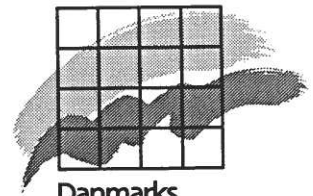


Miljøministeriet



Danmarks  
Miljøundersøgelser

**BIBLIOTEKET**  
Danmarks Miljøundersøgelser  
Kalø, Grenåvej 12, 8410 Rønde

# Aromater i drikkevand

Parallelprøvning, december  
1992.

Faglig rapport fra DMU, nr. 109

Bente A. Nyeland.  
*Afdeling for Miljøkemi.*

Miljøministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser  
Juni 1994

## Datablad

Titel:	Aromater i drikkevand.
Undertitel:	Parallelprøvning, december 1992.
Forfatter: Afdelingsnavn:	Bente A. Nyeland. Afdeling for Miljøkemi.
Serietitel, nr.:	Faglig rapport fra DMU, nr. 109
Udgiver:	Miljøministeriet Danmarks Miljøundersøgelser
Udgivelsesår:	Juni 1994
Laboratoriemålinger:	Karin Birkerød Hansen
ETB:	Majbritt Pedersen-Ulrich
Bedes citeret:	Nyeland, B.A. 1993: Aromater. Parallelprøvning, december 1992. Danmarks Miljøundersøgelser. 100 s - Faglig rapport fra DMU, nr. 109  Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Emneord:	Aromater, parallelprøvning.
ISBN:	87-7772-161-6
ISSN:	0905-815x
Oplag:	200 stk.
Sideantal:	100 sider
Pris:	Kr. 45 (incl.25% moms, excl. forsendelse)
Købes hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Afdeling for Miljøkemi Frederiksborgvej 399 4000 Roskilde Tlf.: 46 30 1200

# Indhold

## Resumé 5

### 1 Indledning 7

### 2 Praktisk tilrettelæggelse 9

#### 2.1 Orienteringsskrivelse 9

#### 2.2 Analysekomponenter og matrix 9

#### 2.3 Forundersøgelser 10

#### 2.4 Prøvefremstilling og kontrol 10

### 3 Resultater 11

#### 3.1 Resultater og statistisk behandling 11

#### 3.2 Blindværdier, genfindning og internkvalitetskontrol 12

### 4 Diskussion 13

### 5 Konklusion og anbefalinger 15

### 6 Referencer 17

### 7 Bilagsoversigt 19

## Danmarks Miljøundersøgelser 100



## Resume

I forbindelse med den anden treårige periode (1993 - 1995) i Grundvandsovervågningsprogrammet har Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) som Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Organiske Specialanalyser i december 1992 udført en parallelprøvning af aromater i drikkevand. 19 danske og udenlandske analyselaboratorier var tilmeldt parallelprøvningen.

Der blev udsendt 6 ampulprøver bestående af de seks aromater: benzen, toluen, o-xylen, m-xylen, p-xylen og naphthalen. Prøvernes koncentrationsniveau var på 600-5000 mg/L, som ved fortynding efter DMU's anvisning på de enkelte laboratorier ville medføre et koncentrationsniveau i de vandige prøver på ca. 0,05-0,5 µg/L. Som dokumentation af ampulprøvernes kvalitet blev der udført kontrollerende forundersøgelser med test af prøvehomogenitet og -stabilitet.

Analyseresultaterne blev vurderet efter en statistisk model, som blev udarbejdet af en arbejdsgruppe nedsat af Miljøstyrelsen. Resultaterne af parallelprøvningen viste, at analyselaboratorierne gennemgående havde en god analysekvalitet med hensyn til repeterbarhed (variation inden for laboratorierne) og dermed lave analysedetektningsgrænser i størrelsesordenen 0,02-0,04 µg/L. Omtrent en tredjedel af laboratorierne havde vanskeligheder med at genfinde mængden af tilsatte komponenter svarende til stoffernes letflygtige karakter.



# 1 Indledning

Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) gennemførte i december 1992 en parallelprøvning vedrørende bestemmelse af indholdet af aromater i drikkevand i koncentrationer på en til fem gange den skønnede analysedetekteringsgrænse. Prøverne indeholdt de nedenfor anførte komponenter opløst i methanol i koncentrationsintervallet 600 til 5000 mg/L. Laboratorierne skulle ud fra de tilsendte ampulprøver fremstille vandige opløsninger med koncentrationer på ca. 0,05-0,5 ug/L.

Resultaterne skulle dels kunne anvendes i laboratoriernes daglige kvalitetssikringsarbejde med analyser af drikkevand og grundvand, dels kunne indgå som materiale i Miljøstyrelsens vurdering af laboratoriernes analysekvalitet i forbindelse med den næste treårige periode (1993-1995) i grundvandsovervågningsprogrammet.

Der blev i 1989 udført en lignende parallelprøvning (DMU rapport, 1989). I denne var de udsendte, vandige prøver fremstillet af DMU.

I den aktuelle parallelprøvning indgik følgende aromater: benzen, toluen, o-xylen, m-xylen, p-xylen og naphthalen. Der var frihed med hensyn til valg af analysemetoder.

DMU har som Miljøstyrelsens Referencelaboratorium på området: Organiske Specialanalyser planlagt og gennemført det praktiske arbejde med parallelprøvningen. Som udgangspunkt for parallelprøvningen blev der anvendt en rapport udarbejdet af en statistisk arbejdsgruppe nedsat af Miljøstyrelsen (*Spliid, 1992*). Den statistiske behandling af de indkomne analyseresultater blev foretaget af DMU's statistiske konsulenter \*).

I parallelprøvningen havde 12 Miljø- og levnedsmiddelkontrollenheder, samt 7 andre laboratorier tilmeldt sig. 18 laboratorier afleverede resultater, og 15 af disse ønskede at blive vurderet med henblik på at udføre grundvandsanalyser i grundvandsmonitoreringen (bilag I).

\*) Civilingeniør Annette Kjær Ersbøll  
Civilingeniør Bjarne Kjær Ersbøll





## 2 Praktisk tilrettelæggelse

### 2.1 Orienteringsskrivelse

Interesserede laboratorier blev i brev af 6. juli 1992 inviteret til at tilmelde sig Referencelaboratoriets planlagte parallelprøvninger i 1992.

I brev af 13. november 1992 blev de tilmeldte laboratorier orienteret om det detaljerede prøvningsforløb. Miljøstyrelsen havde tidligere (1991) udsendt en orientering om, hvilke krav der ville blive stillet til laboratorierne med hensyn til analysekvalitet i forbindelse med udførelse af grundvandsanalyser i grundvandsovervågningen fremover.

Endelig modtog laboratorierne brev dateret den 8. december 1992. Brevet ledsagede de fremsendte vandprøver. Brevet indeholdt instruktion vedrørende procedure for fremstilling af vandige prøver, skemaer til analyseresultaterne samt til blindværdier og til genfindingsforsøg (bilag II).

### 2.2 Analysekomponenter og prøvematrix

De seks udsendte ampulprøver bestod af to prøvepar, som var ægte dobbeltprøver samt af et prøvepar med 10% split level. Ampulmaterialet var fremstillet og testet af firmaet Promochem (bilag VII).

Prøverne indeholdt de følgende seks aromater: benzen, toluen, o-xylen, m-xylen, p-xylen og naphthalen. Koncentrationsniveauet var på 600-5000 mg/L. Komponenterne var opløst i methanol.

Sammen med prøverne fulgte en instruktion vedrørende fremstilling af vandige prøver. Samtlige tilsendte ampulprøver skulle fortyndes med en faktor  $10^7$ , som beskrevet i tabel 5, således at den endelige komponentkoncentration ville være på 0,05-0,5 µg/L i den vandige prøve.

Der var ikke stillet krav til laboratorierne vedrørende antallet af fremstillede og analyserede prøver.

## 2.3 Forundersøgelser

Forud for afholdelse af den aktuelle parallelprøvning blev der udført et kontrolarbejde vedrørende undersøgelse af kvaliteten af de tilsendte ampulprøver. Der blev udført homogenitetstest samt stabilitetstest af de fire anvendte ampulbatches, idet ca 10% af det samlede ampulmateriale blev testet.

Undersøgelsen var baseret på så få manipulationer med materialet som muligt. Prøverne blev fortyndet ca. 2000 gange med pentan og derpå analyseret ved automatiseret on column injektion på gaschromatograf (bilag VIII).

Analysekvaliteten fremgår af bilag VIII.

Der blev desuden udført forsøg med fremstilling af vandige prøver således, at en kontrol af materialets beskaffenhed og fordeling i vandig fase blev efterprøvet.

Resultatet af kontrolanalyser af ampulprøverne viste, at disse var homogene og stabile i prøvningsperioden under opbevaring ved 4°C.

## 2.4 Prøvefremsendelse

Prøverne blev fremsendt til laboratorierne med postvæsenet. Laboratorierne modtog prøverne på fremstillingsdagen med instruktion om, hvorledes de vandige prøver skulle fremstilles. Der var alene instruks om, hvornår prøveresultaterne skulle afleveres, men ikke et fast påbegyndelsestidspunkt.

## 3 Resultater

### 3.1 Resultater og statistisk behandling

Laboratoriernes resultater fremgår af tabel 6-10. Laboratoriernes metodevalg samt kommentarer til resultaterne findes i bilag III og IV.

Den statistiske analyse af de producerede resultater blev udført efter retningslinier angivet i den statistiske rapport (*Spliid, 1992*). Hovedelementerne i det statistiske arbejde, som er beskrevet i bilag IX, omfattede bestemmelse af middelværdi og spredning på prøvepar, beregnet repeterbarhed og reproducerbarhed i forhold til nominal værdi, relativ genfindning for hver komponent og hvert niveau, Youden plot samt regressionsanalyse af gennemsnitlige værdier i forhold til nominal værdi for alle de laboratorier og for de enkelte laboratoriers værdier mod nominal værdi.

Laboratorierne var forud for prøvningen informeret om, at m- og p-xylene kunne angives som en samlet værdi. Den statistiske behandling anvender sum-værdier for m- og p-xylene.

Den statistiske bearbejdning af resultaterne blev foretaget efter relevante justeringer og tests for outliers. Par af prøver blev fjernet, hvis den ene eller begge målinger manglede. Prøvepar d og f blev justeret for splitværdi ved at fratække splitværdierne fra prøve f, som havde den højeste koncentration af de to prøver.

Herefter blev middelværdi og spredning på prøvepar for hver komponent og hvert laboratorium bestemt. Der blev udført tests for outliers ifølge ISO/DIS 5725 (1991). Cochrans test for tilfældige fejl blev udført for enkelte par af målinger i prøvepar i forhold til hinanden, for hver komponent og hvert prøvepar separat. Par af observationer blev fjernet, hvor den ene eller begge målinger blev fundet at være outliers. Ved Grubbs test for systematiske fejl blev middelværdien af hvert prøvepar for hver komponent testet for alle laboratorier. Hvis et laboratorium blev fundet at være en outlier, blev de aktuelle resultater for prøvepar fjernet.

Der blev udført variansanalyse for hver komponent og hvert prøvepar. Desuden blev der bestemt repeterbarhed (spredning indenfor laboratorier:  $\sigma_{\text{repet}}$ ), spredning mellem laboratorier (Std:  $\sigma_{\text{std}}$ ) samt reproducerbarhed (den samlede spredning:  $\sigma_{\text{repro}}$ ), idet

$$\sigma_{\text{repro}}^2 = \sigma_{\text{repet}}^2 + \sigma_{\text{std}}^2$$

Genfinding blev beregnet som den relative middelfinding af laboratoriernes genfinding for hver komponent og hvert prøvepar. Den relative genfinding er således forholdet mellem den målte og den nominelle værdi.

Da variansen var afhængige af koncentrationsniveauet i prøverne valgtes at udføre en vægtet regressionsanalyse. I bilag IX er den vægtede regressionsanalyse udtrykt i tabelform. Liniens afskæring på Y-aksen giver information om eventuel baggrundskontaminering, mens liniens hældning, afvigelse fra hældning 1 samt middeldifferens mellem målt og sand værdi er indikatorer for afvigelser, som hovedsagelig er forårsaget af systematiske fejl. De grafiske afbildninger af laboratoriernes regressionsanalyser blev tilsendt de relevante laboratorier.

Bilag IX omfatter regressionsanalyser af laboratoriernes samlede middelværdier i forhold til de nominelle værdier. Desuden er de gennemsnitlige reproducerbarheder angivet i de tre niveauer.

Youden plottene blev udført for samtlige laboratorier og separat for hver komponent og hvert prøvepar. Resultaterne bør ligge så tæt ved den nominelle værdi som muligt. Resultater grupperet i en langstrakt, smal ellipseformet indikerer, at systematiske fejl dominerer, mens resultater grupperet i en kort, bred ellipseformet viser, at tilfældige fejl dominerer.

### **3.2 Blindværdier og genfinding**

Resultaterne af laboratoriernes blind- og genfindingsforsøg fremgår af bilag V og VI. For enkelte laboratorier var der problemer med baggrundskontaminering. Laboratoriernes blindværdier blev opgivet til at ligge i området (0-0,09 µg/L).

Med hensyn til genfindingsforsøg udførte en del laboratorier ikke disse, idet genfindingsproceduren er indarbejdet i selve metoden. Metodens standardprøver gennemgik således samme procedure som prøverne.

## 4 Diskussion

I tabel 2 findes en oversigt over væsentlige resultater produceret efter den beskrevne statistiske behandling.

Repeterbarheden (spredning indenfor laboratorierne) er tilfredsstillende. Som forventelig er den stigende med stigende koncentration. Værdierne på laveste koncentrationsniveau antyder, at laboratoriernes analysemetoder har analysedetektionsgrænser i størrelse 0,02 - 0,04 µg/L for alle 6 komponenter. Spredningen mellem laboratorier (Std. mellem lab.) er ca. dobbelt så stor som repeterbarheden. Std. mellem lab. er et udtryk for laboratoriernes systematiske fejl og således absolut acceptabel. Reproducerbarheden udtrykker den samlede spredning og domineres af spredningen mellem laboratorierne, hvor de systematiske fejl er dominerende.

Tabel 1

Konc. niveau	Prøve	Komponent	n	N µg/L	X µg/L	Repetérbarhed µg/L	Std. mellem lab µg/L	Reproducerbar- hed µg/L
1	a/b	B	13/13	0,5004	0,490/0,494	0,0120	0,0178	0,0215
		T	15/15	0,4004	0,407/0,403	0,0147	0,0383	0,0410
		o-X	17/17	0,4521	0,481/0,474	0,0329	0,0530	0,0624
		m-X	17/17	0,3007	0,690/0,691	0,0552	0,0931	0,1082
		p-X Na	17/17	0,3509 0,2801	0,311/0,338	0,0501	0,0564	0,0755
2	c/e	B	14/14	0,0610	0,0698/0,0678	0,0069	0,0145	0,0160
		T	14/14	0,0650	0,0691/0,0672	0,0059	0,0072	0,0093
		o-X	13/13	0,0700	0,0752/0,0699	0,0068	0,0041	0,0099
		m-X	13/13	0,0755	0,163/0,153	0,0115	0,0104	0,0155
		p-X Na	15/15	0,0812 0,0900	0,0915/0,0889	0,0043	0,0049	0,0066
3	d/f	B	16/16	0,2114/0,2314	0,216/0,232	0,0131	0,0285	0,0313
		T	13/13	0,2302/0,2553	0,226/0,246	0,0101	0,0107	0,0147
		o-X	14/14	0,2202/0,2402	0,218/0,243	0,0098	0,0218	0,0239
		m-X	15/15	0,2000/0,2208	0,446/0,493	0,0312	0,0515	0,0602
		p-X Na	14/15	0,2402/0,2669 0,2253/0,2700	0,224/0,278	0,0160	0,0266	0,0310

X : middelværdi af alle resultater (prøvepar c/f justeret for splitværdi)  
n : antal laboratorier (outliers udelukket)  
N : nominal værdi

B : benzen  
T : toluen  
o-X : o-xylen  
m-X : m-xylen  
p-X : p-xylen  
Na : naphthalen

## 5 Konklusion og anbefalinger

De fremsendte prøver var homogene og stabile i den relevante analyseperiode forudsat, at prøverne har været opbevaret under betryggende forhold.

De opnåede repeterbarheder på laveste koncentrationsniveau multipliceret med en faktor 3 vil for alle 6 komponenter give en omtrentlig analysedetektningsgrænse på 0,02-0,04 µg/L. Variationen mellem laboratorierne sammenholdt med de relative genfindinger, afbildning i Youden plot samt de lineære regressionsanalyser for alle laboratorier viser, at laboratorierne ikke har haft større problemer med at genfinde de flygtige komponenter i de udsendte ampuller.

Laboratoriernes metodiske genfindingsresultater viser, at ca. 40% af laboratorierne har en genfindingsprocent på over 75% for benzen. Det må kunne kræves, at der for de bedste laboratorier kan påvises en genfindingsprocent på mindst 75% for samtlige 6 komponenter.





## 6 Referencer

*Nyeland, B.A. & Spliid, N.H. (1989): Aromat interkalibrering 1989. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport .*

*Spliid, H. (1992): Statistiske Procedurer til Analyse af Data fra Interkalibrering af Specialanalyser. Miljøstyrelsen. Rapport version 26. januar 1992.*

*ISO/DIS 5725. 1991.: Part 2: A basic Method for the Determination of Repeatability an Reproducibility of a Standard Measuring Method.*

*Glaser, J.A., Foerst, D.L., McKee, G.D., Quave, S.A., Budde, W.L. (1981): Env. Sci. & Techn. 15 (12): 1426-1435.*

*Mesley, R.J., Pockhington, W.D., Walker, R.F. (1991): Analyst 116: 975-990*



## **7 Bilagsoversigt**

### **Bilag I**

Tilmeldte laboratorier 21

### **Bilag II**

Korrespondance 23

### **Bilag III**

Anvendte analysemetoder 39

### **Bilag IV**

Laboratoriernes bemærkninger 41

### **Bilag V**

Blindværdier 43

### **Bilag VI**

Metodisk genfindingsprocent 45

### **Bilag VII**

Forundersøgelser 47

### **Bilag VIII**

Analyse kvalitet, DMU 55

### **Bilag IX**

Statistisk behandling af datamateriale 57



# Bilag I

## Tilmeldte laboratorier

### Miljø- og Levnedsmiddelkontroleheder:

Esbjerg  
Fredericia  
Glostrup  
Helsingør  
Holbæk  
Horsens  
København  
Næstved  
Odense  
Skovlunde  
Svendborg  
Aalborg

### Andre laboratorier:

Alfred Jørgensens Laboratorium A/S, Frederiksberg  
Dansk Teknologisk Institut, Tåstrup  
Hedeselskabet, Viborg  
KIWA N.V., Holland  
Miljø-Kemi, Dansk Miljøcenter A/S, Rødovre  
Steins Laboratorium A/S, Brørup  
Vandkvalitetsinstituttet, Hørsholm



## **Bilag II**

### **Korrespondance**





Miljøministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser

Enhed

Reference

Dato

Journalnr

Miljøkemi

BAN

6. juli 1992

2-9420

Til laboratorier,  
der udfører analyser for  
organiske mikroforureninger.

**Parallelprøvninger 1992. Organiske specialanalyser i grundvand:  
Pesticider, phenoler og aromater.**

Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) afholder i 1992 tre parallelprøvninger inden for vandområdet. Udsendelsen af prøver vil finde sted på følgende datoer:

1. Pesticider i ledningsvand: Tirsdag den 15. september 1992.
2. Phenoler i ledningsvand: Tirsdag den 10. november 1992.
3. Aromater i ledningsvand: Tirsdag den 8. december 1992.

Hver parallelprøvning vil omfatte 6 prøver, der analyseres for de komponenter, der fremgår af vedlagte bilag. Koncentrationsniveauet fremgår ligeledes af bilaget. Resultaterne behandles statistisk som beskrevet i rapporten fra den af Miljøstyrelsen nedsatte statistikerarbejdsgruppe. Rapporterne over de afholdte parallelprøvninger vil desuden indeholde dokumentation for homogenitet og stabilitet af prøverne gennem 2 døgn.

Prisen for deltagelse i parallelprøvning nr.1 og 2 vil være 18.000 kr. pr. parallelprøvning. Pris for parallelprøvning nr.3 vil være på 10.500 kr., alle ekskl. moms. Beløbet betales ved fremsendelsen af prøverne.

Tilmelding bedes anført på vedlagte tilmeldningsskema og indsendt til Danmarks Miljøundersøgelser senest den 10. august 1992.

Med venlig hilsen

*Bente Nyeland*  
Bente A. Nyeland

## Bilag.

### Parameterliste.

### Koncentrationsniveau.

#### 1. Pesticider.

0.01-0.1 µg/l

Simazin  
Atrazin  
MCPA  
Mechlorprop  
Dichlorprop  
DNOC  
Dinoseb

#### 2. Phenoler.

0.05-0.2 µg/l

Phenol  
4-methylphenol  
2,4-dimethylphenol  
2,6-dimethylphenol  
4-chlor-,2-methylphenol  
2,4-dichlorphenol  
2,6-dichlorphenol  
2,4,6-trichlorphenol  
2,3,4,6-tetrachlorphenol  
Pentachlorphenol

Ved parallelprøvning nr.1 og 2 forudsættes prøverne leveret i laboratoriernes egne flasker.

#### 3. Aromater.

0,05-0,4 µg/l.

Benzen  
Toluen  
o-Xylen  
m-Xylen  
p-Xylen  
Naphthalen

Denne parallelprøvning er planlagt udført i to trin. Den 8. december 1992 udsendes 6 prøver på ampulform til analyse. Afhængigt af analyseresultaterne udsendes snarest efter et ikke fastsat antal vandige prøver til analyse.

Samtlige tilsendte vandprøver i de tre parallelprøvninger vil indeholde en mindre mængde methanol fra tilsætning af stamopløsning.

**TILMELDINGSSKEMA.**

Laboratorium:

Kontaktperson:

**Parallelprøvninger i 1992: Organiske specialanalyser.**

- |  |   |
|--|---|
| 1. Pesticider i ledningsvand.<br>Den 15. september 1992. | Ønsker at deltage: JA / NEJ<br>Ønsket prøvevolumen: |
| 2. Phenoler i ledningsvand.<br>Den 10. november 1992.    | Ønsker at deltage: JA / NEJ<br>Ønsket prøvevolumen: |
| 3. Aromater i ledningsvand.<br>Den 8. december 1992.     | Ønsker at deltage: JA / NEJ<br>Ønsket prøvevolumen: |

Skemaet bedes returneret til:

Danmarks Miljøundersøgelser,  
Afdeling for Miljøkemi,  
Frederiksborgvej 399,  
Postbox 358,  
4000 Roskilde

Senest den 10. august 1992.



