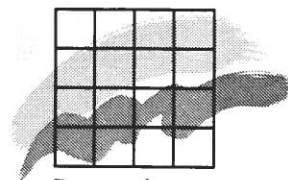


Danmarks Miljøundersøgelser
Afd. for Flora- og Faunaøkologi
Kala, Grenåvej 12, 8410 Rønde

Miljøministeriet



Danmarks
Miljøundersøgelser

Letflygtige halogenerede hydrocarboner

Parallelprøvning, juni 1991.

Faglig rapport fra DMU, nr. 68

Bente A. Nyeland.

Afdeling for Miljøkemi.

Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
December 1992

Datablad

Titel:	Letflygtige halogenerede hydrocarboner.
Undertitel:	Parallelprøvning, juni 1991.
Forfatter: Afdelingsnavn:	Bente A. Nyeland. Afdeling for Miljøkemi.
Serietitel, nr.:	Faglig rapport fra DMU, nr. 68
Udgiver:	Miljøministeriet Danmarks Miljøundersøgelser ©
Udgivelsesår:	december, 1992
Laboratoriemålinger:	Karin Birkerød Hansen Lisbet Pedersen
ETB:	Majbritt Pedersen-Ulrich
Bedes citeret:	Nyeland, B.A. (1992): Letflygtige halogenerede hydrocarboner. Parallelprøvning, juni 1991. Danmarks Miljøundersøgelser. 106 s - Faglig rapport fra DMU, nr. 68. Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Emneord:	Halogenerede, hydrocarboner, letflygtige, parallelprøvning.
ISBN:	87-7772-087-3
ISSN:	0905-815X
Oplag:	200
Sideantal:	106
Pris:	kr. 45,- (incl. moms, excl. forsendelse)
Købes hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Afdeling for Miljøkemi Frederiksborgvej 399 4000 Roskilde Tlf.: 46 30 12 00 fax: 46 30 11 14

Indhold

Resumé 5

1 Indledning 7

2 Praktisk tilrettelæggelse 9

2.1 Orienteringskrivelse 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, genfinding og internkvalitetskontrol 12

4 Diskussion 13

5 Konklusion og anbefalinger 15

6 Referencer 17

7 Bilagsoversigt 19

Danmarks Miljøundersøgelser 106

Resume

I forbindelse med den kommende treårige periode (1993 - 1995) i Grundvandsovervågningsprogrammet har Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) som Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Organiske Specialanalyser i juni 1991 udført en parallelprøvning af letflygtige, chlorerede hydrocarboner i drikkevand. 28 danske og udenlandske analyselaboratorier var tilmeldt parallelprøvningen.

Der blev udsendt 6 prøver bestående af drikkevand tilsat følgende fem chlorerede hydrocarboner: trichlormethan, tetrachlormethan, 1,1,1-trichlorethan, trichlorethen og tetrachlorethen. Prøvernes koncentrationsniveau var på højst 10 gange den ønskede analysedetektionsgrænse (0,1 µg/L). Som dokumentation af prøvernes kvalitet blev der udført dels forundersøgelser og dels test af prøvehomogenitet og -stabilitet på parallelprøvningsdagen.

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 analysedetektionsgrænser i størrelsesordenen 0,02-0,04 µg/L. Laboratorierne havde vanskeligheder med at genfinde mængden af tilsatte komponenter svarende til stoffernes letflygtige karakter.

1 Indledning

Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) gennemførte i juni 1991 en parallelprøvning vedrørende bestemmelse af indholdet af letflygtige halogenerede hydrocarboner i drikkevand i koncentrationer på en til ti gange den skønnede analysedetekteringsgrænse. Prøverne indeholdt taphanevand tilsat de nedenfor anførte komponenter opløst i methanol i koncentrationsintervallet 0,1 til 1,0 µg/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.

I 1989 udførte DMU en lignende parallelprøvning (DMU rapport, 1989), mens der i 1986 blev udført en prøvning vedrørende bestemmelse af trihalomethaner (VKI rapport, 1986).

I den aktuelle parallelprøvning indgik følgende chlorerede hydrocarboner som komponenter: trichlormethan, tetrachlormethan, 1,1,1-trichlorethan, trichlorethen (trichlorethylen) og tetrachlorethen (tetrachlorethylen). 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 16 Miljø-og levnedsmiddelkontrollenheder, samt 12 andre laboratorier tilmeldt sig. 27 laboratorier afleverede resultater, og 23 af disse ønskede at blive vurderet med henblik på at udføre grundvandsanalyser i grundvandsmonitoringen (bilag I).

*) Civilingeniør Annette Kjær Ersbøll
Civilingeniør Bjørn Kjær Ersbøll

2 Praktisk tilrettelæggelse

2.1 Orienteringsskrivelse

Interesserede laboratorier blev i brev af 4. april 1991 inviteret til at tilmelde sig Referencelaboratoriets planlagte parallelprøvninger i 1991.

I brev af 27. maj 1991 blev de tilmeldte laboratorier orienteret om det detaljerede prøvningsforløb. Miljøstyrelsen udsendte sideløbende 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 17. juni 1991. Brevet ledsagede de fremsendte vandprøver. Brevet indeholdt skemaer til analyseresultaterne samt til blindværdier og til genfindingsforsøg (bilag II).

2.2 Analysekomponenter og prøvematrix

De seks udsendte prøver bestod af to prøvepar fremstillet som to sæt ægte dobbeltprøver samt af et prøvepar fremstillet som 10% split level prøvepar.

Prøverne indeholdt de følgende fem chlorerede hydrocarboner: trichlormethan, tetrachlormethan, 1,1,1 trichlorethan, trichlorethen og tetrachlorethen. Koncentrationsniveauet var på 0,1-1,0 µg/L. Prøvernes matrice var taphanevand.

Sammen med prøverne blev medsendt et ampulmateriale indeholdende de fem chlorerede hydrocarboner opløst i methanol til brug ved laboratoriernes interne kvalitetskontrol på prøvningsdagen (enkelt komponent koncentration: 100 µg/L). Vedlagt dette materiale fulgte en vejledning til fremstilling af kontrolmaterialet i to koncentrationsniveauer på 0,25 µg/L og 1,0 µg/L.

2.3 Forundersøgelser

Ved den i 1989 afholdte parallelprøvning blev det ved forundersøgelser vist, at de fremstillede prøver var homogene og stabile inden for 2 døgn.

Forud for afholdelse af den aktuelle parallelprøvning blev der udført et udbygget udviklingsarbejde vedrørende undersøgelse af fremstilling af 50 liter prøvebatches, af prøvehomogenitet og prøvestabilitet, undersøgelse af risiko for tab af stof ved aftapning, omhædling og henstand ved forskellige opbevaringstemperaturer samt egnetheden af forskellige typer prøveflasker (bilag VIII).

Beskrivelse af det samlede udviklingsarbejde i forbindelse med den udførte parallelprøvning fremgår af en teknisk DMU rapport (Nyeland, 1993).

2.4 Prøvefremstilling og kontrol

Prøvefremstilling og kontrolundersøgelser på parallelprøvningsdagen er beskrevet i bilag IX.

På baggrund af resultaterne ved forundersøgelsen blev samtlige prøver fremstillet og udsendt på prøvningsdagen. Vandprøverne blev aftappet i laboratoriernes egne prøveflasker og ligeledes fremsendt i laboratoriernes egne transportkasser. De anvendte prøveflasketyper var målekolber (0,1-1,0 L), klare glasflasker med slibprop eller skruelåg (0,1-1,0 L) samt brune glasflasker med slibprop eller skruelåg (0,1-1,0 L) (bilag VII). Transportkasserne var trækasser, papæsker, køletasker samt foamkasser. Femten laboratorier medsendte køleelementer. Et laboratorium havde medsendt prøveflaske indeholdende laboratoriets egen blindprøve. Under aftapningsproceduren blev det bemærket, at en del flasker bar tegn på manglende affedtning (udglødning).

Laboratorierne modtog prøverne på fremstillingsdagen med instruktion om at påbegynde analyserne den følgende dag. Der blev ikke givet instruktion om, hvorledes prøverne skulle opbevares til analysetidspunktet. Et laboratorium fremsatte anmodning om at få tilsendt ny prøve, idet en flaske var knust ved modtagelsen. Desuden kunne tre laboratorier konstatere, at prøveflaskerne ved modtagelsen indeholdt luftbobler. Et af laboratorierne fik efter anmodning tilsendt nye prøver.

Resultatet af kontrolanalyserne på prøvningsdagen viste, at de af DMU udtagne kontrolprøver var homogene og stabile i mindst 1,5 døgn under henstand ved 20°C. Der kunne ikke påvises tab af stof (bilag IX). Referencelaboratoriets analysekvalitet blev kontrolleret ved brug af internt kontrolmateriale (Supelco, 200 µg/mL) til fremstilling af vandige kontrolprøver i koncentrationerne 0,20 µg/L og 1,0 µg/L (bilag IX). Der blev ligeledes udført kontrolanalyser på det udsendte ampulmateriale.

3 Resultater

3.1 Resultater og statistisk behandling

Laboratoriernes analyseresultater blev sendt til DMU. Den seneste dato for modtagelse af resultaterne var fastsat til den 12. juli 1991. Resultaterne fremgår af (bilag X). 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 X, 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.

Den statistiske bearbejdning af resultaterne blev foretaget efter relevante justeringer og tests for outliers. Samtidig blev prøverne betegnet med små bogstaver i modsætning til prøvebetegnelse ved prøveudsendelser, hvor der blev anvendt store bogstaver (bilag IX). Par af prøver blev fjernet, hvis den ene eller begge målinger manglede. Prøvepar c 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: σ_{repet}^2), spredning mellem laboratorier (Std: σ_{std}) samt reproducerbarhed (den samlede spredning: σ_{repro}^2), idet

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

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 X er den vægtede regressionsanalyse udtrykt på tabelform. Liniens afskæring på Y-aksen giver information om eventuel baggrunds-kontaminering, 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 X 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, genfinding og intern kvalitets kontrol

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 (0,001-0,10 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. Af det medsendte ampul materiale fremstillede laboratorierne vandige prøver i to koncentrationsniveauer på 0,25 og 1,0 µg/L. Den samlede relative genfinding af de kendte ampulprøver var på ca. 95%, medens den samlede variation var på ca. 0,055 µg/L.

