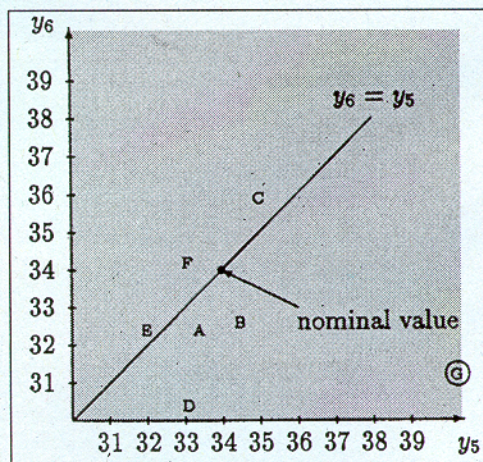




Methyl t-butylether (MTBE) i drikkevand

Metodeafprøvning

Faglig rapport fra DMU, nr. 298



[Tom side]



Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

Methyl t-butylether (MTBE) i drikkevand

Metodeafprøvning

*Faglig rapport fra DMU, nr. 298
1999*

*Bente Nyeland
Birte Lindholm Kvamm
Afdeling for Miljøkemi*

Datablad

Titel:	Methyl t-Butylether (MTBE) i drikkevand
Undertitel:	Metodeafprøvning
Forfattere:	Bente Nyeland & Birte Lindholm Kvamm
Afdeling:	Afdeling for Miljøkemi
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 298
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	November 1999
Faglig kommentering:	Lars Carlsen
Layout:	Majbritt Pedersen-Ulrich
Bedes citeret:	Nyeland, B. & Kvamm, B. L. (1999): Methyl t-Butylether (MTBE) i drikkevand. Metodeafprøvning. Danmarks Miljøundersøgelser. 53s. -Faglig rapport fra DMU, nr. 298
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Abstract:	DMU har den 15. juni 1999 afholdt en metodeafprøvning: Methyl t-Butylether (MTBE) i drikkevand. Der deltog 17 laboratorier i metodeafprøvningen. Prøvningen omfattede 6 vandige prøver. Koncentrationsniveauet i de vandige prøver var på 2,4-7,3 µg/l. Resultaterne blev vurderet ud fra et statistisk program baseret på ISO guide 5725.
Frie emneord:	Methyl t-Butylether, MTBE, metodeafprøvning, drikkevand
ISBN:	87-7772-504-2
ISSN:	0905-815X
Sideantal:	53
Oplag:	200
Pris:	kr. 50,- (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 DK-1201 København K Tlf.: 33 95 40 00 Fax: 33 92 76 90 butik@mem.dk www.mem.dk/butik
--------------------------------	--	--

Indhold

Forord 5

1 Indledning 7

2 Tilrettelæggelse af metodeafprøvningen 9

3 Statistisk databehandling 11

4 Resultater og kommentarer 13

5 Referencer 15

6 Bilagsoversigt 17

Danmarks Miljøundersøgelser 52

Faglige rapporter 53

Forord

Danmarks Miljøundersøgelser er Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Miljøfremmede Stoffe.

Som en af opgaverne arrangerer Afdeling for Miljøkemi metodeafprøvninger efter aftale med Miljøstyrelsen.

Denne metodeafprøvning af Methyl t-Butylether (MTBE) i drikkevand 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 udført en metodeafprøvning: Methyl t-Butylether (MTBE) i drikkevand, den 15. juni 1999. Matricen var taphanevand tilsat MTBE i varierende koncentrationer.

2 Tilrettelæggelse af metodeafprøvningen

Der var i alt tilmeldt 17 danske og udenlandske laboratorier til metodeafprøvningen. 14 laboratorier afrapporterede analyseresultater. De udsendte prøver blev analyseret med laboratoriernes egne analysemetoder.

Der blev udsendt 6 prøver som tre prøvepar. Prøverne bestod af en vandig matrice, taphanevand tilsat MTBE i forskellige koncentrationer, (Tabel 1).

Prøverne blev fremsendt i DMU's 2 liter prøveflasker (Bilag 1).

Tabel 1

<i>Vandige prøve</i>	<i>Koncentrationsniveau ($\mu\text{g/l}$)</i>
B og D	2,43
A og F	4,85
C og E	7,28

Prøvefremstillingen på Referencelaboratoriet er beskrevet i Bilag 2.

Prøvernes homogenitet og stabilitet blev kontrolleret af Referencelaboratoriet (Bilag 3).

Laboratoriernes foreløbige resultater blev udsendt den 5. august 1999 (Bilag 4).

I resultatarkene indgik oplysninger om prøveparrenes gennemsnitlige værdi, nominel værdi, afvigelse fra nominel værdi samt relativ standard deviation (RSD%) for hvert laboratorium. Laboratorierne havde desuden mulighed for at kommentere egne resultater på særskilt skema i regnearket (Bilag 5).

3 Statistisk databehandling

Databehandlingen i rapporten er foretaget i overensstemmelse med ISO Guide 5725 (+DS/ISO 5725, 1995 samt Spliid, 1994). Databehandlingen blev udført af VKI i samarbejde med DMU. I Bilag 6 findes en kort gennemgang af statistikken og i Bilag 7 findes en symbolforklaring over de anvendte forkortelser og symboler.

Der blev udført Cochran's og Grubb's outliertest på datamaterialet. Laboratorier, som er identificeret som outliers eller stragglers, er markeret i Youden plottene. Outliers er udelukket fra den videre databehandling (Bilag 8).

Laboratoriernes analysemetoder er anført i Bilag 9, Tabel 4.

4 Resultater og kommentarer

Fristen for aflevering af analyseresultater var sat til den 31. juli 1999. Resultaterne blev afrapporteret dels elektronisk på diskette og dels i en papirkopi.

Prøverne var homogene og stabile i den relevante periode (Bilag 3).

Laboratoriernes resultater fremgår af bilagene 4 og 8. Bilag 8 består af en statistisk databehandling baseret på ISO Guide 5725. Heri indgår blandt andet en grafisk fremstilling af resultaterne som Youden plot.

Prøverne blev udsendt i DMU's prøveflasker. Hvor laboratorierne har anvendt ekstraktion til oparbejdning af prøverne, har det været nødvendigt at overføre prøverne til målekolber. Der kan i denne proces være risiko for et mindre tab af flygtige komponenter (under 5%-8%). Der er på Referencelaboratoriet udført forsøg over tab af MTBE ved overførsel af vandige prøver til målekolber (*Nyeland & Kvamm, 1999*) Af bilag 5 og bilag 9 fremgår det, hvilke laboratorier der har anvendt overførsel af prøver til målekolber.