Til de deltagende laboratorier  
i parallelprøvninger 1992.

### Parallelprøvning af aromater i vand - uge 50.

Forløbet af ovennævnte parallelprøvning skitseres hermed:

#### **Prøver.**

Der udsendes 6 ampul prøver med de seks komponenter opløst i methanol. Laboratorierne fremstiller ud fra dette materiale selv 6 vandige prøver.

#### **Analysemetoder.**

Der vil være metodefrihed i forbindelse med denne parallelprøvning. Den metodiske detektionsgrænse forventes at ligge i intervallet 0,05-0,5 µg/L pr. komponent.

De seks prøver analyseres som 6 enkeltkomponenter, dog kan m-xylen og p-xylen analyseres som en fælles komponent. Der foretages 1 oparbejdning pr. prøve.

Laboratorierne korrigerer selv for genfindingsprocent (% genfundet mængde af tilsat komponent i vandig prøve fremstillet af det enkelte analyselaboratorium) og blindværdi. Disse opgives sammen med prøvernes resultater til Referencelaboratoriet.

**Tidsskema.**

Tirsdag den 8. december 1992 fremsendes de 6 prøver med post. Prøverne forventes leveret til laboratorierne den 9. december 1992. Hvis prøverne ikke er modtaget på denne dato kan undertegnede kontaktes for fremsendelse af ny pakning.

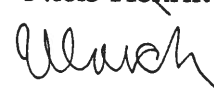

Er der spørgsmål i forbindelse med afholdelse af parallelprøvningen kan der naturligvis rettes henvendelse til undertegnede.

Med venlig hilsen



Bente A. Nyeland

Niels Henrik Spliid



## Protokol for aromatparallelprøvning den 8. december 1992.

---

Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Miljøkemi afholder parallelprøvning for indhold af aromater i ledningsvand den 8 december 1992.

Komponenter: Prøverne skal analyseres for indhold af 6 aromater: benzen, toluen, o-xylen, m-xylen, p-xylen og naphthalen, evt. analyseres m-xylen og p-xylen samlet.

Prøvetype: Laboratorierne fremstiller selv prøver ud fra ledningsvand spiket med de pågældende komponenter.

Prøveantal: 6.

Koncentrationsområde: 0,05 µg/L - 0,5 µg/L.

Prøvefremstilling: Prøverne fremsendes ved hjælp af postvæsenet. Instruktion om fortyndingsprocedure vedlægges ampulmaterialelet.

Referencelaboratoriet anvender ved sin afpipettering, automat pipetter af typen Gilson, Pipetman max volumen: 200 µL.

Der anvendes følgende afpipetteringsprocedure:

- Pipetten "skylles" med luft 10 gange.
- Pipetten "skylles" 3 gange med a. vand, b. den aktuelle opløsning, således at pipettens headspace mættes med opløsningsmidlets dampe.
- Pipetten fyldes med opløsningen, idet pipettens stemmel frigøres i langsomt tempo, således at risikoen for at udtrække de flygtige stoffer i opløsningen minimeres.

Prøveudsendelse: Prøverne fremsendes, så de forventes at være laboratorierne i hænde den 9. december 1992.

Kontrol: De anvendte ampuller kontrolleres over for Supelco-ampuller og over for DMU's egne standarder, med henblik på dokumentation af homogenitet og stabilitet.

Tidsforløb: Resultaterne skal være indberettet til DMU senest onsdag den 13. januar 1993. Senere modtagne resultater vil ikke blive statistisk behandlet. Uge 4 modtager laboratorierne deres indtastede data til kontrol og uge 6 udsendes spike-værdier og de samlede data fra de deltagende laboratorier til orientering. Den endelige rapport fremsendes senere. Der vil ikke være personsammenfald mellem personer i DMU, der står for prøvefremstilling, og personer der ekspederer laboratorierne data til kodning og statistisk behandling.

Statistik: Laboratorierne data vil blive behandlet som beskrevet i Miljøstyrelsens statistikrapport.

Bente A. Nyeland, den 11. november 1992



Til deltagende laboratorier  
i parallelprøvningen den 8. december 1992

### Parallelprøvning af aromater, den 8. december, 1992.

Hermed leveres 6 ampuller mærket a, b, c, d, e og f til analyse for aromater, jvf. vedlagte skemaer. Ampullerne bedes opbevares ved 4°C indtil analysetidspunktet.

#### Prøvefremstilling.

De deltagende laboratorier fremstiller selv vandige opløsninger ud fra de tilsendte ampuller (se bilag 1).

Koncentrationsniveauet i de fremstillede vandprøver vil være i intervallet 0,05-0,5 µg/L.

De pågældende aromater er opløst i methanol, og de vandige prøver vil indeholde ca. 0,1 mg/L methanol. Hver ampul indeholder ca. 1 mL koncentrat.

Prøveforberedelse og analyse kan påbegyndes på ethvert tidspunkt efter modtagelsen af prøvematerialet.

Der foretages kun én oparbejdning af hver prøve.

Resultaterne af de analyserede vandprøver (et resultat pr. prøve) korrigeret for genfinding og evt. blindværdi anføres med tre decimaler i vedlagte skema nr. 1.

På skema 1 anføres ligeledes om laboratoriet alene ønsker en statistisk behandling eller også en vurdering med henblik på grundvandsmonitoring.

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

Kuerten med de udfyldte skemaer bedes mærket "Parallelprøvning-aromater" og sendt eller fax'et til:

Danmarks Miljøundersøgelser  
Afdeling for Miljøkemi  
Frederiksborgvej 399  
Postboks 358  
4000 Roskilde  
Fax nr. 46 30 1114


således at de er fremme senest **onsdag den 13. januar 1993.**

Senere modtagne resultater behandles ikke.

Eventuelle spørgsmål i forbindelse med parallelprøvningen besvares naturligvis gerne.

Med venlig hilsen

 Niels Henrik Spliid

  
Bente A. Nyeland

# SKEMA 1.

## LABORATORIUM:

Komponent	Vandprøver					
	µg/L					
	a	b	c	d	e	f
Benzen						
Toluen						
o-Xylen						
m-Xylen						
p-Xylen						
Naphthalen						

Resultater anføres med 3 decimaler.

Ønsker alene resultaterne statistisk behandlet

JA/NEJ

Ønsker statistisk behandling  
og vurdering med henblik på grundvandsmonitoring

JA/NEJ

I felter, hvor data mangler anføres:

- hvis komponenten ikke er analyseret.
- hvis komponenten ikke kunne detekteres.
- hvis bestemmelsen er mislykket.

**BEMÆRKNINGER:**

## SKEMA 2.

LABORATORIUM:

Komponent	Genfindingsforsøg		Blindværdier	Bemærkninger
	niveau µg/L	fundet %	µg/L	
Benzen				
Toluen				
o-Xylen				
m-Xylen				
p-Xylen				
Naphthalen				

Apparatur:

Prøveforberedelse:

Parallelprøvning af aromater.  
Den 8. december 1992.

Fremstilling af vandige aromtopløsninger  
ud fra ampulmateriale  
(ampuller mærket a, b, c, d, e, f).

1. Opløsning I.

Forskrift til fremstilling af opløsning I bør følges af samtlige laboratorier.

Aromatkoncentratet (eks.: ampul a) fortyndes i denne procedure med en faktor 1.000.

- a. Der anvendes ledningsvand til fremstilling af prøverne. Vandet fra vandhanen skal løbe frit i ca. 10 minutter før brug.
- b. En 100 mL målekolbe fyldes derpå med ca. 95 mL ledningsvand og henstår til temperaturligevægt (20°C).
- c. Ampul a stabiliseres ved 20°C.
- d. Ampul a åbnes ved at afbrække toppen ved mærket. Umiddelbart herefter afpipetteres 100 µL opløsning fra ampullen.
- e. De 100 µL injiceres hurtigt og dybt i den vandfyldt 100 mL målekolbe. Der efterfyldes med ledningsvand til 100,0 mL.
- f. Målekolben vendes 20 gange (opløsning I).

## 2. Opløsning II.

Opløsning II fremstilles som den vandige opløsning der skal oparbejdes efter de enkelte laboratoriers forskrifter.

Fortyndingsfaktoren er i denne procedure 10000. Det afpipetterede volumen fra opløsning I og det endelige volumen af opløsning II afhænger af det enkelte laboratories krav til prøvevolumen.

Følgende eksempel anvendes af Referencelaboratoriet.

- a. En 1000 mL målekolbe fyldes med ca. 990 mL ledningsvand og henstår til temperaturligevægt.
- b. Der afpipetteres 100  $\mu$ L af opløsning I.
- c. De 100  $\mu$ L (opløsning I) injiceres dybt i 1000 mL målekolben. Der efterfyldes til 1000,00 mL med ledningsvand.
- d. Målekolben vendes 20 gange (opløsning II).
- e. Opløsning II oparbejdes efter laboratoriets forskrift for vandige aromatanalyser.

## Bilag III

### Anvendte analysemetoder

Analysemetoderne er angivet som et to-cifret tal. Det første ciffer angiver ekstraktionsprincip, det andet ciffer angiver chromatografi- og detektionsmetode.

1. ciffer: Ekstraktionsmetode.

Metodenummer	Princip
1	n-pentan
2	purge and trap

2. ciffer: Chromatografi- og detektionsmetode.

Metodenummer	Princip
1	GC-FID
2	GC-ECD
3	GC-MS
4	GC-PID

GC: Gaschromatografi.  
FID: Flammeionisationsdetektor.  
ECD: Electroncapture detector.  
MS: Masse selektiv detector.  
PID: Photoionisationsdetektor.

Tabel 2

Laboratorium	Metodekode
A	11
B	23
C	11
D	13
E	14
F	11
G	12
H	13
I	11
J	13
K	13
L	13
M	11
N	11
O	11
P	11/3
Q	11
R	11



## Bilag IV

### Laboratoriernes bemærkninger

Bemærkninger vedrørende enkeltanalyser eller sumanalyser af m-og p-Xylen er ikke medtaget. Der henvises her til resultatskemaerne bilag IX.

Laboratorium J: Analysen af prøve D er kasseret.

Laboratorium N: Ovenstående resultater er fra kolonnen som ikke adskiller m-og p-xylen. Da denne kolonne anses for at give de mest pålidelige resultater, ønskes disse værdier anvendt ved den statistiske behandling. Kun i tilfælde af, at det ved udvælgelsen af laboratorier til grundvandsmonitoringen vil blive tillagt betydning, at laboratoriet kan adskille xylenene, ønskes resultaterne i skema 1A for m- og p-xylen i prøverne a, b, d, og f inddraget i vurderingen.



# Bilag V

## Blindværdier µg/L

Lab/Komponent	Benzen	Toluen	o-Xylen	m-Xylen	p-Xylen	Napthalen
A	0,050	-	-	- <sup>+</sup>	-	-
B	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
C	-	-	-	-	-	-
D	-	0,029	-	0,060	0,06	-
E	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005 <sup>+</sup>	-	<0,005
F	0	0	0	0 <sup>+</sup>	0	0
G	0,022	-	-	-	-	-
H	-	0,052	-	-	-	-
I	0	0	0	0 <sup>+</sup>	0	0
J	-	-	-	-	-	-
K	-	0,012	0,004	0,009	-	-
L	<10	<10	<10	<10	<10	<10
M	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01 <sup>+</sup>	<0,01	<0,01
N	0,019 0,003	0,005 0,009	0	0	0	0,061 0,048
O	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
P	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Q	0,089	0,011	-	- <sup>+</sup>	-	-
R	0,003	0,003	-	-	-	-

- Ikke påvist

+ Sum af m- og p-Xylen



## Bilag VI

### Metodisk genfindingsprocent\*

Lab/Komponent	Benzen	Toluen	o-Xylen	m-Xylen	p-Xylen	Napthalen
A	54,0	91,5	111,0	114,0 <sup>+</sup>		113,2
B	100	100	100	100 <sup>+</sup>		100
C						
D	100	100	100	100	100	100
E	58	87	99	100 <sup>+</sup>		96
F	75	87	96	100 <sup>+</sup>		100
G						
H	110	103	103	114 <sup>+</sup>		105
I	110	93	110		98 <sup>+</sup>	98
J						
K	41	70	87	86 <sup>+</sup>		96
L	98	102	99	97	101	100
M	75	82	81	85 <sup>+</sup>		79
N	60	93	108	110 <sup>+</sup>		111
O	40	100	100	100	100	100
P	85	95	100	100 <sup>+</sup>		100
Q	52,7	83,6	100	100 <sup>+</sup>		100
R	51,6	84,8	94,3	93,2 <sup>+</sup>		88,0

+ Sum af m- og p-Xylen

\* Genfindingsprocenter er bestemt på 1 koncentrationsniveau for samtlige komponenter.



# Bilag VII

## Forundersøgelser

Forundersøgelserne omfattede dokumentation af ampullernes homogenitet og stabilitet samt fastlæggelse af nominelle værdier.

Alle forsøg blev udført i termostateret laboratorium ved  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  i stinkskabe uden ventilation. Alt glasapparat til prøvefremstilling var specialrenset og udglødet ved  $450^{\circ}\text{C}$ .

Der blev anvendt A-certificerede målekolber og automatpipetter af mærkerne Socorex (5,0 mL) og Gilson/pipetman (100-200-1000  $\mu\text{L}$ ).

Det volumetriske udstyr var kontrolleret efter laboratoriets kvalitetssikringskrav.

Ampulmaterialet blev undersøgt i henhold til internationale guidelines. Der blev tilfældigt udvalgt 10% ampulmateriale fra hvert koncentrationsniveau. Materialet blev fortyndet til passende koncentration med n-pentan tilsat intern standard. Prøverne blev analyseret ved gaschromatografi med flammeionisationsdetektor efter referencelaboratoriets analysemetode (bilag VIII). Ampullernes nominelle værdier som angivet af Promochem samt den volumetriske fortyndingsrække er angivet i tabel 3. Metodens blindværdi, genfindingsprocent samt usikkerhed er angivet i bilag VIII.

Ved prøveudsendelsen var ampullerne mærket.

c e (niveau 1)

d f (niveau 2)

a b (niveau 3)

Tabel 3. Stamopløsning/Promochem ampuller mg/L.

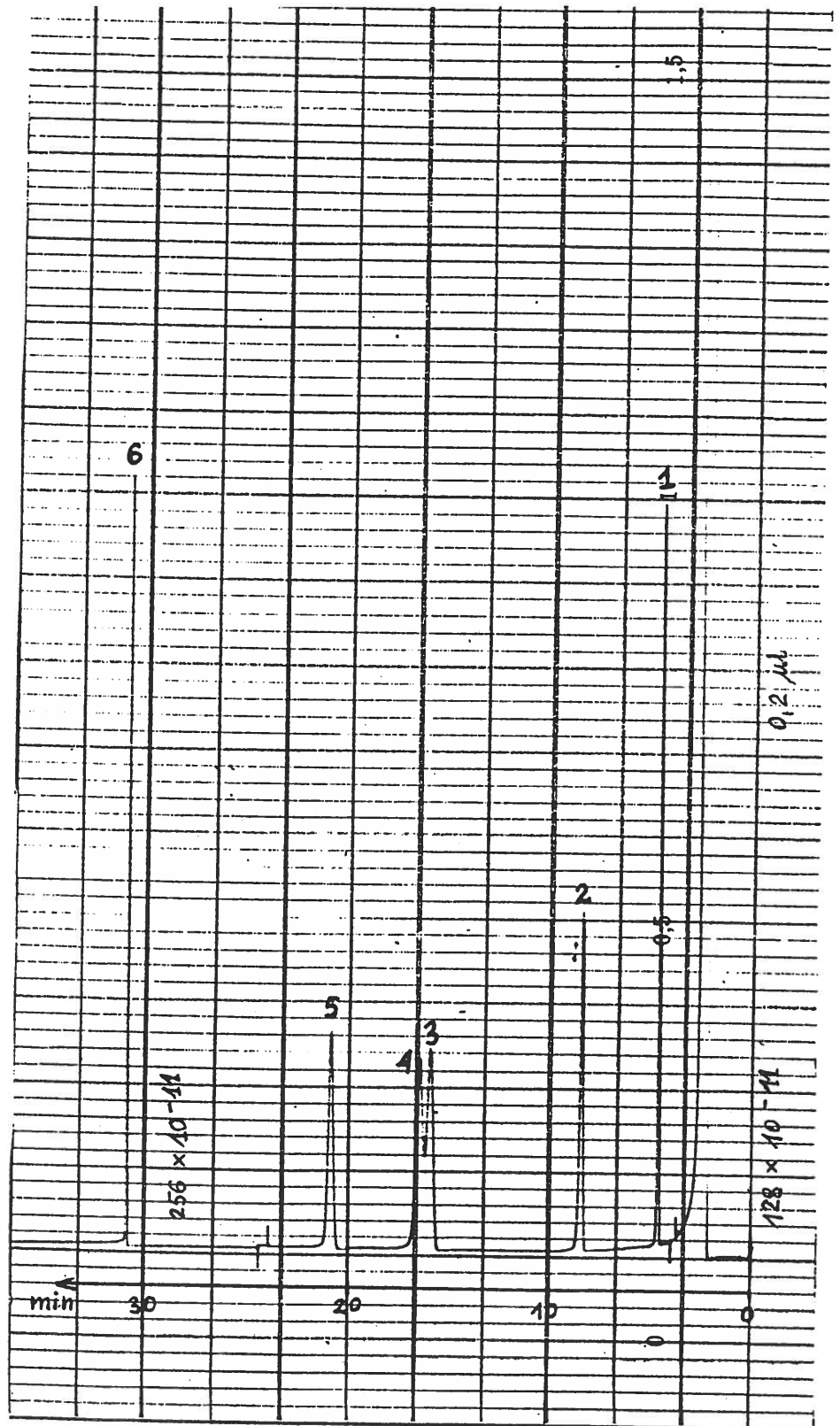
Koncentrationsniveau	Benzen	Toluen	o-Xylen	m-Xylen	p-Xylen	Napthalen	Volumetrisk fortyndingsserie i (mL)
Solution							
1	610	650	700	755	812	900	0,1 : 100 0,1 : 1000
2	2114	2302	2202	2000	2402	2253	0,1 : 100 0,1 : 1000
3	2314	2553	2402	2208	2669	2700	0,1 : 100 0,1 : 1000
4	5004	4004	4521	3007	3509	2801	0,1 : 100 0,1 : 1000



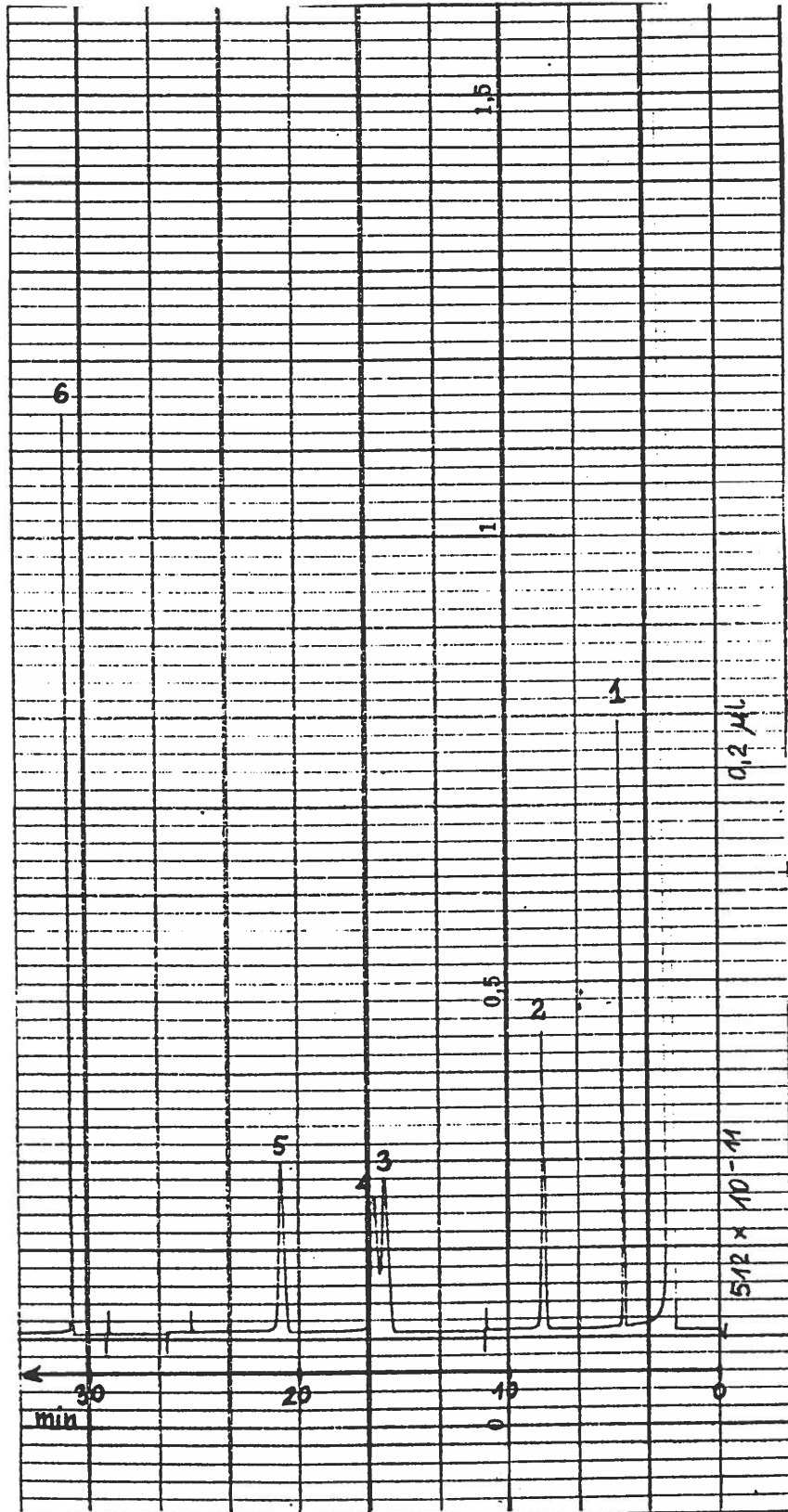
## Standard BTX Solutions in MeOH

Solution	Component	Concentr. mg/L	No. of Amp.
Nr. 1	Benzene	610	75
	Toluene	650	↙ ↘
	o-Xylene	700	c e
	m-Xylene	755	
	p-Xylene	812	
	Naphthalene	900	
	Nr. 2	Benzene	2114
Toluene		2302	↓
o-Xylene		2202	d
m-Xylene		2000	
p-Xylene		2402	
Naphthalene		2253	
Nr. 3		Benzene	2314
	Toluene	2553	↓
	o-Xylene	2402	f
	m-Xylene	2208	
	p-Xylene	2669	
	Naphthalene	2700	
	Nr. 4	Benzene	5004
Toluene		4004	↙ ↘
o-Xylene		4521	a b
m-Xylene		3007	
p-Xylene		3509	
Naphthalene		2801	