4 Diskussion

I tabel 1 findes en oversigt over væsentlige resultater produceret efter den beskrevne statistiske behandling.

Repetierbarheden (spredning indenfor laboratorierne) er tilfredsstillende. Som forventelig er den stigende med stigende koncentration. De meget små værdier på laveste koncentrationsniveau antyder, at laboratoriernes analysemetoder har lave analysedetektionsgrænser, i størrelse 0,02 - 0,04 µg/L for alle 5 komponenter. Spredningen mellem laboratorier (Std. mellem lab.) er 3-4 gange større end repeterbarheden. Da denne størrelse bl.a. er et udtryk for laboratoriernes systematiske fejl, er størrelsen forventelig og acceptabel. Reproducerbarheden udtrykker den samlede spredning og domineres af spredningen mellem laboratorierne, hvor de systematiske fejl oftest er dominerende.

Variationsmønsteret med dominans af systematiske fejl i denne parallelprøvning er i god overensstemmelse med observationer, som er beskrevet i litteraturen (*Mesley et al, 1991*).

Tabel 1

Konc. niveau	Prøve	Komponent	n	N µg/L	X µg/L	Repete- barhed µg/L	Std. mellem lab. µg/L	Reprodu- cerbarhed µg/L
1	a/d	TCM	24	0,190	0,155	0,0090	0,0323	0,0335
		TeCM	24	0,180	0,142	0,0052	0,0295	0,0300
		1,1,1-TCA	25	0,170	0,139	0,0092	0,0228	0,0246
		TCE	25	0,150	0,132	0,0062	0,0155	0,0170
		TeCE	25	0,140	0,117	0,0025	0,0244	0,0245
2	c/f	TCM	25	0,420/0,460	0,316	0,0170	0,0582	0,0606
		TeCM	25	0,390/0,430	0,285	0,0123	0,0543	0,0557
		1,1,1-TCA	25	0,440/0,490	0,336	0,0140	0,0640	0,0655
		TCE	25	0,360/0,390	0,279	0,0133	0,0393	0,0415
		TeCE	25	0,470/0,520	0,356	0,0201	0,0685	0,0714
3	b/e	TCM	24	0,780	0,619	0,0535	0,1142	0,1261
		TeCM	24	0,830	0,660	0,0349	0,1128	0,1181
		1,1,1-TCA	24	0,950	0,746	0,0454	0,1027	0,1123
		TCE	24	0,890	0,702	0,0402	0,0983	0,1062
		TeCE	24	0,720	0,583	0,0315	0,0861	0,0916

TCM : trichlormethan

TeCM : tetrachlormethan

1,1,1-TCA : 1,1,1-trichlorethan

TCE : trichlorethen

TeCE : tetrachlorethen

X : middelværdi af alle resultater (prøvepar c/f justeret for splitværdi)

n : antal laboratorier (outliers udelukket)

N : nominal værdi

5 Konklusion og anbefalinger

De fremstillede prøver har været homogene og stabile inden for 1,5 døgn fra fremstillingstidspunktet forudsat, at prøverne har været opbevaret under betryggende forhold.

Variationen indenfor laboratorierne (repetierbarhed) viser, at det generelt har været vanskeligst at analysere trichlormethan. De opnåede repeterbarheder på laveste koncentrationsniveau multipliceret med en faktor 3 vil for alle 5 komponenter give en omtrentlig analysedetektionsgrænse på 0,05 µg/L, hvilket må kunne kræves af de bedste danske analyselaboratorier.

Den større variation mellem laboratorierne sammenholdt med de relative genfindinger, afbildning i Youden plot samt de lineære regressionsanalyser for alle laboratorier viser, at laboratorierne har problemer med at genfinde de flygtige komponenter. Det kan ikke af udviklingsarbejdet konkluderes, hvor i den analytiske proces et eventuelt tab finder sted.

Med hensyn til baggrundskontaminering er denne stort set ikke til stede.

Laboratoriernes metodiske genfindingsresultater viser, at der for de bedste laboratorier kan kræves en metodisk genfindingsprocent på mindst 75% for trichlormethan og på 85% for de øvrige fire komponenter.

6. Referencer

Nyeland, B.A. & Spliid, N.H. (1989): Halogenerede Hydrocarboner. Interkalibrering 1989. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport nr.

Vandkvalitetsinstituttet, ATV. (1986): Trihalomethaninterkalibrering

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

Nyeland, B.A. (1993): Chlorerede hydrocarboner. Udviklingsarbejde i forbindelse med parallelprøvninger. Danmarks Miljøundersøgelser. Teknisk rapport (under udarbejdelse).

ISO/DIS 5725. 1991.: Part 2: A basic Method for the Determination of Repeatability and 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

Deltagende laboratorier 21

Bilag II

Korrespondance 23

Bilag III

Anvendte analysemetoder 37

Bilag IV

Laboratoriernes bemærkninger 39

Bilag V

Blindværdier 41

Bilag VI

Metodisk genfindingsprocent 43

Bilag VII

Anvendte type prøveflasker 45

Bilag VIII

Forundersøgelser 47

Bilag IX

Analysekvalitet og prøvefremstilling 49

Bilag X

Statistisk behandling af datamateriale 61

Bilag I

Tilmeldte laboratorier

Miljø- og Levnedsmiddelkontroleheder:

Esbjerg
Fredericia
Glostrup
Helsingør
Herning
Holbæk
Holstebro
Horsens
Køge
København
Næstved
Odense
Silkeborg
Skovlunde
Viborg
Aalborg

Andre laboratorier:

Alfred Jørgensens Laboratorium A/S, Frederiksberg
Danfoss A/S, Nordborg
Dansk Teknologisk Institut, Tåstrup
Hedeselskabet, Viborg
KIWA N.V., Holland
Københavns Vandforsyning
Miljø-Kemi, Dansk Miljøcenter A/S, Rødovre
Novo Nordisk, København
Qvist's Laboratorium A/S, Risskov
Steins Laboratorium A/S, Brørup
The Swedish Environmental Research Institute (IVL) Göteborg
Vandkvalitetsinstituttet, Hørsholm

Bilag II

Korrespondance

Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

Enhed

Reference

Dato

Journalnr

Miljøkemi

BAN

4. april 1991

1-9420

Til

A-laboratorier

Autoriserede laboratorier

samt andre laboratorier.

**Interkalibreringer 1991. Organiske Specialanalyser i grundvand:
Halogenerede hydrocarboner, Aromater samt Trihalomethaner i
svømmebade.**

Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) afholder i 1991 tre interkalibreringer.

De tre interkalibreringer omfatter:

1. Halogenerede hydrocarboner i ledningsvand. Tirsdag den 18. juni 1991.
2. Aromater i ledningsvand. Tirsdag den 3. september 1991.
3. Trihalomethaner (svømmebade). Tirsdag den 24. september 1991.

I vedlagte bilag er anført de enkelte komponenter, der vil indgå i interkalibreringerne.

Opmærksomheden henledes desuden på, at dato for afholdelse af første interkalibrering afviger fra den i DMU's Informationsbrev januar 1991 anførte. Det nu valgte tidspunkt medfører, at resultaterne af interkalibreringerne kan behandles efter de retningslinier, som er anbefalet af den af Miljøstyrelsen nedsatte arbejdsgruppe. (jvf. brev fra Miljøstyrelsen).



Deltagelse i en eller flere af de tre interkalibreringer er mulig for alle interesserede laboratorier som led i en generel sikring af analysekvaliteten.

Med henblik på deltagelse i grundvandsovervågningsprogrammet fremover vil deltagelse i interkalibreringerne nr.1 og 2. være en del af Miljøstyrelsens krav om nødvendig dokumentation af analysekvaliteten på interesserede laboratorier.

DMU henviser iøvrigt til retningslinier, som vil blive udsendt af Miljøstyrelsen vedrørende dokumentation af analysekvalitet ved udvælgelse af laboratorier til deltagelse i grundvandsovervågningsprogrammet.

Prisen for deltagelse i interkalibrering nr. 1 og 2. er kr. 9.500 excl. moms pr. interkalibrering.

Prisen for interkalibrering nr. 3 er kr. 5.000 excl. moms.

Beløbet opkræves ved fremsendelsen af interkalibreringsprøverne.

Tilmelding til deltagelse i interkalibreringerne bedes anført på vedlagte tilmeldingsskema og indsendt til Danmarks Miljøundersøgelser senest den 30. april 1991.

Med venlig hilsen



Bente A. Nyeland.

Bilag.

Parameterliste.

Detektionsgrænse *).

1. Halogenerede hydrocarboner.

Trichlormethan	0,1 ug/l
Tetrachlormethan	
1,1,1-trichlorethan	
Trichlorethylen	
Tetrachlorethylen	

2. Aromater.

Benzen	0,1 ug/l
Toluen	
o-Xylen	
m-Xylen	
p-Xylen	
Naphthalen	

Koncentrationsinterval

3. Trihalomethaner (svømmebade).

Bromdichlormethan	1-100 ug/l
Tribrommethan	
Trichlormethan	
Dibromchlormethan	

*) Metodisk detektionsgrænse ved udførelse af analyser under grundvandsovervågningsprogrammet.

TILMELDINGSSKEMA.

Laboratorium:

Kontaktperson:

Interkalibreringer i 1991: ORGANISKE SPECIALANALYSER.

1. Interkalibrering.
Halogenerede hydrocarboner.
Uge 25, den 18. juni 1991. Ønsker at deltage: Ja/Nej
Ønsker at indgå i en vurdering med henblik på at udføre analyser i grundvandsovervågningen: Ja/Nej

2. Interkalibrering.
Aromater.
Uge 36, den 3. september 1991. Ønsker at deltage: Ja/Nej
Ønsker at indgå i en vurdering med henblik på at udføre analyser i grundvandsovervågningen: Ja/Nej

3. Interkalibrering.
Trihalomethaner.
Uge 39, den 24. september 1991. Ønsker at deltage: Ja/Nej

Skemaet bedes returneret til :
Danmarks Miljøundersøgelser,
Afdelingen for Miljøkemi,
Mørkhøj Bygade 26H,
2860 Søborg

senest:

den 30. april 1991.

Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

Enhed	Reference	Dato	Journalnr
Miljøkemi	BAN	27. maj 1991	1-9420

Til de deltagende laboratorier
i interkalibreringerne 1991.