Af Youden plottene i Bilag 8 ses i alle plot et tydeligt, smalt og ellipseformet plot, således som det kan forventes af Youden plot af prøver indeholdende flygtige stoffer (*Nyeland, 1992*). Laboratorierne råder over analysemetoder med små, relative standard deviationer (mindre end 10%). Til gengæld ses der afvigelser fra nominel værdi, som er større end 10% hos ca. halvdelen af laboratorierne.

5 Referencer

1. Nyeland, B., Kvamm, B. L. (1999): Purge and trap analysemetode for MTBE, TAME og ETBE i vand (In preparation).
2. Nyeland, B. (1992): Letflygtige halogenerede hydrocarboner. Faglig rapport fra DMU nr. 68
3. DS/ISO 5725, 21.03.95
4. Spliid, H. (1994): Procedures and Analyses of Data in Environmental Parallel Studies. January 1994.

6 Bilagsoversigt

Bilag 1	Fremsendte prøver	19
Bilag 2	Prøvefremstilling, Referencelaboratoriet	21
Bilag 3	Test for homogenitet og stabilitet	23
Bilag 4	Resultater, Excel	25
Bilag 5	Laboratoriernes bemærkninger	33
Bilag 6	Statistisk databehandling	35
Bilag 7	Symbolforklaring	37
Bilag 8	Resultater, efter ISO Guide 5725 statistik	39
Bilag 9	Analysemetoder	51

Bilag 1 Fremsendte prøver

DANMARKS
 MILJØUNDERSØGELSER

«Firma»
 «Firma2»
 Att.: «Navn»
 «Adresse1»
 «Adresse2»
 «By»
 «Land»

Afdeling for Miljøkemi

J.nr.131/1-0063

Ref. ban

Den 14. Juni 1999

Vedr.: Metodeafprøvning af MTBE i drikkevand

Hermed leveres 6 vandprøver mærket A, B, C, D, E og F. Prøverne bedes opbevaret ved 20°C indtil analysetidspunktet. Oparbejdning af prøverne skal påbegyndes den 16. Juni kl. 8.00 eller snarest herefter. I modsat fald kan prøvernes holdbarhed ikke garanteres.

Deres laboratorium er vilkårligt tildelt kode nr.: _____ som gælder denne metodeafprøvning. Kodenummeret bedes anvendt ved indsendelse af resultater på regneark.

Analyse og afrapportering:

Laboratoriet oparbejder de vandige prøver efter egen analysemetode.

Koncentrationsniveauet i de fremstillede vandprøver vil være i intervallet 1,0 - 10,0 µg/L. De 6 prøver analyseres som 6 enkeltprøver.

Der foretages kun én oparbejdning af hver prøve. *I tilfælde af at laboratoriet har behov for at omhælde matricen til egne prøveflasker, bedes dette bemærket på resultatskemaet under skema 3.*

Resultaterne af de analyserede vandprøver (et resultat pr. prøve) korrigeret for genfindning og evt. blindværdi anføres med tre decimaler i vedlagte skema nr. 1, samt på medsendte diskette (helst i Excel 95 eller ældre udgave). Resultatangivelser "< 0,xxx" og "0" bliver ikke statistisk behandlet.

Resultater af genfindingsforsøg samt det anvendte koncentrationsniveau anføres i skema nr. 2. Eventuelle blindværdier anføres ligeledes i skema nr. 2.

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

Vejløvej 25
 Postboks 314
 8600 Silkeborg
 Tlf. 89 20 14 00
 Fax 89 20 14 14

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

Følles e-mail adresse:
 dmw@dmu.dk
 WWW: http://

Laboratorierne erindres endnu engang om at kvalitetssikre egne resultater, da indsendte resultater ikke vil blive rettet.

Kuverten med de udfyldte skemaer og diskette bedes sendt til:

Danmarks Miljøundersøgelser
Afdeling for Miljøkemi
Att.: Bente Nyeland
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Fax nr. 4630 1114

Resultaterne skal være fremme senest:

FREDAG den 30. Juli 1999

Senere modtagne resultater vil ikke blive behandlet.

Eventuelle spørgsmål i forbindelse med metodeafprøvningen besvares naturligvis gerne.

Med venlig hilsen

Bente A. Nyeland

Vedlagt:

- 1) Blanket der faxes ved modtagelse af prøver
- 2) Resultatskema
- 3) Diskette med regneark
- 4) Postpakkeseddel til returnering af flasker

Bilag 2 Prøvefremstilling, Referencelaboratoriet

Prøverne blev fremstillet i 3 glasbeholdere på hver 50 L. MTBE blev afpipetteret og kontrolvejret til fremstilling af stamopløsninger på følgende koncentrationsniveau: 5×10^5 µg/L.

Ud fra stamopløsningen blev de 3 batch fremstillet ved fortynding.

Tabel 2

<i>Niveau</i>	<i>Prøve</i>	<i>MTBE µg/L</i>	<i>Fortyndingsfaktor</i>
1	B/D	2,43	2×10^5
2	A/F	4,85	1×10^5
3	C/E	7,28	$6,7 \times 10^4$

Prøverne blev aftappet i DMU's 2 liter Red Cap Pyrex flasker uden headspace.

Bilag 3 Test for Homogenitet og stabilitet

Prøverne blev testet ved stabilitetsforsøg forud for metodeafprøvningen. Ved analyse af prøver på dagene 0-1-4-6 og 7 efter prøvefremstillingen viste prøverne en spredning (RSD%) svarende til Referencelaboratoriets analytiske spredning (RSD%) på ca. 4% over hele perioden. Der blev ikke påvist en faldende koncentration over tidsperioden.

De udsendte prøver blev testet for homogenitet ved analyse af tripel prøver på hvert koncentrationsniveau (Tabel 3)

Prøvernes RSD% fandtes for alle 3 niveauer at være mindre end eller lig med Referencelaboratoriets metodiske RSD%. Referencelaboratoriets større RSD% kan muligvis tilskrives, at det anvendte kontrolmateriale til intern kvalitetskontrol har været ustabil.