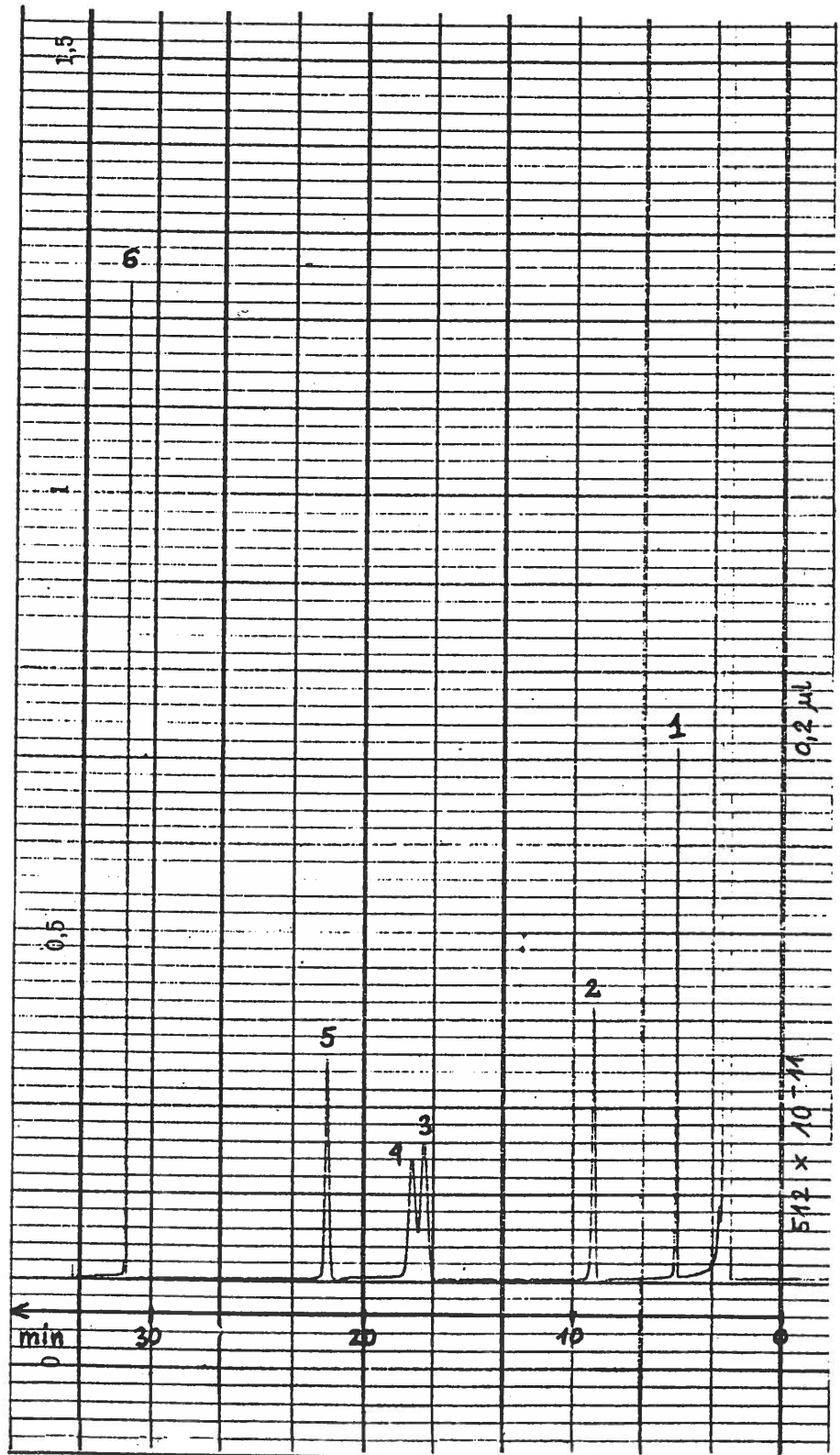
# Solution 1

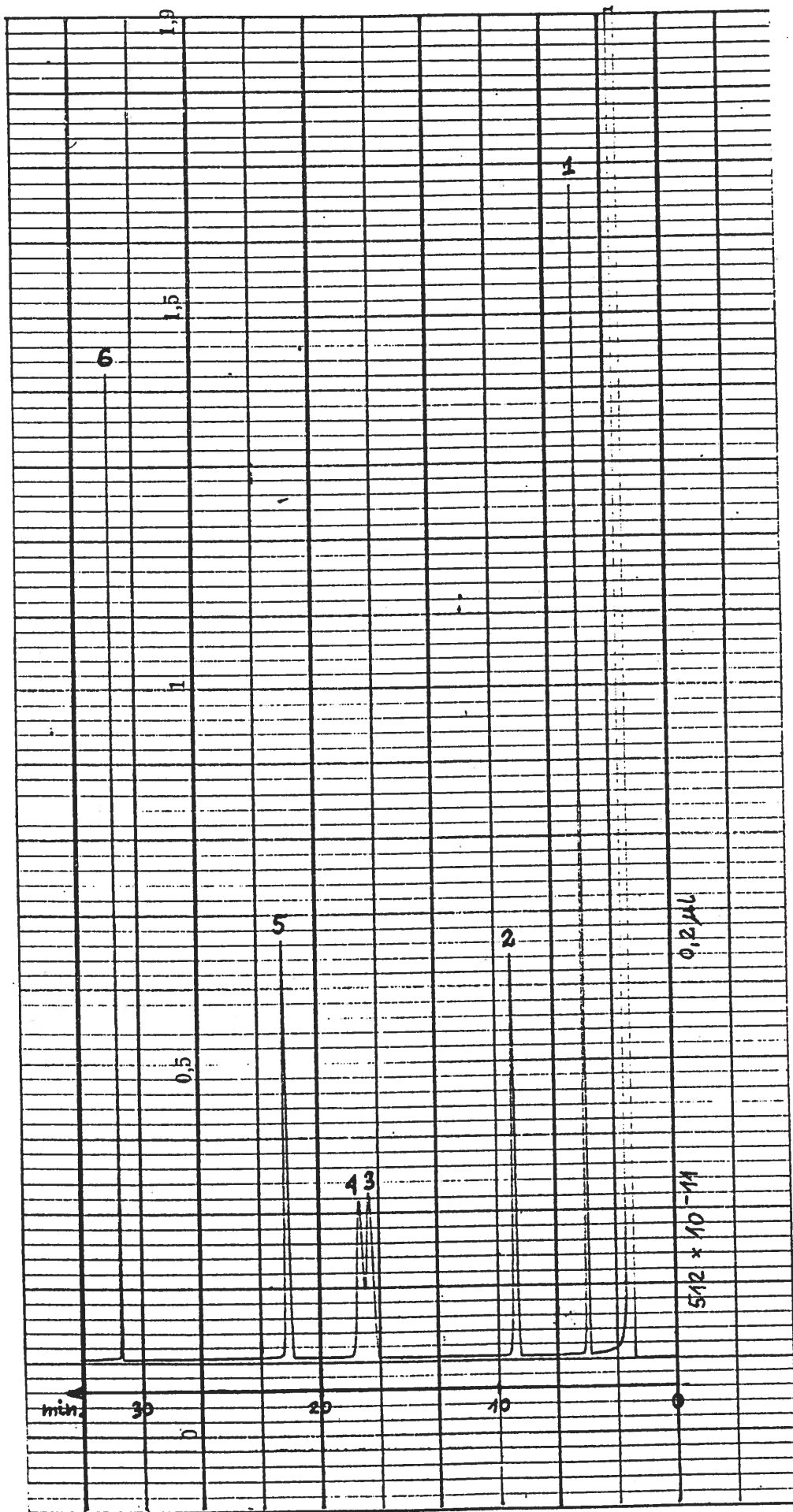


# Solution 2



# Solution 3





Solution 4

1. Benzene
2. Toluene
3. p-Xylene
4. m-Xylene
5. o-Xylene
6. Naphthalene

Column: DB-210, 30m x 0,53 mm I.D., film thickness: 1,0 μm.

Carrier: Nitrogen 2,7 ml/min

Oven: 35°C /20 min/ to 160°C /10°C/min/

Injector: 150°C, Detector /FID/: 250°C, Nitrogen make-up gas: 30 ml/min.



## Bilag VIII

### Analysekvalitet, DMU

#### Analyseprogram.

Apparatur: Autoinjector HP 7673A  
Kolonne: Supelco Wax 10  
Gaschromatograf: HP 5890A med FID  
Fused Silica Capillary Column  
60 m, 0,32 ID, 0,25  $\mu$ m  
Injektion: On column med forkolonne  
Kolonne flow: 1,36 ml/min.  
Inj.volumen: 3  $\mu$ l  
Inj.temperatur: 40°C  
Temperaturprog: Initial  
40°C  
4°C/min. til 108°C  
10°C/min. til 170°C

Tabel 4. Analysekvalitet, DMU.

	B	T	o-X	m-X	p-X	N
* Blindværdi $\mu$ g/L	0	0	0	0	0	0
* Genfinding (%) Conc. niveau (250-600 $\mu$ g/L)	74-81	85-91	74-85	88-92	85-89	80-85
* Usikkerhed (%) Conc. niveau (75-110 $\mu$ g/L)	2,9	3,0	2,6	2,5	2,6	4,0

B : benzen  
T : toluen  
o-X : o-xylen  
m-X : m-xylen  
p-X : p-xylen  
N : naphthalen

\* Koncentrationsangivelserne gælder komponentkoncentrationer i n-pentan fortynding.

Tabel 5. Homogenitet og stabilitet af udsendte ampuller.

Niveau/ Prøve	Fortyndingsfaktor	Komponent							Dato (1993)
		B	T	o-X	m-X	p-X	N	Koncentration	
Nominel		610	650	700	755	812	900	mg/L	
1/c/f	0,0006	371 394 392	389 342 365	429 409 424	430 411 424	462 443 461	543 509 528	µg/L µg/L µg/L	9/12 10/12 18/12
Nominel		2114	2302	2202	2000	2402	2253	mg/L	
2/d	0,0003	594 671 647	647 607 624	649 637 635	553 540 540	675 741 664	655 635 644	µg/L µg/L µg/L	9/12 10/12 18/12
Nominel		2314	2553	2402	2208	2669	2700	mg/L	
3/f	0,0003	646 719 657	701 684 683	694 670 651	587 567 555	730 705 691	700 762 746	µg/L µg/L µg/L	9/12 10/12 18/12
Nominel		5004	4004	4521	3007	3509	2801	mg/L	
4/a/b	0,0003	1521 1529	1170 1118	1407 1301	859 842	1035 1014	874 809	µg/L µg/L	9/12 10/12

B : benzen  
T : toluen  
o-X : o-xylen  
m-X : m-xylen  
p-X : p-xylen  
N : naphthalen



## Bilag IX

### Statistisk behandling af datamateriale

Den detaljerede beskrivelse af den statistiske model, som ligger til grund for databehandlingen, findes i Miljøstyrelsens rapport om statistisk databehandling (*Spliid*, 1992).

Laboratoriernes datamateriale blev først behandlet efter et dobbelt kode system. Data blev modtaget og kodet (talkode) på DMU. De kodede skemaer blev derpå leveret til omkodning (bogstavkode) og indtastning hos de statistiske konsulenter.

Datamaterialet har undergået følgende statistiske analyse:

Justering for splitværdi (tabel 6-10).

Koncentrationsniveau 2 (prøve c og f) blev justeret svarende til splitværdi ved at fratække splitværdien fra prøve f, som havde højst koncentration.

Middelværdi og spredning (tabel 11-15).

Middelværdi og spredning på prøvepar for hvert laboratorium og hver komponent er beregnet efter fjernelse af manglende observationer.

Test for outliers (Tabel 6-10).

Først blev par af observationer fjernet, hvis en eller begge par af observationer manglede. Test for outliers blev derpå udført ifølge ISO guide (ISO/DIS 5725, 1990).

Cochrans test (tilfældige fejl).

For hver komponent og hvert prøvepar separat blev de enkelte par af målinger testet i forhold til hinanden. Par af observationer blev fjernet, hvor den ene eller begge målinger blev fundet at være en outlier. Et eksempel herpå er vist i fig. 1, hvor laboratorium 8 er en outlier i et Cochrans test.

Grubb's test (systematiske fejl).

Middelværdien af hvert prøvepar for hver komponent blev testet for alle laboratorier. Eventuelle outliers blev fjernet for aktuelle komponenter og prøvepar. Et eksempel herpå er vist i fig. 1, hvor laboratorium 7 er en outlier i et Grubb's test.

Variansanalyse.

Der blev derpå udført variansanalyse for hver komponent og hvert prøvepar.

Repeterbarhed og reproducerbarhed (fig. 18-22).

Repeterbarhed og reproducerbarhed blev bestemt ifølge ISO/DIS 5725.

Youden plot (fig. 3-17).

Youden plot blev udført på data justeret for splitværdi, hvor par af prøver blev fjernet, hvis den ene måling manglede. Plottene blev udført for alle laboratorier og separat for hver komponent og hvert par af prøver på de tre koncentrationsniveauer eksempel er vist i fig. 1.

Regressionsanalyse.

Til støtte for vurderingen af valg af vægtet eller ikke vægtet regressionsanalyse blev variansforholdene for de tre prøvepar sammenholdt med koncentrationsniveauet.

Da variansen var stigende med stigende koncentration blev den vægtede regressionsanalyse valgt (vægtfunktion: den reciprokke repeterbarhedsvariens).

Regressionsanalysen blev udført på originaldata for hver enkelt laboratorium og for hver komponent. Regressionslinien blev estimeret for de målte værdier som funktion af de nominelle værdier. Eksempel herpå er vist i fig. 2.

Den grafiske afbildning af de enkelte laboratoriers regressionsanalyser blev tilsendt de relevante laboratorier sammen med rapporten.

Den vægtede regressionsanalyse af laboratoriers samlede middelværdier som funktion af de nominelle værdier er vist i fig. 23-27.

Tabel 6. Benzen.

Laboratorium	Laboratoriernes originaldata						
	a	b	c	d	e	f	f*
Nominel værdi	0,500	0,500	0,061	0,211	0,061	0,231	---
A	0,450	0,476	0,072	0,209	0,048	0,246	0,226
B	+1,080	+1,120	-0,650	-0,280	-0,710	-1,010	0,990
C	0,525	0,525	0,090	0,215	0,095	0,220	0,200
D	0,500	0,478	0,095	0,248	0,095	0,241	0,221
E	0,495	0,492	0,062	0,203	0,063	0,223	0,203
F	0,485	0,490	0,059	0,210	0,057	0,230	0,210
G	+0,597	+0,638	-0,315	0,169	-0,076	0,148	0,128
H	+0,696	+0,639	0,095	0,284	0,103	0,314	0,294
I	-0,678	-0,539	---	0,245	---	---	---
J	0,476	0,513	0,075	---	0,058	0,193	0,173
K	0,470	0,473	0,068	0,231	0,068	0,241	0,221
L	0,488	0,484	0,062	0,207	0,063	0,227	0,207
M	0,488	0,508	0,064	0,220	0,064	0,250	0,230
N	0,474	0,483	0,062	0,192	0,059	0,219	0,199
O	---	---	---	---	---	---	---
P	0,531	0,537	0,065	0,222	0,067	0,250	0,230
Q	0,489	0,465	0,066	0,188	0,054	0,224	0,204
R	0,494	0,503	0,042	0,200	0,055	0,249	0,229

+ Originaldata justeret for splitværdi.

• Outlier ifølge Grubbs test.

\* Outlier ifølge Cochrans test.

Tabel 7. Toluen.

Laboratorium	Laboratoriernes originaldata						
	a	b	c	d	e	f	f*
Nominel værdi	0,400	0,400	0,065	0,230	0,065	0,255	---
A	0,319	0,318	0,068	0,200	0,058	0,256	0,231
B	+0,910	+0,890	+0,580	-0,270	+0,600	-0,910	0,885
C	0,455	0,445	0,070	0,235	0,058	0,255	0,230
D	0,421	0,405	0,091	0,219	0,082	0,238	0,213
E	0,398	0,397	0,066	0,227	0,066	0,251	0,226
F	0,390	0,388	0,070	0,225	0,068	0,246	0,221
G	-0,449	-0,554	-0,264	-0,150	-0,071	-0,098	0,073
H	0,513	0,463	0,072	+0,301	0,086	+0,309	0,284
I	-0,599	-0,454	---	0,226	---	---	---
J	0,444	0,414	0,055	---	0,067	0,201	0,176
K	0,383	0,377	0,086	0,230	0,069	0,224	0,199
L	0,375	0,370	0,063	0,219	0,063	0,245	0,220
M	0,424	0,438	0,073	0,257	0,072	0,280	0,255
N	0,377	0,379	0,062	0,213	0,063	0,238	0,213
O	0,410	0,453	---	---	---	---	---
P	0,419	0,423	0,072	0,240	0,071	0,270	0,245
Q	0,393	0,376	0,057	0,223	0,057	0,240	0,215
R	0,386	0,397	0,062	0,220	0,061	0,258	0,233

- + Originaldata justeret for splitværdi.
- Outlier ifølge Grubbs test.
- \* Outlier ifølge Cochrans test.

Tabel 8. o-Xylen.

Laboratorium	Laboratoriernes originaldata						
	a	b	c	d	e	f	f*
Nominel værdi	0,452	0,452	0,070	0,220	0,070	0,240	---
A	0,393	0,375	0,078	0,208	0,068	0,255	0,235
B	+1,210	+1,130	+0,900	-0,320	+0,940	-1,190	1,170
C	0,475	0,575	0,090	0,225	0,080	0,280	0,260
D	0,417	0,435	0,078	0,195	0,079	0,210	0,190
E	0,450	0,448	0,071	0,219	0,071	0,240	0,220
F	0,440	0,438	0,074	0,210	0,072	0,230	0,210
G	0,519	0,515	-0,255	+0,117	-0,052	+0,081	0,061
H	0,567	0,509	+0,094	0,281	+0,097	0,300	0,280
I	0,654	0,605	-0,202	0,209	-0,051	---	---
J	0,509	0,480	0,080	---	0,047	0,219	0,199
K	0,565	0,437	0,075	0,211	0,073	0,217	0,197
L	0,419	0,415	0,062	0,201	0,063	0,225	0,205
M	0,466	0,496	0,070	0,247	0,074	0,255	0,235
N	0,447	0,445	0,072	0,208	0,073	0,238	0,218
O	0,505	0,519	+0,122	+0,156	+0,104	+0,137	0,117
P	0,476	0,479	0,077	0,227	0,076	0,254	0,234
Q	0,450	0,432	0,070	0,206	0,059	0,236	0,216
R	0,431	0,453	0,080	0,208	0,074	0,238	0,218

- + Originaldata justeret for splitværdi.
- Outlier ifølge Grubbs test.
- \* Outlier ifølge Cochrans test.

Tabel 9. m-Xylen + p-Xylen.

Laboratorium	Laboratoriernes originaldata						
	a	b	c	d	e	f	f*
Nominel værdi	0,652	0,652	0,157	0,440	0,157	0,488	---
A	0,591	0,575	0,179	0,400	0,143	0,539	0,491
B	+1,120	+1,220	+0,850	-0,390	+0,910	-1,260	1,212
C	0,680	0,770	0,180	0,450	0,170	0,560	0,512
D	0,565	0,540	0,133	0,353	0,135	0,380	0,332
E	0,651	0,653	0,158	0,436	0,158	0,483	0,435
F	0,635	0,630	0,165	0,421	0,160	0,460	0,412
G	0,710	0,852	-0,418	+0,221	-0,116	+0,147	0,099
H	0,891	0,781	+0,224	0,588	+0,237	0,653	0,605
I	0,951	0,926	-0,395	0,500	-0,291	---	---
J	0,718	0,706	0,166	---	0,112	0,418	0,370
K	0,842	0,607	0,163	0,439	0,159	0,438	0,390
L	0,596	0,590	0,144	0,404	0,145	0,459	0,411
M	0,673	0,684	0,163	0,452	0,160	0,524	0,476
N	0,633	0,634	0,158	0,416	0,154	0,474	0,426
O	0,801	0,817	+0,354	0,493	+0,346	0,457	0,409
P	0,689	0,695	0,174	0,461	0,172	0,521	0,473
Q	0,621	0,589	0,157	0,424	0,144	0,473	0,425
R	0,670	0,692	0,182	0,449	0,171	0,552	0,504

- + Originaldata justeret for splitværdi.
- Outlier ifølge Grubbs test.
- \* Outlier ifølge Cochrans test.

Tabel 10. Napthalen.

Laboratorium	Laboratoriernes originaldata						
	a	b	c	d	e	f	f*
Nominel værdi	0,280	0,280	0,090	0,225	0,090	0,270	---
A	0,299	0,240	0,095	0,208	0,088	0,294	0,249
B	0,490	0,520	+0,350	-0,210	+0,330	-0,500	0,249
C	0,265	0,345	0,100	0,260	0,085	0,375	0,330
D	0,274	0,255	0,091	0,215	0,092	0,267	0,222
E	0,288	0,292	0,088	0,221	0,087	0,272	0,227
F	0,285	0,282	0,086	0,218	0,084	0,271	0,226
G	0,226	0,335	+0,064	-1,397	+0,050	-0,051	0,006
H	0,252	0,408	0,091	0,226	0,095	0,283	0,238
I	-0,737	-0,375	-0,206	0,156	-0,089	0,229	0,184
J	0,343	0,491	0,093	---	0,076	0,243	0,198
K	0,429	0,302	0,084	0,219	0,083	0,256	0,211
L	0,266	0,269	0,084	0,213	0,084	0,262	0,217
M	0,342	0,344	0,096	0,280	0,094	0,308	0,263
N	0,268	0,281	0,084	0,218	0,081	0,255	0,210
O	0,374	0,452	0,103	-0,229	0,102	-0,143	0,098
P	0,285	0,289	0,095	0,223	0,095	0,281	0,236
Q	0,289	0,302	0,086	0,219	0,091	0,281	0,236
R	0,305	0,318	0,097	0,253	0,097	0,290	0,245

+ Originaldata justeret for splitværdi.