Vedrørende interkalibreringerne 1991: Organiske Specialanalyser i grundvand samt Trihalomethaner i svømmebade.

Tak for tilmeldingen til deltagelse i Danmarks Miljøundersøgelsers interkalibreringer 1991.

Deres laboratorium er registreret som deltager i følgende interkalibreringer (afmærket med x):

1. Halogenerede hydrocarboner, tirsdag den 18. juni 1991.
2. Aromater, tirsdag den 3. september 1991.*)
3. Trihalomethaner, tirsdag den 24. september 1991.

*) Specielt for Aromat-interkalibreringen gælder, at m- og p- xylen på laboratorierne kan analyseres som én fraktion.



Forløbet af 1. interkalibrering: Halogenerede hydrocarboner, uge 25, beskrives således:

Interkalibreringsprøver.

Der udsendes på interkalibreringsdagen 6 vandprøver samt 1 ampul. Prøvevoluminet er på 0,5 l ledningsvand, ampulmaterialet (1 ml), er opløst i methanol. Der vil kun undtagelsesvis kunne udleveres større prøvevolumener. I givet fald kan dette kun ske, hvis laboratoriet fremsender skriftlig anmodning herom, vedlagt kopi af laboratoriets analyseforskrift. Anmodningen skal være DMU i hænde senest den 10. juni 1991.

I tilfælde af at prøveflaskerne er gået tabt under transporten, kan der udleveres en ny prøve (0,5 l). Anmodning herom skal fremsættes til DMU senest den 19. juni 1991.

Laboratorierne anmodes om at fremsende egne prøveflasker samt transportkasser mærket: "Forsigtigt" - "Glas" til DMU seneste mandag den 10. juni 1991. Køleelementer kan vedlægges de fremsendte prøveflasker.

Prøverne vil blive distribueret med taxi og/eller fly.

Analysemetoder.

Der vil være metodefrihed i forbindelse med denne interkalibrering. Den metodiske detektionsgrænse forventes at ligge på 0,1 ug/l eller derunder.

De fremsendte prøvers indhold af komponenter vil være i intervallet 0,1 - 1,0 ug/l pr. komponent.

De 6 prøver analyseres som 6 enkeltprøver. Der foretages altså én oparbejdning af hver prøve.

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

Den medsendte ampul anvendes på analyselaboratorierne til fremstilling af vandige kontroller i et koncentrationsniveau på 0,25 ug/l og 1,0 ug/l. Kontrollerne analyseres efter samme metode som vandprøverne og skal fungere som en del af laboratoriernes interne kvalitetskontrol på interkalibreringsdagen. Kontrolresultaterne opgives sammen med øvrige resultater til Referencelaboratoriet

Komponenter i udsendte prøver og ampul.

trichlormethan
tetrachlormethan
1,1,1-trichlorethan
trichlorethylen
tetrachlorethylen

Tidsskema.

Tirsdag den 18. juni 1991 fremsendes prøverne.

Onsdag den 19. juni påbegyndes prøveforberedelsen og analyserne.

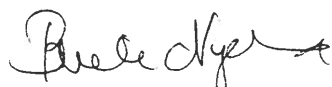
Resultaterne skal være DMU i hænde senest den 12. juli 1991. Senere modtagne resultater vil ikke blive vurderet.

Hvis prøverne på selve interkalibreringsdagen ikke er modtaget kl. 17, kan der uden for almindelig åbningstid etableres kontakt over det offentlige personsøgenet:

tast 041 86054 - "Personsogetjenesten" -klartone- Tast *
-tlf. nr. der skal kaldes -derefter trykkes på rudedasten.

Er der spørgsmål i forbindelse med afholdelsen af interkalibreringen kan undertegnede naturligvis kontaktes på tlf 31 697088.

Med venlig hilsen



Bente A. Nyeland

Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

Enhed	Reference	Dato	Journalnr
Miljøkemi	BAN	17. juni 1991	1-9420

Til deltagende laboratorier
i interkalibreringen den 18. juni 1991.

**Interkalibrering af halogenerede hydrocarboner
den 18. juni 1991.**

Hermed leveres 6 vandprøver mærket A, B, C, D, E og F samt en ampul til analyse for halogenerede hydrocarboner, jvf vedlagte skemaer. Koncentrationsniveauet i vandprøverne vil være i intervallet: 0,1-1 ug/l, mens ampullens koncentration for samtlige komponenter er på 100 ug/ml.

Ampulmaterialet anvendes til fremstilling af vandige kontroller i koncentrationerne: 0,25 ug/l og 1,0 ug/l til sikring af laboratoriets interne analysekvalitet på interkalibreringsdagen.

Prøveforberedelse og analyse bedes påbegyndt onsdag den 19. juni 1991. Der foretages kun én oparbejdning af hver prøve.

Vandprøverne vil indeholde ca 20 ppm methanol. Prøverne er ikke yderligere konserveret.

Resultaterne af de analyserede vandprøver (et resultat pr. prøve) korrigeret for genfindning og evt blindværdi samt koncentrationen af de fremstillede kontroller anføres i vedlagte skema nr 1.

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



Kuverten med de udfyldte skemaer bedes mærket "Interkalibrering-halogenerede hydrocarboner" og sendt til:

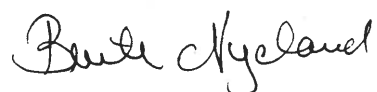
Danmarks Miljøundersøgelser
Afd. for MILJØKEMI
Mørkhøj Bygade 26 H.
2860 Søborg,

således at de er fremme senest

Fredag den 12. juli 1991.

Eventuelle spørgsmål i forbindelse med interkalibreringen besvares naturligvis gerne.

Med venlig hilsen



Bente A. Nyeland

LABORATORIUM:

Komponent	VANDPRØVER						AMPUL	
	$\mu\text{g/l}$						$\mu\text{g/l}$	
	A	B	C	D	E	F	0,25	1,0
Trichlor- methan								
Tetrachlor- methan								
1,1,1-tri- chlorethan								
Trichlor- ethylen								
Tetrachlor- ethylen								

I felter, hvor data mangler anføres:

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

BEMÆRKNINGER:

LABORATORIUM:

Komponent.	Genfindingsforsøg		Blindværdier	Bemærkninger
	niveau µg/l	fundet %	µg/l	
Trichlor- methan				
Tetrachlor- methan				
1,1,1-tri- chlorethan				
Trichlor- ethylen				
Tetrachlor- ethylen				

Apparatur:

Prøveforberedelse:

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-pentanekstraktion
2	headspace teknik

2. ciffer: Chromatografi- og detektionsmetode.

Metodenummer	Princip
1	GC-ECD
2	GC-MS

GC: gaschromatografi

ECD: electroncapture detector

MS: masse selektiv detector

Tabel 2

Laboratorium	Metodekode
A	11
B	-
C	11
D	11
E	11
F	11
G	11
H	12
J	11
K	11
L	11
M	11
N	11
O	21
P	11
Q	21
R	11
S	11
T	11
U	11
V	11
W	21
X	11
Y	11
Z	11

Bilag IV

Laboratoriernes bemærkninger

- Laboratorium B: Vi foretager normalt kun analyse af trichlorethylen og tetrachlorethylen i vand.
Prøve E: Flasken gik itu i køleskabet. Indholdet frøs.
- Laboratorium D: Prøverne er ekstraheret og fortyndet straks ved modtagelsen den 18. juni. Dette er normalprocedure ved denne analysemetode. Resultaterne er angivet med et betydende ciffer mere end normalt.
- Laboratorium J: Vedr. prøveflaskerne -Ved modtagelsen på laboratoriet var vandprøver ikke fyldt helt op med væske. Der kunne derfor observeres en relativ stor luftboble i samtlige flasker.
- Laboratorium O: Resultaterne er ikke afrundet efter regler gældende for almindelig rutineanalyser. Koncentrationen er 50% over standardkurvens største standard (intern kontrolværdi ref.). I to medsendte tomme flasker fandtes efter modtagelsen er høj forurening af luften med 1,1,1-trichlorethan.
- Laboratorium P: Alle resultater -også ampul- er korrigeret for genfindinger. Resultaterne er opgivet med et betydende ciffer mere end metoden foreskriver. Alle prøvekolber var lidt utætte ved modtagelsen, da den medsendte parafilm ikke var sat stramt på.
- Laboratorium V: Under fremstilling af 0,25 µg/L og 1,0 µg/L v.h.a. ampul er denne blevet kraftigt forurenet med flere af komponenterne.
- Laboratorium W: Ved analyseringen satte en vial sig fast i termostateringsystemet, og apparatet var derfor gået i stå natten mellem den 19. og 20. juni. Det har derfor været nødvendigt at udtage nye prøver til analyse fra vandprøverne d, e og f, dermed større risiko for større analyseusikkerhed.

Laboratorium X: Prøve D var defekt ved modtagelsen, hvorfor en ny prøve blev rekvireret. Denne blev modtaget den 19. juni kl. ca. 17⁰⁰ og straks omhældt til 500 mL målekolbe og udrystet med pentan. Alle prøver blev således udrystet samme dag på laboratoriet.

Bilag V

Blindværdier µg/L

Lab/Komponent	TCM	TeCM	1,1,1,-TCA	TCE	TeCE
A	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-
C	0,055	-	0,037	-	-
D	0,006	0,003	0,003	-	-
E	0	0	0	0	0
F	0,00	0,003	0,019	0,00	0,00
G	-	0,015	-	-	-
H	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
J	0,103	0,010	0,004	0,008	0,002
K	-	-	-	-	-
L	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
M	-	0,002	-	-	-
N	-	-	-	-	-
O	-	-	-	-	-
P	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Q	-	-	-	-	-
R	-	-	-	-	-
S	-	0,02	0,005	-	-
T	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
U	0,07	0,01	0,02	0,03	0,01
V	0,10	-	-	-	-
W	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
X	-	0,02	-	-	-
Y	-	-	-	-	-
Z	0,001	0,001	0,004	0,002	0,001

- Ikke påvist.

