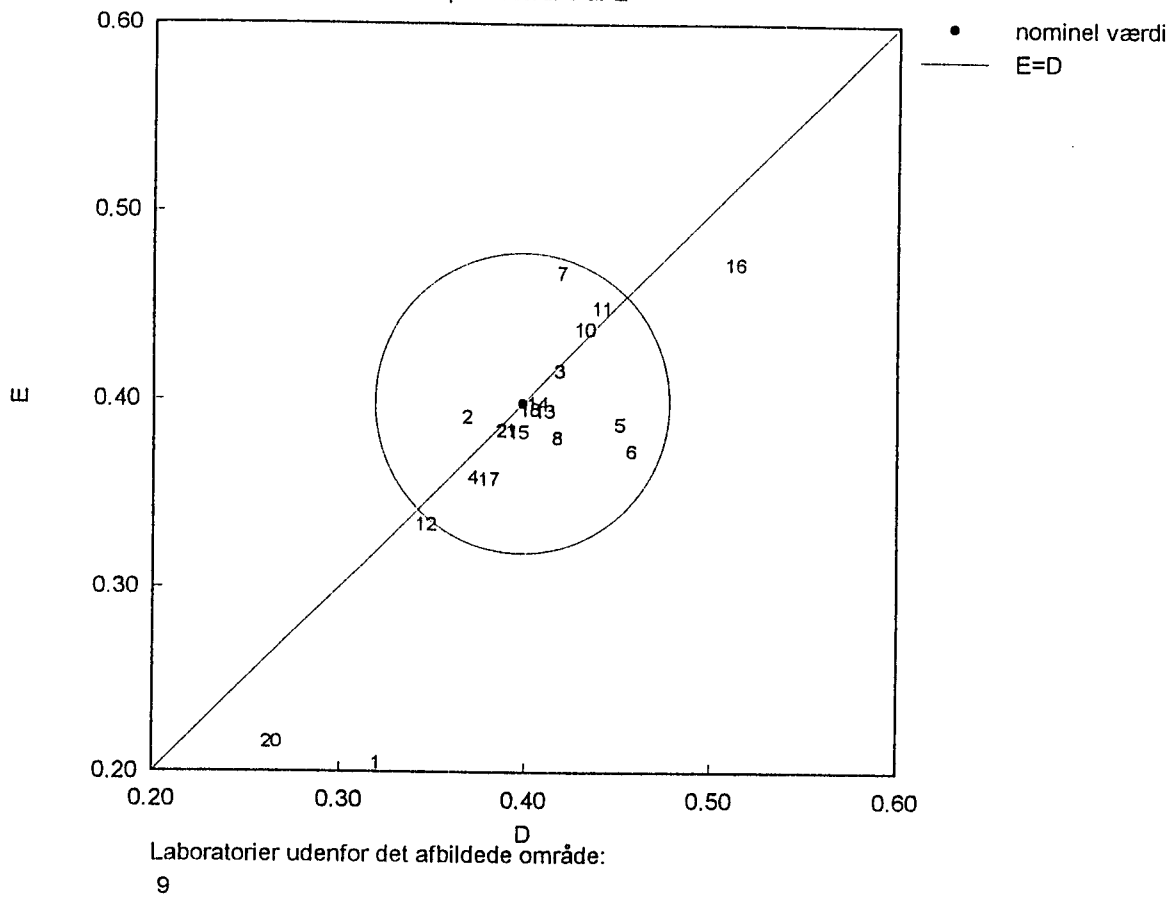
Spike værdi 0 af F



Laboratorier udenfor det afbildede område:
9

Youden plot, Toluen, mikrogram/L prøvepar DE

Spike værdi 0 af E



Toluen mikrogram/L
Vurdering af analysekvalitet

Estimation af varianskomponenter

Varianskomponen t	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
$s^2(r)$	0.0043 ²	0.0088 ²	0.0266 ²
$s^2(L)$	0.0078 ²	0.0297 ²	0.0563 ²
$s^2(R)$	0.0089 ²	0.0309 ²	0.0622 ²

ISO 5725 Nøgleparametre

ISO 5725 Parametre	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
Antal lab., p	15	19	19
Antal repl., n	2	2	2
μ	0.0775	0.199	0.398
m	0.0802	0.1950	0.3894
s(r)	0.0043	0.0088	0.0266
s(R)	0.0089	0.0309	0.0622
r	0.0120	0.0245	0.0744
R	0.0250	0.0866	0.1742
cv(r)	5.5%	4.4%	6.7%
cv(R)	11.5%	15.5%	15.6%

Estimater af parametre:

$$a=0.006$$

$$b=0.958$$

$$\gamma^2=0.97^2$$

Den estimerede relation mellem nominelle værdier x målte værdier y er:

$$y=0.01 + 0.96 \cdot x + E,$$

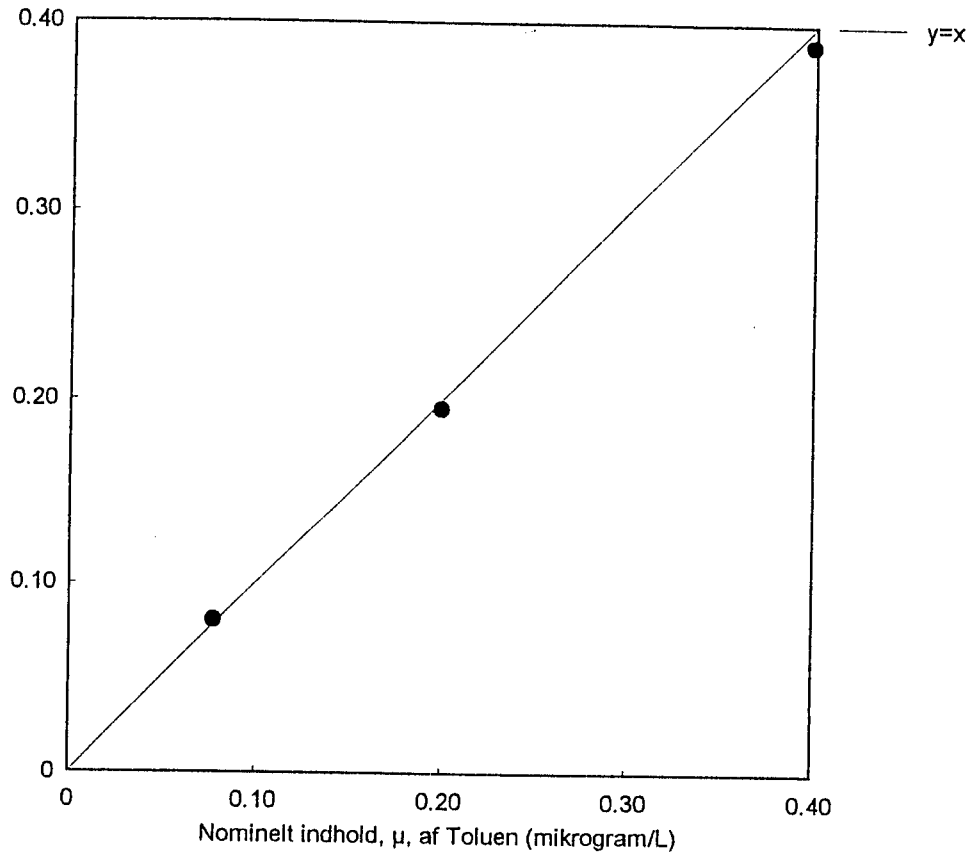
$$\sigma\{E\}=\gamma \cdot [-0.003 + 0.165 \cdot x]$$

Udførte tests	Teststørrelse F/t	Frihedsgrader df	Signifikansniveau p
1 Gennemsnit på ret linje:	0.1486	3-2 106-3	0.7006
2 Hældning forskellig fra 1:	-1.6597	106-2	0.1000
3 Linje gennem tyngdepunkt:	-1.0807	106-2	0.2823
4 Linje forskellig fra y=x:	1.8790	2 106-2	0.1579