• Outlier ifølge Grubbs test.

\* Outlier ifølge Cochrans test.

Tabel 11. Benzen.

Laboratorium	Middelværdi			Spredning		
	Koncentrationsniveau			Koncentrationsniveau		
	1	2	3	1	2	3
A	0,4630	0,0600	0,2175	0,0184	0,0170	0,0120
B	1,1000	0,6800	0,6350	0,0283	0,0424	0,5020
C	0,5250	0,0925	0,2075	0,0000	0,0035	0,0106
D	0,4890	0,0950	0,2345	0,0156	0,0000	0,0191
E	0,4935	0,0625	0,2030	0,0021	0,0007	0,0000
F	0,4875	0,0580	0,2100	0,0035	0,0014	0,0000
G	0,6175	0,1955	0,1485	0,0290	0,1690	0,0290
H	0,6675	0,0990	0,2890	0,0403	0,0057	0,0071
I	0,6085	---	---	0,0983	---	---
J	0,4945	0,0665	---	0,0262	0,0120	---
K	0,4715	0,0680	0,2260	0,0021	0,0000	0,0071
L	0,4860	0,0625	0,2070	0,0028	0,0007	0,0000
M	0,4980	0,0640	0,2250	0,0141	0,0000	0,0071
N	0,4785	0,0605	0,1955	0,0064	0,0021	0,0049
O	---	---	---	---	---	---
P	0,5340	0,0660	0,2260	0,0042	0,0014	0,0057
Q	0,4770	0,0600	0,1960	0,0170	0,0085	0,0113
R	0,4985	0,0485	0,2145	0,0064	0,0092	0,0205



Tabel 12. Toluen.

Laboratorium	Middelværdi			Spredning		
	Koncentrationsniveau			Koncentrationsniveau		
	1	2	3	1	2	3
A	0,3185	0,0630	0,2155	0,0007	0,0071	0,0219
B	0,9000	0,5900	0,5775	0,0141	0,0141	0,4349
C	0,4500	0,0640	0,2325	0,0071	0,0085	0,0035
D	0,4130	0,0865	0,2160	0,0113	0,0064	0,0042
E	0,3975	0,0660	0,2265	0,0007	0,0000	0,0007
F	0,3890	0,0690	0,2230	0,0014	0,0014	0,0028
G	0,5015	0,1675	0,1115	0,0742	0,1365	0,0544
H	0,4880	0,0790	0,2925	0,0354	0,0099	0,0120
I	0,5265	---	---	0,1025	---	---
J	0,4290	0,0610	---	0,0212	0,0085	---
K	0,3800	0,0775	0,2145	0,0042	0,0120	0,0219
L	0,3725	0,0630	0,2195	0,0035	0,0000	0,0007
M	0,4310	0,0725	0,2560	0,0099	0,0007	0,0014
N	0,3780	0,0625	0,2130	0,0014	0,0007	0,0000
O	0,4315	---	---	0,0304	---	---
P	0,4210	0,0715	0,2425	0,0028	0,0007	0,0035
Q	0,3845	0,0570	0,2190	0,0120	0,0000	0,0057
R	0,3915	0,0615	0,2265	0,0078	0,0007	0,0092

Tabel 13. o-Xylen.

Laboratorium	Middelværdi			Spredning		
	koncentrationsniveau			Koncentrationsniveau		
	1	2	3	1	2	3
A	0,3840	0,0730	0,2215	0,0127	0,0071	0,0191
B	1,1700	0,9200	0,7450	0,0566	0,0283	0,6010
C	0,5250	0,0850	0,2425	0,0707	0,0071	0,0247
D	0,4260	0,0785	0,1925	0,0127	0,0007	0,0035
E	0,4490	0,0710	0,2195	0,0014	0,0000	0,0007
F	0,4390	0,0730	0,2100	0,0014	0,0014	0,0000
G	0,5170	0,1535	0,0890	0,0028	0,1435	0,0396
H	0,5380	0,0955	0,2805	0,0410	0,0021	0,0007
I	0,6295	0,1265	---	0,0346	0,1068	---
J	0,4945	0,0635	---	0,0205	0,0233	---
K	0,5010	0,0740	0,2040	0,0905	0,0014	0,0099
L	0,4170	0,0625	0,2030	0,0028	0,0007	0,0028
M	0,4810	0,0720	0,2410	0,0212	0,0028	0,0085
N	0,4460	0,0725	0,2130	0,0014	0,0007	0,0071
O	0,5120	0,1130	0,1365	0,0099	0,0127	0,0276
P	0,4775	0,0765	0,2305	0,0021	0,0007	0,0049
Q	0,4410	0,0645	0,2110	0,0127	0,0078	0,0071
R	0,4420	0,0770	0,2130	0,0156	0,0042	0,0071

Tabel 14. m-Xylen + p-Xylen.

Laboratorium	Middelværdi			Spredning		
	Koncentrationsniveau			Koncentrationsniveau		
	1	2	3	1	2	3
A	0,5830	0,1610	0,4455	0,0113	0,0255	0,0643
B	1,1700	0,8800	0,8010	0,0707	0,0424	0,5812
C	0,7250	0,1750	0,4810	0,0636	0,0071	0,0438
D	0,5525	0,1340	0,3425	0,0177	0,0014	0,0148
E	0,6520	0,1580	0,4355	0,0014	0,0000	0,0007
F	0,6325	0,1625	0,4165	0,0035	0,0035	0,0064
G	0,7810	0,2670	0,1600	0,1004	0,2135	0,0863
H	0,8360	0,2305	0,5965	0,0778	0,0092	0,0120
I	0,9385	0,3430	---	0,0177	0,0735	---
J	0,7120	0,1390	---	0,0085	0,0382	---
K	0,7245	0,1610	0,4145	0,1662	0,0028	0,0346
L	0,5930	0,1445	0,4075	0,0042	0,0007	0,0049
M	0,6785	0,1615	0,4640	0,0078	0,0021	0,0170
N	0,6335	0,1560	0,4210	0,0007	0,0028	0,0071
O	0,8090	0,3500	0,4510	0,0113	0,0057	0,0594
P	0,6920	0,1730	0,4670	0,0042	0,0014	0,0085
Q	0,6050	0,1505	0,4245	0,0226	0,0092	0,0007
R	0,6810	0,1765	0,4765	0,0156	0,0078	0,0389

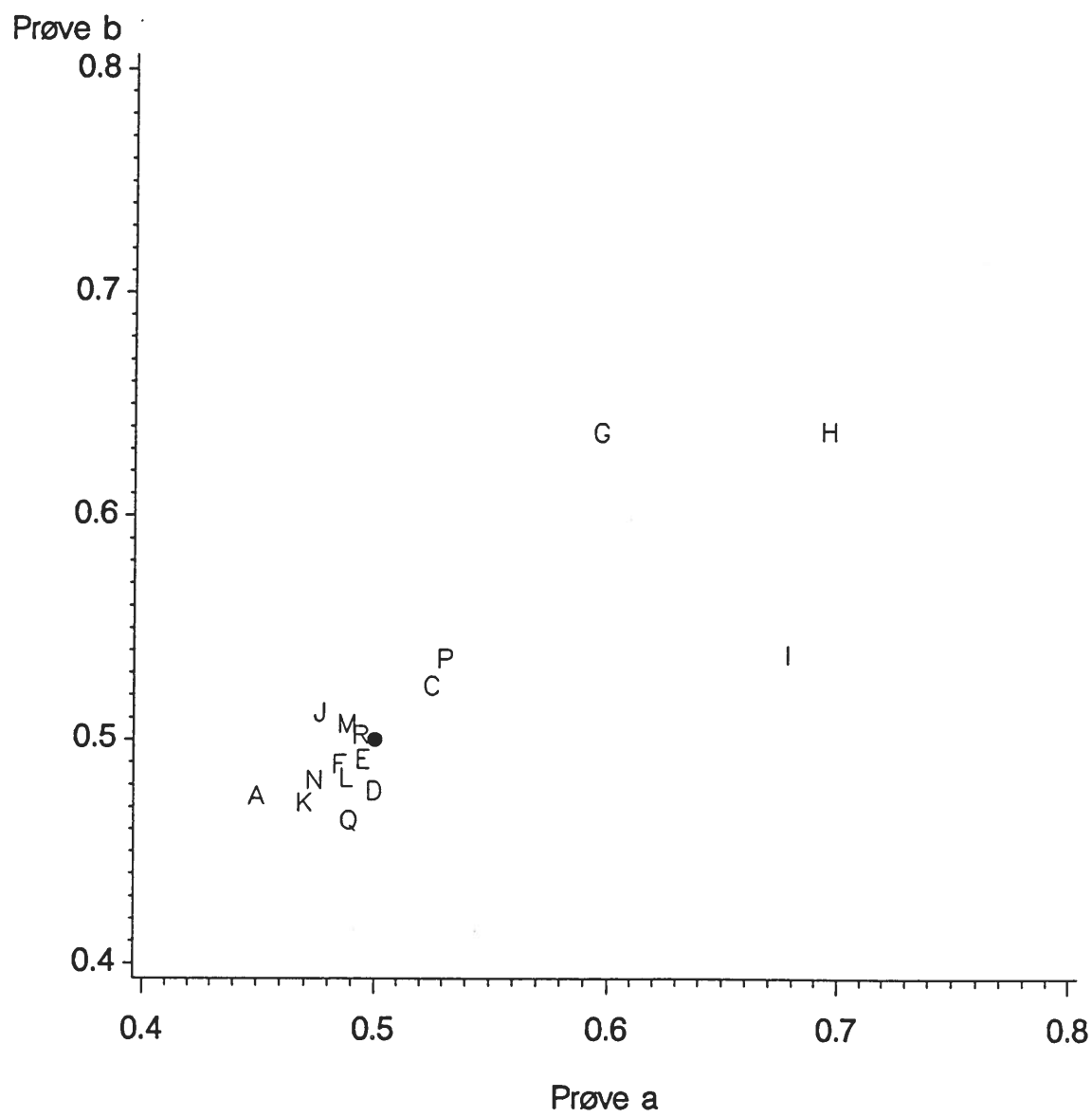
Tabel 15. Naphtalen.

Laboratorium	Middelværdi			Spredning		
	Koncentrationsniveau			Koncentrationsniveau		
	1	2	3	1	2	3
A	0,2695	0,0915	0,2285	0,0417	0,0049	0,0290
B	0,5050	0,3400	0,3325	0,0212	0,0141	0,1732
C	0,3050	0,0925	0,2950	0,0566	0,0106	0,0495
D	0,2645	0,0915	0,2185	0,0134	0,0007	0,0049
E	0,2900	0,0875	0,2240	0,0028	0,0007	0,0042
F	0,2835	0,0850	0,2220	0,0021	0,0014	0,0057
G	0,2805	0,0570	0,7015	0,0771	0,0099	0,9836
H	0,3300	0,0930	0,2320	0,1103	0,0028	0,0085
I	0,5560	0,1475	0,1700	0,2560	0,0827	0,0198
J	0,4170	0,0845	---	0,1047	0,0120	---
K	0,3655	0,0835	0,2150	0,0898	0,0007	0,0057
L	0,2675	0,0840	0,2150	0,0021	0,0000	0,0028
M	0,3430	0,0950	0,2715	0,0014	0,0014	0,0120
N	0,2745	0,0825	0,2140	0,0092	0,0021	0,0057
O	0,4130	0,1025	0,1635	0,0552	0,0007	0,0926
P	0,2870	0,0950	0,2295	0,0028	0,0000	0,0092
Q	0,2955	0,0885	0,2275	0,0092	0,0035	0,0120
R	0,3115	0,0970	0,2490	0,0092	0,0000	0,0057

*Figur 1. Eksempel på et Youden plot.*

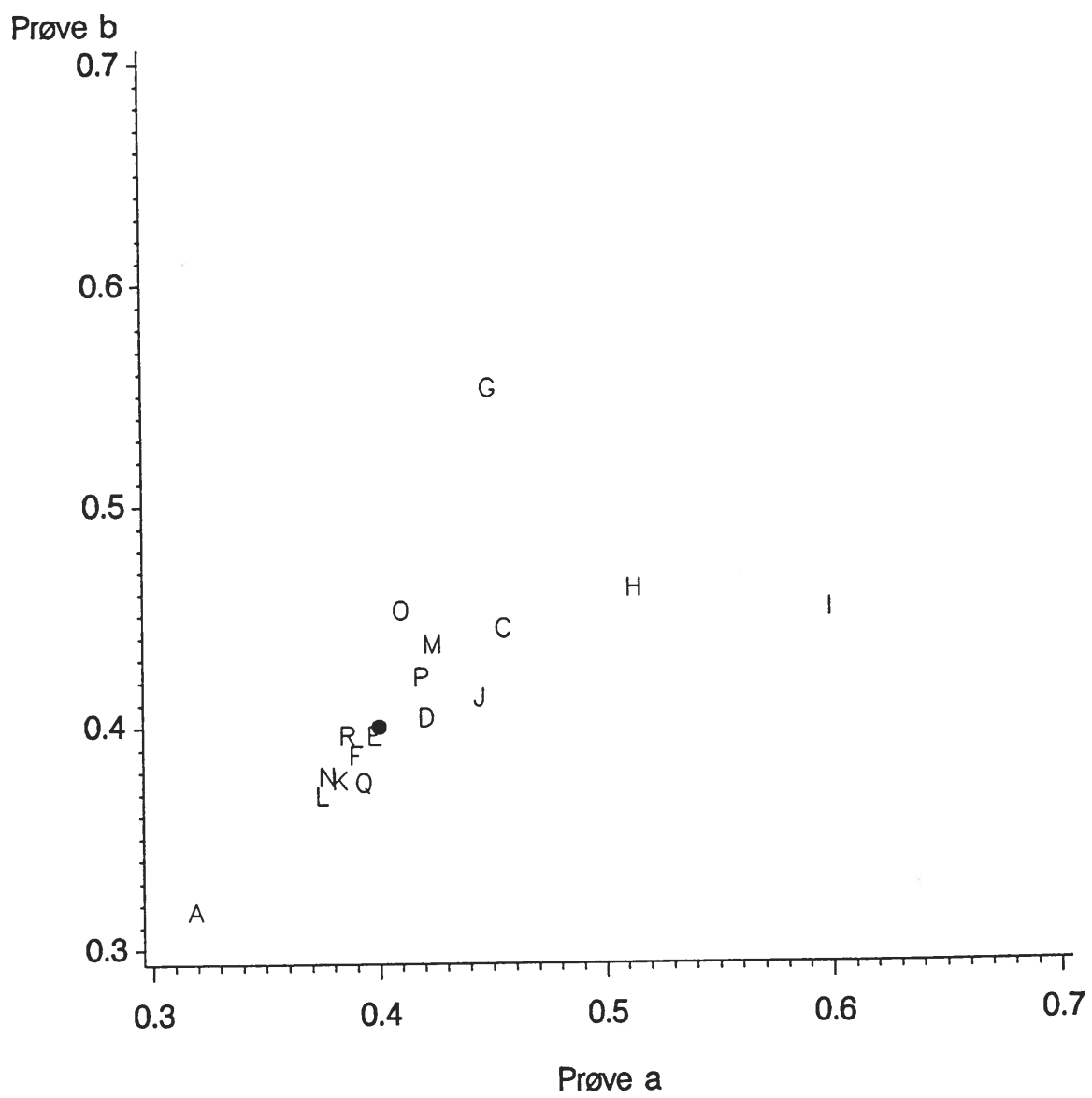
*Figur 2. Eksempel på en regressionsanalyse.*

Figur 3. Benzen.



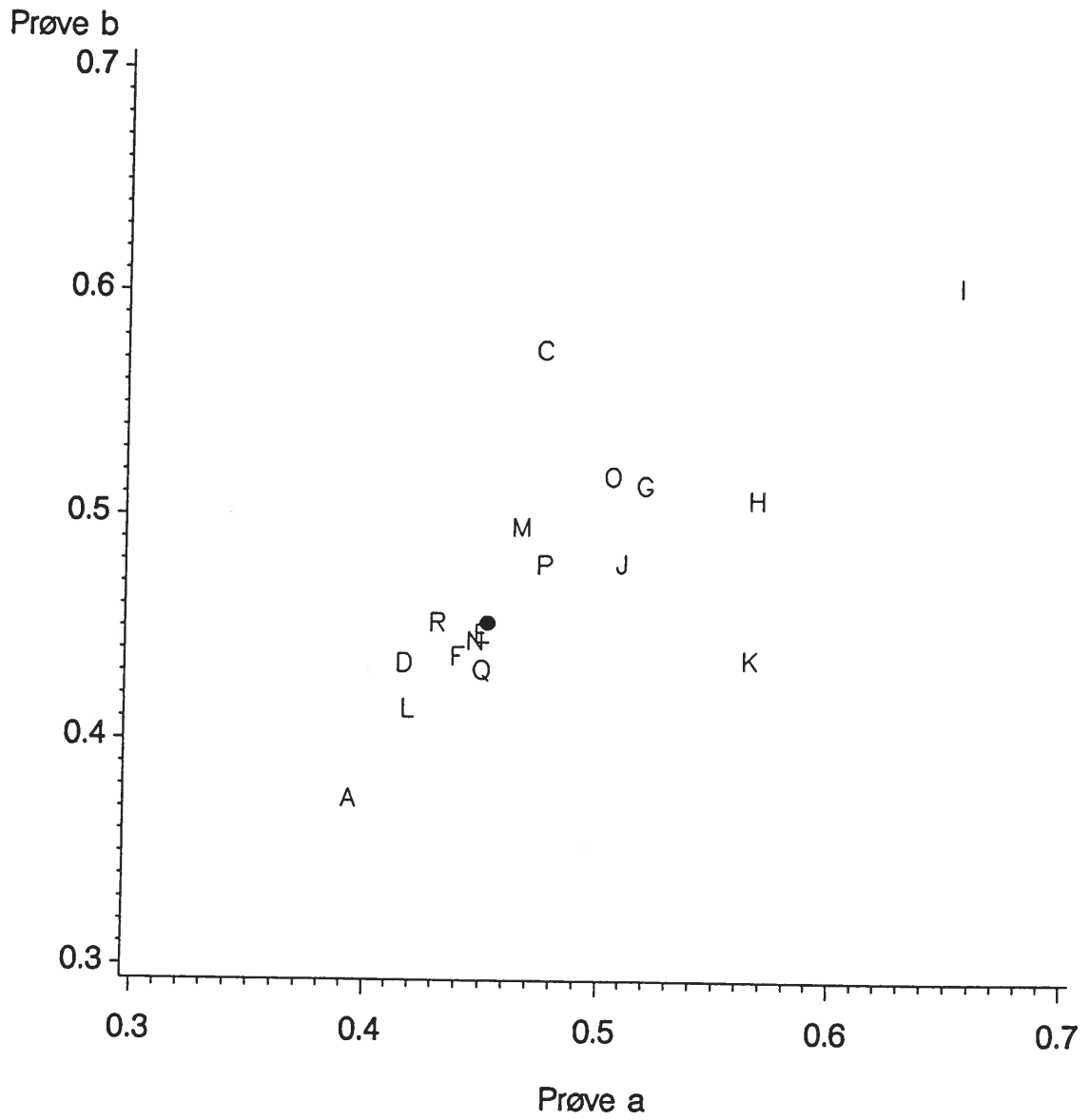
Laboratorium B ligger uden for område

Figur 4. Toluen.



Laboratorium B ligger uden for område

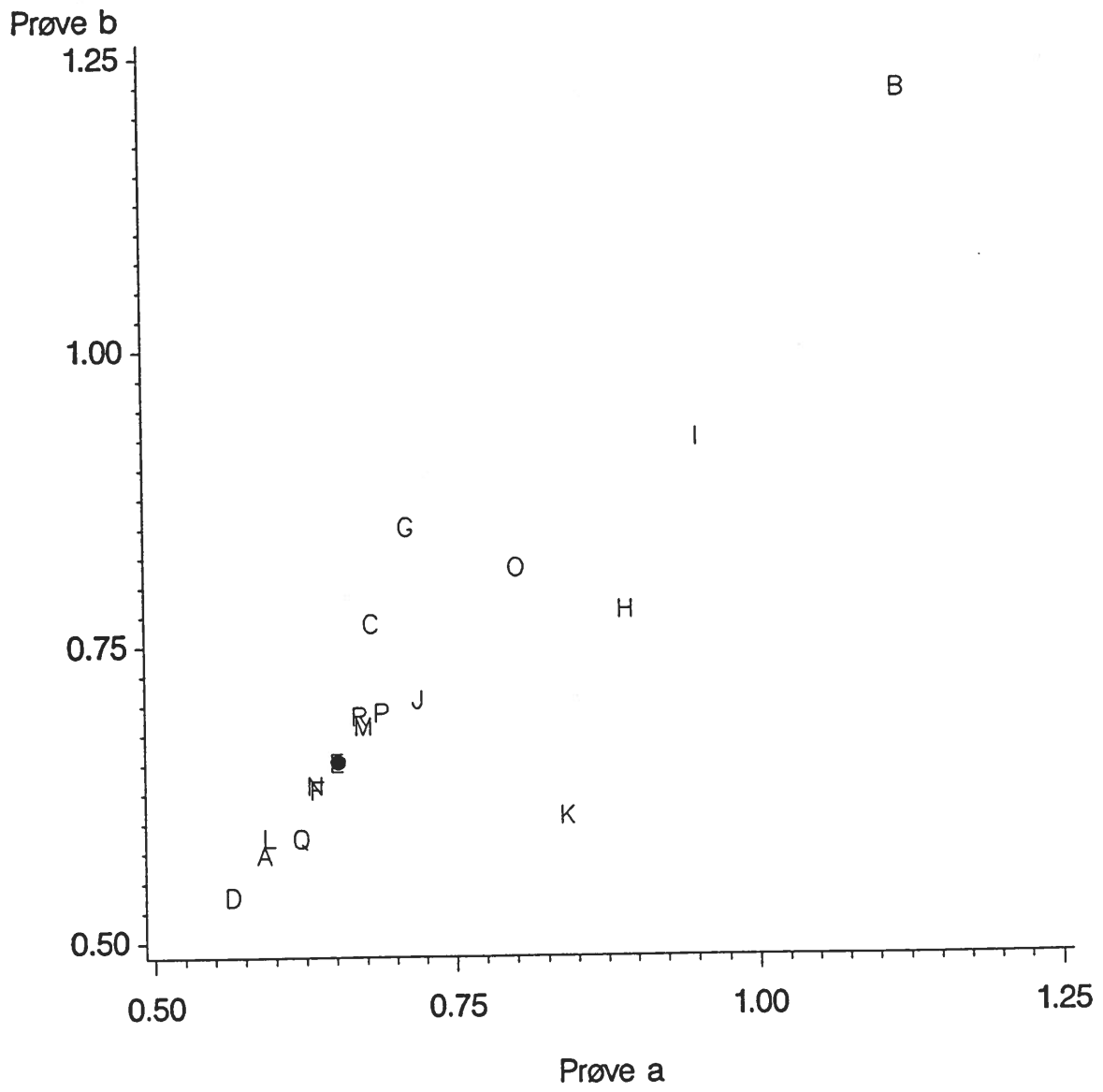
Figur 5. o-Xylen.