Tabel 3. MTBE, homogenitet

Kontrolleret: 15. Juni - 19 juni 1999

Homogenitet A/F							
$\mu\text{g/l}$							
Komponent	A ₁	A ₂	A ₃	\bar{x}	Nominel	RSD%	Lab. RSD%
MTBE	4,54	4,65	4,39	4,53	4,85	2,83	7,01
Homogenitet B/D							
$\mu\text{g/l}$							
MTBE	B ₁	B ₂	B ₃	\bar{x}	Nominel	RSD%	Lab. RSD%
MTBE	2,36	2,34	2,37	2,36	2,43	0,77	14,0
MTBE	D ₁	D ₂	D ₃	\bar{x}	Nominel	RSD%	Lab. RSD%
MTBE	2,43	2,30	2,34	2,36	2,43	2,71	14,0
Homogenitet C/E							
$\mu\text{g/l}$							
MTBE	C ₁	C ₂	C ₃	\bar{x}	Nominel	RSD%	Lab. RSD%
MTBE	6,87	6,74	6,64	6,75	7,28	1,74	4,67
MTBE	E ₁	E ₂	E ₃	\bar{x}	Nominel	RSD%	Lab. RSD%
MTBE	7,03	7,34	6,80	7,06	7,28	3,87	4,67

Bilag 4 Resultater, Excel regneark

MTBE i drikkevand
15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 2

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	4,312	2,103	5,225	1,800	5,635	4,000

MTBE	gnsn.	Nominal	Avvig.	%RSD
prøve B/D	1,952	2,43	0,47	19
prøve A/F	4,156	4,85	0,7	15,3
prøve C/E	5,130	7,28	2,15	41,3

%RSD-gnsn. 17,2

%avv-gnsn. 19,8

MTBE i drikkevand
15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 1

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	4,556	2,359	6,960	2,232	6,968	4,634

MTBE	gnsn.	Nominal	Avvig.	%RSD
prøve B/D	2,286	2,43	0,14	5,8
prøve A/F	4,595	4,85	0,25	5,3
prøve C/E	6,984	7,28	0,3	4,1

%RSD-gnsn. 5,7

%avv-gnsn. 5,0

MTBE i drikkevand
15. juni 1999

indtastet manuelt bkv
red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 3

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	5,403	2,531	8,124	2,523	7,698	5,152

MTBE	gnsn	Nominal	Alve	%RSD%
MTBE	2,175	2,183	1,13	
prøve	1,976	1,185	2,8	6,4
prøve	1,450	1,728	2,3	3,8

%RSD-gnsn 2,5

%altv-gnsn 7,2

MTBE i drikkevand
15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 4

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	5,06	2,61	7,46	2,34	7,44	4,89

MTBE	gnsn	Nominal	Alve	%RSD%
MTBE	2,175	2,183	1,13	
prøve	1,976	1,185	2,8	6,4
prøve	1,450	1,728	2,3	3,8

%RSD-gnsn 3,4

%altv-gnsn 2,3

MTBE i drikkevand

15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 5

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	4,79	2,37	8,52	2,52	8,33	4,85

MTBE	gnsn	Nominal	Avv.	% RSD
prøve B/D	3,125	2,43	0,68	2,9
prøve A/F	5,118	4,85	0,26	0,9
prøve C/E	8,188	7,28	0,907	1,19

%RSD-gnsn 2,3

%afv-gnsn 0,57

MTBE i drikkevand

15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 7

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	5,325	3,190	8,175	3,060	8,100	4,900

MTBE	gnsn	Nominal	Avv.	% RSD
prøve B/D	3,125	2,43	0,68	2,9
prøve A/F	5,118	4,85	0,26	0,9
prøve C/E	8,188	7,28	0,907	1,18

%RSD-gnsn 3,2

%afv-gnsn 15,3

MTBE i drikkevand
15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 8

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	4,295	2,113	6,312	2,072	6,591	4,417

MTBE	gmsn.%	Nominal	Atvsn.%	RSD.%
prøve B/D	2,033	2,43	8,9	11,4
prøve A/F	24,856	7,85	10,2	12,0
prøve C/E	36,452	7,28	11,4	8,1

%RSD-gmsn. 2,1

%atv-gmsn. 1,8

MTBE i drikkevand
15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 9

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	5,26	2,66	7,29	2,50	7,82	5,31

MTBE	gmsn.%	Nominal	Atvsn.%	RSD.%
prøve B/D	2,680	2,43	6,2	10,7
prøve A/F	5,285	4,85	9,0	0,7
prøve C/E	7,555	7,28	3,8	5,0

%RSD-gmsn. 3,3

%atv-gmsn. 6,3

MTBE i drikkevand

15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: _____

10

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	4,654	2,374	6,909	2,359	7,153	4,755

MTBE	gnsn.	Nominal	Atvig.	% RSD
prøve B/D	2,367	2,43	2,6	10,4
prøve A/F	4,705	4,85	3,0	11,5
prøve C/E	7,031	7,28	3,4	12,5

%RSD-gnsn. 11,5

%atv-gnsn. 13,0

MTBE i drikkevand

15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: _____

12

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	3,6	2,1	4,8	1,8	4,3	2,8

MTBE	gnsn.	Nominal	Atvig.	% RSD
prøve B/D	1,950	2,48	19,8	10,9
prøve A/F	3,200	4,85	34,0	17,7
prøve C/E	4,550	7,28	37,5	17,8

%RSD-gnsn. 12,1

%atv-gnsn. 30,4

MTBE i drikkevand
15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 13

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	4,636	2,017	6,896	2,117	6,799	4,708

MTBE	gms/m ³	Nominal	Avg	%RSD
prøve B/D	2,358	2,33	31	0,9
prøve A/F	4,989	4,85	2,2	3,1
prøve C/E	6,985	7,28	3,9	2,1

%RSD-gnsn 1,6

%afv-gnsn 0,3

MTBE i drikkevand
15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 15

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	4,676	2,344	6,891	2,364	7,098	5,242

MTBE	gms/m ³	Nominal	Avg	%RSD
prøve B/D	2,358	2,33	31	0,9
prøve A/F	4,989	4,85	2,2	3,1
prøve C/E	6,985	7,28	3,9	2,1

%RSD-gnsn 3,6

%afv-gnsn 3,1

MTBE i drikkevand
15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 17

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	4,28	2,26	6,43	2,29	6,49	4,37

MTBE	gmsn	Nominal	Avv.	%	RSD,%
prøve B/D	2,275	2,48	6,3	0,19	
prøve A/F	4,325	4,85	10,8	1,5	
prøve C/E	6,460	7,28	11,3	0,7	

%RSD-gmsn 1,0

%avv-gmsn 9,5

MTBE i drikkevand
15. juni 1999

red 990802 bkv

Laboratoriets
kode nr.: 16

Skema 1

Komponent	Mikrogram/L					
	A	B	C	D	E	F
MTBE	7,520	2,890	8,310	2,970	9,280	6,220

MTBE	gmsn	Nominal	Avv.	%	RSD,%
prøve B/D	2,900	2,43	20,8	1,19	
prøve A/F	6,970	4,85	41,6	13,4	
prøve C/E	8,795	7,28	20,8	7,8	

%RSD-gmsn 7,7

%avv-gmsn 27,7

[Tom side]

Bilag 5 Laboratoriernes bemærkninger

Laboratorium 4: Prøverne er hældt over på egne flasker.