Den fundne linje afviger ikke signifikant fra den ideelle linje $y=x+E$

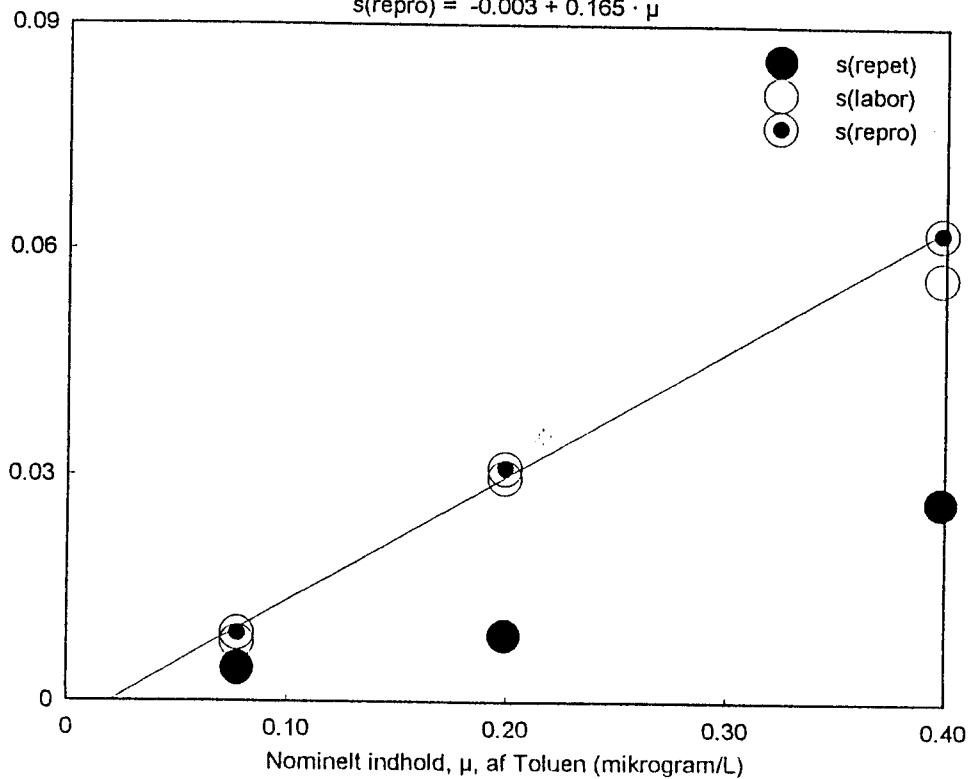
Konsensus gns. vs nominelle værdier

Konsensus gns., m



Analyse af usikkerhed

$$s(\text{repro}) = -0.003 + 0.165 \cdot \mu$$



o-xylen, mikrogram/L

ISO 5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

Laboratorium	Prøvepar AB		Prøvepar CF		Prøvepar DE	
	Nominel værdi Mikrogram/L		Nominel værdi Mikrogram/L		Nominel værdi Mikrogram/L	
	0.0700	0.0700	0.213	0.213	0.406	0.406
1	0.058	0.061	0.19	0.186	0.372	0.23
2	0.065	0.065	0.2	0.19	0.37	0.39
3	0.071	0.071	0.213	0.209	0.407	0.404
4	0.067	0.072	0.225	0.192	0.391	0.374
5	0.061	0.069	0.199	0.213	0.403	0.369
6	0.050	0.052	0.159	0.166	0.364	0.311
7	0.073	0.071	0.233	0.215	0.393	0.400
8	0.072	0.065	0.201	0.202	0.426	0.419
9	0.116	0.094	0.439	0.342	0.870	0.695
10	0.076	0.081	0.222	0.220	0.437	0.447
11	0.078	0.081	0.232	0.237	0.480	0.459
12	0.064	0.062	0.181	0.202	0.353	0.349
13	0.069	0.070	0.213	0.206	0.416	0.408
14	0.067	0.065	0.209	0.209	0.415	0.402
15	0.068	0.065	0.219	0.207	0.399	0.393
16	0.084	0.080	0.238	0.245	0.494	0.480
17	0.071	0.062	0.227	0.192	0.426	0.371
18	0.062	0.056	0.201	0.205	0.408	0.414
20	0.044	0.036	0.12	0.128	0.27	0.242
21	0.064	0.063	0.200	0.203	0.340	0.376

o-xylen, mikrogram/L

Kontrol af genfinding, gennemsnit af resultater

Laboratorium	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
1	0.0595	0.1880	0.3010 UC
2	0.0650	0.1950	0.3800
3	0.0710	0.2110	0.4055
4	0.0695	0.2085	0.3825
5	0.0650	0.2060	0.3860
6	0.0510	0.1625	0.3375
7	0.0720	0.2240	0.3965
8	0.0685	0.2015	0.4225
9	0.1050 UC	0.3905 UC	0.7825 UC
10	0.0785	0.2210	0.4420
11	0.0795	0.2345	0.4695
12	0.0630	0.1915	0.3510
13	0.0695	0.2095	0.4120
14	0.0660	0.2090	0.4085
15	0.0665	0.2130	0.3960
16	0.0820	0.2415	0.4870
17	0.0665	0.2095	0.3985
18	0.0590	0.2030	0.4110
20	0.0400	0.1240 UG	0.2560
21	0.0635	0.2015	0.3580
Antal lab., p	19	18	18
Antal repl., n	2	2	2
m	0.0661	0.2072	0.3944
s ²	0.0001	0.0003	0.0026
s	0.0097	0.0177	0.0510
Nominel værdi, μ	0.0700	0.213	0.406
Genfinding, %	94.4	97.3	97.2
$t = \sqrt{p} \cdot (m - \mu) / s$	-1.7607	-1.3811	-0.9612
Sign. Niveau, p(t)	0.0953	0.1851	0.3499

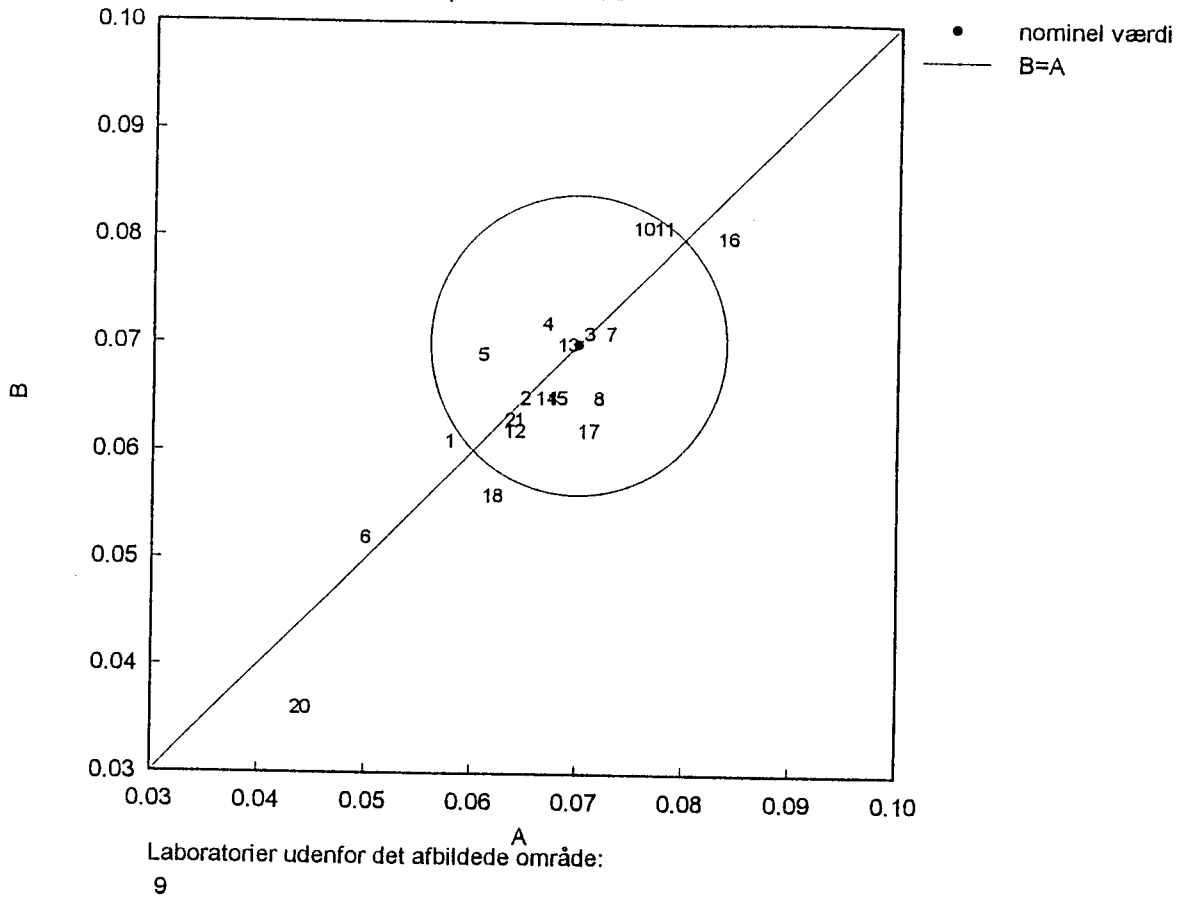
Ingen teststørrelse blev fundet signifikante

UC markerer en Cochran outlier

UG markerer en Grubbs outlier

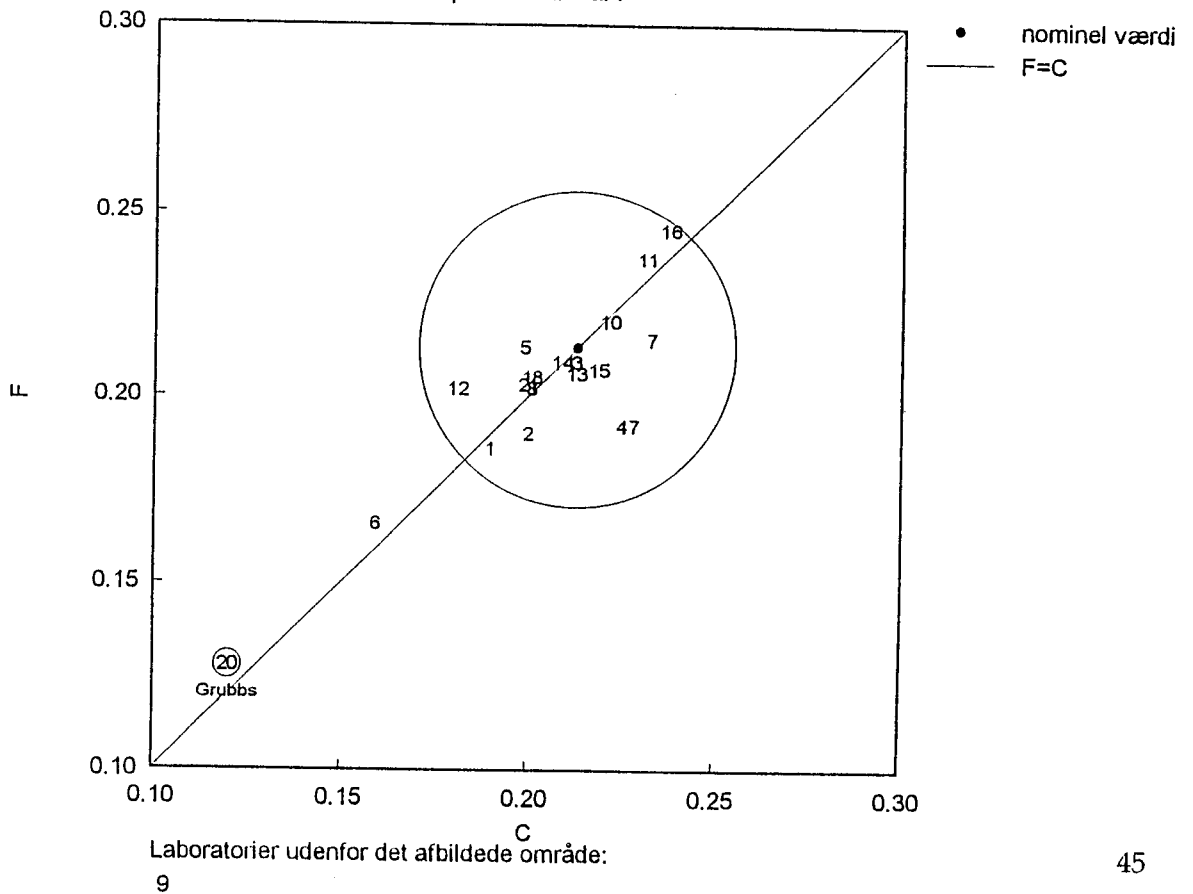
Youden plot, o-xylen, mikrogram/L. prøvepar AB