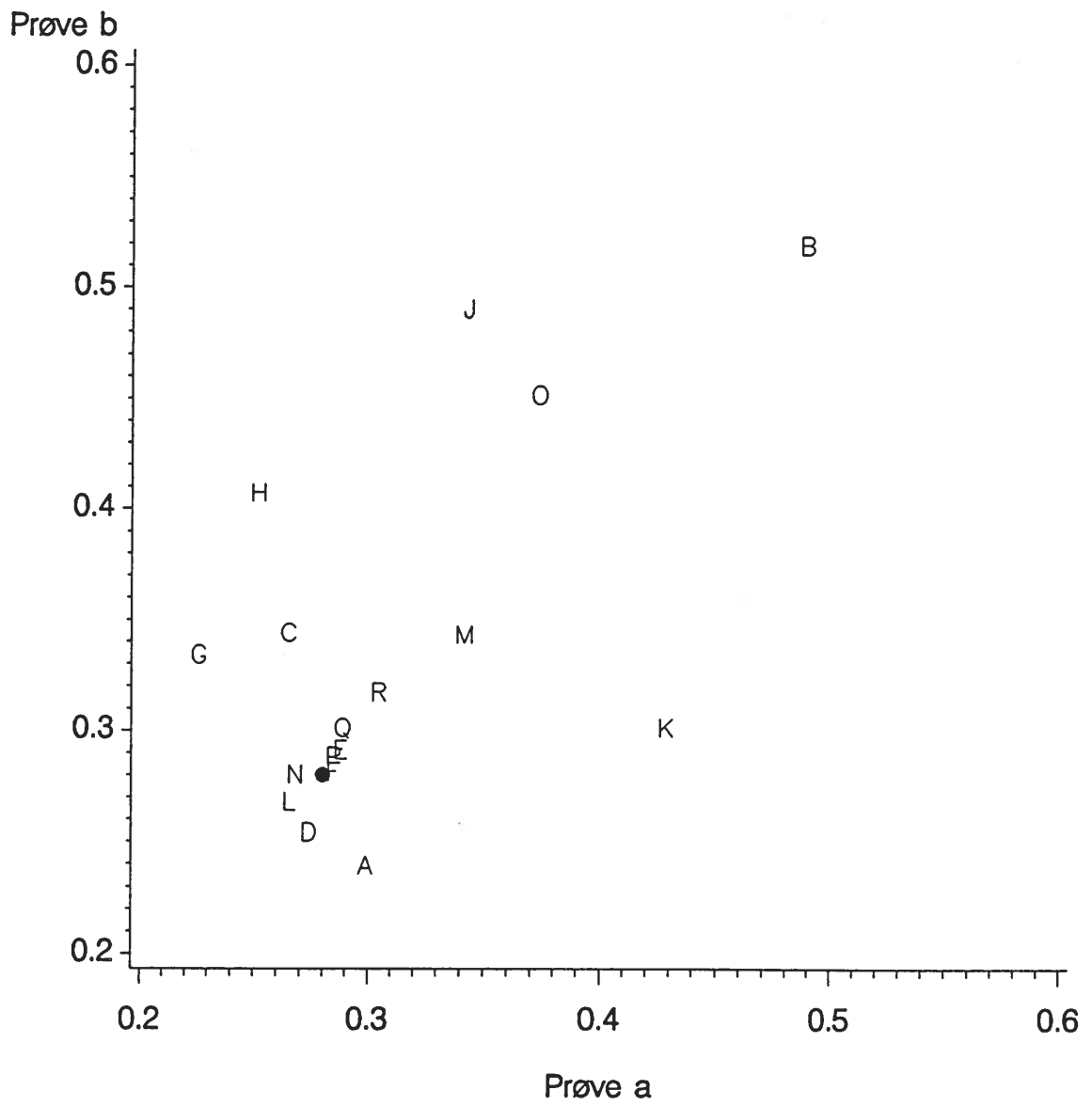
Laboratorium B ligger uden for område



Figur 6. m-Xylen + p-Xylen.

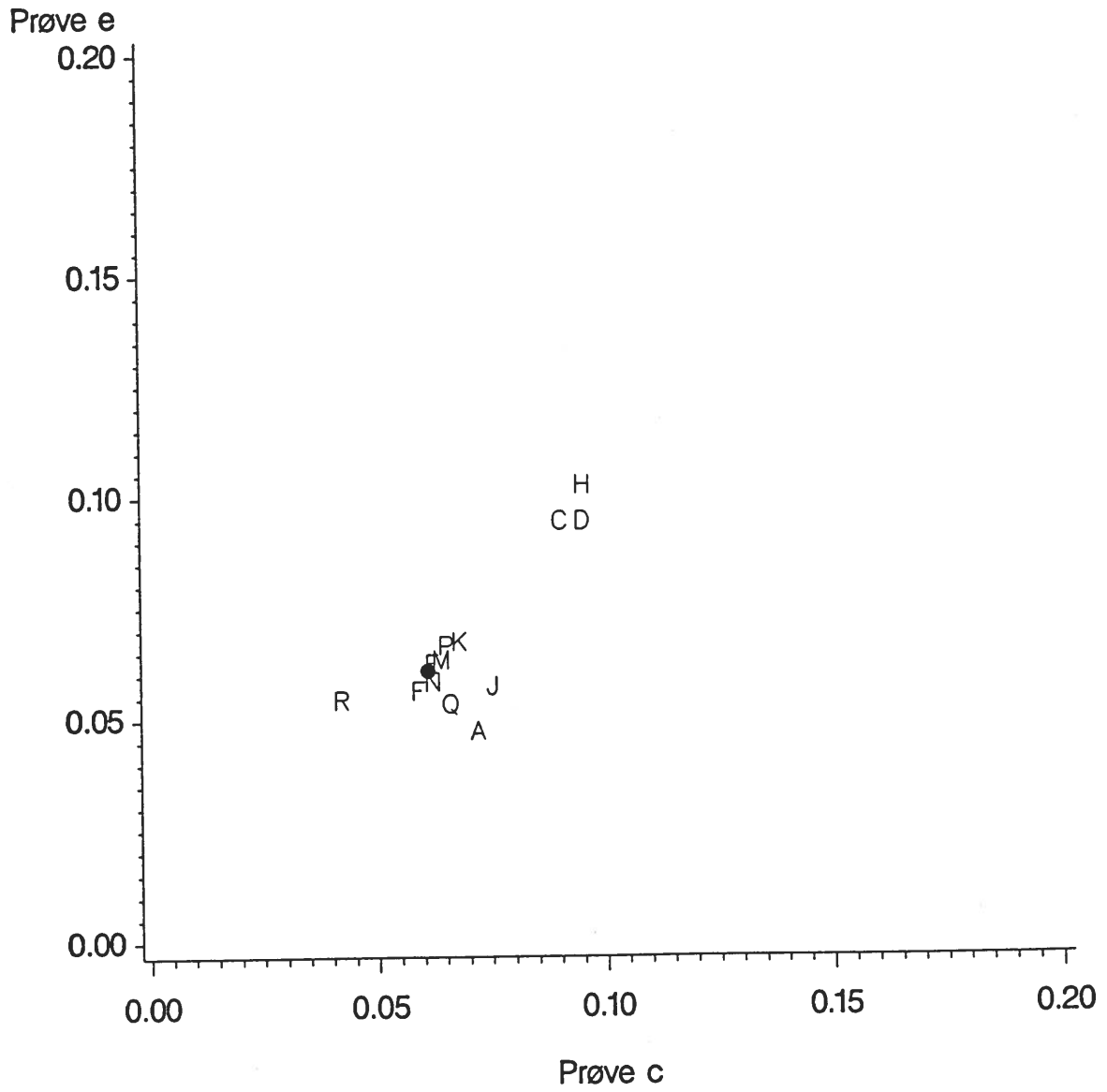


Figur 7. Naphtalen.



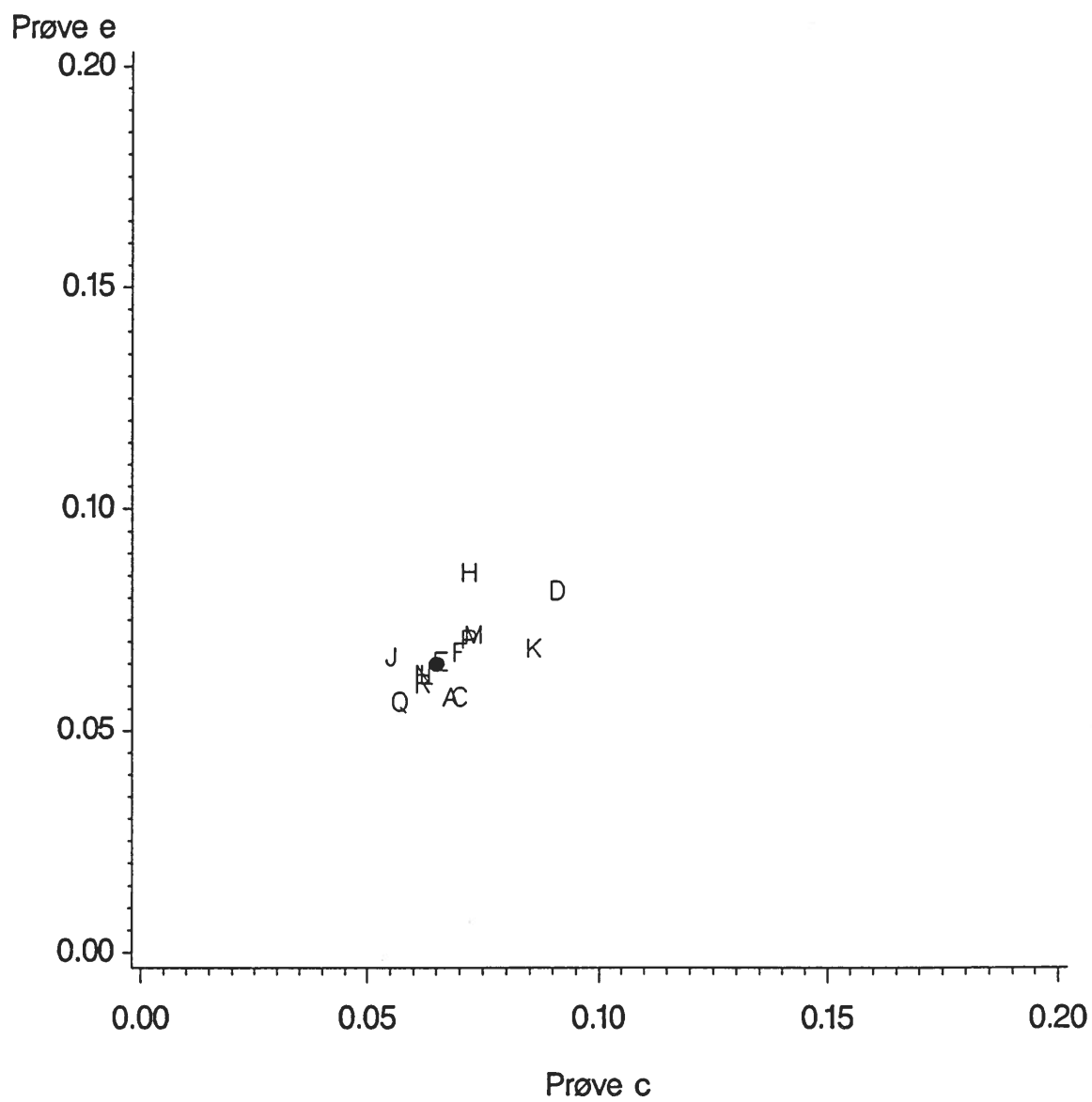
Laboratorium I ligger uden for område

Figur 8. Benzen.



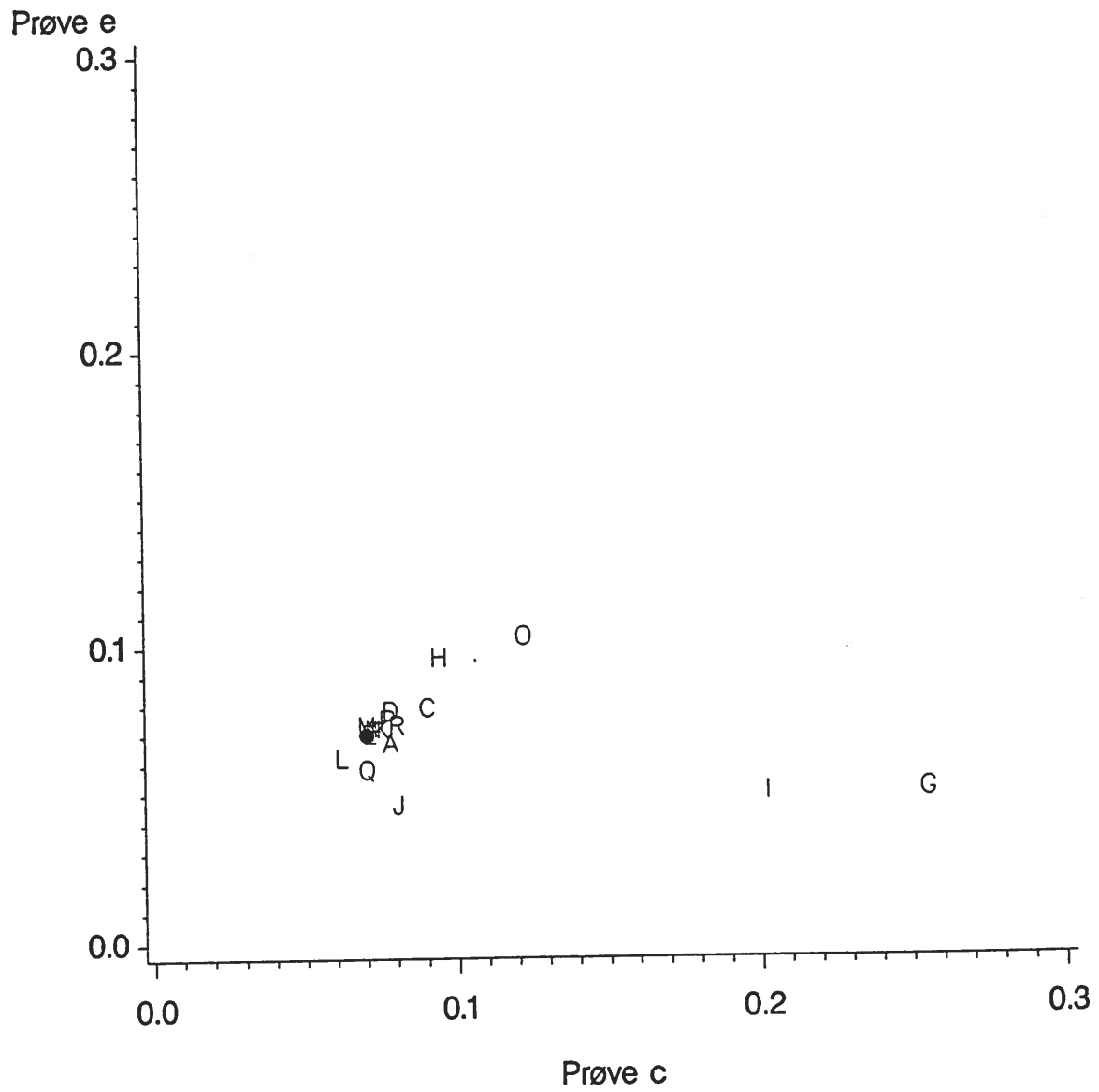
Laboratorium B og G ligger uden for område

Figur 9. Toluen.



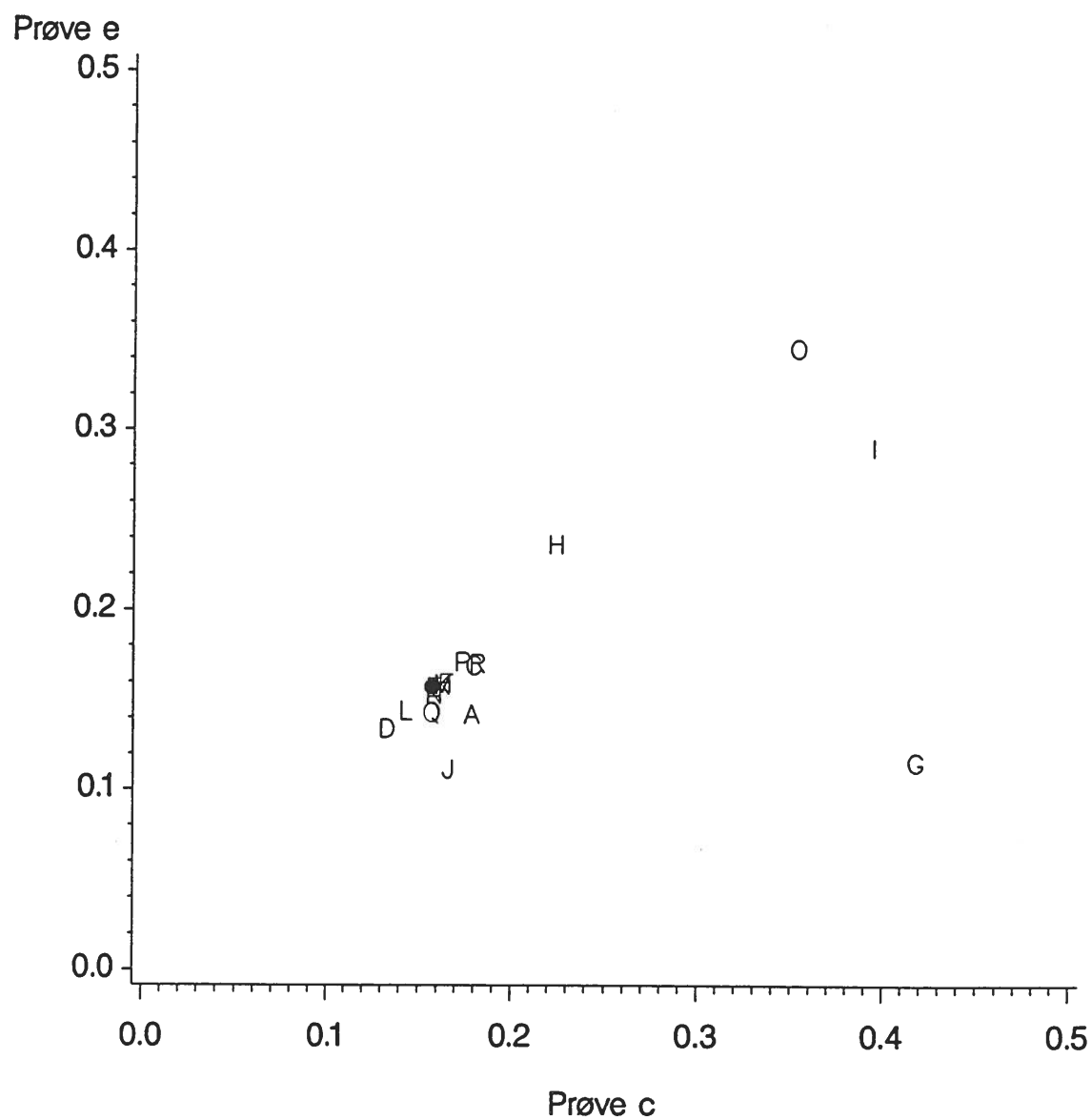
Laboratorium B og G ligger uden for område

Figur 10. o-Xylen.