Laboratorium 8: Præparation foretaget efter den af DMU anbefalede dato.

Laboratorium 9: Prøverne er omhældt til laboratoriets egne prøveflasker inden analyse.

Laboratorium 13: Prøverne er omhældt. Resultaterne er ikke korrigeret for genfinding.

Laboratorium 17: Der er ikke udført genfindingsforsøg, da standard og prøver oparbejdes ens.

Bilag 6 Statistisk databehandling

Præstationsprøvningen er gennemført ved split-level teknik, også kaldet Youden prøvepar teknik. Prøverne er udsendt som prøvepar, i hvilket hver prøve har den samme matrix, men kan have en lille forskel (split) i koncentrationen af analyseparameteren. Analysen af de to prøver fra et par kan betragtes som en dobbeltbestemmelse af én prøve, idet split er elimineret inden databehandlingen.

Da hvert resultat betragtes som en del af en dobbeltbestemmelse er det meget 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 resultat 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) i følge disse test udelukkes fra den fortsatte statistiske databehandling, mens resultater, 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 en signifikant forskel mellem de to standardafvigelser, holder forventningen om, at de to bestemmelser inden for et prøvepar kan anses for en dobbeltbestemmelse, ikke. Beregningerne af den generelle analysekvalitet (repeterbarhed og reproducerbarhed) foretages derfor heller 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 rest varians. Testen vurderes i forbindelse med testen for gennemsnitlig forskel, der er omtalt tidligere.

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

Hvis nogle af de to test af split og nominel værdi udviser signifikans, udføres en minutiøs gennemgang for at søge at opklare årsagen til forskellen, og det kommenteres i rapporten.

Generel kvalitet af analyser

Den generelle analysekvalitet fremkommer fra variansanalyse af resultaterne fra hver prøvepar. Fra denne analyse stammer variansen mellem laboratorierne, mellem prøverne og rest varians.

$$\begin{aligned}s_r^2 &= \text{restvarians} \\ s_L^2 &= 1/2 \cdot (\text{laboratorievarians} - \text{restvarians}) \\ s_R^2 &= s_L^2 + s_r^2\end{aligned}$$

Fra variansen på repeterbarheden (s_r) og reproducerbarheden (s_R) kan repeterbarheds- og reproducerbarhedsgrænserne beregnes ved multiplikation af de respektive standardafvigelser med en faktor 2,8:

$$\begin{aligned}r &= 2,8 \cdot s_r \\ R &= 2,8 \cdot s_R\end{aligned}$$

Disse værdier er rapporteret i en tabel sammen med de nominelle værdier og det samlede gennemsnit for alle deltagende laboratorier.

Bilag 7 Symbolforklaring

Tabeller:

<	“Mindre end” er ikke medtaget i beregningerne
U, UL	Manuelt udelukkede resultater
UC	Cochran’s outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling
UG	Grubb’s outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling

Youden Plot:

<	“Mindre end” er ikke medtaget i beregningerne
U, UL	Manuelt udelukkede resultater, ikke medtaget i plots
●	Nominal værdi

Hvert tal i plottet repræsenterer et laboratoriums resultater for det pågældende prøvepar.

Resultater, som er udelukket ved Cochran’s test eller ved Grubb’s test, er i selve plottet markeret med en ring omkring laboratorienummeret og med angivelse af outliertype.

I hvert plot er der indtegnet linien for ligningen $y = x$.

Symboler:

μ	Nominal værdi
n	Antal resultater
y	Gennemsnit
d	Den gennemsnitlige differens mellem resultater fra et prøvepar, korrigeret for split
t	Test størrelse ved Student’s t-test
p	Et sandsynlighedsniveau for en statistisk test
s	Standardafvigelse
F	Test størrelse for F-test
s_r	Standardafvigelse inden for ét laboratorium
s_r^2	Repeterbarhed
s_L^2	Laboratorievarians
s_R	Standardafvigelse på reproducerbarheden
s_R^2	Reproducerbarhed $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$
r	Repeterbarhedsgrænse
R	Reproducerbarhedsgrænse
CV_r	Variationskoefficient inden for ét laboratorium $s_r \cdot \frac{100}{\mu}$
CV_R	Total variationskoefficient $s_R \cdot \frac{100}{\mu}$
RS	Resistent standardafvigelse $\frac{\text{Interkvartil range}}{1,349}$

Bilag 8 Resultater, efter ISO Guide 5725 statistik

MTBE, µg/L

ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

Laboratorium	Prøvepar AF		Prøvepar BD		Prøvepar CE		Metode
	Nominal værdi µg/L	Nominal værdi µg/L	Nominal værdi µg/L	Nominal værdi µg/L	Nominal værdi µg/L	Nominal værdi µg/L	
	4.850	4.850	2.430	2.430	7.280	7.280	
1	4.556	4.634	2.359	2.232	6.960	6.968	
2	4.312	4.000	2.103	1.800	5.225	5.635	
3	5.403	5.152	2.531	2.523	8.124	7.698	
4	5.06	4.89	2.61	2.34	7.46	7.44	
5	4.79	4.85	2.37	2.52	8.52	8.33	
6	-	-	-	-	-	-	
7	5.325	4.900	3.190	3.060	8.175	8.100	
8	4.295	4.417	2.113	2.072	6.312	6.591	
9	5.26	5.31	2.66	2.50	7.29	7.82	
10	4.654	4.755	2.374	2.359	6.909	7.153	
11	-	-	-	-	-	-	
12	3.6	2.8	2.1	1.8	4.8	4.3	
13	4.636	4.708	2.017	2.117	6.836	6.799	
14	-	-	-	-	-	-	
15	4.676	5.242	2.344	2.364	6.891	7.098	
16	7.520	6.220	2.890	2.970	8.310	9.280	
17	4.28	4.37	2.26	2.29	6.43	6.49	