TCM : trichlormethan
 TeCM : tetrachlormethan
 1,1,1-TCA : 1,1,1-trichlorethan
 TCE : trichlorethen
 TeCE : tetrachlorethen

Bilag VI

Metodisk genfindingsprocent

Lab/Komponent	TCM	TeCM	1,1,1,-TCA	TCE	TeCE
A	63	80	73	81	84
B	+	+	+	+	+
C	87	85	87	90	90
D*	64	100	94	95	99
E	42	90	88	90	97
F*	91	82	85	87	87
G*	100-110 89-99	77-100 82-101	93-107 84-100	97-110 86-101	80-103 88-106
H*	102 101	96 101	95 97	98 99	96 101
J	50	97	90	90	100
K*	55 54	64 69	68 72	63 65	70 76
L	88	100	100	100	100
M	+	+	+	+	+
N	39	67	70	85	84
O	126	113	120	125	117
P	85	72	89	85	85
Q					
R	70	110	83	97	93
S	59	82	83	74	88
T	36	73	68	68	77
U	76	99	98	93	102
V	+	+	+	+	+
W	86	92	101	92	95
X	+	+	+	+	+
Y					
Z	+	+	+	+	+

+ Standarder samme procedure som prøver.

* Genfindingsprocent i flere koncentrationsniveauer.

TCM : trichlormethan
 TeCM : tetrachlormethan
 1,1,1-TCA : 1,1,1-trichlorethan
 TCE : trichlorethen
 TeCE : tetrachlorethen

Bilag VII

Anvendte typer prøveflasker

Laboratorium	Målekolber Volumen (mL)	Flasker med skruelåg Volumen (mL)	Andre flasker/ Volumen (mL)
A		500 Blue cap	
B			100 skrue
C	100		
D	200		
E	1000		
F			500 slib
G	100		
H		1000 Blue cap	
J		500 Red cap	
K		500 Red cap	
L			500 slib
M	500		
N	500		
O			250 slib
P	100		
Q			100 slib/brune
R			500 slib/brune
S	250		
T		500 Red cap	
U	100		
V			250 slib
W	500		
X	500		
Y	500		
Z	250		

Bilag VIII

Forundersøgelser og forprøvefremstilling

De væsentligste forundersøgelser vedrørte dokumentation af prøvehomogenitet og -stabilitet. Der henvises til rapport (*Nyeland, 1993*) for detaljeret beskrivelse af dokumentation af Referencelaboratoriets analysekvalitet samt supplerende forundersøgelser.

Alle forsøg blev udført i termostateret laboratorium ved $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ i stinkskebe uden ventilation. Alt glasapparat til prøvefremstilling var specialrenset og udglødet ved 450°C . De anvendte prøveflasker var 250 mL Pyrex flasker med Red Cap skruelåg. 50 L batch flaskerne var specialfremstillet til formålet.

Der blev anvendt A-certificerede målekolber og automatpipetter af mærkerne Socorex (5,0 mL) og Gilson/pipetman (100-200-1000 μL).

Det volumetriske udstyr var kontrolleret efter laboratoriets kvalitetssikringskrav.

Fremstilling af forprøver

Som stamopløsning til forprøveforsøget anvendtes en Supelco blanding, identisk med blanding: Supelco Mix 2, som blev anvendt ved interkalibreringen til fremstilling af prøverne c og f. Stamopløsningen blev fortyndet i forholdet 1:71, 1:200, 1:500 før tilsætning til 50 L temperaturekvilibreret vand (total volumen).

Kontrol af de fremstillede forprøver

Der blev udtaget prøver til analyse ved aftapning af 0-10-20-30 L prøvebatch. Der blev udtaget prøver til øjeblikkelig analyse (ulige prøvenr.) og til henstand ved 20°C i 20 timer (lige nr.). Ved 20 L prøven blev der udtaget ialt 16 delprøver til dokumentation af laboratoriets analyseusikkerhed.

Hele prøveudtaget skete i en periode på under 30 minutter. Prøveaftapningen foregik uden brug af teflonslange i udløbet. Der kunne i udviklingsarbejdet ikke påvises forskel i aftapning med og uden teflonudløb under laboratorieforhold med stillestående luft (*Nyeland, 1993*).

Samtidig med hvert 50 L prøvebatch blev der også fremstillet en 1 L prøve ud fra den samme stamopløsning. Resultaterne omfatter således to forskellige fremstillingsprocedurer.

De fremstillede vandige prøver og kontrolprøver blev afpipetteret (5,0 mL) i 10 mL headspaceglas og forseget med teflonindlæg og alucaps. For hver vandprøve blev der indført GC-analyse af 2 headspaceglas (*Nyeland, 1993*).

Bilag IX

Analysekvalitet

Referencelaboratoriets analysekvalitet blev sammenlignet med to udvalgte laboratoriers analysekvalitet. De tre laboratorier anvendte Supelco (100 µg/mL) som stamopløsning til fremstilling af 8 vandige prøver i fire koncentrationsniveauer til metodevalideringskurver (Nyeland, 1993).

Desuden blev der anvendt Supelco (200 µg/mL) til fremstilling af kontrolprøver i koncentration på 0,25 µg/L og 1,0 µg/L (tabel 6).

Referencelaboratoriet anvendte denne Supelco opløsning som intern kvalitetskontrol på parallelprøvningsdagen.

Referencelaboratoriets metodiske standarddeviationer og genfindingsprocenter er anført i tabel 3 og tabel 7.

Den anvendte metode forkaster resultater, hvori der påvises blindværdier.

Prøvefremstilling

De seks udsendte prøver bestod af tre prøvepar på tre koncentrationsniveauer. Ved prøveudsendelsen blev prøverne mærket:

A C (niveau 1)

C F (niveau 2)

B E (niveau 3)

I rapporten er der foretaget følgende identifikationsændring:

A → a

B → b

C → c

D → d

E → e

F → f

Fremstilling af prøver

Proceduren for fremstilling af prøver var i overensstemmelse med beskrivelsen af fremstilling af forprøver bilag VIII. De tre anvendte stamopløsninger blev fortyndet som angivet i tabel 4. De tre anvendte stamopløsninger var fremstillet af Supelco. Opløsningerne indeholdt de fem komponenter i varierende koncentrationer opløst i methanol.

De angivne nominelle værdier blev kontrolleret ved analyse på Referencelaboratoriet (tabel 7) ved brug af samme analysemetoder som nævnt i bilag VIII.

De fremstillede prøvebatches blev aftappet på laboratoriernes egne prøveflasker og under kontrol af to personer ved hvert prøvebatch. Den overordnede aftapningsrækkefølge er anført i tabel 5. De enkelte laboratorier modtog prøver, hvor prøveparrene a/d og b/e var aftappet parvis umiddelbart efter hinanden, mens aftapningsproceduren for splitparret c/f alene afhænger af den overordnede aftapningsrækkefølge (tabel 5).

Prøveflaskerne blev afsendt i laboratoriernes egne transportkasser. Prøver med Jylland og Fyn som destination blev transporteret med bil - fly - bil, mens prøver til Sjællandsområdet blev transporteret med bil. Alle prøver var leveret senest kl. 17⁰⁰ på fremstillingsdagen.

Prøvehomogenitet og stabilitet fremgår af tabel 7.

Tabel 3.
Homogenitet og stabilitet ($\mu\text{g/L}$) i forprøver.

Prøve/Batch		TCM		TeCM		1,1,1-TCA		TCE		TeCE	
		1.dg	2.dg	1.dg	2.dg	1.dg	2.dg	1.dg	2.dg	1.dg	2.dg
1	0L	0,43 0,41	-	0,42 0,40	-	0,46 0,44	-	0,38 0,36	-	0,49 0,49	-
2	0L	-	0,41 0,41	-	0,40 0,41	-	0,45 0,46	-	0,37 0,37	-	0,47 0,48
3	10L	0,41 0,41	-	0,39 0,38	-	0,44 0,43	-	0,36 0,36	-	0,46 0,46	-
4	10L	-	0,41 0,42	-	0,42 0,42	-	0,42 0,42	-	0,38 0,38	-	0,49 0,50
5	20L	0,47 0,41 0,44 0,41 0,41 0,40 0,41 0,41	- - - - - - - -	0,40 0,38 0,38 0,43 0,41 0,39 0,42 0,39	-	0,45 0,44 0,47 0,44 0,46 0,44 0,46 0,44	-	- 0,36 0,35 0,36 0,36 0,35 0,36 0,36	-	0,47 0,46 0,50 0,46 0,48 0,46 0,48 0,46	-
6	20L	-	0,41 0,40	-	0,41 0,40	-	0,46 0,45	-	0,37 0,36	-	0,51 0,47
7	30L	0,40 0,40	-	0,37 0,38	-	0,44 0,43	-	0,35 0,35	-	0,46 0,47	-
8	30L	-	0,40 0,41	-	0,41 0,42	-	0,45 0,47	-	0,37 0,37	-	0,47 0,50
1L kontrolprøve		0,41 0,40	0,41 0,43	0,37 0,36	0,38 0,43	0,45 0,44	0,46 -	0,35 0,34	0,36 0,38	0,45 0,43	0,45 0,49
Nominel		0,42		0,39		0,44		0,36		0,47	
X total		0,41		0,39		0,44		0,36		0,47	
SD total		0,010		0,024		0,0099		0,0099		0,010	
X (20L)		0,41		0,40		0,45		0,36		0,47	
SD (20L)		0,012		0,019		0,012		0,0049		0,015	
Genfinding %		112		90		100		100		94	

TCM : trichlormethan
 TeCM : tetrachlormethan
 1,1,1-TCA : 1,1,1-trichlorethan
 TCE : trichlorethen
 TeCE : tetrachlorethen

Tabel 4

Stamopløsning/Supelco (mg/mL).

Koncentrationsniveau	TCM	TeCM	1,1,1-TCA	TCE	TeCE	Volumetrisk fortyndingsserie i (mL)
1 (MIX 1)	3,4	3,2	3,0	2,8	2,6	0,700/50 0,200/100 100/50.000
2 (MIX 2)	3,0	2,8	3,2	2,6	3,4	0,700/50 0,500/100 100/50.000 0,700/50 0,550/100 100/50.000
3 (MIX 3)	2,8	3,0	3,4	3,2	2,6	0,700/50 1,000/100 100/50.000

TCM : trichlormethan
 TeCM : tetrachlormethan
 1,1,1-TCA : 1,1,1-trichlorethan
 TCE : trichlorethen
 TeCE : tetrachlorethen

MAY-21-1991 18:23 FROM SUPELCO INC

TO

SUPELCO SA P.07

Mix 1

3/5

a/d

No. 05671

Price Quotation for Custom Chemical Standards

Customer: Jetta Solberg
Company: Struers Denmark
Address:

Phone:

21491118

COMPOSITION

Chemical	Concentration
Chloroform	3.4 mg/ml
Carbon Tetrachloride	3.2 mg/ml
1,1,1-Trichloroethane	3.0 mg/ml
Trichloroethylene	2.8 mg/ml
Tetrachloroethylene	2.6 mg/ml

Solvent: Methanol**Total Quantity:** 5 X 2 ml minimum order

Supelco
Bellefonte, Pa.