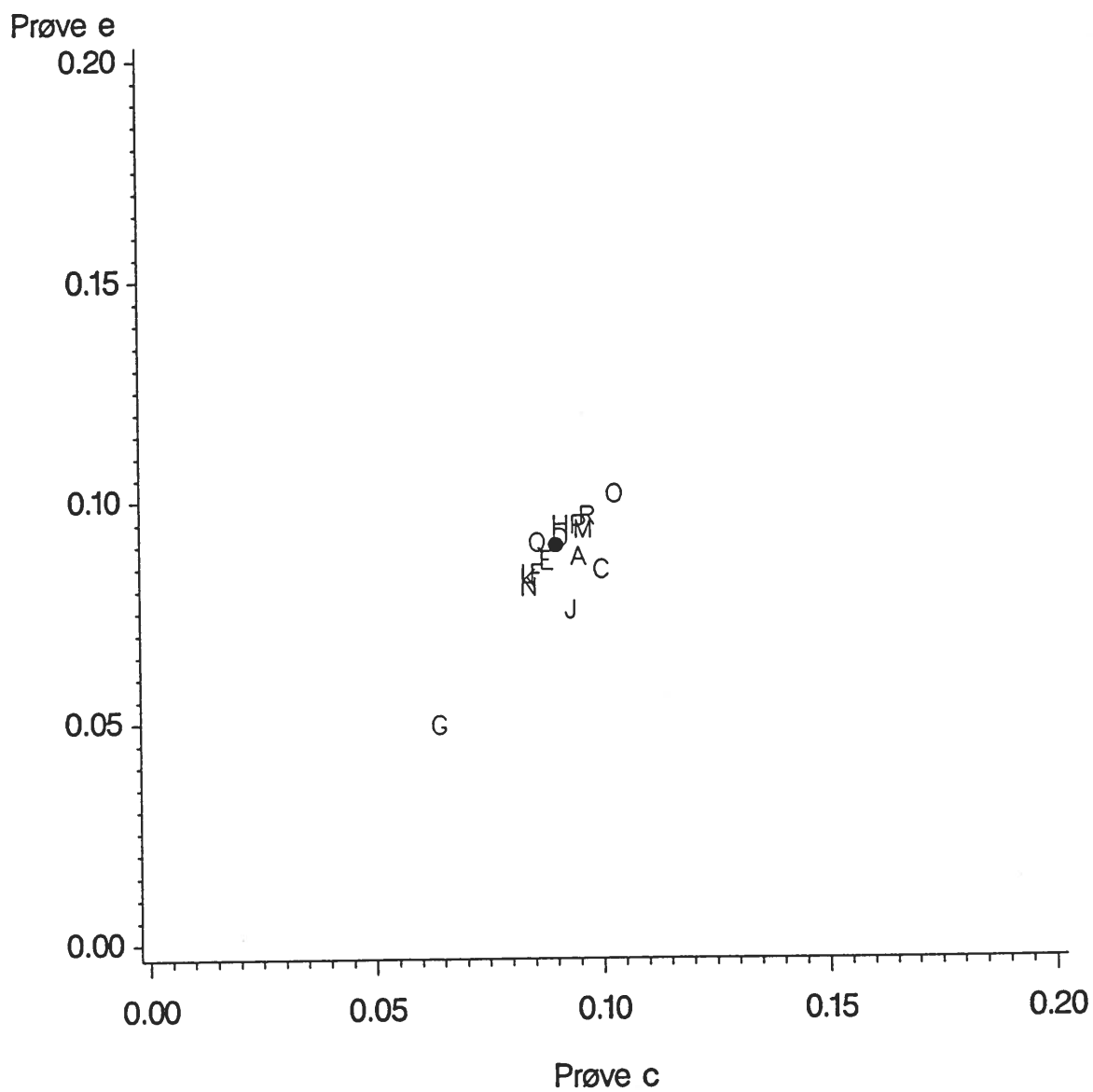
Laboratorium B ligger uden for område

Figur 11. m-Xylen + p-Xylen.



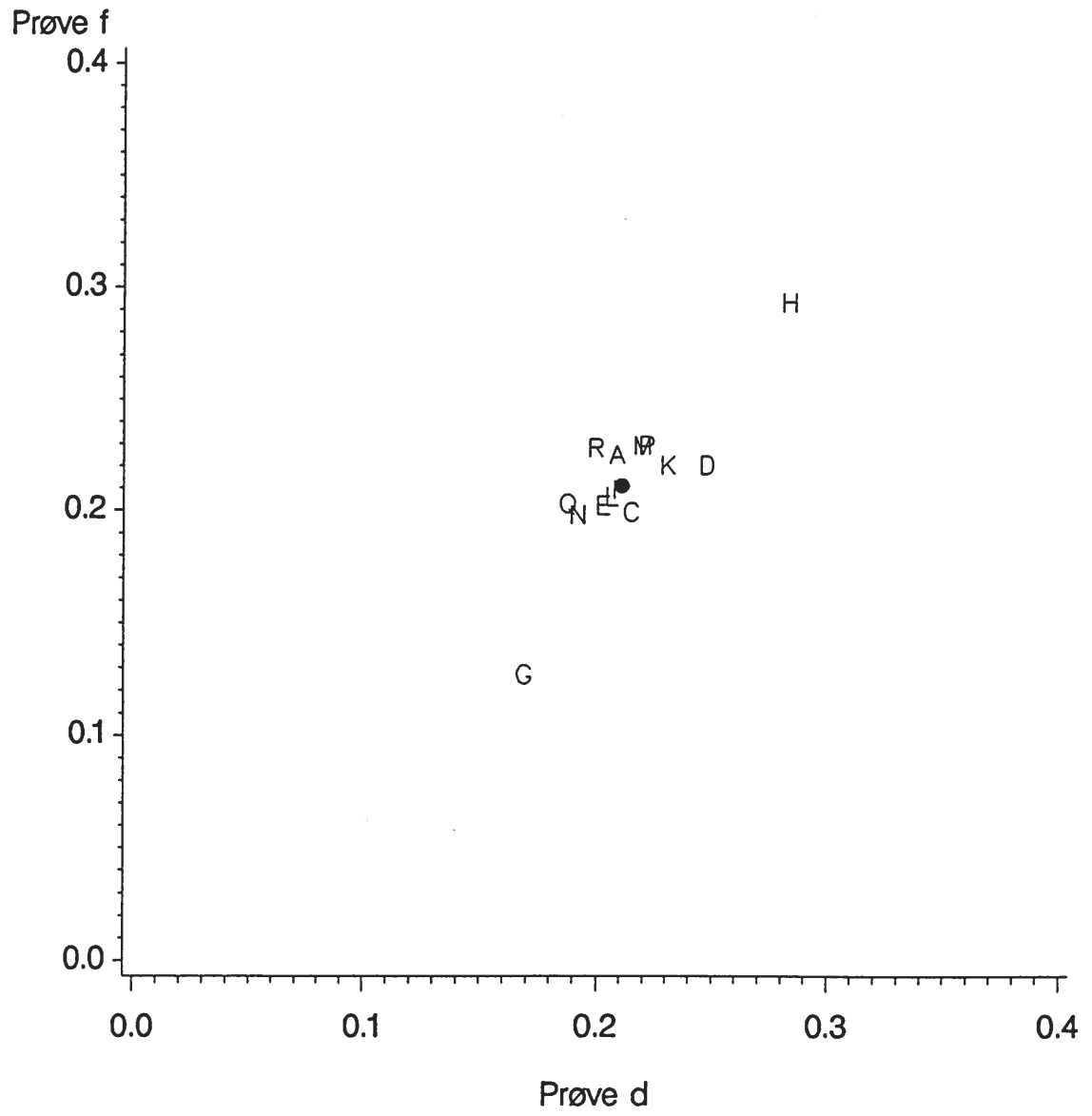
Laboratorium B ligger uden for område

Figur 12. Naphtalen.



Laboratorium B og I ligger uden for område

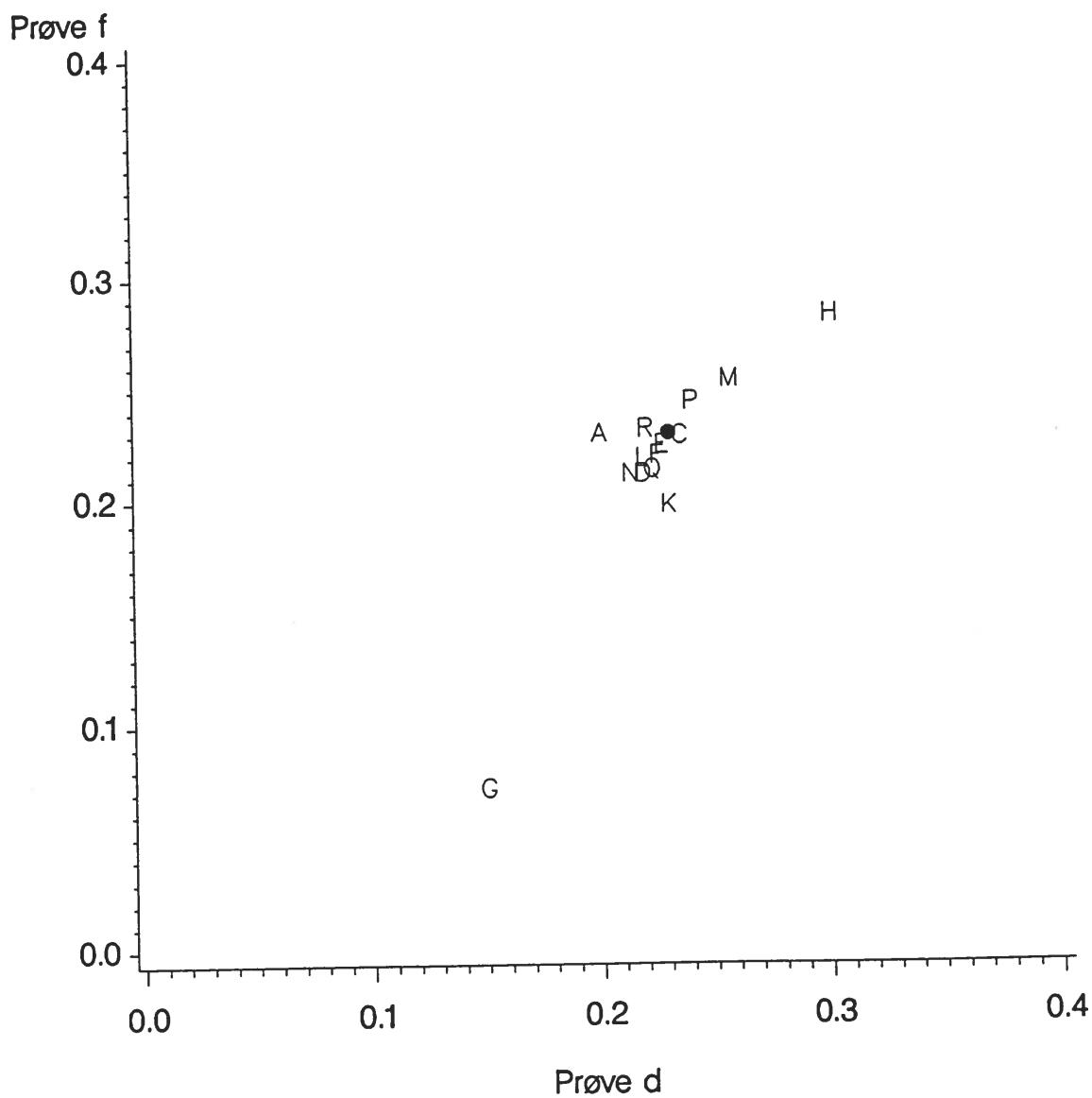
Figur 13. Benzen.



Laboratorium B ligger uden for område

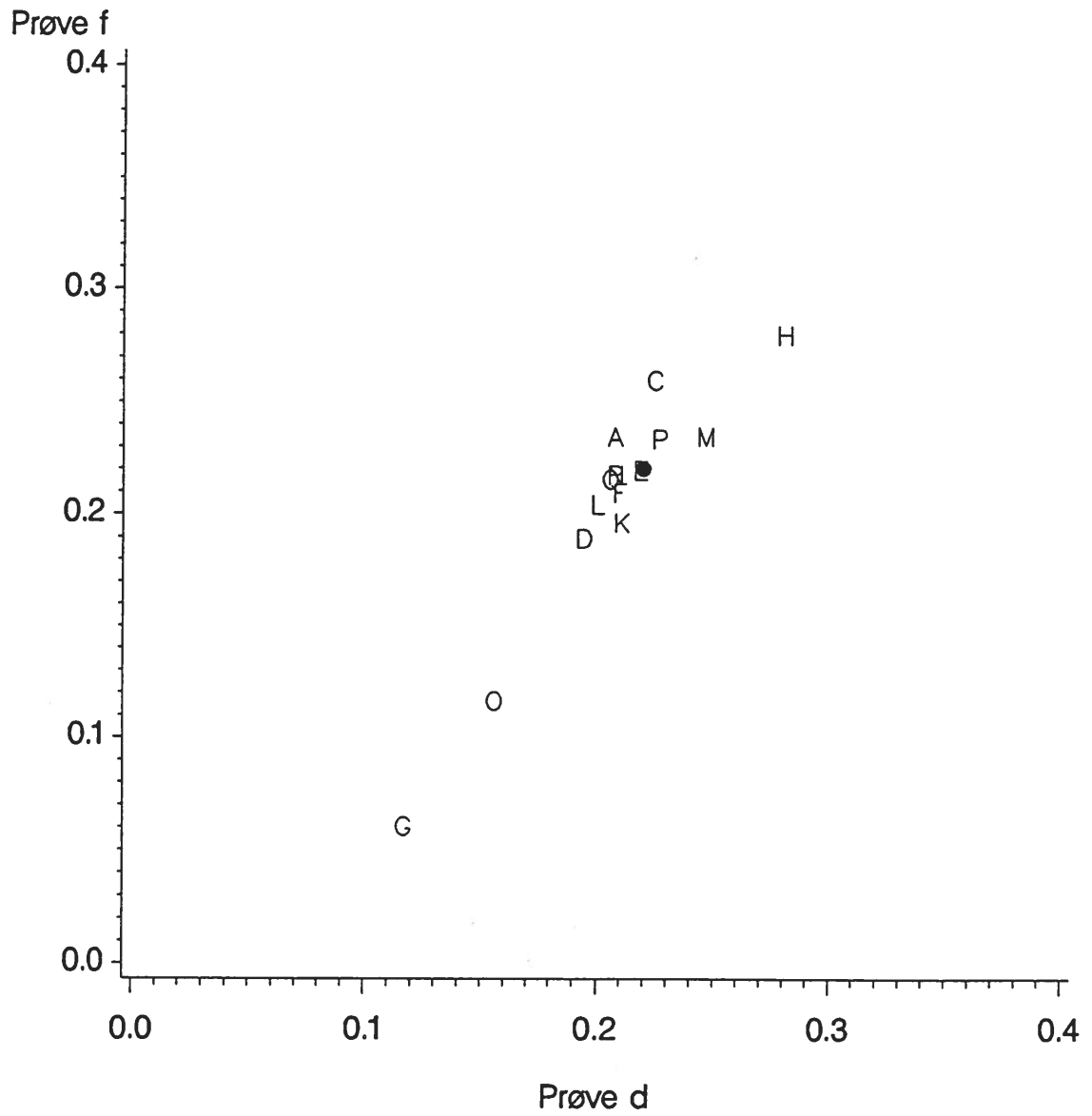


Figur 14. Toluen.



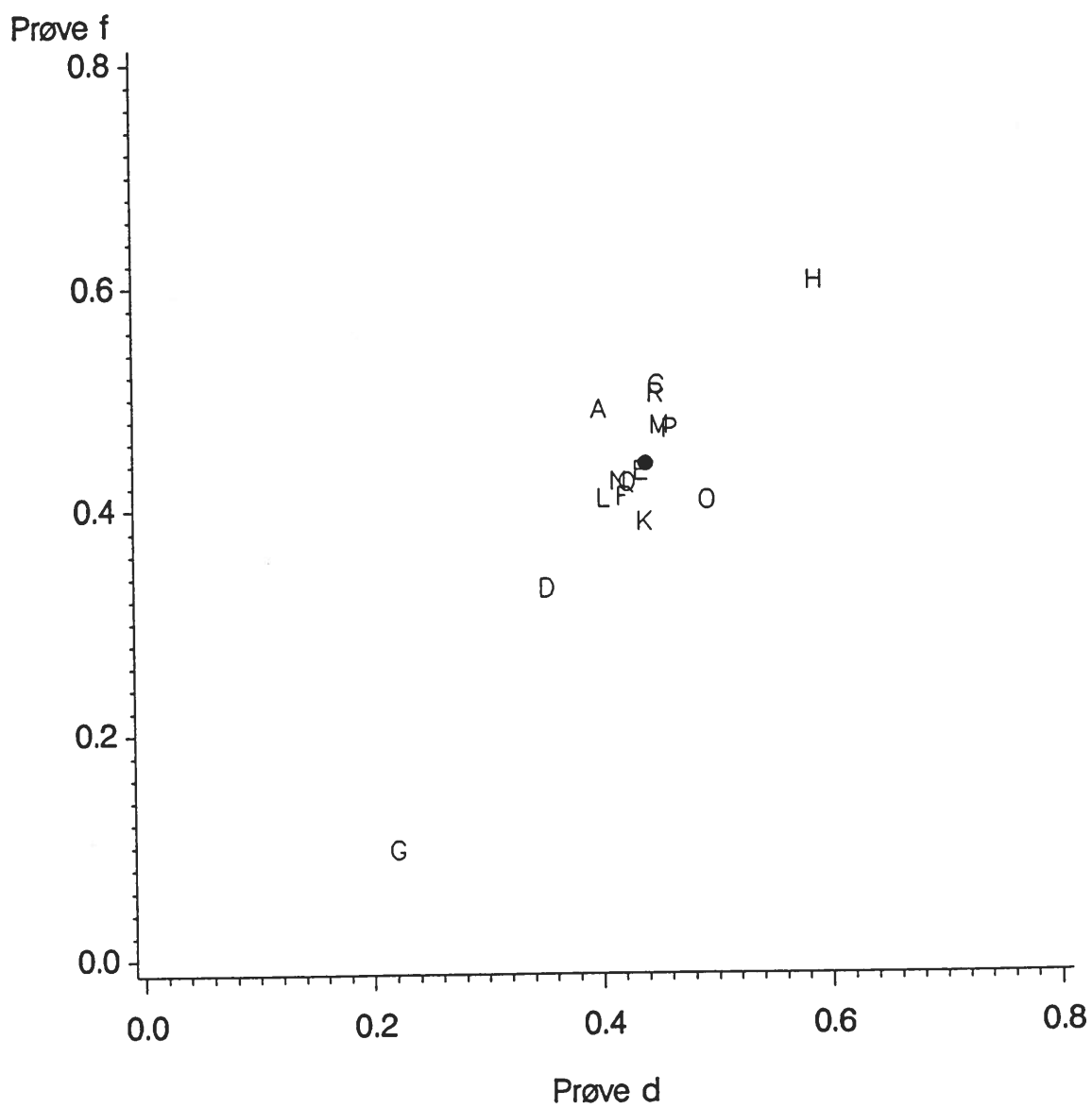
Laboratorium B ligger uden for område

Figur 15. o-Xylen.



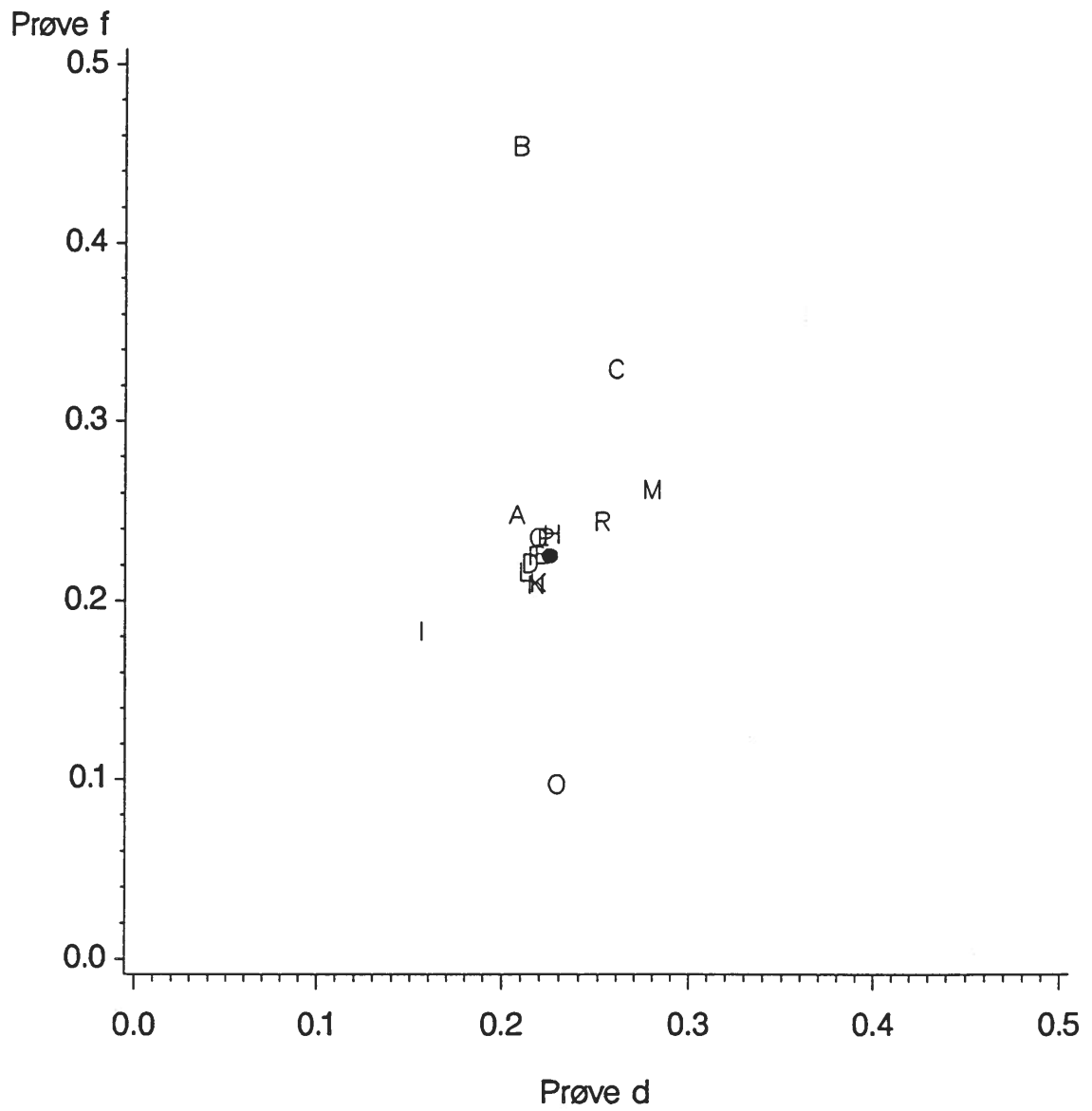
Laboratorium B ligger uden for område

Figur 16. m-Xylen + p-Xylen.