Spike værdi 0 af B



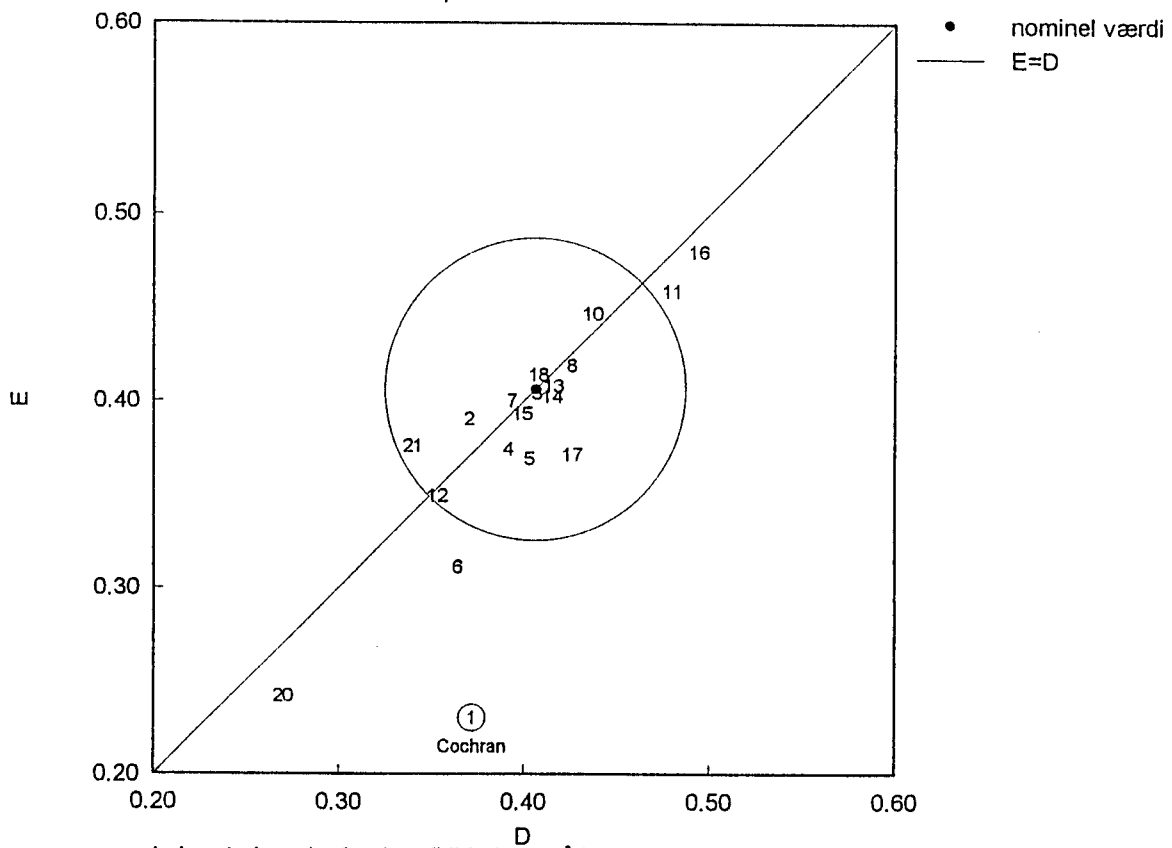
Youden plot, o-xylen, mikrogram/L. prøvepar CF

Spike værdi 0 af F



Youden plot, o-xylen, mikrogram/L prøvepar DE

Spike værdi 0 af E



Laboratorier udenfor det afbildede område:

9

o-xylen mikrogram/L
Vurdering af analysekvalitet

Estimation af varianskomponenter

Varianskomponen t	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
$s^2(r)$	0.0033 ²	0.0102 ²	0.0163 ²
$s^2(L)$	0.0094 ²	0.0161 ²	0.0497 ²
$s^2(R)$	0.0100 ²	0.0191 ²	0.0523 ²

ISO 5725 Nøgleparametre

ISO 5725 Parametre	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
Antal lab., p	19	18	18
Antal repl., n	2	2	2
μ	0.0700	0.213	0.406
m	0.0661	0.2072	0.3944
s(r)	0.0033	0.0102	0.0163
s(R)	0.0100	0.0191	0.0523
r	0.0092	0.0285	0.0457
R	0.0280	0.0534	0.1464
cv(r)	4.7%	4.8%	4.0%
cv(R)	14.3%	9.0%	12.9%

Estimer af parametre:

$a=0.003$

$b=0.981$

$\gamma^2=1.13^2$

Den estimerede relation mellem nominelle værdier x målte værdier y er:

$y=-0.00 + 0.98 \cdot x + E,$

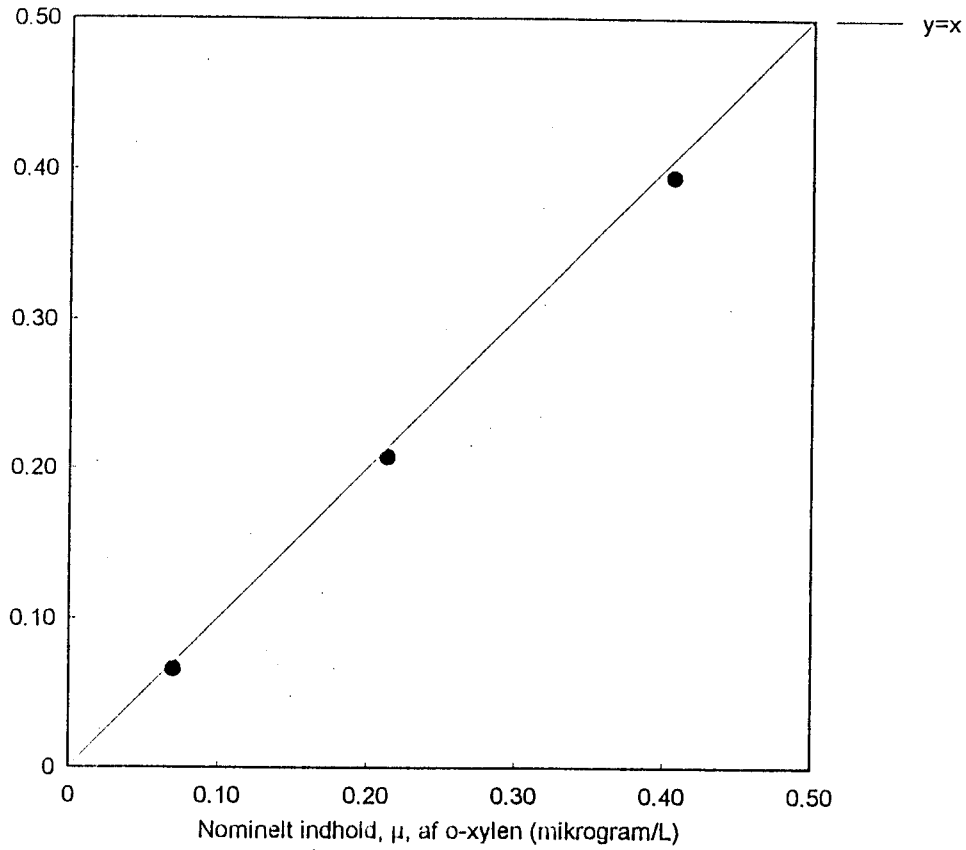
$\sigma\{E\}=\gamma \cdot [-0.002 + 0.129 \cdot x]$

Udførte tests	Teststørrelse e F/t	Frihedsgrader df	Signifikansniveau p
1 Gennemsnit på ret linje:	0.0509	3-2 110-3	0.8219
2 Hældning forskellig fra 1:	-0.8499	110-2	0.3973
3 Linje gennem tyngdepunkt:	-2.0347	110-2	0.0443
4 Linje forskellig fra $y=x$:	6.6100	2 110-2	0.0020