2

FROM STRUERS CHEM CPH

1991. 6.12 13:21

S. 4

MAY 2 '91 10:00 0000

SUPELCO GLAND

P.11

TEL022-641617

PAGE 0

MAY-21-1991 18:24 FROM SUPELCO INC

TO

SUPELCO SA

P.09

Mix 2

4/5

c/f

No. 05672

Price Quotation for Custom Chemical Standards

Customer: Jette Solberg
Company: Struers Denmark
Address:

Phone: 21491119

COMPOSITION

Chemical	Concentration
Chloroform	3.0 mg/ml
Carbon Tetrachloride	2.8 mg/ml
1,1,1-Trichloroethane	3.2 mg/ml
Trichloroethylene	2.6 mg/ml
Tetrachloroethylene	3.4 mg/ml

Solvent: Methanol
Total Quantity: 5 X 2 ml minimum order

Supelco
Bellefonte, Pa.

MAY-21-1991 18:25 FROM SUPELCO INC

1991. 6.12 10:21

S. C

5/5

Mix 3

b/e

No. 05673

Price Quotation for Custom Chemical Standards

Customer: Jette Solberg
Company: Struers Denmark
Address:

Phone:

21491120

COMPOSITION

Chemical	Concentration
Chloroform	2.8 mg/ml
Carbon Tetrachloride	3.0 mg/ml
1,1,1-Trichloroethane	3.4 mg/ml
Trichloroethylene	3.2 mg/ml
Tetrachloroethylene	2.6 mg/ml

Solvent: Methanol
Total Quantity: 5 X 2 ml minimum order

Supelco
Bellefonte, Pa.

Tabel 5

Aftapningsrækkefølge

Geografisk område	Udtaget i intervallet/L	
	Prøve c/f	Prøve ad/be
Aalborg Herning Holland Holstebro Silkeborg Sverige Viborg Viborg	1-4	1-7
Als Brørup Esbjerg Fredericia Horsens Odense Århus	4-7	7-14
Glostrup Helsingør Holbæk Hørsholm Køge Næstved Rødovre Skovlunde Tåstrup	7-13	14-20
København København København	13-16	21-30

Tabel 6

Analysekvalitet

Lab.nr.	TCM		TeCM		1,1,1-TCA		TCE		TeCE	
1	0,25	0,95	0,22	0,87	0,26	1,03	0,24	0,97	0,24	0,91
2	0,26	1,03	0,27	1,17	0,25	1,11	0,28	1,05	0,24	1,02
3	0,26	1,03	0,25	0,98	0,27	1,04	0,25	1,00	0,24	0,98
Nominel	0,25	1,00	0,25	1,00	0,25	1,00	0,25	1,00	0,25	1,00

Lab.nr. 1: metode 11

Lab.nr. 2: metode 12

Lab.nr. 3: metode 21 (ref.lab.)

Tabel 7.

Homogenitet og stabilitet ($\mu\text{g/L}$) i udsendte prøver.

Komponent	Prøvemålinger ved batchvolumen L	Koncentration $\mu\text{g/L}$										Intern kontrol ($\mu\text{g/L}$)		Genfinding %
		a/d		b/e		c		f		0,20	1,0			
		18/6	19/6	18/6	19/6	18/6	19/6	18/6	19/6	18/6	19/6	18/6+19/6	18/6+19/6	
TCM	0	0,18	0,20	0,82		0,43		0,50				0,20/0,23	1,06/1,07	98-101
	10	0,18	0,19	0,81		0,43		0,49		0,47		0,22/0,21	1,06/1,08	
	20	0,18		0,83	0,80	0,45	0,43	0,48	0,49					
	30	0,19	0,21	0,81										
TeCM	0	0,15	0,18	0,80		0,33		0,41				0,15/0,18	0,89/0,88	98-102
	10	0,14	0,16	0,82		0,34		0,39		0,39		0,17/0,16	0,91/0,90	
	20	0,19		0,83	0,77	0,38	0,36	0,38	0,42					
	30	0,19	0,18	0,84										
1,1,1-TCA	0	0,16	0,18	0,92		0,42		0,50				0,18/0,21	0,96/0,95	96-99
	10	0,15	0,17	0,94		0,43		0,48		0,47		0,19/0,18	0,98/0,97	
	20	0,15		0,95	0,89	0,43	0,43	0,47	0,47					
	30	0,15	0,18	0,91		0,46		0,46						

Tabel 7, fortsat.

Komponent	Prøvemålinger ved batchvolumen	Koncentration µg/L								Intern kontrol (µg/L)		Genfindning %
		a/d		b/e		c		f		0,20	1,0	
		18/6	19/6	18/6	19/6	18/6	19/6	18/6	19/6	18/6+19/6	18/6+19/6	
TCE	L											
	0	0,15	0,17	0,87		0,34		0,41		0,17/0,21	0,97/0,97	97-99
	10	0,14	0,15	0,87		0,34		0,39	0,37	0,19/0,18	0,98/0,99	
	20	0,15		0,87	0,83	0,36	0,35	0,38	0,41			
30	0,15	0,17	0,85				0,38					
TeCE	0	0,13	0,13	0,63		0,40		0,47		0,16/0,19	0,92/0,91	95-95
	10	0,11	0,12	0,65		0,41		0,46	0,46	0,17/0,16	0,93/0,93	
	20	0,17		0,65	0,64	0,42	0,43	0,45	0,48			
	30	0,16	0,14	0,67				0,43				

Bilag X

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 8).

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 9).

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

Test for outliers (Tabel 8).

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 (fig. 2-6).

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

Reperterbarhed og reproducerbarhed (tabel 10).

Reperterbarhed og reproducerbarhed blev bestemt ifølge ISO/DIS 5725.

Youden plot (fig. 7-21).

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 (tabel 11).

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 (fig. 2-6) blev den vægtede regressionsanalyse valgt (vægtfunktion: den reciprokke repeterbarhedsvarians).

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. 22.

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 8.1
Trichlormethan

Laboratorium	Laboratoriernes originaldata						
	Prøve						
	a	b	c	d	e	f	f+
Nominel	0,190	0,780	0,420	0,190	0,780	0,460	
A	*0,140	0,640	0,320	*0,140	0,640	0,370	0,330
B	*0,110	0,420	0,230	*0,220	-	0,240	0,200
C	0,143	0,632	0,311	0,144	0,654	0,379	0,339
D	0,133	0,582	0,302	0,133	0,584	0,342	0,302
E	0,160	0,580	0,320	0,170	0,640	0,350	0,310
F	0,149	0,613	0,334	0,151	0,625	0,368	0,328
G	0,146	0,591	0,324	0,150	0,602	0,347	0,307
H	0,128	0,560	0,288	0,124	0,580	0,335	0,295
J	0,058	0,465	0,252	0,085	0,450	0,225	0,185
K	0,220	0,830	0,470	0,220	0,840	0,510	0,470
L	0,125	0,608	0,325	0,130	0,599	0,333	0,293
M	0,179	0,833	0,349	0,193	0,761	0,410	0,370
N	0,190	0,460	0,310	0,200	0,580	0,340	0,300
O	0,172	0,936	0,343	0,160	0,711	0,390	0,350
P	0,112	0,494	0,277	0,117	0,520	0,261	0,221
Q	0,143	0,512	0,274	0,144	0,571	0,321	0,281
R	0,100	0,500	0,270	0,070	0,490	0,250	0,210
S	0,155	0,579	0,308	0,139	0,568	0,342	0,302
T	•0,363	0,766	•0,581	•0,346	0,961	•0,628	•0,588
U	0,130	0,630	0,290	0,140	0,570	0,320	0,280
V	-	0,440	0,190	-	0,360	0,200	0,160
W	0,128	0,770	0,381	0,158	0,710	0,404	0,364
X	0,165	0,627	0,335	0,170	0,622	0,377	0,337
Y	0,131	0,570	0,309	0,130	0,588	0,346	0,306
Z	0,167	0,631	0,337	0,165	0,627	0,369	0,329

+ Originaldata justeret for splitværdi.

• Outlier ifølge Grubbs test.

* Outlier ifølge Cochrans test.

Tabel 8.2
Tetrachlormethan

Laboratorium	Laboratoriernes originaldata						
	Prøve						
	a	b	c	d	e	f	f+
Nominel	0,180	0,830	0,390	0,180	0,830	0,430	
A	0,180	0,640	0,320	0,170	0,650	0,350	0,310
B	0,080	0,570	*0,310	0,070	-	*0,040	*0,000
C	0,096	0,528	0,205	0,095	0,540	0,249	0,209
D	0,118	0,571	0,257	0,118	0,571	0,289	0,249
E	0,140	0,610	0,280	0,140	0,610	0,290	0,250
F	0,153	0,683	0,313	0,149	0,659	0,342	0,302
G	0,121	0,554	0,234	0,113	0,552	0,238	0,198
H	0,115	0,548	0,251	0,109	0,492	0,251	0,211
J	0,098	0,557	0,263	0,113	0,591	0,291	0,251
K	0,200	0,860	0,420	0,200	0,880	0,450	0,410
L	0,128	0,587	0,288	0,127	0,587	0,300	0,260
M	*0,342	•1,254	•0,545	*0,299	•1,238	•0,598	•0,558
N	0,130	0,730	0,280	0,130	0,770	0,300	0,260
O	0,174	1,006	0,387	0,173	0,913	0,410	0,370
P	0,149	0,686	0,276	0,156	0,705	0,264	0,224
Q	0,123	0,572	0,270	0,125	0,689	0,305	0,265
R	0,150	0,500	0,280	-	0,560	0,290	0,250
S	0,112	0,591	0,229	0,105	0,576	0,265	0,225
T	0,147	0,723	0,367	0,153	0,790	0,430	0,390
U	0,140	0,590	0,260	0,130	0,540	0,280	0,240
V	0,110	0,490	0,240	0,100	0,400	0,240	0,200
W	0,116	0,613	0,254	0,132	0,543	0,305	0,265
X	0,134	0,620	0,279	0,124	0,610	0,315	0,275
Y	0,144	0,650	0,306	0,142	0,652	0,327	0,287
Z	0,186	0,704	0,353	0,185	0,708	0,377	0,337