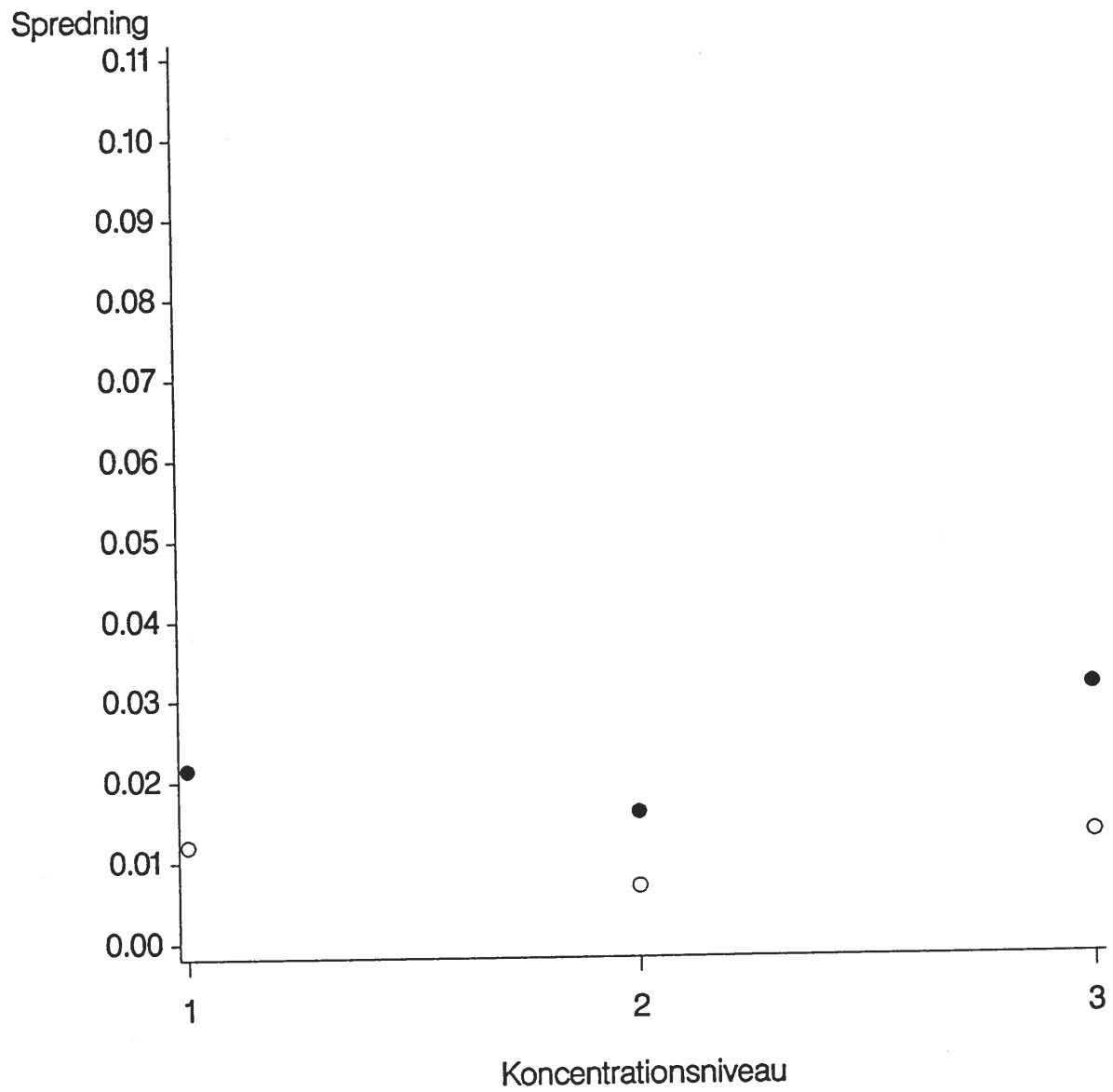
Laboratorium B ligger uden for område

Figur 17. Napthalen.



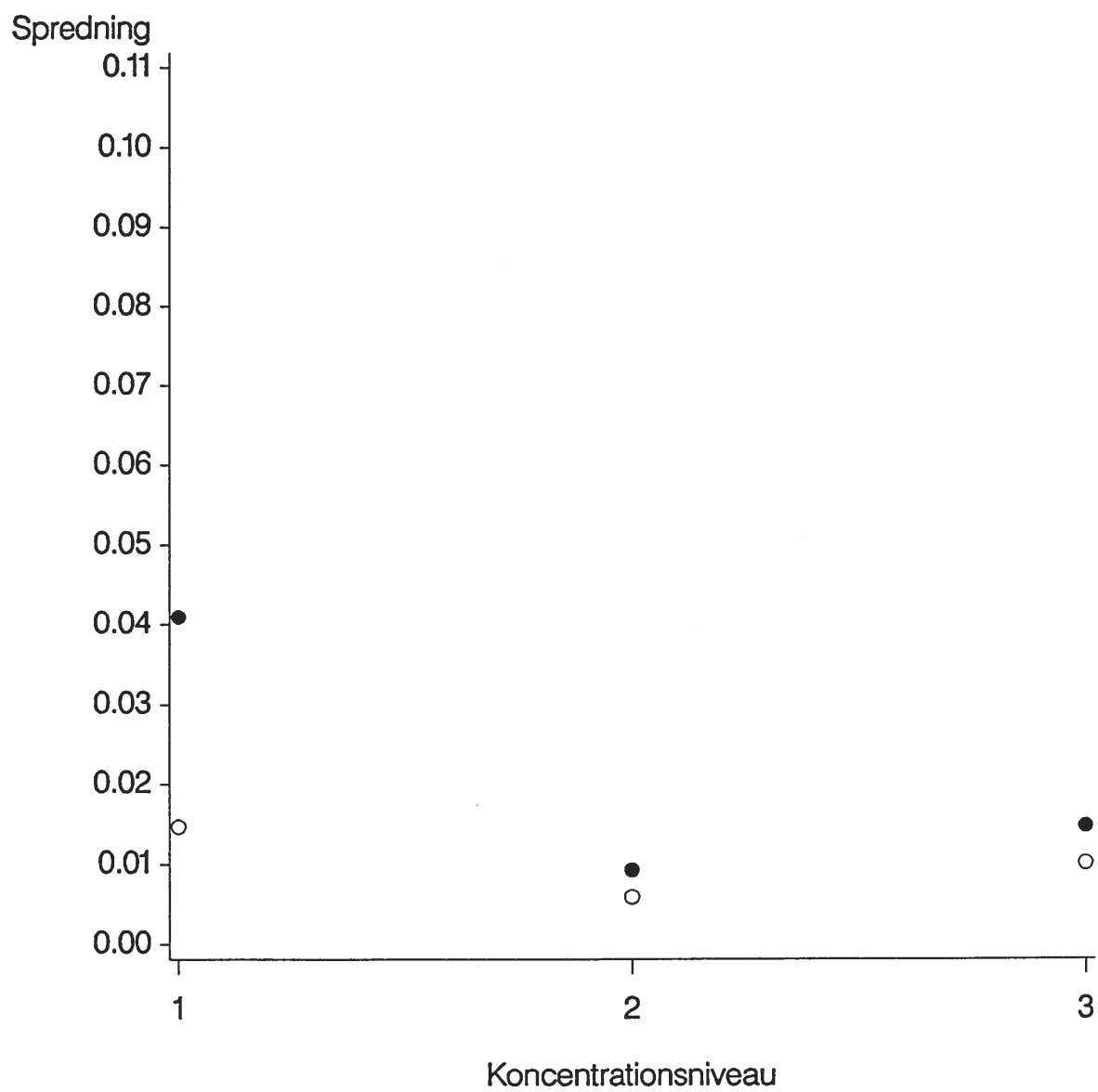
Laboratorium G ligger uden for område

Figur 18. Benzen.



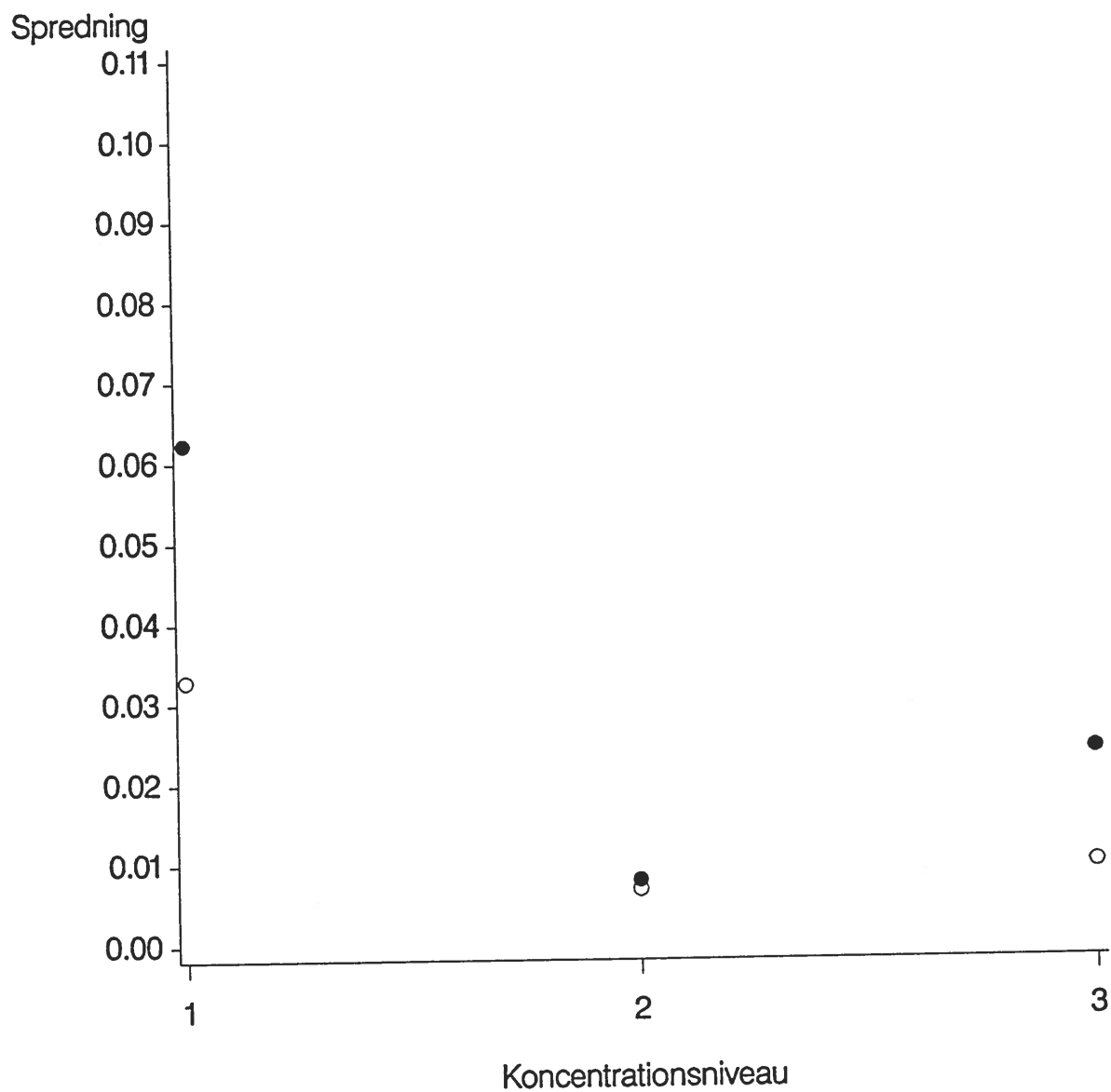
Spredning: ○ ○ ○ Repeterbarhed  
● ● ● Reproducerbarhed

Figur 19. Toluén.



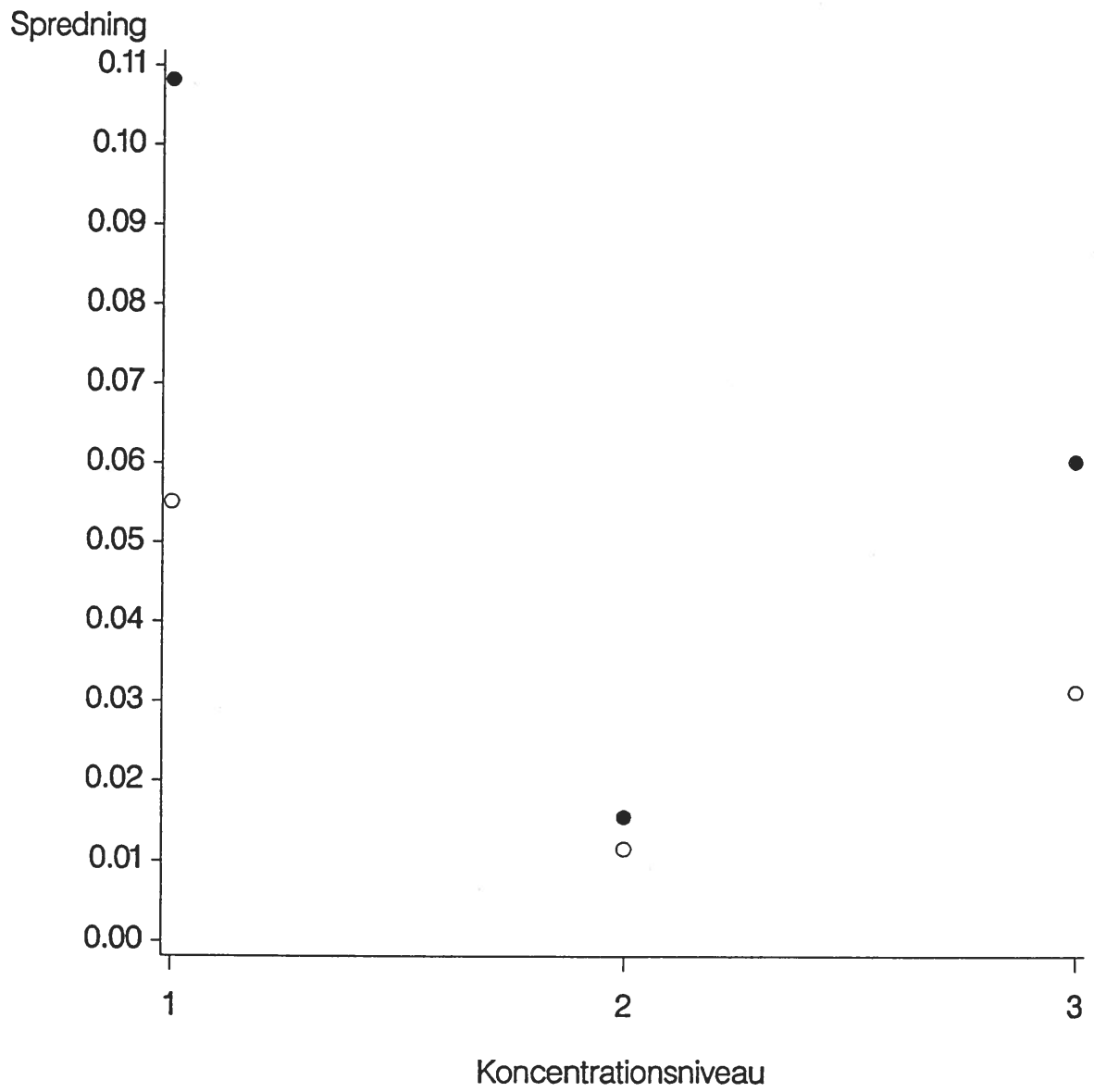
Spredning:   ○ ○ ○ Repeterbarhed  
              ● ● ● Reproducerbarhed

Figur 20. o-Xylen.



Spredning:    ○ ○ ○ Repeterbarhed  
                 ● ● ● Reproducerbarhed

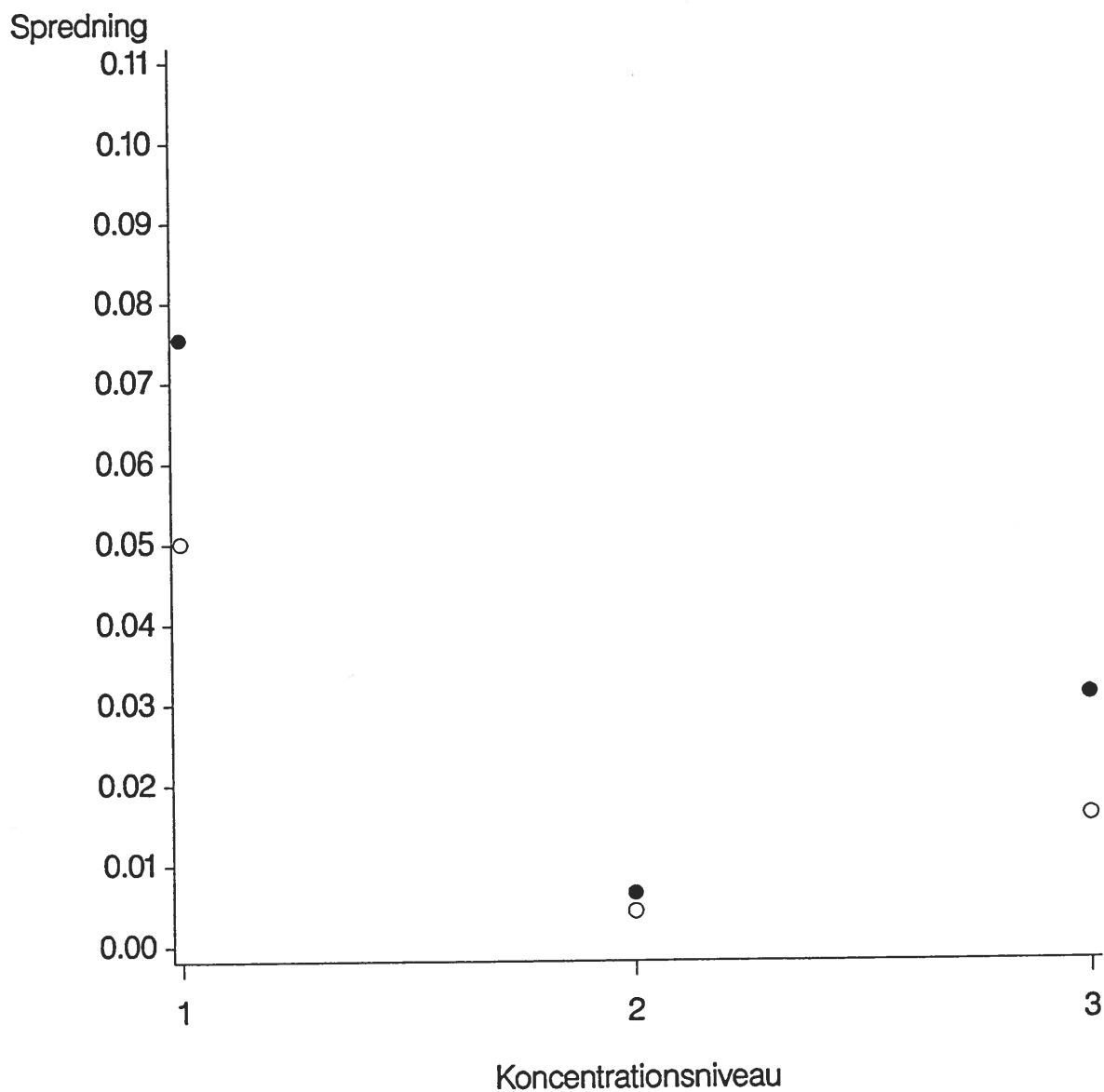
Figur 21. m-Xylen + p-Xylen.



Spredning:    ○ ○ ○ Repeterbarhed  
                 ● ● ● Reproducerbarhed



Figur 22. Naphtalen.



Spredning:    ○ ○ ○ Repeterbarhed  
                 ● ● ● Reproducerbarhed

Tabel 16. Vægtet regressionsanalyse Benzen.

Laboratorium	Afskæring	Hældning	Afvigelse fra hældning 1	Middeldifferens mellem målt og sand
A	0.009	0.913	0.087	-0.014
B	0.512	1.094	-0.094	0.544
C	0.012	1.004	-0.004	0.014
D	0.039	0.897	0.103	0.012
E	-0.005	0.989	0.011	-0.008
F	-0.004	0.979	0.021	-0.009
G	0.037	1.055	-0.055	0.060
H	0.012	1.302	-0.302	0.091
I	-0.020	1.258	-0.258	0.227
J	-0.011	0.990	0.010	-0.002
K	0.018	0.912	0.088	-0.005
L	-0.001	0.968	0.032	-0.009
M	0.005	0.987	0.013	0.002
N	-0.006	0.960	0.040	-0.016
O	.	.	.	.
P	-0.004	1.070	-0.070	0.015
Q	-0.006	0.957	0.043	-0.016
R	-0.013	1.025	-0.025	-0.007

Tabel 17. Vægtet regressionsanalyse Toluen.

Laboratorium	Afskæring	Hældning	Afvigelse fra hældning 1	Middeldifferens mellem målt og sand
A	0.019	0.764	0.236	-0.037
B	0.451	0.994	0.006	0.453
C	-0.022	1.148	-0.148	0.013
D	0.009	0.970	0.030	0.003
E	-0.003	0.986	0.014	-0.006
F	0.002	0.952	0.048	-0.009
G	0.025	0.982	0.018	0.024
H	-0.000	1.215	-0.215	0.051
I	-0.181	1.768	-0.768	0.190
J	-0.028	1.089	-0.089	-0.005
K	0.012	0.896	0.104	-0.012
L	0.001	0.921	0.079	-0.017
M	0.002	1.067	-0.067	0.017
N	-0.004	0.939	0.061	-0.018
O	0.431	0.000	1.000	0.196
P	-0.001	1.041	-0.041	0.009
Q	-0.010	0.974	0.026	-0.016
R	-0.006	0.984	0.016	-0.009

Tabel 18. Vægtet regressionsanalyse o-Xylen.