MTBE, µg/L
Kontrol af genfinding, gennemsnit af resultater

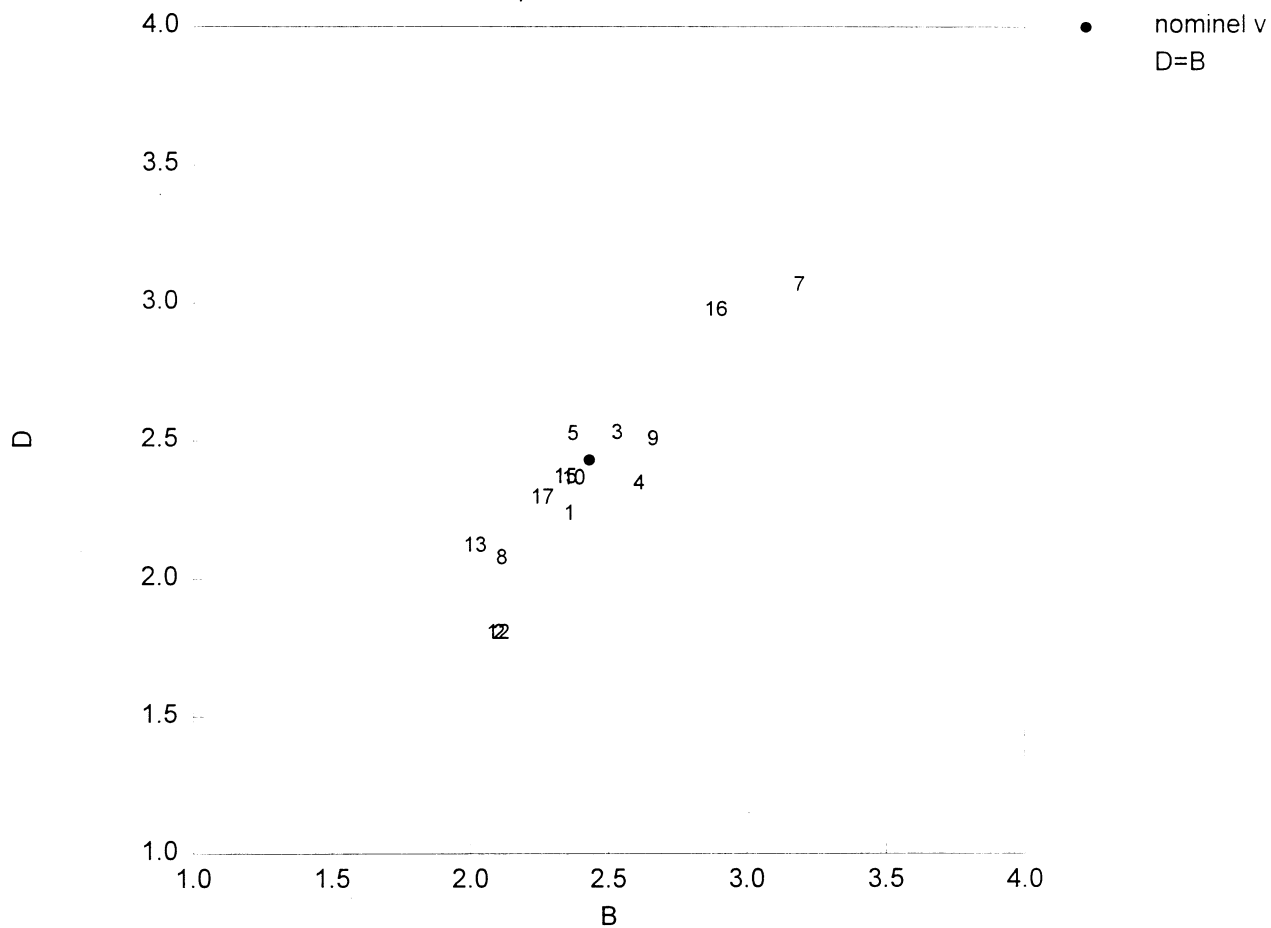
Laboratorium	Prøvepar AF	Prøvepar BD	Prøvepar CE
1	4.5950	2.2955	6.9640
2	4.1560	1.9515	5.4300
3	5.2775	2.5270	7.9110
4	4.9750	2.4750	7.4500
5	4.8200	2.4450	8.4250
6	-	-	-
7	5.1125	3.1250	8.1375
8	4.3560	2.0925	6.4515
9	5.2850	2.5800	7.5550
10	4.7045	2.3665	7.0310
11	-	-	-
12	3.2000	1.9500	4.5500
13	4.6720	2.0670	6.8175
14	-	-	-
15	4.9590	2.3540	6.9945
16	6.8700	2.9300	8.7950
17	4.3250	2.2750	6.4600
Antal lab., p	14	14	14
Antal repl., n	2	2	2
m	4.8077	2.3881	7.0694
s ²	0.6436	0.1154	1.3012
s	0.8022	0.3396	1.1407
Nominal værdi, µ	4.850	2.430	7.280
Genfinding, %	99.1	98.3	97.1
$t = \sqrt{p} \cdot (m - \mu) / s$	-0.1974	-0.4611	-0.6907
Sign. niveau, p(t)	0.8466	0.6523	0.5019