Den fundne linje afviger ikke signifikant fra den ideelle linje $y=x+E$

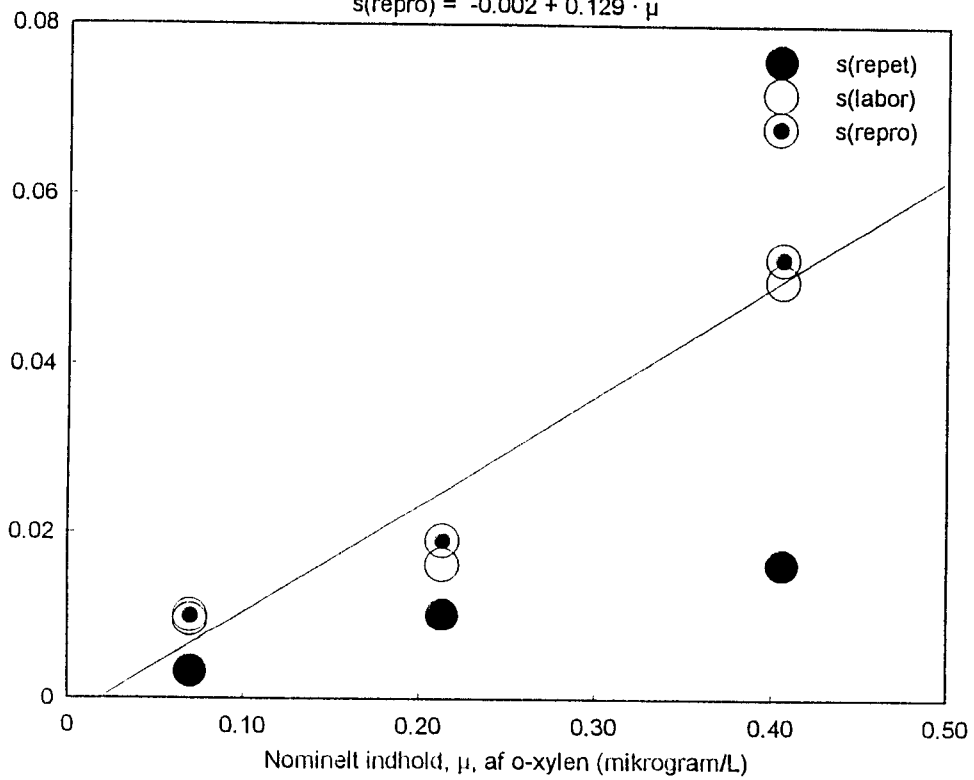
Konsensus gns. vs nominelle værdier

Konsensus gns., m



Analyse af usikkerhed

$$s(\text{repro}) = -0.002 + 0.129 \cdot \mu$$



m-xylen + p-xylen, mikrogram/L

ISO 5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

Laboratorium	Prøvepar AB		Prøvepar CF		Prøvepar DE	
	Nominel værdi Mikrogram/L		Nominel værdi Mikrogram/L		Nominel værdi Mikrogram/L	
	0.1315	0.1315	0.408	0.408	0.623	0.623
1	0.128	0.131	0.408	0.399	0.62	0.387
2	0.127	0.121	0.389	0.374	0.585	0.61
3	0.127	0.126	0.407	0.407	0.616	0.620
4	0.122	0.133	0.428	0.419	0.587	0.582
5	0.125	0.132	0.384	0.421	0.647	0.584
6	0.055	0.051	0.174	0.180	0.299	0.235
7	0.135	0.138	0.474	0.432	0.648	0.664
8	0.140	0.127	0.393	0.390	0.645	0.640
9	0.393	0.420	0.886	0.737	1.296	1.251
10	0.138	0.150	0.417	0.418	0.646	0.662
11	0.166	0.161	0.472	0.468	0.711	0.705
12	0.116	0.119	0.344	0.425	0.535	0.578
13	0.130	0.132	0.413	0.409	0.628	0.623
14	0.136	0.136	0.411	0.412	0.634	0.627
15	0.130	0.134	0.370	0.387	0.591	0.567
16	0.159	0.160	0.485	0.519	0.818	0.785
17	0.170	0.129	0.594	0.510	0.888	0.763
18	0.120	0.155	0.411	0.418	0.644	0.646
20	0.091	0.072	0.241	0.263	0.433	0.379
21	0.121	0.121	0.361	0.373	0.559	0.584

m-xylen + p-xylen, mikrogram/L

Kontrol af genfinding, gennemsnit af resultater

Laboratorium	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
1	0.1295	0.4035	0.5035 UC
2	0.1240	0.3815	0.5975
3	0.1265	0.4070	0.6180
4	0.1275	0.4235	0.5845
5	0.1285	0.4025	0.6155
6	0.0530 UG	0.1770	0.2670
7	0.1365	0.4530	0.6560
8	0.1335	0.3915	0.6425
9	0.4065 UG	0.8115 UC	1.2735 UG
10	0.1440	0.4175	0.6540
11	0.1635	0.4700	0.7080
12	0.1175	0.3845	0.5565
13	0.1310	0.4110	0.6255
14	0.1360	0.4115	0.6305
15	0.1320	0.3785	0.5790
16	0.1595	0.5020	0.8015
17	0.1495	0.5520	0.8255
18	0.1375	0.4145	0.6450
20	0.0815	0.2520	0.4060
21	0.1210	0.3670	0.5715
Antal lab., p	18	19	18
Antal repl., n	2	2	2
m	0.1322	0.4000	0.6102
s ²	0.0003	0.0065	0.0156
s	0.0176	0.0804	0.1249
Nominel værdi, μ	0.1315	0.408	0.623
Genfinding, %	100.5	98.0	97.9
$t = \sqrt{p} \cdot (m - \mu) / s$	0.1605	-0.4336	-0.4341
Sign. Niveau, p(t)	0.8744	0.6698	0.6697

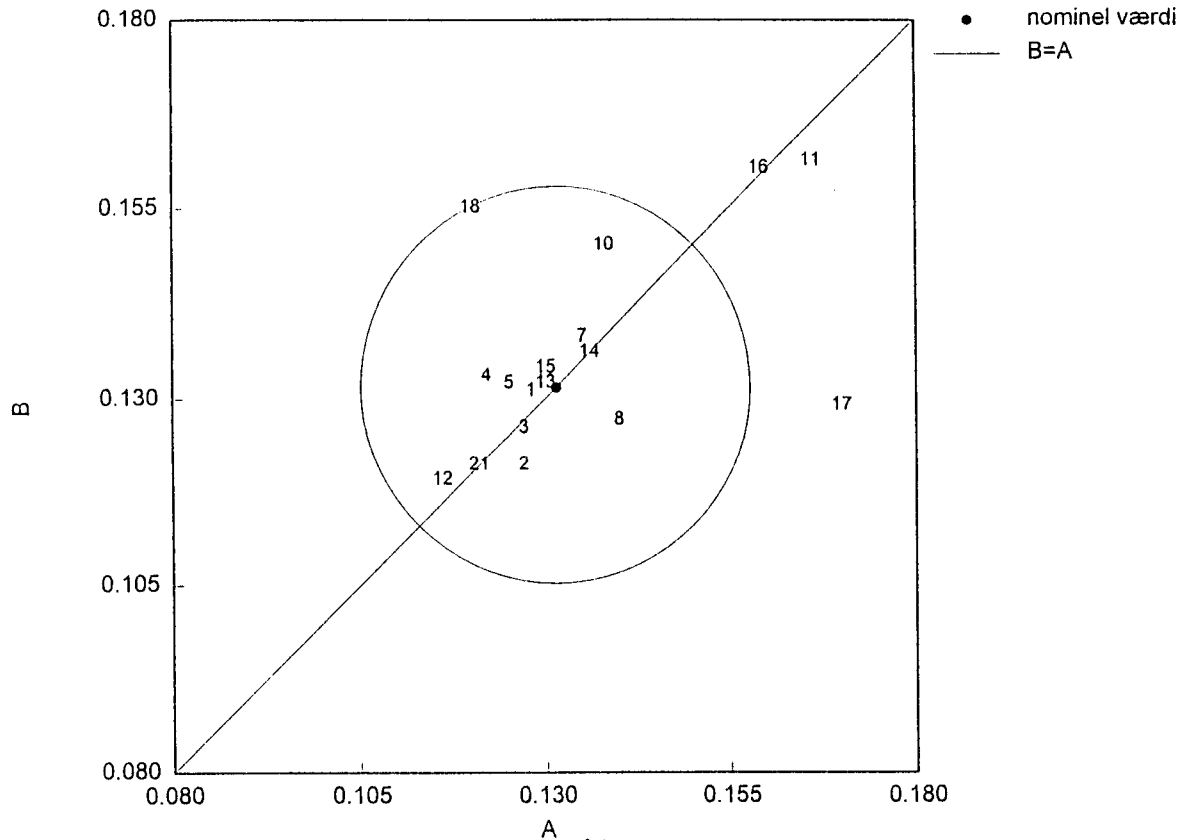
Ingen teststørrelser blev fundet signifikante