Laboratorium	Afskæring	Hældning	Afvigelse fra hældning 1	Middeldifferens mellem målt og sand
A	0.025	0.805	0.195	-0.024
B	0.712	0.879	0.121	0.694
C	-0.010	1.168	-0.168	0.034
D	-0.001	0.926	0.074	-0.018
E	-0.003	0.994	0.006	-0.004
F	-0.002	0.966	0.034	-0.010
G	-0.024	1.070	-0.070	0.003
H	0.015	1.157	-0.157	0.054
I	-0.004	1.364	-0.364	0.094
J	-0.033	1.145	-0.145	0.012
K	-0.029	1.143	-0.143	0.009
L	-0.006	0.931	0.069	-0.023
M	-0.003	1.069	-0.069	0.014
N	-0.004	0.986	0.014	-0.007
O	-0.033	1.122	-0.122	0.003
P	-0.004	1.057	-0.057	0.011
Q	-0.010	0.991	0.009	-0.012
R	0.002	0.964	0.036	-0.007

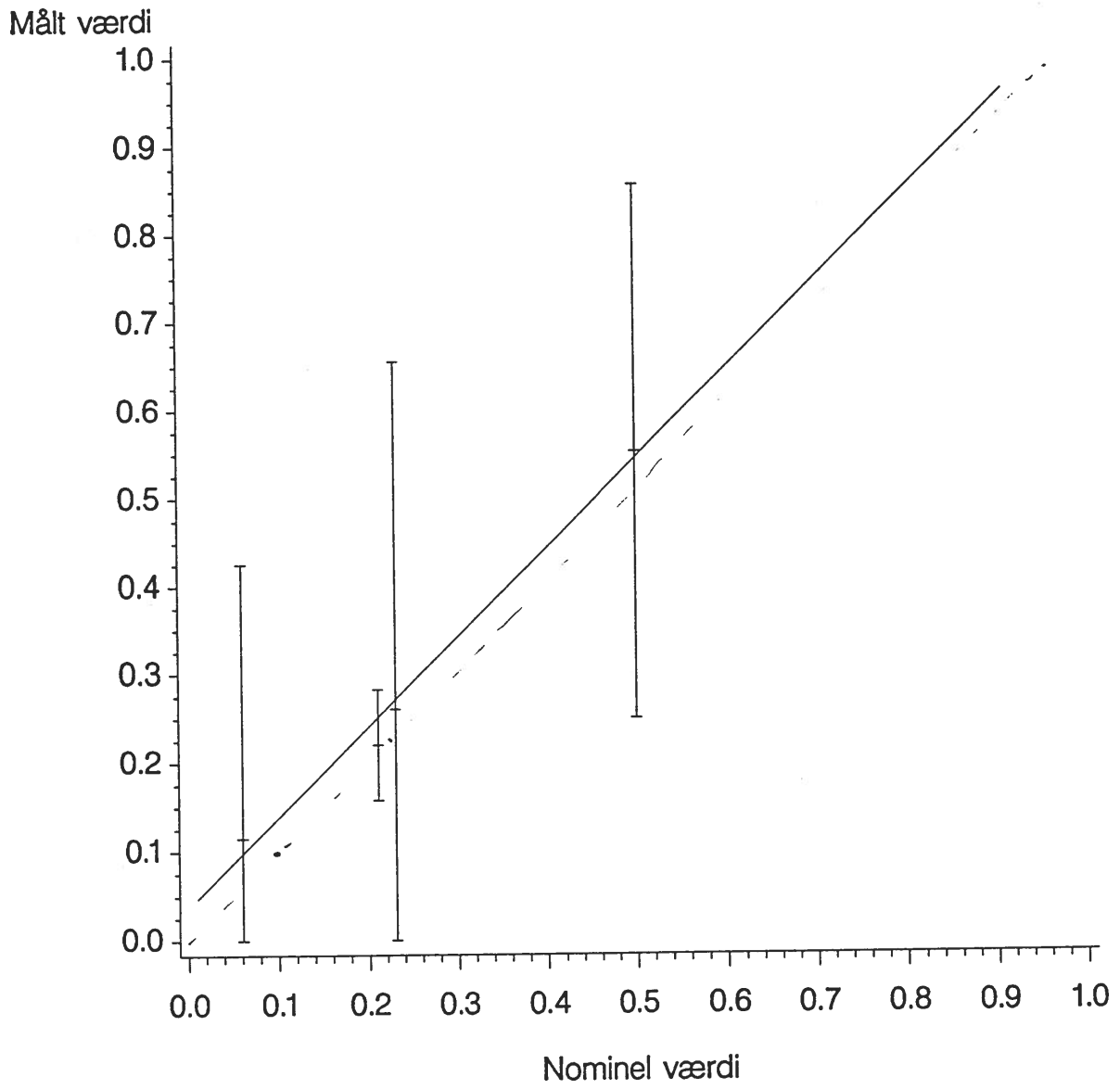
Table 19. Vægtet regressionsanalyse m-Xylen + p-Xylen.

Laboratorium	Afskæring	Hældning	Afvigelse fra hældning 1	Middeldifferens mellem målt og sand
A	0.031	0.860	0.140	-0.028
B	0.679	0.635	0.365	0.526
C	-0.010	1.108	-0.108	0.036
D	-0.010	0.833	0.167	-0.081
E	-0.005	0.990	0.010	-0.009
F	0.005	0.939	0.061	-0.021
G	-0.008	0.970	0.030	-0.022
H	0.038	1.218	-0.218	0.130
I	0.116	1.205	-0.205	0.188
J	-0.063	1.134	-0.134	-0.010
K	-0.040	1.116	-0.116	0.009
L	-0.000	0.901	0.099	-0.043
M	-0.006	1.040	-0.040	0.010
N	-0.003	0.957	0.043	-0.021
O	0.158	0.892	0.108	0.112
P	0.002	1.041	-0.041	0.020
Q	0.006	0.913	0.087	-0.031
R	0.013	1.018	-0.018	0.020

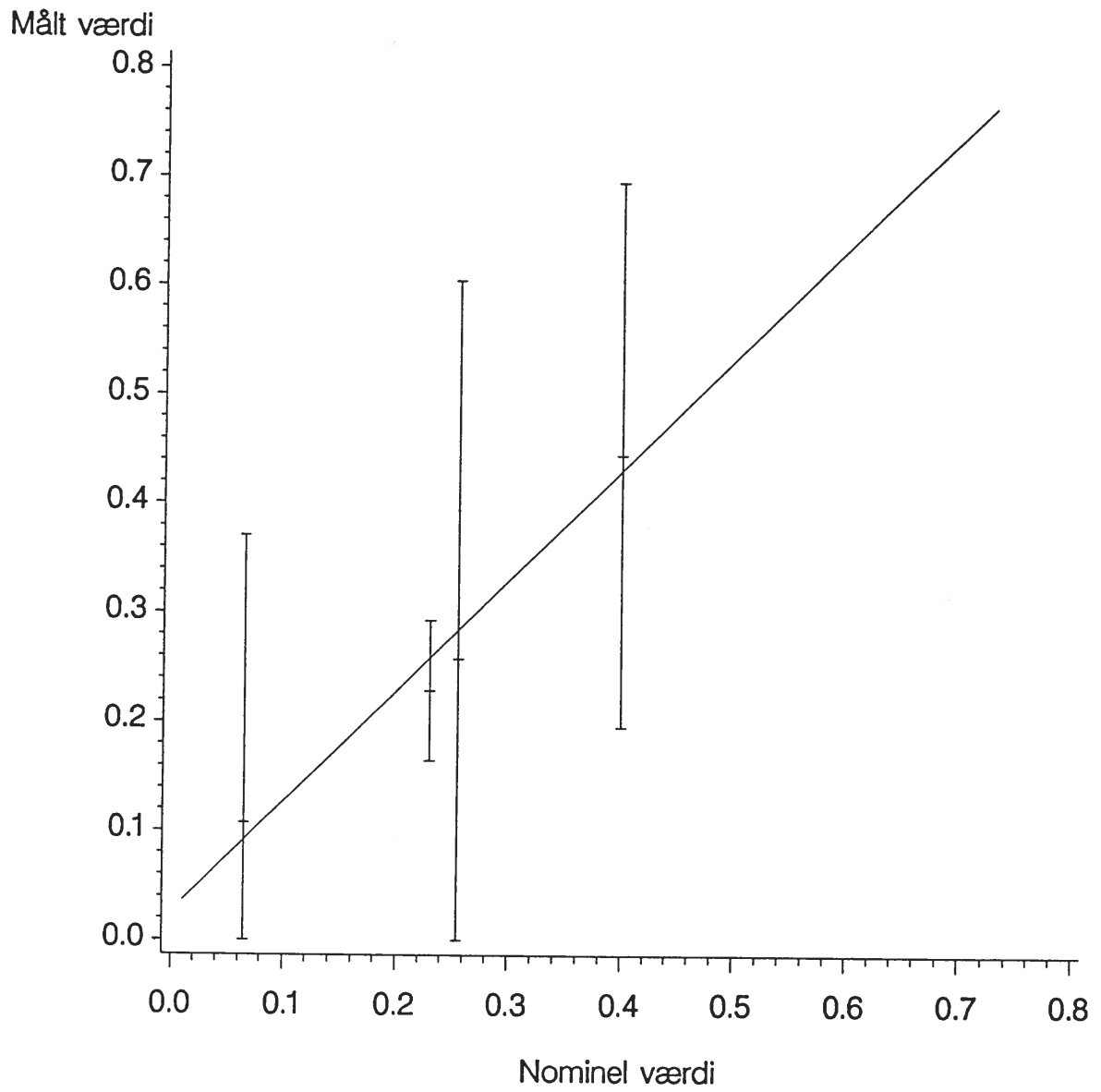
Tabel 20. Vægtet regressionsanalyse Napthalen.

Laboratorium	Afskæring	Hældning	Afvigelse fra hældning 1	Middeldifferens mellem målt og sand
A	0.008	0.928	0.072	-0.009
B	0.268	0.771	0.229	0.187
C	-0.010	1.141	-0.141	0.025
D	0.011	0.894	0.106	-0.014
E	-0.006	1.037	-0.037	-0.005
F	-0.007	1.019	-0.019	-0.009
G	-0.057	1.414	-0.414	0.141
H	-0.015	1.197	-0.197	0.012
I	-0.026	1.890	-0.890	0.085
J	-0.064	1.646	-0.646	0.034
K	-0.043	1.395	-0.395	0.016
L	-0.001	0.945	0.055	-0.017
M	-0.020	1.275	-0.275	0.031
N	-0.006	0.983	0.017	-0.015
O	-0.030	1.458	-0.458	0.021
P	0.006	0.988	0.012	-0.002
Q	-0.007	1.060	-0.060	-0.002
R	-0.002	1.103	-0.103	0.013

Figur 23. Benzen.  
Lineær regression for alle laboratorier samlet.

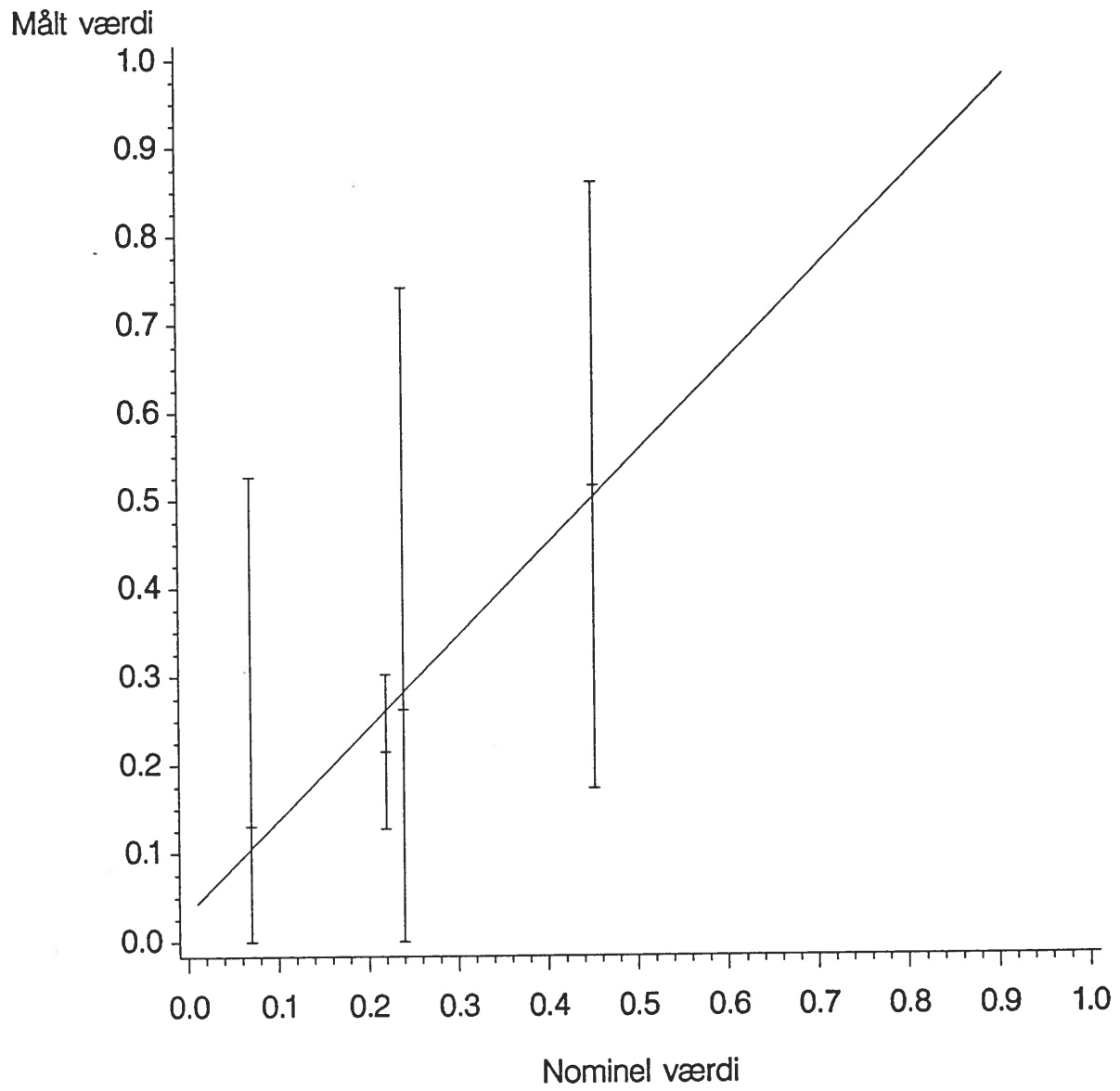


Figur 24. Toluen.  
Lineær regression for alle laboratorier samlet.

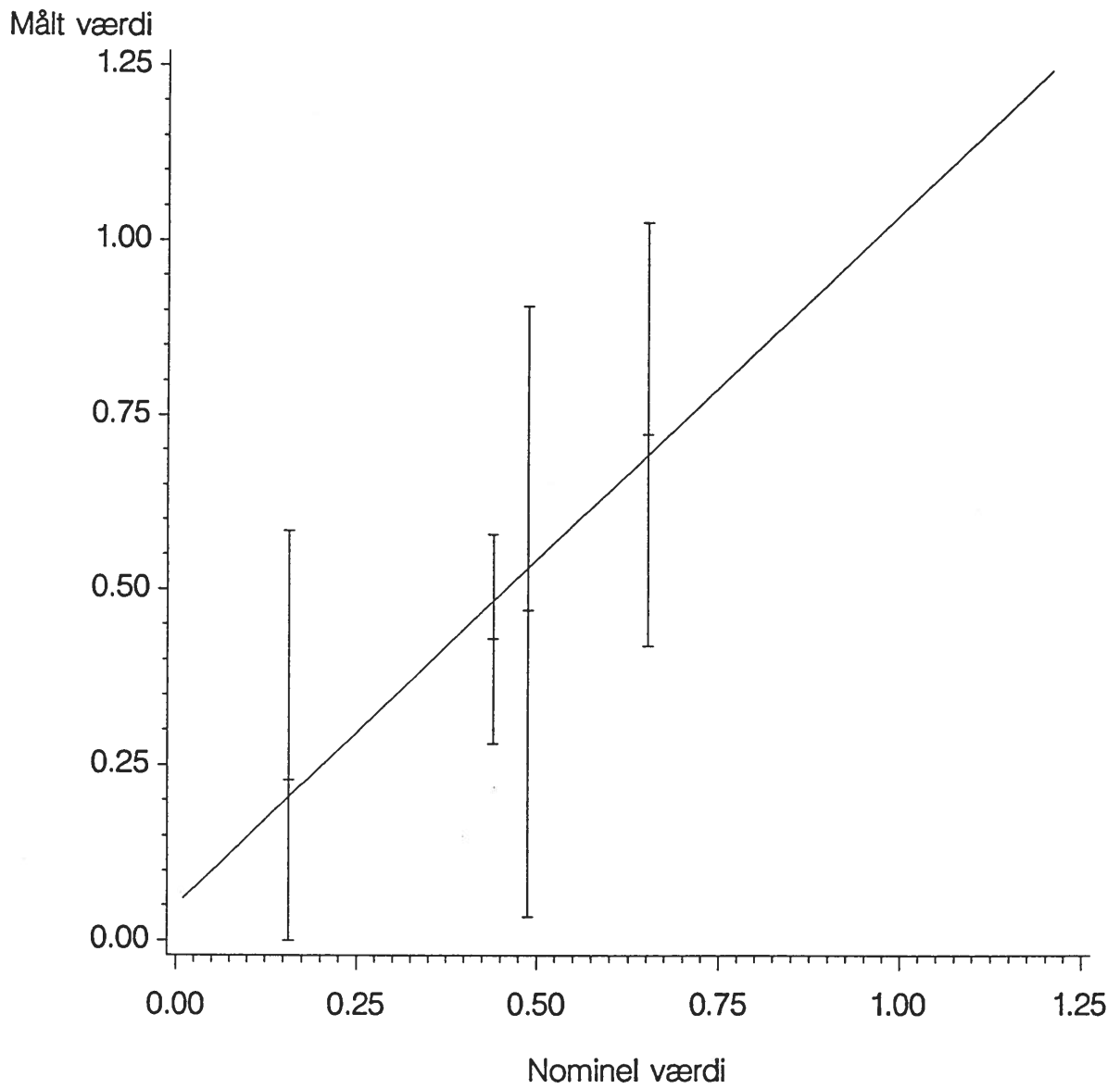




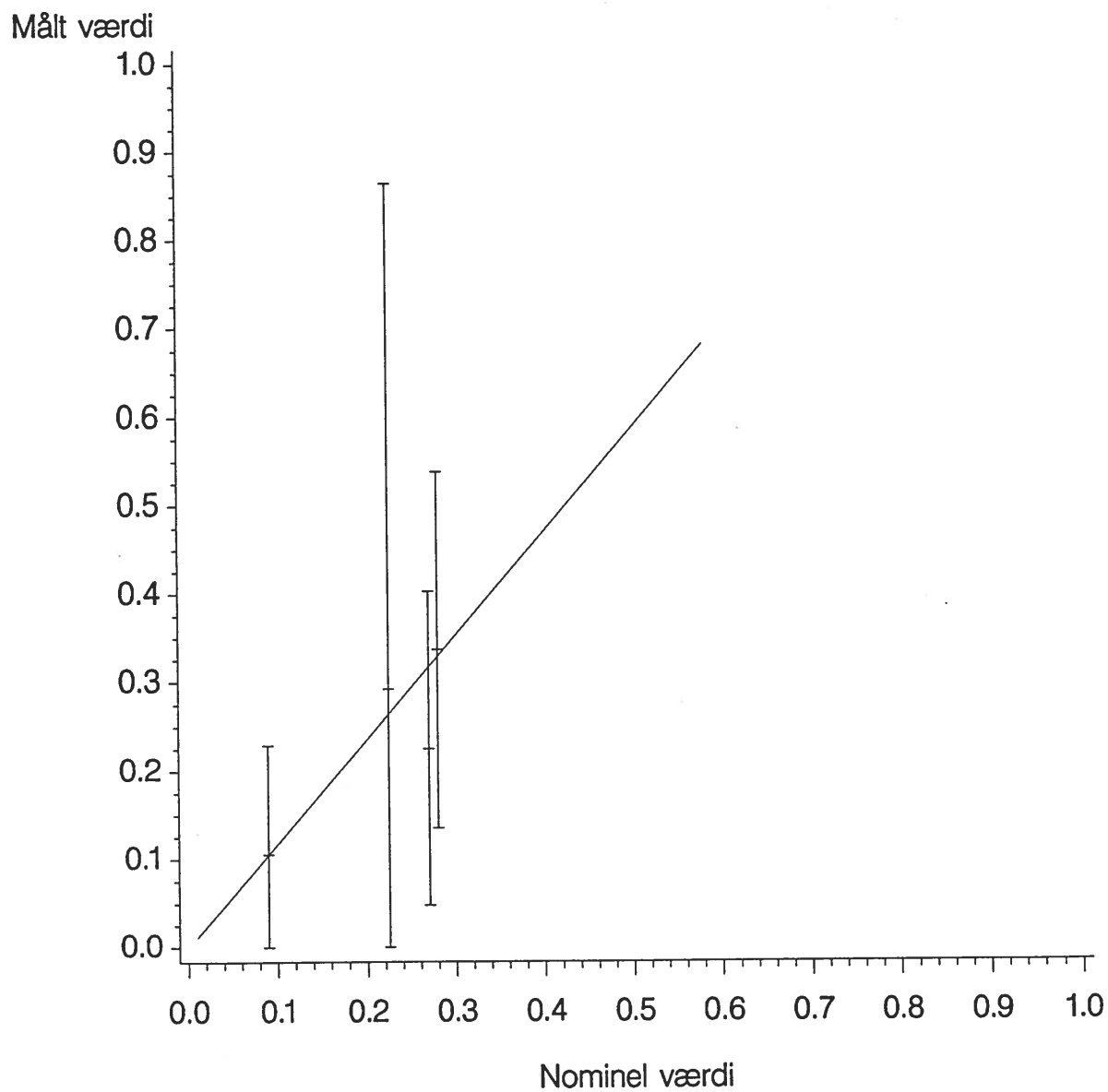
Figur 25. o-Xylen.  
Lineær regression for alle laboratorier samlet.



Figur 26. m-Xylen + p-Xylen.  
Lineær regression for alle laboratorier samlet.



Figur 27. Naphtalen.  
Lineær regression for alle laboratorier samlet.



# Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU- er en forskningsinstitution i Miljøministeriet. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning indenfor natur og miljø.

Henvendelse kan rettes til:

Danmarks Miljøundersøgelser *Direktionen og Sekretariat*  
Postboks 358 *Forsknings- og Udviklingssekretariat*  
Frederiksborgvej 399 *Afd. for Forureningskilder og*  
4000 Roskilde *Luftforurening*  
*Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi*  
Tlf. 46 30 12 00 *Afd. for Miljøkemi*  
Fax 46 30 11 14 *Afd. for Systemanalyse*

Danmarks Miljøundersøgelser *Afd. for Ferskvandsøkologi*  
Postboks 314 *Afd. for Terrestrisk Økologi*  
Vejsøvej 25  
8600 Silkeborg

Tlf. 89 20 14 00  
Fax 89 20 14 14

Danmarks Miljøundersøgelser *Afd. for Flora- og Faunaøkologi*  
Grenåvej 12, Kalø  
8410 Rønde

Tlf. 89 20 14 00  
Fax 89 20 15 14

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, særtryk af videnskabelige og faglige artikler, og Danish Review of Game Biology samt årsberetninger.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer. Årsberetning samt en opdateret oversigt over årets publikationer fås ved henvendelse til telefon: 46 30 12 00.