Ingen teststørrelser blev fundet signifikante

Youden plot,

MTBE, µg/L prøvepar BD

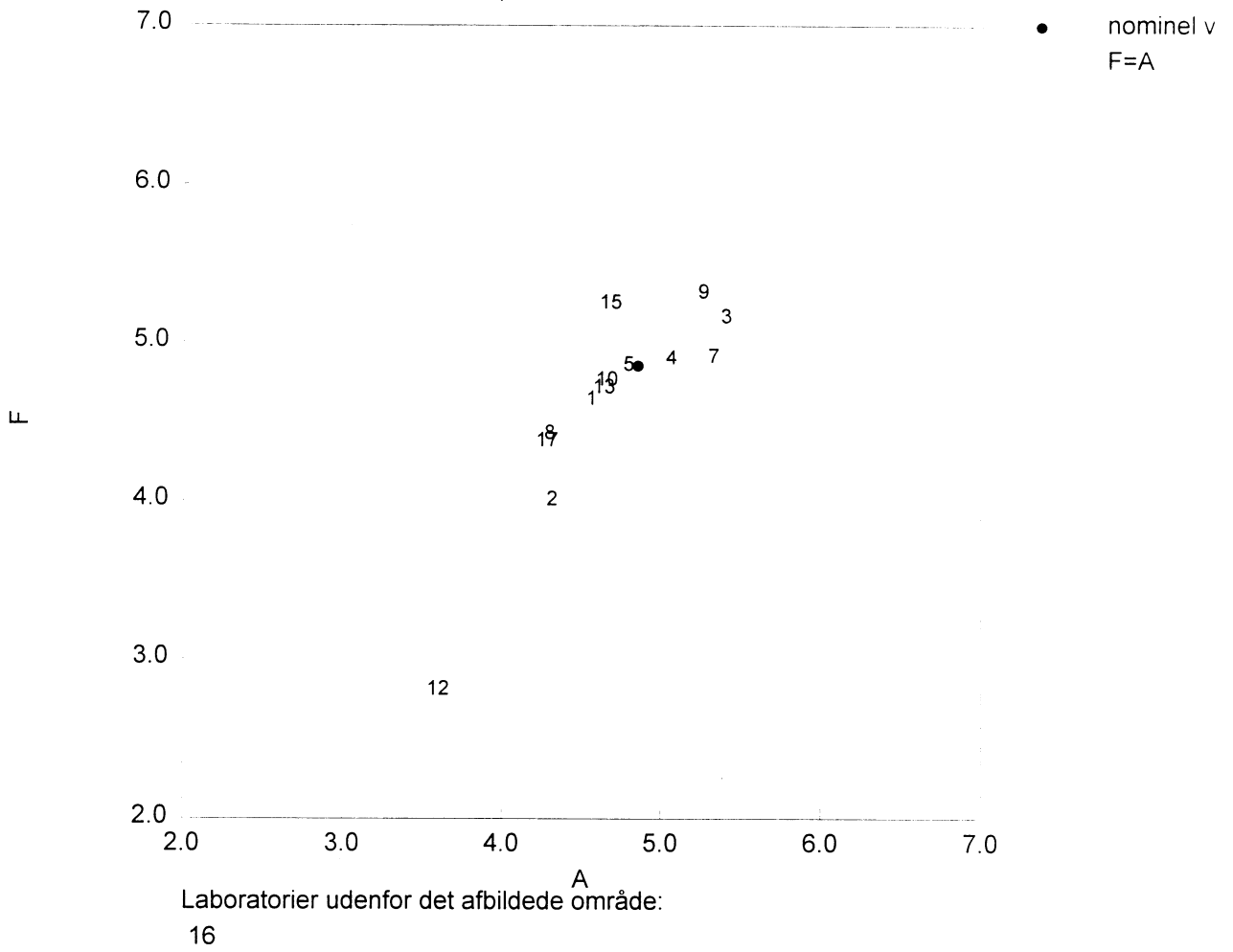
Spike værdi 0 af D



Youden plot,

MTBE, µg/L prøvepar AF

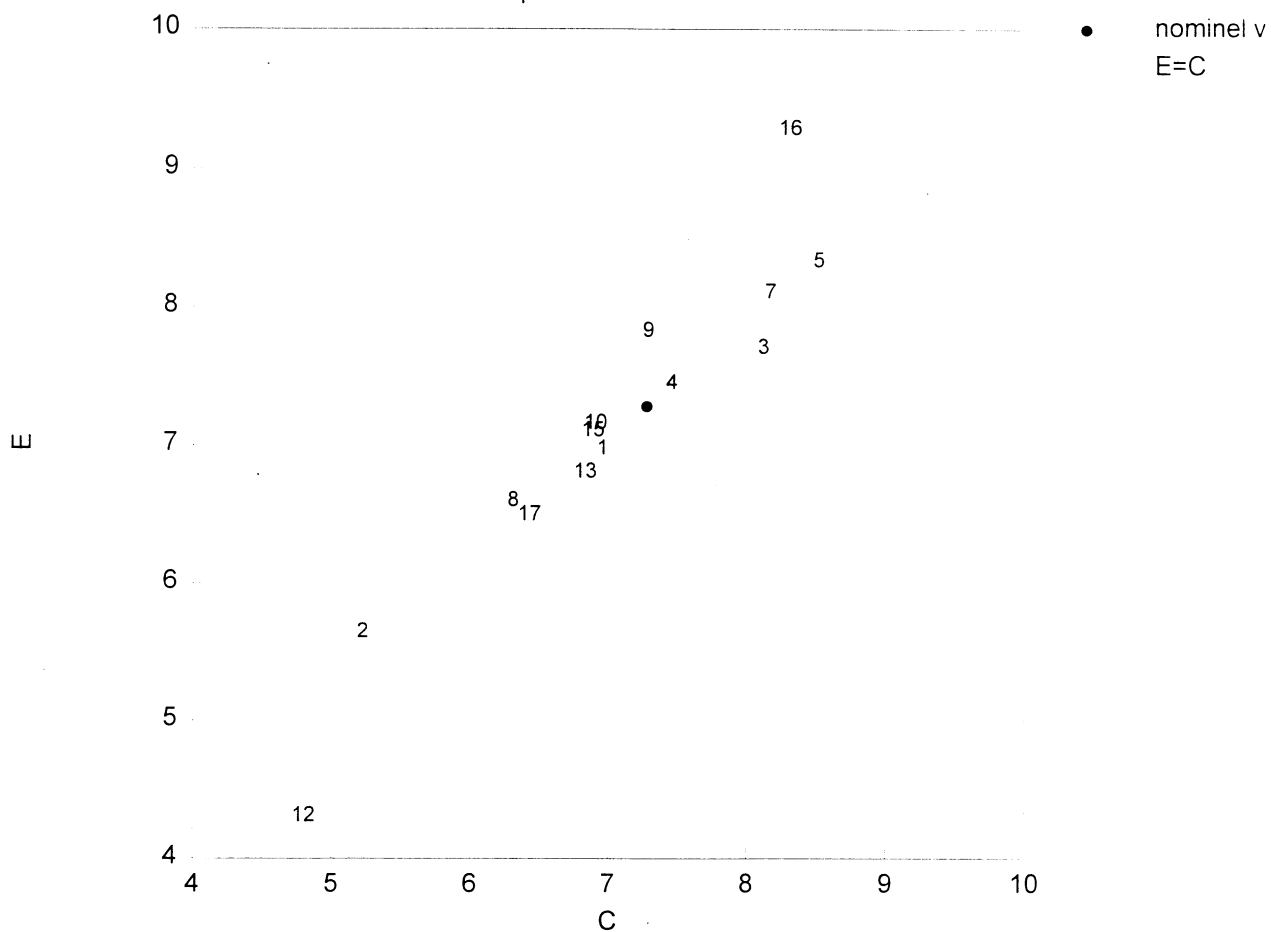
Spike værdi 0 af F



Youden plot,

MTBE, µg/L prøvepar CE

Spike værdi 0 af E



MTBE µg/L
Vurdering af analysekvalitet

Estimation af varianskomponenter

Varians-komponent	Prøvepar AF	Prøvepar BD	Prøvepar CE
$s^2(r)$	0.3252 ²	0.1052 ²	0.2701 ²
$s^2(L)$	0.7686 ²	0.3314 ²	1.1246 ²
$s^2(R)$	0.8345 ²	0.3477 ²	1.1566 ²

ISO 5725 Nøgleparametre

ISO 5725 parameter	Prøvepar AF	Prøvepar BD	Prøvepar CE
Antal lab., p	14	14	14
Antal repl., n	2	2	2
μ	4.850	2.430	7.280
m	4.8077	2.3881	7.0694
s(r)	0.3252	0.1052	0.2701
s(R)	0.8345	0.3477	1.1566
r	0.9106	0.2946	0.7562
R	2.3367	0.9735	3.2384
cv(r)	6.7 %	4.3 %	3.7 %
cv(R)	17.2 %	14.3 %	15.9 %