UC markerer en Cochran outlier

UG markerer en Grubbs outlier

Youden plot, m-xylen + p-xylen, mikrogram/L prøvepar AB

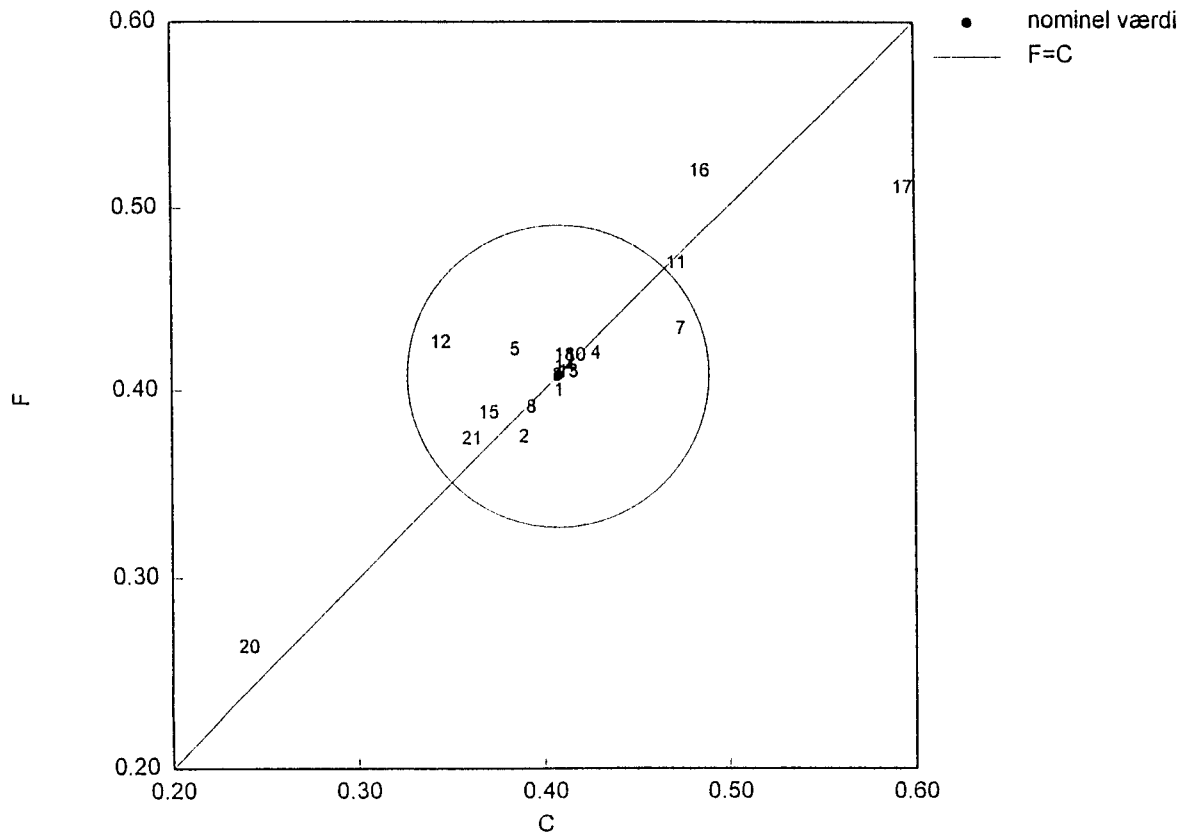
Spike værdi 0 af B



Laboratorier udenfor det afbildede område:
6 9 20

Youden plot, m-xylen + p-xylen, mikrogram/L prøvepar CF

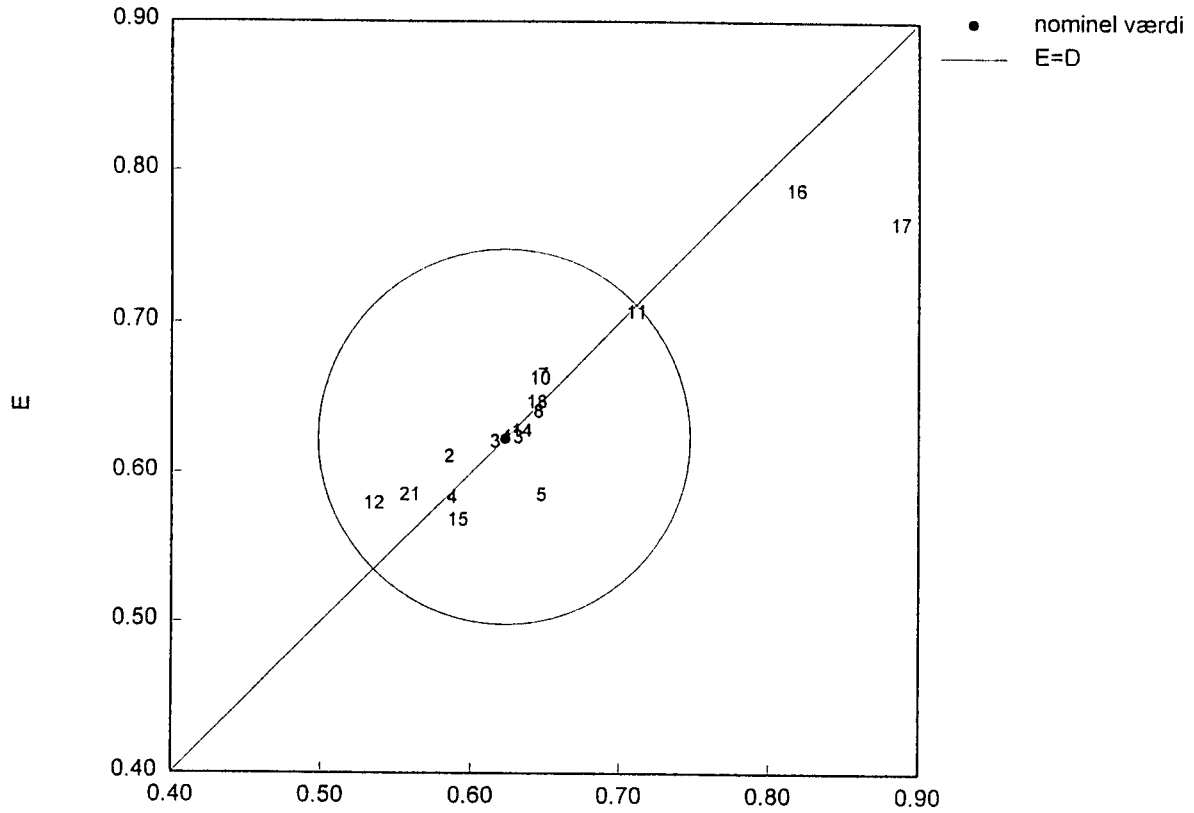
Spike værdi 0 af F



Laboratorier udenfor det afbildede område:
6 9

Youden plot, m-xylen + p-xylen, mikrogram/L prøvepar DE

Spike værdi 0 af E



Laboratorier udenfor det afbildede område:
1 6 9 20

m-xylen + p-xylen, mikrogram/L
 Vurdering af analysekvalitet

Estimation af varianskomponenter

Varianskomponen t	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
$s^2(r)$	0.0107 ²	0.0231 ²	0.0289 ²
$s^2(L)$	0.0159 ²	0.0788 ²	0.1232 ²
$s^2(R)$	0.0192 ²	0.0821 ²	0.1266 ²

ISO 5725 Nøgleparametre

ISO 5725 Parametre	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
Antal lab., p	18	19	18
Antal repl., n	2	2	2
μ	0.1315	0.408	0.623
m	0.1322	0.4000	0.6102
s(r)	0.0107	0.0231	0.028
s(R)	0.0192	0.0821	0.1266
r	0.0298	0.0647	0.0808
R	0.0537	0.2298	0.3543
cv(r)	8.1%	5.7%	4.6%
cv(R)	14.6%	20.1%	20.3%

Estimater af parametre:

$$a=0.004$$

$$b=0.971$$

$$\gamma^2=0.97^2$$

Den estimerede relation mellem nominelle værdier x målte værdier y er:

$$y=0.00 + 0.97 \cdot x + E.$$

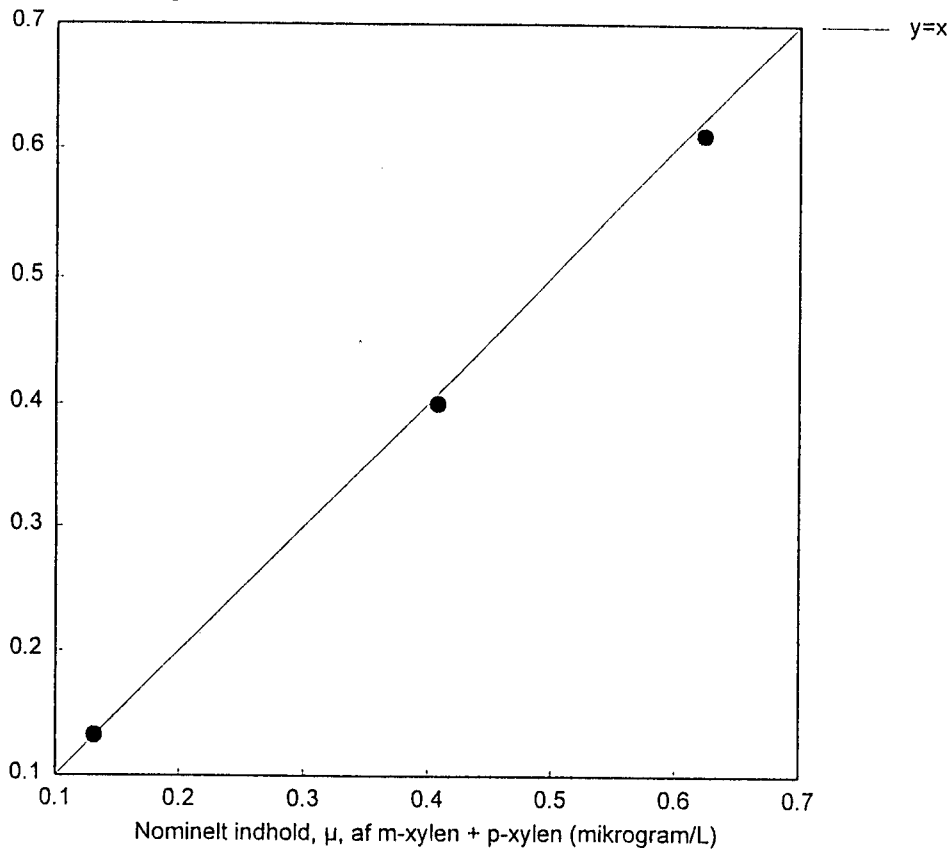
$$\sigma\{E\}=\gamma \cdot [-0.009 + 0.219 \cdot x]$$

Udførte tests	Teststørrelse F/t	Frihedsgrader df	Signifikansniveau p
1 Gennemsnit på ret linje:	0.0040	3-2 110-3	0.9495
2 Hældning forskellig fra 1:	-0.9094	110-2	0.3652
3 Linje gennem tyngdepunkt:	-0.8575	110-2	0.3931
4 Linje forskellig fra $y=x$:	0.4071	2 110-2	0.6666