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

Tabel 8.3
1,1,1-Trichlorethan

Laboratorium	Laboratoriernes originaldata						
	Prøve						
	a	b	c	d	e	f	f+
Nominel	0,170	0,950	0,440	0,170	0,950	0,490	
A	0,150	0,780	0,380	0,140	0,810	0,410	0,360
B	0,160	0,920	0,320	0,120	-	0,320	0,270
C	0,126	0,732	0,318	0,127	0,752	0,381	0,331
D	0,146	0,712	0,369	0,168	0,767	0,366	0,316
E	0,120	0,670	0,310	0,120	0,670	0,330	0,280
F	0,144	0,778	0,387	0,150	0,773	0,408	0,358
G	0,132	0,668	0,314	0,125	0,669	0,324	0,274
H	0,107	0,608	0,292	0,120	0,615	0,317	0,267
J	0,104	0,651	0,312	0,121	0,696	0,344	0,294
K	0,190	0,850	0,450	0,190	0,880	0,480	0,430
L	0,127	0,664	0,325	0,127	0,664	0,346	0,296
M	•0,280	•1,248	0,540	•0,251	•1,208	0,588	0,538
N	0,170	0,770	0,380	0,170	0,810	0,400	0,350
O	0,177	1,044	0,433	0,166	0,939	0,455	0,405
P	0,123	0,678	0,318	0,129	0,701	0,309	0,259
Q	0,103	0,623	0,293	0,109	0,734	0,328	0,278
R	0,110	0,540	0,330	0,120	0,630	0,320	0,270
S	0,103	0,648	0,265	0,099	0,625	0,302	0,252
T	0,148	0,847	0,401	0,153	0,931	0,477	0,427
U	0,120	0,670	0,290	0,130	0,620	0,310	0,260
V	0,120	0,590	0,290	0,100	0,480	0,300	0,250
W	0,109	0,915	0,360	0,117	0,751	0,396	0,346
X	0,134	0,712	0,321	0,118	0,686	0,354	0,304
Y	0,132	0,736	0,344	0,130	0,742	0,372	0,322
Z	0,173	0,764	0,383	0,166	0,764	0,406	0,356

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

Tabel 8.4
Trichlorethylen

Laboratorium	Laboratoriernes originaldata						
	Prøve						
	a	b	c	d	e	f	f+
Nominel	0,150	0,890	0,360	0,150	0,890	0,390	
A	0,130	0,710	0,290	0,130	0,720	0,330	0,300
B	0,100	0,750	*0,280	0,100	-	*0,100	*0,070
C	0,136	0,732	0,288	0,139	0,747	0,346	0,316
D	0,111	0,651	0,251	0,108	0,655	0,278	0,248
E	0,120	0,650	0,260	0,130	0,650	0,280	0,250
F	0,133	0,701	0,293	0,129	0,697	0,315	0,285
G	0,123	0,642	0,260	0,118	0,653	0,275	0,245
H	0,115	0,621	0,252	0,114	0,623	0,267	0,237
J	0,117	0,739	0,334	0,149	0,706	0,321	0,291
K	0,180	0,870	0,370	0,170	0,900	0,420	0,390
L	0,130	0,646	0,294	0,125	0,645	0,291	0,261
M	•0,209	0,954	0,346	•0,180	0,866	0,379	0,349
N	0,120	0,640	0,270	0,130	0,650	0,290	0,260
O	•0,179	0,931	0,354	•0,196	0,848	0,386	0,356
P	0,126	0,648	0,252	0,132	0,671	0,236	0,206
Q	0,145	0,625	0,273	0,137	0,699	0,305	0,275
R	0,110	0,460	0,240	0,110	0,540	0,250	0,220
S	0,122	0,691	0,260	0,115	0,671	0,291	0,261
T	0,141	0,798	0,318	0,146	0,897	0,367	0,337
U	0,130	0,620	0,250	0,130	0,560	0,260	0,230
V	0,120	0,630	0,250	0,110	0,490	0,260	0,230
W	0,104	0,845	0,278	0,104	0,735	0,326	0,296
X	0,134	0,692	0,282	0,113	0,678	0,308	0,278
Y	0,130	0,755	0,299	0,130	0,776	0,335	0,305
Z	0,151	0,716	0,307	0,150	0,710	0,331	0,301

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

Tabel 8.5
Tetrachlorethylen

Laboratorium	Laboratoriernes originaldata						
	Prøve						
	a	b	c	d	e	f	f+
Nominel	0,140	0,720	0,470	0,140	0,720	0,520	
A	*0,170	0,600	0,380	*0,140	0,650	0,440	0,390
B	0,050	0,610	0,300	0,050	-	0,330	0,280
C	0,096	0,514	0,301	0,094	0,519	0,367	0,317
D	0,101	0,519	0,330	0,101	0,520	0,371	0,321
E	0,100	0,530	0,350	0,100	0,510	0,370	0,320
F	0,124	0,579	0,393	0,123	0,573	0,416	0,366
G	0,111	0,500	0,315	0,106	0,498	0,325	0,275
H	0,101	0,443	0,297	0,099	0,415	0,307	0,257
J	0,108	0,526	0,365	0,110	0,546	0,392	0,342
K	0,170	0,730	0,520	0,170	0,740	0,580	0,530
L	0,123	0,536	0,396	0,129	0,500	0,396	0,346
M	*0,197	*1,052	0,518	*0,157	*0,913	0,580	0,530
N	0,120	0,690	0,340	0,120	0,730	0,390	0,340
O	0,142	0,797	0,454	0,140	0,706	0,484	0,434
P	0,117	0,529	0,328	0,123	0,548	0,313	0,263
Q	0,106	0,509	0,337	0,102	0,590	0,382	0,332
R	0,080	0,540	0,330	0,080	0,520	0,320	0,270
S	0,104	0,541	0,315	0,099	0,522	0,359	0,309
T	0,132	0,646	0,447	0,134	0,737	0,532	0,482
U	0,110	0,510	0,320	0,110	0,470	0,330	0,280
V	0,090	0,440	0,300	0,080	0,360	0,300	0,250
W	0,126	0,606	0,312	0,128	0,539	0,403	0,353
X	0,110	0,552	0,346	0,105	0,557	0,411	0,361
Y	0,123	0,622	0,395	0,123	0,625	0,417	0,367
Z	0,148	0,591	0,401	0,146	0,592	0,434	0,384

+ Originaldata justeret for splitværdi.

• Outlier ifølge Grubbs test.

* Outlier ifølge Cochrans test.

Tabel 9.1**Trichlormethan**

Laboratorium	Middelværdi			Spredning		
	Koncentrationsniveau			Koncentrationsniveau		
	1	2	3	1	2	3
A	0,140	0,325	0,640	0,000	0,007	0,000
B	0,165	0,215	-	0,078	0,021	-
C	0,143	0,325	0,643	0,001	0,020	0,016
D	0,133	0,302	0,583	0,000	0,000	0,001
E	0,165	0,315	0,610	0,007	0,007	0,042
F	0,150	0,331	0,619	0,001	0,004	0,008
G	0,148	0,316	0,596	0,003	0,012	0,008
H	0,126	0,291	0,570	0,003	0,005	0,014
J	0,072	0,219	0,458	0,019	0,047	0,011
K	0,220	0,470	0,835	0,000	0,000	0,007
L	0,128	0,309	0,603	0,004	0,023	0,006
M	0,186	0,359	0,797	0,010	0,015	0,051
N	0,195	0,305	0,520	0,007	0,007	0,085
O	0,166	0,347	0,823	0,008	0,005	0,159
P	0,115	0,249	0,507	0,004	0,040	0,018
Q	0,143	0,278	0,541	0,001	0,005	0,042
R	0,085	0,240	0,495	0,021	0,042	0,007
S	0,147	0,305	0,573	0,011	0,004	0,008
T	0,354	0,584	0,863	0,012	0,005	0,138
U	0,135	0,285	0,600	0,007	0,007	0,042
V	-	0,175	0,400	-	0,021	0,057
W	0,143	0,373	0,740	0,021	0,012	0,042
X	0,168	0,336	0,625	0,004	0,001	0,004
Y	0,131	0,307	0,579	0,001	0,002	0,013
Z	0,166	0,333	0,629	0,001	0,006	0,003

Tabel 9.2

Tetrachlormethan

Laboratorium	Middelværdi			Spredning		
	Koncentrationsniveau			Koncentrationsniveau		
	1	2	3	1	2	3
A	0,175	0,315	0,645	0,007	0,007	0,007
B	0,075	0,155	-	0,007	0,219	-
C	0,096	0,207	0,534	0,001	0,003	0,008
D	0,118	0,253	0,571	0,000	0,006	0,000
E	0,140	0,265	0,610	0,000	0,021	0,000
F	0,151	0,307	0,671	0,003	0,008	0,017
G	0,117	0,216	0,553	0,006	0,025	0,001
H	0,112	0,231	0,520	0,004	0,028	0,040
J	0,106	0,257	0,574	0,011	0,008	0,024
K	0,200	0,415	0,870	0,000	0,007	0,014
L	0,128	0,274	0,587	0,001	0,020	0,000
M	0,321	0,551	1,246	0,030	0,009	0,011
N	0,130	0,270	0,750	0,000	0,014	0,028
O	0,173	0,379	0,959	0,001	0,012	0,066
P	0,152	0,250	0,695	0,005	0,037	0,013
Q	0,124	0,268	0,630	0,001	0,004	0,083
R	-	0,265	0,530	-	0,021	0,042
S	0,108	0,227	0,583	0,005	0,003	0,011
T	0,150	0,379	0,756	0,004	0,016	0,047
U	0,135	0,250	0,565	0,007	0,014	0,035
V	0,105	0,220	0,445	0,007	0,028	0,064
W	0,124	0,260	0,578	0,011	0,008	0,049
X	0,129	0,277	0,615	0,007	0,003	0,007
Y	0,143	0,296	0,651	0,001	0,013	0,001
Z	0,185	0,345	0,706	0,001	0,011	0,003