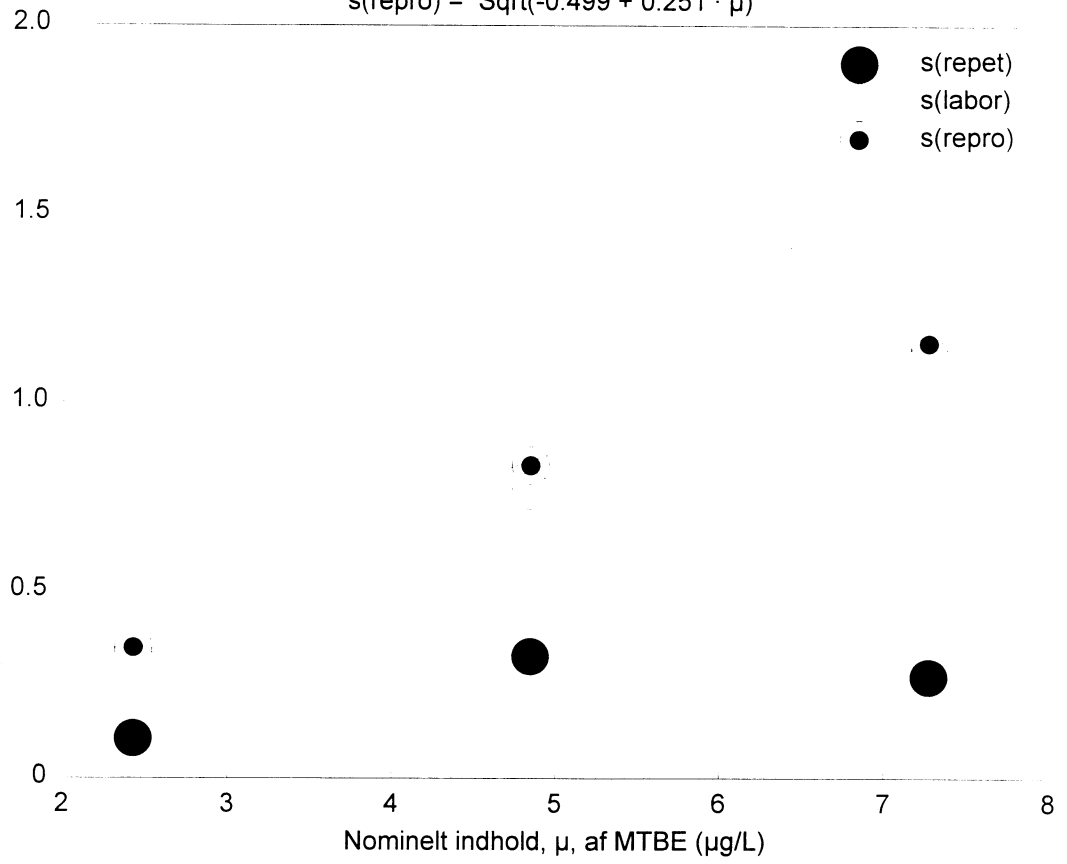
MTBE, µg/L

Sammenligning af konsensus gns. med nominelle værdier

	Prøvepar AF	Prøvepar BD	Prøvepar CE
Antal lab., p	14	14	14
Antal repl., n	2	2	2
Konsensus gns.	4.8077	2.3881	7.0694
nominel værdi	4.850	2.430	7.280
genfindingsprocent	99.1	98.3	97.1

Analyse af usikkerhed

$$s(\text{repro}) = \text{Sqrt}(-0.499 + 0.251 \cdot \mu)$$



MTBE, µg/L
ISO5725: Data for vægtet regressionsanalyse

Laboratorium	Prøvepar AF		Prøvepar BD		Prøvepar CE	
	Vægte µg/L	Vægte µg/L	Vægte µg/L	Vægte µg/L	Vægte µg/L	Vægte µg/L
	1.181	5.726	3.010	7.315	0.868	6.319
1	5.379	5.471	7.101	6.719	6.042	6.049
2	5.091	4.722	6.331	5.419	4.536	4.891
3	6.379	6.082	7.619	7.595	7.052	6.682
4	5.97	5.77	7.86	7.04	6.48	6.46
5	5.65	5.73	7.13	7.59	7.40	7.23
6	-	-	-	-	-	-
7	6.287	5.785	9.603	9.212	7.096	7.031
8	5.071	5.215	6.361	6.237	5.479	5.721
9	6.21	6.27	8.01	7.53	6.33	6.79
10	5.494	5.614	7.147	7.101	5.997	6.209
11	-	-	-	-	-	-
12	4.3	3.3	6.3	5.4	4.2	3.7
13	5.473	5.558	6.072	6.373	5.934	5.902
14	-	-	-	-	-	-
15	5.520	6.189	7.056	7.116	5.982	6.161
16	8.878	7.343	8.700	8.941	7.213	8.055
17	5.05	5.16	6.80	6.89	5.58	5.63

Estimater af parametre:

$$a = 0.023$$

$$b = 0.975$$

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

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

$$y = 0.02 + 0.97 \cdot x + E,$$

$$\sigma\{E\} = \gamma \cdot [(-0.499 + 0.251 \cdot x)^2]$$

Udførte tests	Teststørrelse F/t	Frihedsgrader df	Signifikansniveau p
1 Gennemsnit på ret linje :	0.1836	3-2 84-3	0.6695
2 Hældning forskellig fra 1:	-0.6267	84-2	0.5326
3 Linje gennem tyngdepunkt :	-1.0840	84-2	0.2815
4 Linje forskellig fra y=x :	0.6440	2 84-2	0.5278

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

[Tom side]

Bilag 9 Analysemetode

I tabel 4 er anført de af laboratorierne anvendte oparbejdnings- og analyseteknikker til bestemmelse af MTBE i vand.