Den fundne linje afviger ikke signifikant fra den ideelle linje $y=x+E$

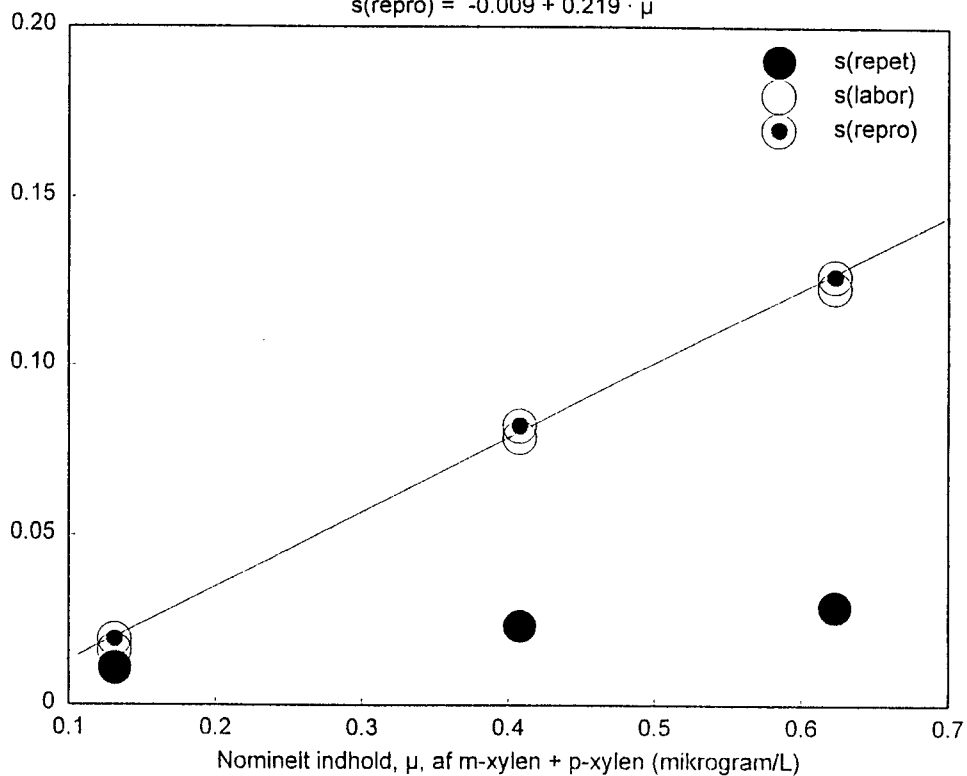
Konsensus gns. vs nominelle værdier

Konsensus gns., m



Analyse af usikkerhed

$$s(\text{repro}) = -0.009 + 0.219 \cdot \mu$$



Naphtalen, mikrogram/L

ISO 5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

Laboratorium	Prøvepar AB		Prøvepar CF		Prøvepar DE	
	Nominel værdi Mikrogram/L		Nominel værdi Mikrogram/L		Nominel værdi Mikrogram/L	
	0.147	0.147	0.158	0.158	0.213	0.213
1	0.15	0.143	0.161	0.163	0.218	0.14
2	0.14	0.137	0.154	0.144	0.204	0.214
3	0.150	0.148	0.154	0.151	0.213	0.219
4	0.138	0.133	0.166	0.155	0.222	0.218
5	0.129	0.123	0.137	0.145	0.198	0.203
6	0.139	0.138	0.157	0.155	0.211	0.211
7	0.153	0.151	0.169	0.157	0.215	0.222
8	0.128	0.128	0.140	0.136	0.220	0.224
9	0.243	0.311	0.485	0.328	0.472	0.530
10	0.143	0.144	0.150	0.149	0.212	0.221
11	0.158	0.152	0.166	0.169	0.220	0.237
12	0.127	0.126	0.144	0.154	0.200	0.199
13	0.139	0.138	0.156	0.156	0.214	0.221
14	0.125	0.126	0.139	0.144	0.195	0.198
15	0.140	0.141	0.169	0.166	0.212	0.203
16	0.138	0.137	0.155	0.161	0.231	0.218
17	0.197	0.218	0.668	0.242	0.345	0.296
18	0.144	0.133	0.154	0.159	0.217	0.216
20	0.093	0.083	0.07	0.112	0.24	0.122
21	0.138	0.141	0.159	0.162	0.212	0.220

Naphthalen, mikrogram/L

Kontrol af genfinding, gennemsnit af resultater

Laboratorium	Prøvepar AB		Prøvepar CF		Prøvepar DE	
1	0.1465		0.1620		0.1790	
2	0.1385		0.1490		0.2090	
3	0.1490		0.1525		0.2160	
4	0.1355		0.1605		0.2200	
5	0.1260		0.1410		0.2005	
6	0.1385		0.1560		0.2110	
7	0.1520		0.1630		0.2185	
8	0.1280		0.1380		0.2220	
9	0.2770	UC	0.4065	UC	0.5010	UG
10	0.1435		0.1495		0.2165	
11	0.1550		0.1675		0.2285	
12	0.1265		0.1490		0.1995	
13	0.1385		0.1560		0.2175	
14	0.1255		0.1415		0.1965	
15	0.1405		0.1675		0.2075	
16	0.1375		0.1580		0.2245	
17	0.2075	UC	0.4550	UC	0.3205	UG
18	0.1385		0.1565		0.2165	
20	0.0880	UG	0.0910	UC	0.1810	UC
21	0.1395		0.1605		0.2160	
Antal lab., p	17		17		17	
Antal repl., n	2		2		2	
m	0.1388		0.1546		0.2117	
s ²	0.0001		0.0001		0.0001	
s	0.0088		0.0089		0.0122	
Nominel værdi, μ	0.147		0.158		0.213	
Genfinding, %	94.4		97.8		99.4	
$t = \sqrt{p} \cdot (m - \mu) / s$	-3.8461		-1.5776		-0.4371	
Sign. Niveau, p(t)	0.0014	**	0.1342		0.6679	

* markerer, at t-testet er signifikant på et 5%-niveau

** markerer, at t-testet er signifikant på et 1%-niveau

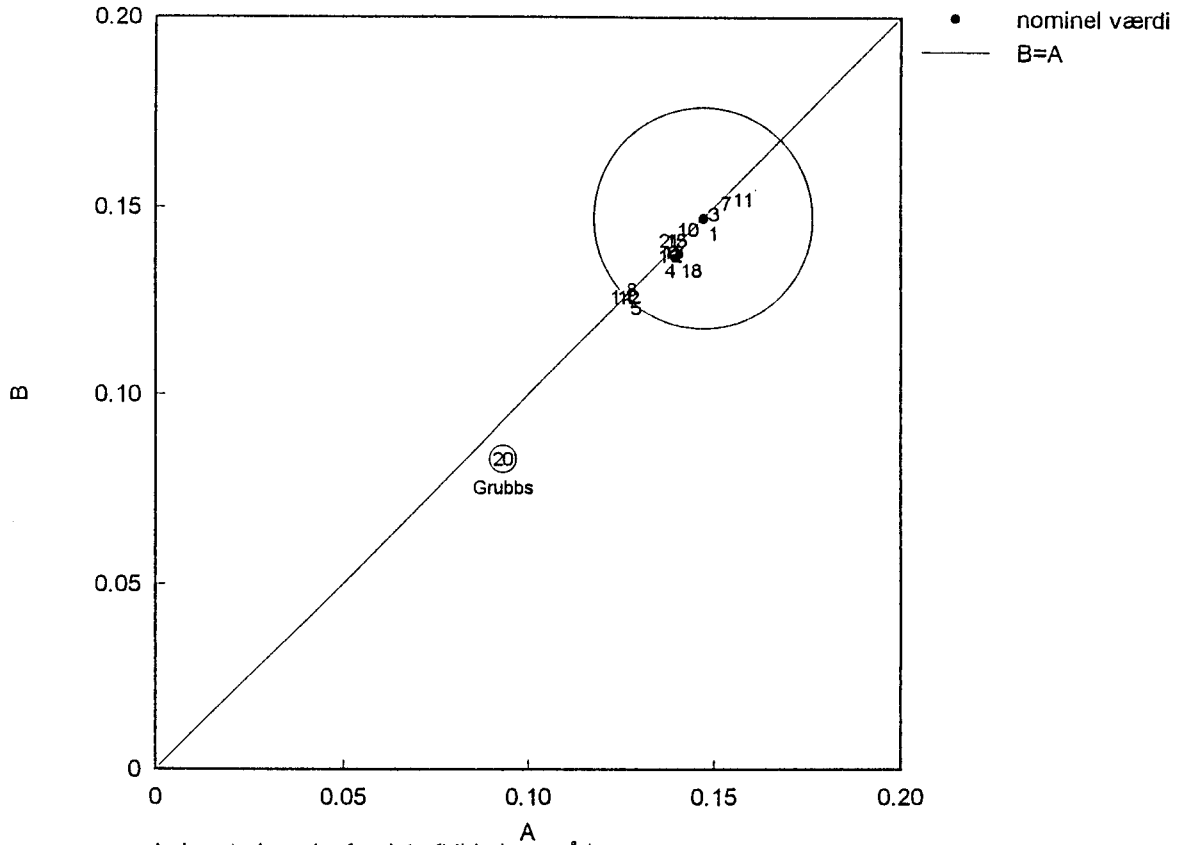
*** markerer, at t-testet er signifikant på et 0.1%-niveau

UC markerer en Cochran outlier

UG markerer en Grubbs outlier

Youden plot, Naphtalen, mikrogram/L prøvepar AB

Spike værdi 0 af B

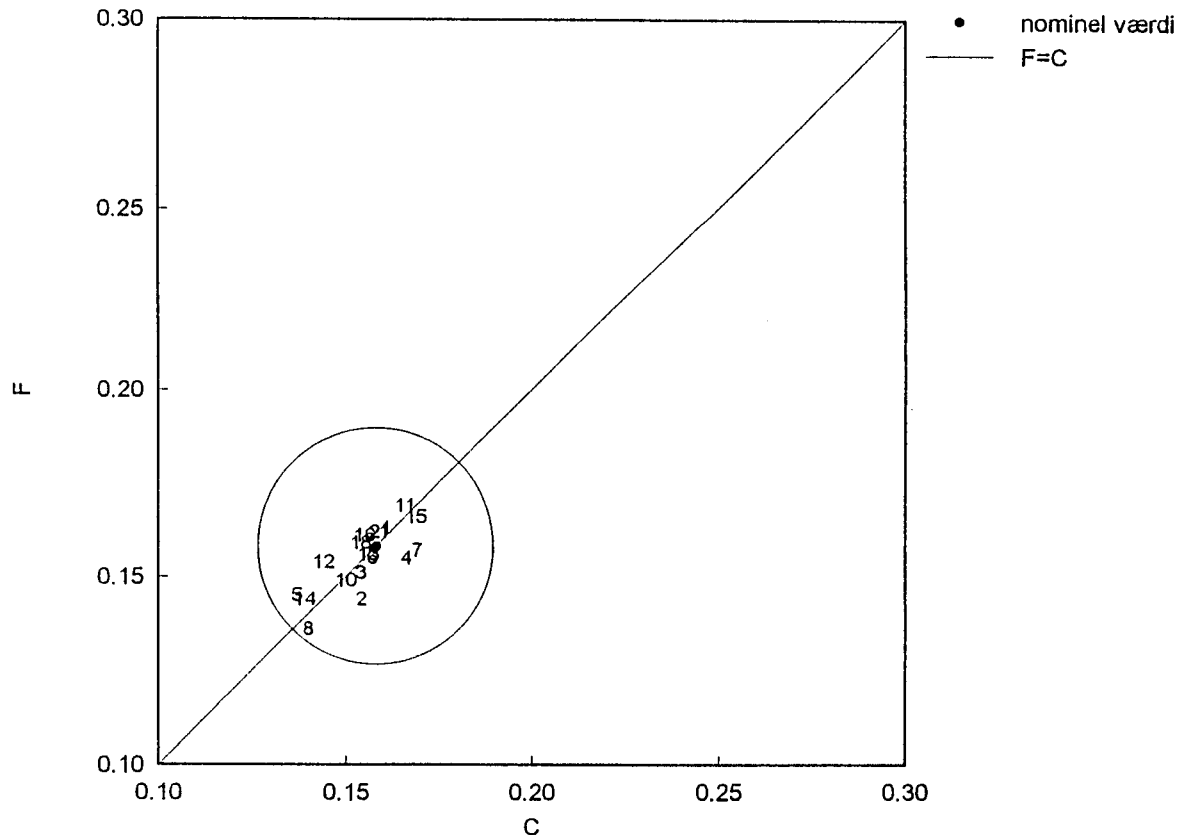


Laboratorier udenfor det afbildede område:

9 17

Youden plot, Naphtalen, mikrogram/L prøvepar CF

Spike værdi 0 af F

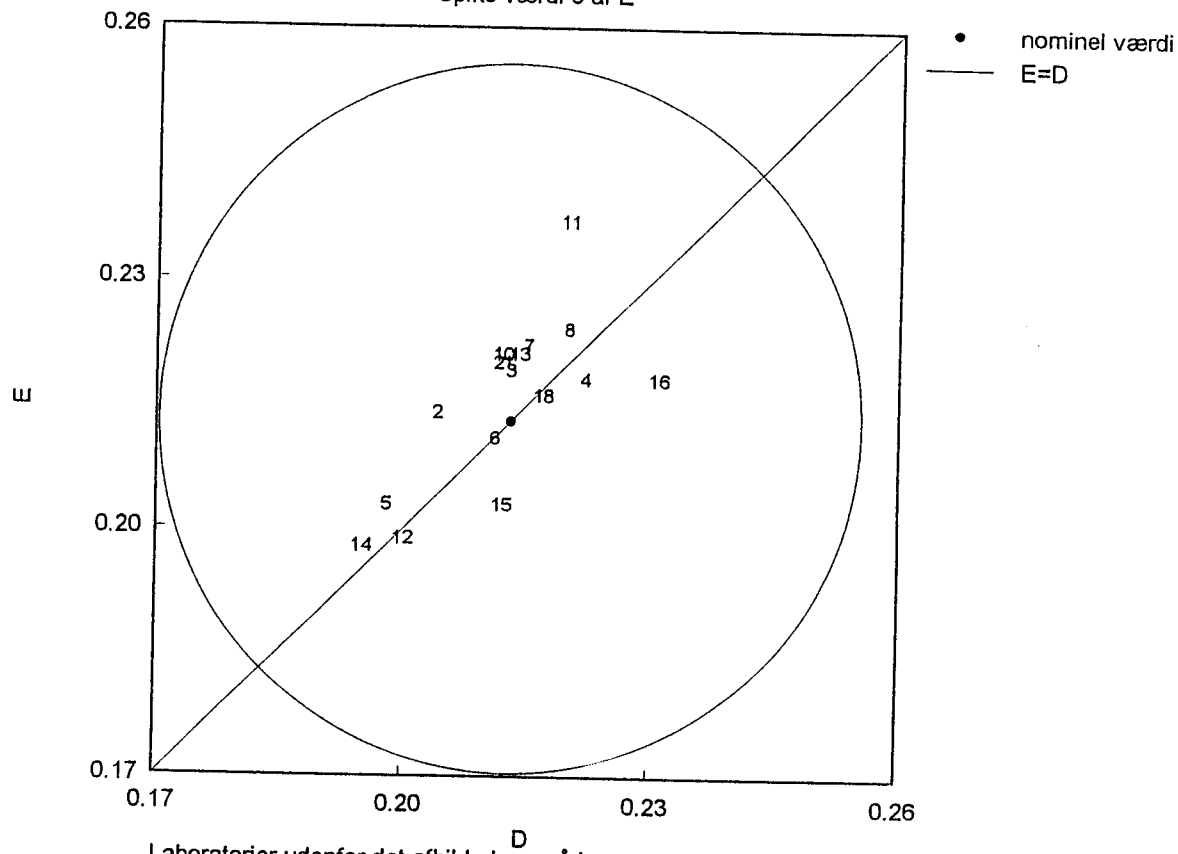


Laboratorier udenfor det afbildede område:

9 17 20

Youden plot, Naphtalen, mikrogram/L prøvepar DE

Spike værdi 0 af E



Laboratorier udenfor det afbildede område:
19 17 20

Naphthalen mikrogram/L
Vurdering af analysekvalitet

Estimation af varianskomponenter

Varianskomponent	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
$s^2(r)$	0.0025 ²	0.0046 ²	0.0148 ²
$s^2(L)$	0.0086 ²	0.0083 ²	0.0063 ²
$s^2(R)$	0.0090 ²	0.0095 ²	0.0161 ²

ISO 5725 Nøgleparametre

ISO 5725 Parametre	Prøvepar AB	Prøvepar CF	Prøvepar DE
Antal lab., p	17	17	17
Antal repl., n	2	2	2
μ	0.147	0.158	0.213
m	0.1388	0.1546	0.2117
s(r)	0.0025	0.0046	0.0148
s(R)	0.0090	0.0095	0.0161
r	0.0071	0.0129	0.0415
R	0.0252	0.0266	0.0450
cv(r)	1.7%	2.9%	7.0%
cv(R)	6.1%	6.0%	7.6%

Estimer af parametre:

$$a = -0.021$$

$$b = 1.098$$

$$\gamma^2 = 0.99^2$$

Den estimerede relation mellem nominelle værdier x målte værdier y er:

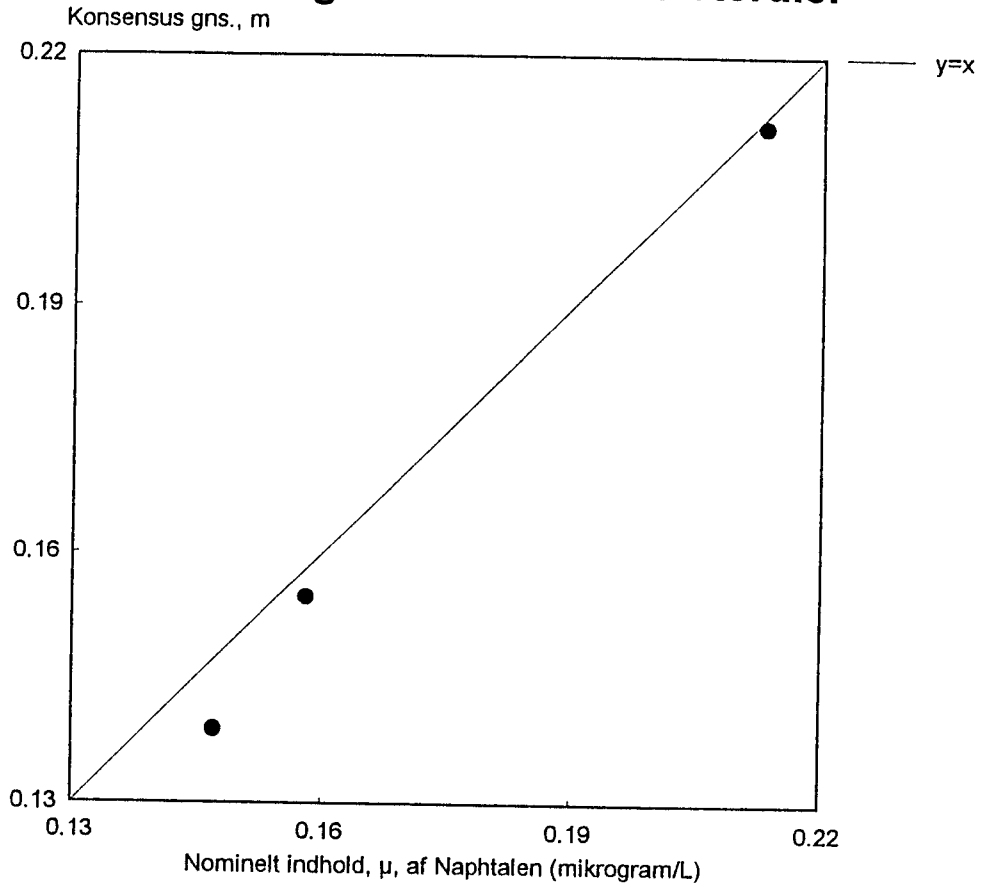
$$y = -0.02 + 1.10 \cdot x + E,$$

$$\sigma(E) = \gamma \cdot [-0.008 + 0.111 \cdot x]$$

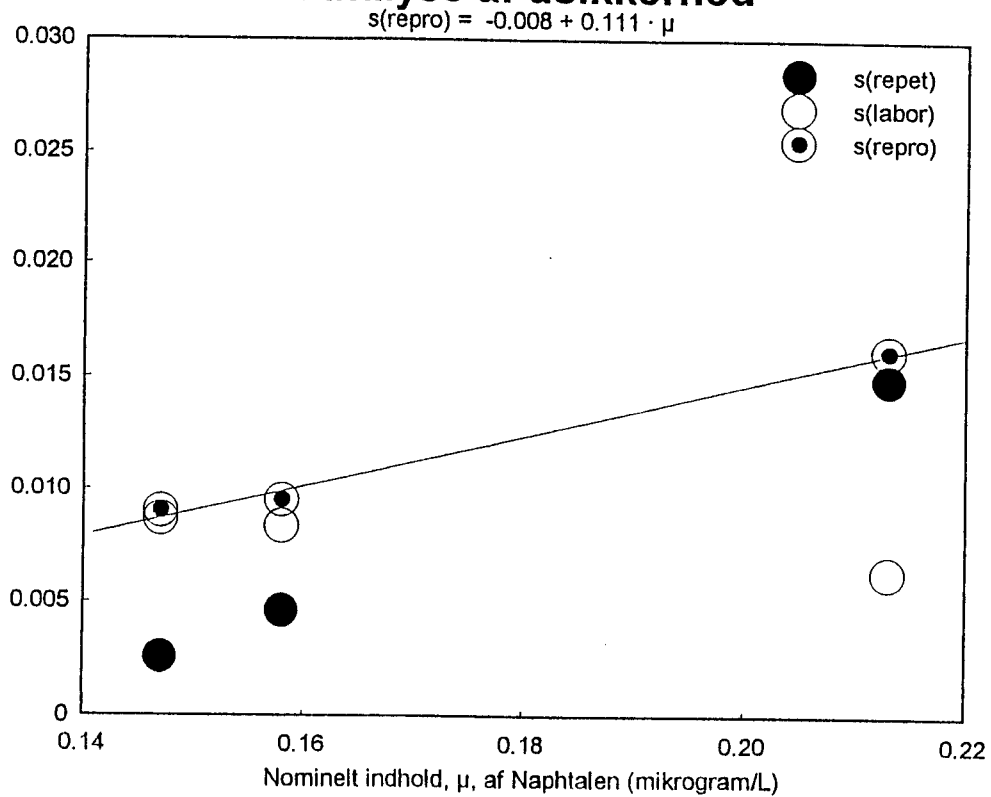
Udførte tests	Teststørrelse F/t	Frihedsgrader df	Signifikansniveau p
1 Gennemsnit på ret linje:	2.9675	3-2 102-3	0.0881
2 Hældning forskellig fra 1:	2.1036	102-2	0.0379
3 Linje gennem tyngdepunkt:	-3.6310	102-2	0.0004
4 Linje forskellig fra y=x:	16.0313	2 102-2	0.0000

Den fundne linje afviger signifikant fra den ideelle linje $y=x+E$

Konsensus gns. vs nominelle værdier



Analyse af usikkerhed



Bilag 9 Laboratoriernes bemærkninger

Tabel 9.1.

Lab. kodenummer	Bemærkninger
17	Prøve F blev kørt om
19	Laboratoriet har anmodet om at måtte udgå i den statistiske vurdering
20	Som følge af forringet følsomhed på GC'en er usikkerheden på resultaterne større end normalt. Alle chromatogrammerne er fratrukket blind chromatogrammet. Herefter forstørret og integreret manuelt.

Bilag 10 Analysemetoder

Sammen med analyseresultaterne oplyste laboratorierne, hvilke analysemetoder der var anvendt ved præstations prøvningen. Analysemetoderne blev opdelt på metoder til prøveforberedelse og metoder til chromatografi og detektion. Følgende kodenumre blev anvendt:

Prøveforberedelse	Kodenummer
Udrystning med pentan	1
Udrystning med pentan. samt brug af deutererede standarder	2

Analysemetode/detektion	Kodenummer
GC-FID	1
GC-PID	2
GC-MS	3
GC-MS-SIM	4

Tabel.10.1

Laboratoriekodenummer	Prøveforberedelse/analysemetode
1	1/1
2	1/1
3	½
4	1/1
5	2/3
6	2/3
7	¼
8	1/1
9	2/3
10	2/4
11	1/1
12	1/3
13	2/3
14	1/3
15	1/1
16	2/3
17	1/1
18	¼
20	1/1
21	2/4

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU - er en forskningsinstitution i Miljø- og Energiministeret. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø.

Henvendelse kan rettes til:

URL: <http://www.dmu.dk>

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tel: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

*Direktion
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings- og Udviklingssektion
Afd. for Systemanalyse
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Miljøkemi
Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi*

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejsøvej 25
Postboks 413
8600 Silkeborg
Tel: 89 20 14 00
Fax: 89 20 14 14

*Afd. for Terrestrisk Økologi
Afd. for Sø- og Fjordøkologi
Afd. for Vandløbsøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 12, Kalø
8410 Rønde
Tel: 89 20 17 00
Fax: 89 20 15 14

*Afd. for Landskabsøkologi
Afd. for Kystzoneøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser
Tagensvej 135, 4.
2200 København N
Tel: 35 82 14 15
Fax: 35 82 14 20

Afd. for Arktisk Miljø

Publikationer:

DMU udgiver temarapporter, faglige rapporter, arbejdsrapporter, tekniske anvisninger, årsberetninger samt et kvartalsvis nyhedsbrev, DMU Nyt. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web.

I årsberetningen findes en oversigt over årets publikationer.

Årsberetning og DMU Nyt fås ved henvendelse på telefon 46 30 12 00.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

1997

- Nr. 203: Rådyr, mus og selvforyngelse af bøg ved naturnær skovdrift. Af Olesen, C.R., Andersen, A.H. & Hansen, T.S. 60 s., 80,00 kr.
- Nr. 204: Spring Migration Strategies and Stopover Ecology of Pink-Footed Geese. Results of Field Work in Norway 1996. By Madsen, J. et al. 29 pp., 45,00 DKK.
- Nr. 205: Effects of Experimental Spills of Crude and Diesel Oil on Arctic Vegetation. A Long-Term Study on High Arctic Terrestrial Plant Communities in Jameson Land, Central East Greenland. By Bay, C. 44 pp., 100,00 DKK.
- Nr. 206: Pesticider i drikkevand 1. Præstationsprøvning. Af Spliid, N.H. & Nyeland, B.A. 273 pp., 80,00 kr.
- Nr. 207: Integrated Environmental Assessment on Eutrophication. A Pilot Study. Af Iversen, T.M., Kjeldsen, K., Kristensen, P., de Haan, B., Oirschot, M. van, Parr, W. & Lack, T. 100 pp., 150,00 kr.
- Nr. 208: Markskader forvoldt af gæs og svaner - en litteraturudredning. Af Madsen, J. & Laubek, B. 28 s., 45,00 kr.
- Nr. 209: Effekt af Tunø Knob vindmøllepark på fuglelivet. Af Guillemette, M., Kyed Larsen, J. & Clausager, I. 31 s., 45,00 kr.
- Nr. 210: Landovervågningsoplände. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996. Af Grant, R., Blicher-Mathiesen, G., Andersen, H.E., Laubel, A.R., Grevy Jensen, P. & Rasmussen, P. 141 s., 150,00 kr.
- Nr. 211: Ferske vandområder - Søer. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996. Af Jensen, J.P., Søndergaard, M., Jeppesen, E., Lauridsen, T.L. & Sortkjær, L. 103 s., 125,00 kr.
- Nr. 212: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996. Af Ellermann, T., Hertel, O., Kemp, K., Mancher, O.H. & Skov, H. 88 s., 100,00 kr.
- Nr. 213: Marine områder - Fjorde, kyster og åbent hav. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996. Af Jensen, J.N. et al. 124 s., 125,00 kr.
- Nr. 214: Ferske vandområder - Vandløb og kilder. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996. Af Windolf, J., Svendsen, L.M., Kronvang, B., Skriver, J., Olesen, N.B., Larsen, S.E., Baattrup-Pedersen, A., Iversen, H.L., Erfurt, J., Müller-Wohlfeil, D.-I. & Jensen, J.P. 109 s., 150,00 kr.
- Nr. 215: Nitrogen Deposition to Danish Waters 1989 to 1995. Estimation of the Contribution from Danish Sources. By Hertel, O. & Frohn, L. 53 pp., 70,00 DKK.
- Nr. 216: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Report for 1996. By Kemp, K., Palmgren, F. & Mancher, O.H. 61 pp., 80,00 DKK.
- Nr. 217: Indhold af organiske opløsningsmidler og phthalater i legetøj. Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter. Af Rastogi, S.C., Worsøe, I.M., Køppen, B., Hansen, A.B. & Avnskjold, J. 34 s., 40,00 kr.
- Nr. 218: Vandføringsevne i danske vandløb 1976-1995. Af Iversen, H.L. & Ovesen, N.B. 2. udg. 55 s., 50,00 kr.
- Nr. 219: Kragefuglejagt i Danmark. Reguleringen af krage, husskade, skovskade, råge og allike i sæsonen 1990/91 og jagtudbyttet i perioden 1943-1993. Af Asferg, T. & Prang, A. 58 s., 80,00 kr.
- Nr. 220: Interkalibrering af bundvegetationsundersøgelser. Af Middelboe, A.L., Krause-Jensen, D., Nielsen, K. & Sand-Jensen, K. 34 s., 100,00 kr.

1998

- Nr. 221: Pollution of the Arctic Troposphere. Northeast Greenland 1990-1996. By Heidam, N.Z., Christensen, J., Wåhlin, P. & Skov, H. 58 pp., 80,00 DKK.
- Nr. 222: Sustainable Agriculture and Nature Values - using Vejle County as a Study Area. By Hald, A.B. 93 pp., 100,00 DKK.
- Nr. 223: Ændringer i bekæmpelsesmidlernes egenskaber fra 1981-1985 frem til 1996. Af Clausen, H. 61 s., 45,00 kr.
- Nr. 224: Natur og Miljø 1997. Påvirkninger og tilstand. Red. Holten-Andersen, J., Christensen, N., Kristiansen, L.W., Kristensen, P. & Emborg, L. 288 s., 190,00 kr.
- Nr. 225: Sources of Phthalates and Nonylphenoles in Municipal Waste Water. A Study in a Local Environment. By Vikelsøe, J., Thomsen, M. & Johansen, E. 50 pp., 45,00 kr.
- Nr. 226: Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 1997. Af Johansen, P., Riget, F. & Asmund, G. 35 s., 50,00 kr.
- Nr. 227: Impact Assessment of an Off-Shore Wind Park on Sea Ducks. By Guillemette, M., Kyed Larsen, J. & Clausager, I. 61 pp., 60,00 kr.
- Nr. 228: Trafikdræbte dyr i landskabsøkologisk planlægning og forskning. Af Madsen, A.B., Fyhn, H.W. & Prang, A. 40 s., 60,00 kr.