Tabel 9.3**1,1,1-Trichlorethan**

Laboratorium	Middelværdi			Spredning		
	Koncentrationsniveau			Koncentrationsniveau		
	1	2	3	1	2	3
A	0,145	0,370	0,795	0,007	0,014	0,021
B	0,140	0,295	-	0,028	0,035	-
C	0,127	0,325	0,742	0,001	0,009	0,014
D	0,157	0,343	0,739	0,016	0,037	0,039
E	0,120	0,295	0,670	0,000	0,021	0,000
F	0,147	0,372	0,776	0,004	0,021	0,004
G	0,129	0,294	0,669	0,005	0,028	0,001
H	0,113	0,279	0,611	0,009	0,018	0,005
J	0,112	0,303	0,673	0,012	0,013	0,032
K	0,190	0,440	0,865	0,000	0,014	0,021
L	0,127	0,310	0,664	0,000	0,021	0,000
M	0,266	0,539	1,228	0,021	0,001	0,028
N	0,170	0,365	0,790	0,000	0,021	0,028
O	0,171	0,419	0,991	0,008	0,020	0,074
P	0,126	0,288	0,689	0,004	0,042	0,016
Q	0,106	0,285	0,678	0,004	0,011	0,078
R	0,115	0,300	0,585	0,007	0,042	0,064
S	0,101	0,259	0,637	0,003	0,009	0,016
T	0,150	0,414	0,889	0,004	0,018	0,059
U	0,125	0,275	0,645	0,007	0,021	0,035
V	0,110	0,270	0,535	0,014	0,028	0,078
W	0,113	0,353	0,833	0,006	0,010	0,116
X	0,126	0,313	0,699	0,011	0,012	0,018
Y	0,131	0,333	0,739	0,001	0,016	0,004
Z	0,169	0,370	0,764	0,005	0,019	0,000

Tabel 9.4

Trichlorethylen

Laboratorium	Middelværdi			Spredning		
	Koncentrationsniveau			Koncentrationsniveau		
	1	2	3	1	2	3
A	0,130	0,295	0,715	0,000	0,007	0,007
B	0,100	0,175	-	0,000	0,148	-
C	0,138	0,302	0,739	0,002	0,020	0,011
D	0,110	0,250	0,653	0,002	0,002	0,003
E	0,125	0,255	0,650	0,007	0,007	0,000
F	0,131	0,289	0,699	0,003	0,006	0,003
G	0,120	0,253	0,647	0,004	0,011	0,008
H	0,115	0,244	0,622	0,001	0,011	0,001
J	0,133	0,313	0,722	0,023	0,030	0,023
K	0,175	0,380	0,885	0,007	0,014	0,021
L	0,128	0,277	0,645	0,004	0,023	0,001
M	0,195	0,347	0,910	0,021	0,002	0,062
N	0,125	0,265	0,645	0,007	0,007	0,007
O	0,188	0,355	0,889	0,012	0,001	0,059
P	0,129	0,229	0,659	0,004	0,033	0,016
Q	0,141	0,274	0,662	0,006	0,001	0,052
R	0,110	0,230	0,500	0,000	0,014	0,057
S	0,118	0,261	0,681	0,005	0,001	0,014
T	0,143	0,328	0,847	0,004	0,013	0,070
U	0,130	0,240	0,590	0,000	0,014	0,042
V	0,115	0,240	0,560	0,007	0,014	0,099
W	0,104	0,287	0,790	0,000	0,013	0,078
X	0,123	0,280	0,685	0,015	0,003	0,010
Y	0,130	0,302	0,766	0,000	0,004	0,015
Z	0,150	0,304	0,713	0,001	0,004	0,004

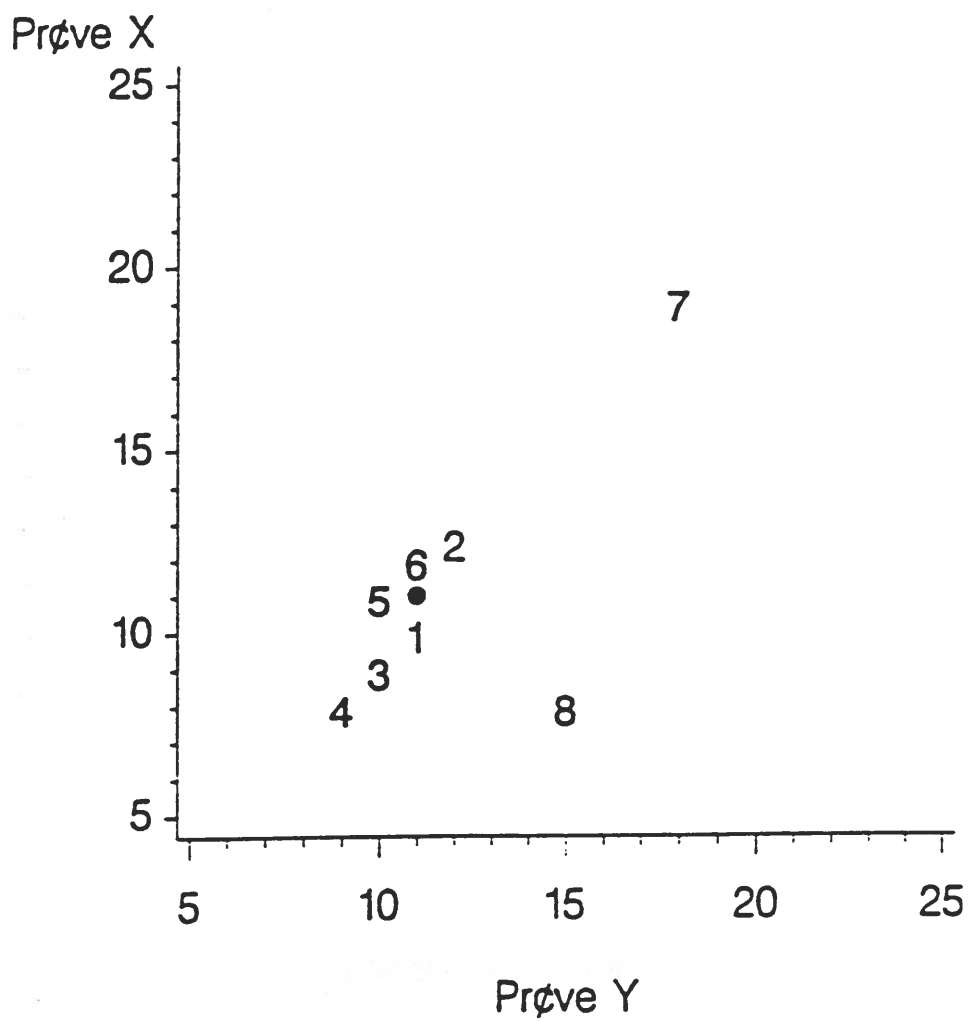
Tabel 9.5

Tetrachlorethylen

Laboratorium	Middelværdi			Spredning		
	Koncentrationsniveau			Koncentrationsniveau		
	1	2	3	1	2	3
A	0,155	0,385	0,625	0,021	0,007	0,035
B	0,050	0,290	-	0,000	0,014	-
C	0,095	0,309	0,516	0,001	0,011	0,004
D	0,101	0,326	0,520	0,000	0,006	0,001
E	0,100	0,335	0,520	0,000	0,021	0,014
F	0,123	0,380	0,576	0,001	0,019	0,004
G	0,108	0,295	0,499	0,004	0,028	0,001
H	0,100	0,277	0,429	0,001	0,028	0,020
J	0,109	0,354	0,536	0,001	0,016	0,014
K	0,170	0,525	0,735	0,000	0,007	0,007
L	0,126	0,371	0,518	0,004	0,035	0,025
M	0,177	0,524	0,982	0,028	0,008	0,098
N	0,120	0,340	0,710	0,000	0,000	0,028
O	0,141	0,444	0,752	0,001	0,014	0,064
P	0,120	0,295	0,538	0,004	0,046	0,013
Q	0,104	0,335	0,549	0,003	0,004	0,057
R	0,080	0,300	0,530	0,000	0,042	0,014
S	0,102	0,312	0,532	0,004	0,004	0,013
T	0,133	0,465	0,691	0,001	0,025	0,064
U	0,110	0,300	0,490	0,000	0,028	0,028
V	0,085	0,275	0,400	0,007	0,035	0,057
W	0,127	0,333	0,572	0,001	0,029	0,047
X	0,107	0,353	0,554	0,004	0,011	0,004
Y	0,123	0,381	0,623	0,000	0,020	0,002
Z	0,147	0,393	0,591	0,001	0,012	0,001