Tabel 4

<i>Laboratorie</i>	<i>Oparbejdning/ekstraktion</i>	<i>Apparatur</i>
1	xylen	GC/MS/SIM
2	dichlormethan	GC/MS
3	dichlormethan	GC/MS
4	pentan	GC/MS
5	SPME (solid phase micro extraction)	GC/MS
7	purge and trap	GC/MS
8	headspace	GC/MS
9	dichlormethan	GC/MS
10	dichlormethan/udsaltning	GC/MS
12	headspace	HS- GC/MS
13	dichlormethan/isotopmærket MTBE	GC/MS
15	xylen + isotopmærket MTBE	GC/MS
16	purge and trap	GC/MS/SIM
17	toluen	GC/MS

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
Vejlsovej 25
Postboks 314
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 Rønne
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 gratis ved henvendelse på telefon 46 30 12 00.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

1999

- Nr. 267: Overvågning af fugle 1997-98, resultater fra feltstationerne. Af Laursen, K. (red.). 87 s., 70,00 kr.
- Nr. 268: Phthalates and Nonylphenols in Soil. A Field Study of Different Soil Profiles. By Vikelsøe, J., Thomsen, M., Johansen, E. & Carlsen, L. 126 pp., 50,00 DKK.
- Nr. 269: Tålegrænser for luftforurening. Anvendelse i strategisk miljøplanlægning. Integreret MiljøInformationsSystem IMIS-luftforurening. Af Bastrup-Birk, A., Tybirk, K., Wier, M. & Emborg, L. 123 s., 150,00 kr.
- Nr. 270: Produktion og forekomst af svovlbrinte i Mariager Fjord 1998. Af Fossing, H. & Christensen, P.B. 17 s., 40,00 kr.
- Nr. 271: Proceedings of the 12th Task Force Meeting in Silkeborg, Denmark, October 23-25, 1996. Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Acidification of Rivers and Lakes. By Larsen, S.E., Friberg, N. & Rebsdorf, Aa. (eds.). 49 pp., 40.00 DKK.
- Nr. 272: Forbrug af økologiske fødevarer. Del 1: Den økologiske forbruger. Af Wier, M. & Calverley, C. 130 s., 120,00 kr.
- Nr. 273: Mink *Mustela vison* og ilder *M. putorius*. Mink- og ilderjagten i Danmark 1996/97 og problemer med de to arter i forhold til små fjerkræhold. Af Hammershøj, M. & Asferg, T. 54 s., 60,00 kr.
- Nr. 274: Modeller til bestemmelse af Naturkvalitet på udvalgte Naturtyper ved anvendelse af Neurale netværk. Af Mark, S. & Strandberg, M. 70 s., 60,00 kr.
- Nr. 275: Indpasning af rekreative aktiviteter i forhold til fugleliv og odder i Skjern Å Naturprojekt - en biologisk udredning. Af Madsen, J., Madsen, J.B. & Petersen, I.K. 38 s., 40,00 kr.
- Nr. 276: Grønlandske gåsebestande - en oversigt. Af Boertmann, D. & Glahder, C. 59 s., 60,00 kr.
- Nr. 277: Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 1998. Af Johansen, P., Asmund, G. & Riget, F. 73 s., 100,00 kr.
- Nr. 278: Luftforurening ved en planlagt udvidelse af Billund Lufthavn. Undersøgelse udført af Danmarks Miljøundersøgelser for Billund Lufthavn. Af Berkowicz, R., Fenger, J. & Winther, M. 88 s., 100,00 kr.
- Nr. 279: Pesticider i drikkevand 2. Præstationsprøvning. Af Nyeland, B.A. 261 s., 80,00 kr.
- Nr. 280: Vurdering af effekten af en vindmøllepark ved Overgaard på forekomsten af fugle i EF-fuglebeskyttelsesområde nr. 15. Af Clausen, P. & Larsen, J.K. 31 s., 40,00 kr.
- Nr. 281: Control of Pesticides 1998. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Krongaard, T. & Petersen, K.K. 23 pp., 50,00 kr.
- Nr. 282: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 1998/99 i Danmark. Wing Survey from te 1998/99 Hunting Season in Denmark. Af Clausager, I. 47 s., 40,00 kr.
- Nr. 283: Krager, husskader og småvildt. En vurdering af prædationens effekt på småvildtbestande og muligheden for at begrænse effekten ved jagt og regulering. Af Asferg, T. 49 s., 60,00 kr.
- Nr. 284: Anskydning af vildt. Status for undersøgelser 1999. Af Noer, H., Hartmann, P., Christensen, T.K., Kanstrup, N. & Hansen, E.B. 61 s., 80,00 kr.
- Nr. 285: Naturkvalitet - kriterier og metodeudvikling. Af Nygaard, B., Mark, S., Baattrup-Pedersen, A., Dahl, K., Ejrnæs, R., Fredshavn, J., Hansen, J., Lawesson, J., Münier, B., Møller, P.F., Risager, M., Rune, F., Skriver, J., Søndergaard, M. 116 s., 130,00 kr.
- Nr. 286: Chlorerede, phosphorholdige og andre pesticider i drikkevand. Metodeafprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B.L. 323 s., 150,00 kr.
- Nr. 287: The Danish CORINAIR Inventories. Time Series 1975-1996 of Emissions to the Atmosphere. By Winther, M., Illerup, J.B., Fenhann, J. & Kilde, N. 81 pp., 100,00 DDK.
- Nr. 288: Mere og bedre natur i landbrugslandet - dokumenteret grundlag for en ekstra indsats. Reddersen, J., Tybirk, K., Halberg, N. & Jensen, J. (i trykken).
- Nr. 289: Atmosfærisk deposition af kvælstof 1998. NOVA 2003. Af Skov, H., Hertel, O., Ellermann, T., Skjødt, C.A. & Heidam, N.Z. (i trykken)
- Nr. 290: Marine områder - Status over miljøtilstanden i 1998. NOVA 2003. Af Markager, S. et al. (i trykken)
- Nr. 291: Søer 1998. NOVA 2003. Af Jensen, J.P., Søndergaard, M., Jeppesen, E., Lauridsen, T.L. & Sortkjær, L. (i trykken)
- Nr. 292: Vandløb og kilder 1998. NOVA 2003. Af Bøgestrand, J. (red.) (i trykken)
- Nr. 293: Landovervågningsoplande 1998. NOVA 2003. Af Grant, R. et al. (i trykken)
- Nr. 294: Bilparkmodel. Beregning af udvikling og emissioner. ALTRANS. Af Kveiborg, O. (i trykken)
- Nr. 295: Kvalitetsparametre for haglammunition. En undersøgelse af spredning og indtrængningsevne som funktion af haglenes størrelse og form. Af Hartmann, P., Kanstrup, N., Asferg, T. & Fredshavn, J. (i trykken)
- Nr. 296: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Report for 1998. By Kemp, K. & Palmgren, F. (in press)

DMU har den 15. juni 1999 afholdt en metodeafprøvning: Methyl t-Butyl-ether (MTBE) i drikkevand. Der deltog 17 laboratorier i metodeafprøvningen. Prøvningen omfattede 6 vandige prøver. Koncentrationsniveauet i de vandige prøver var på 2,4-7,3 µg/l. Resultaterne blev vurderet ud fra et statistisk program baseret på ISO guide 5725.

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

ISBN 87-7772-504-2
ISSN 0905-815X