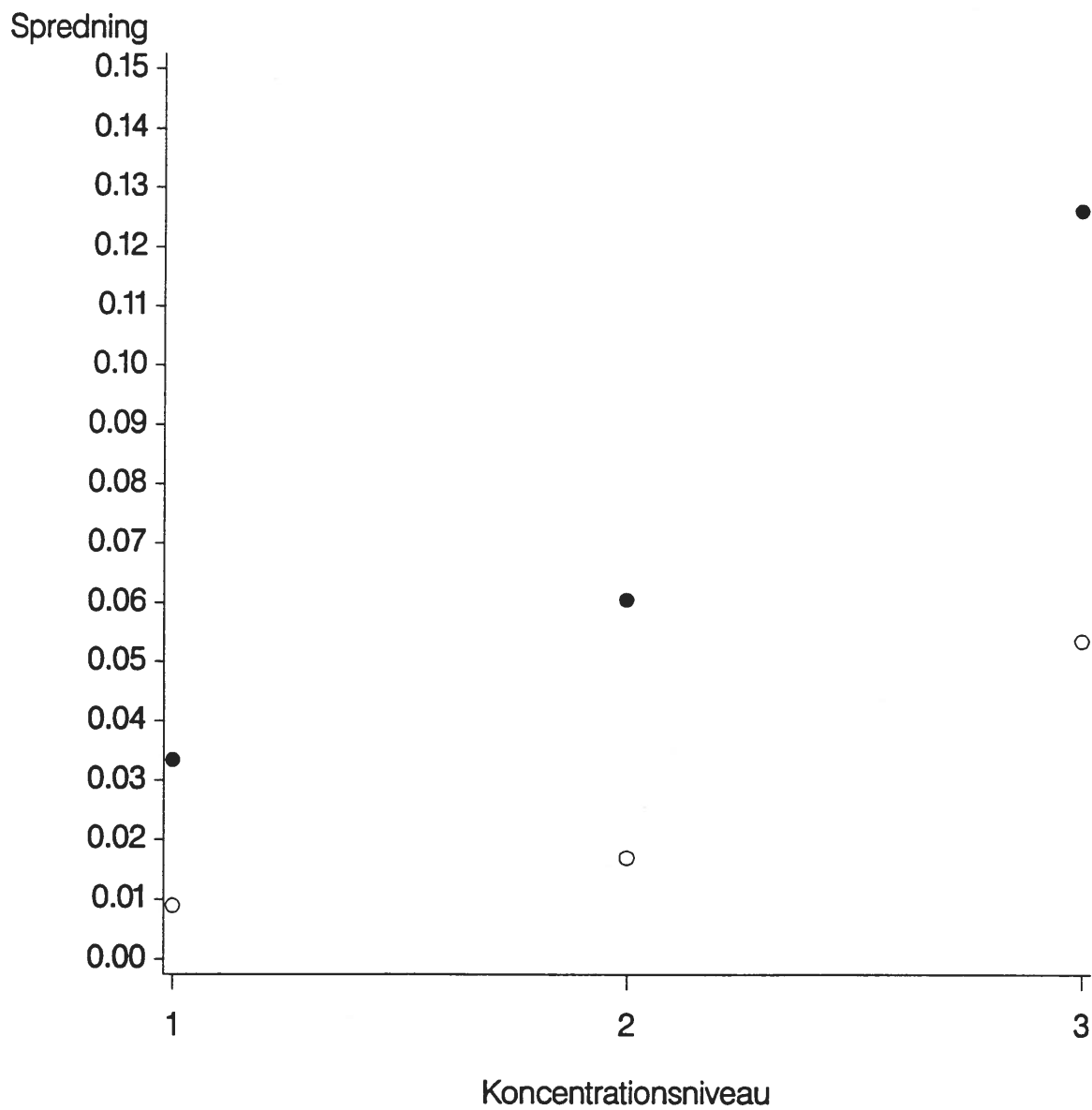
Figur 1

Eksempel på et Youden plot



Figur 2

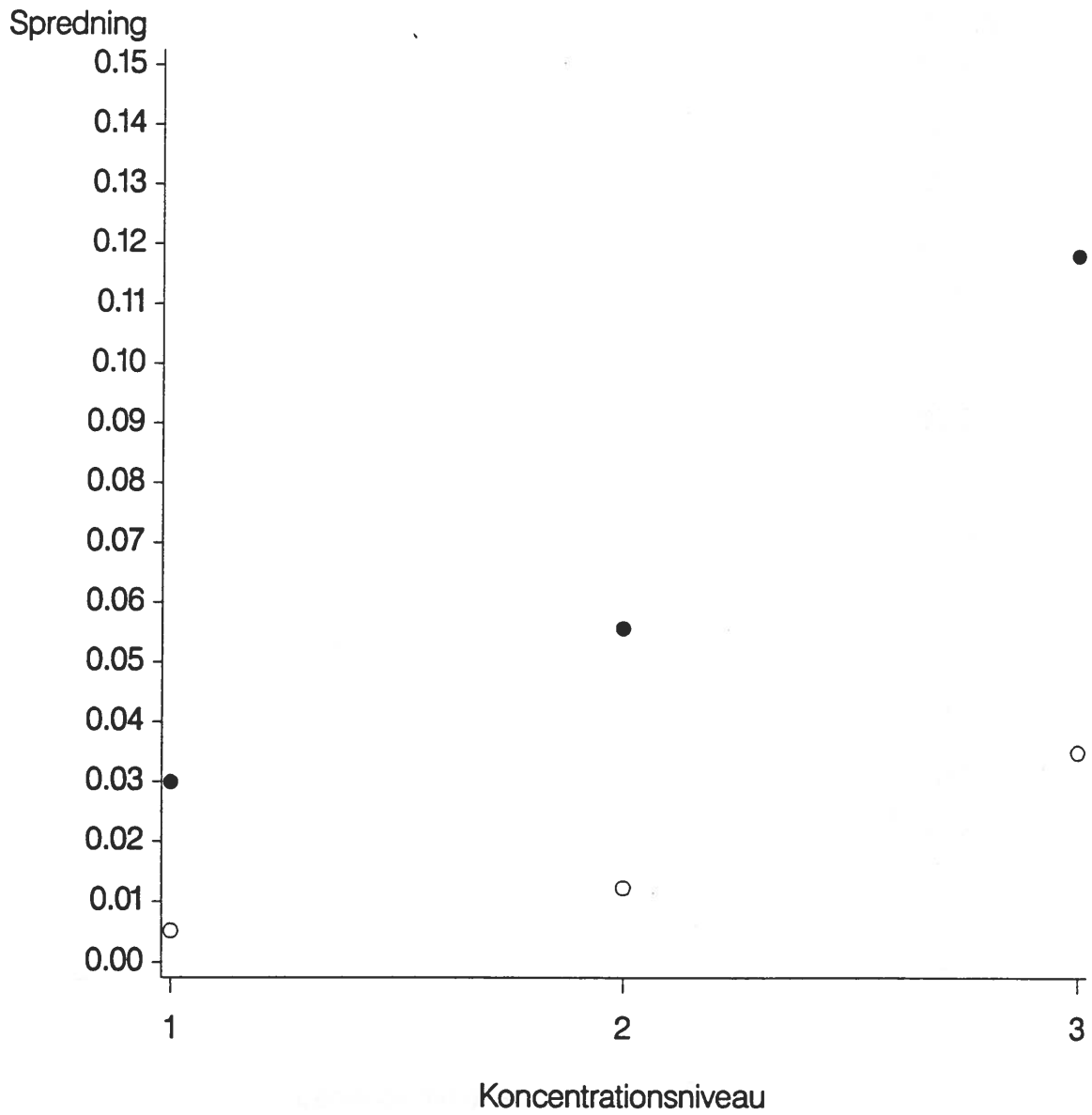
Trichlormethan



Spredning: ○ ○ ○ Repeterbarhed
● ● ● Reproducerbarhed

Figur 3

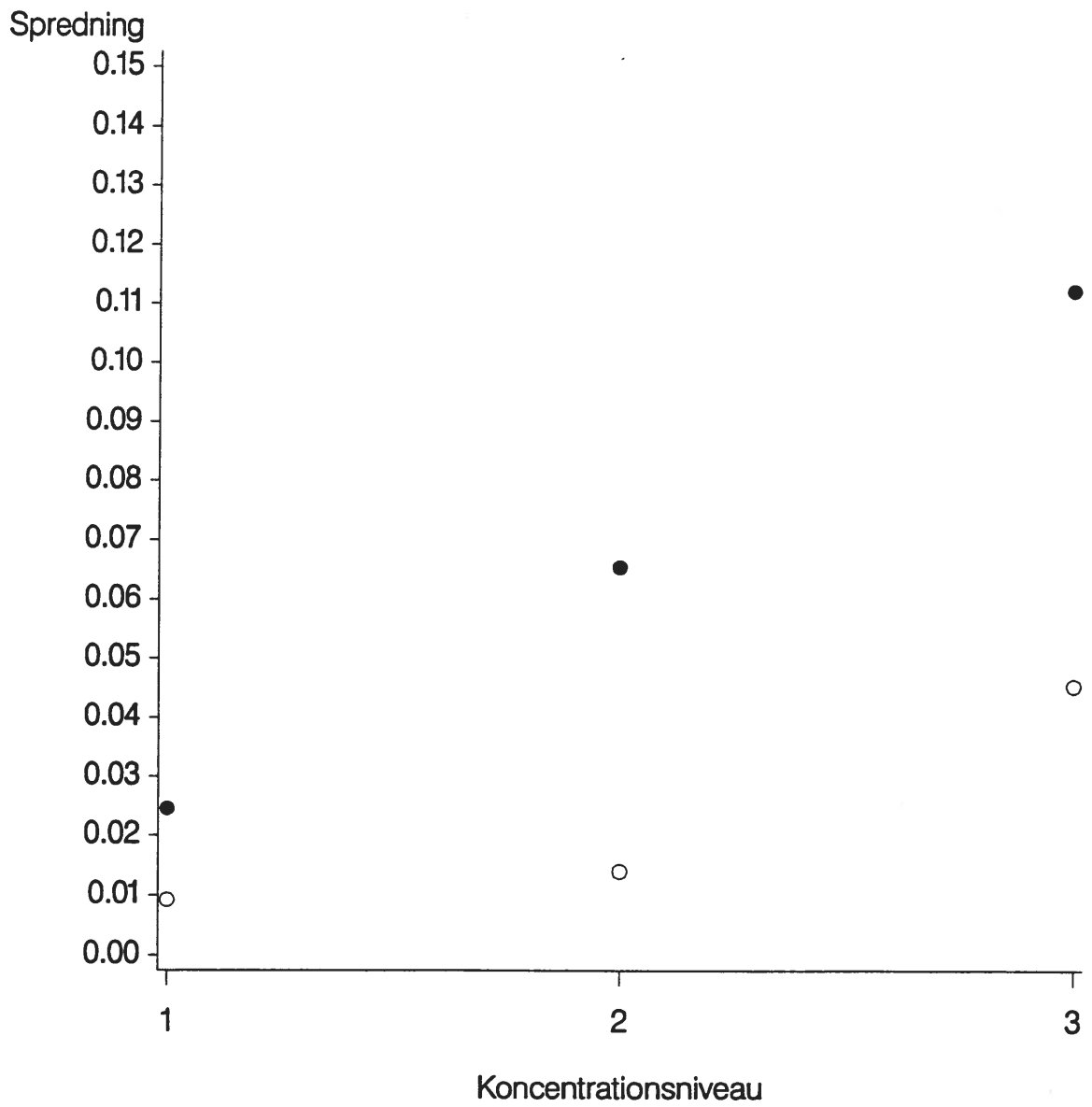
Tetrachlormethan



Spredning: ○ ○ ○ Repeterbarhed
● ● ● Reproducerbarhed

Figur 4

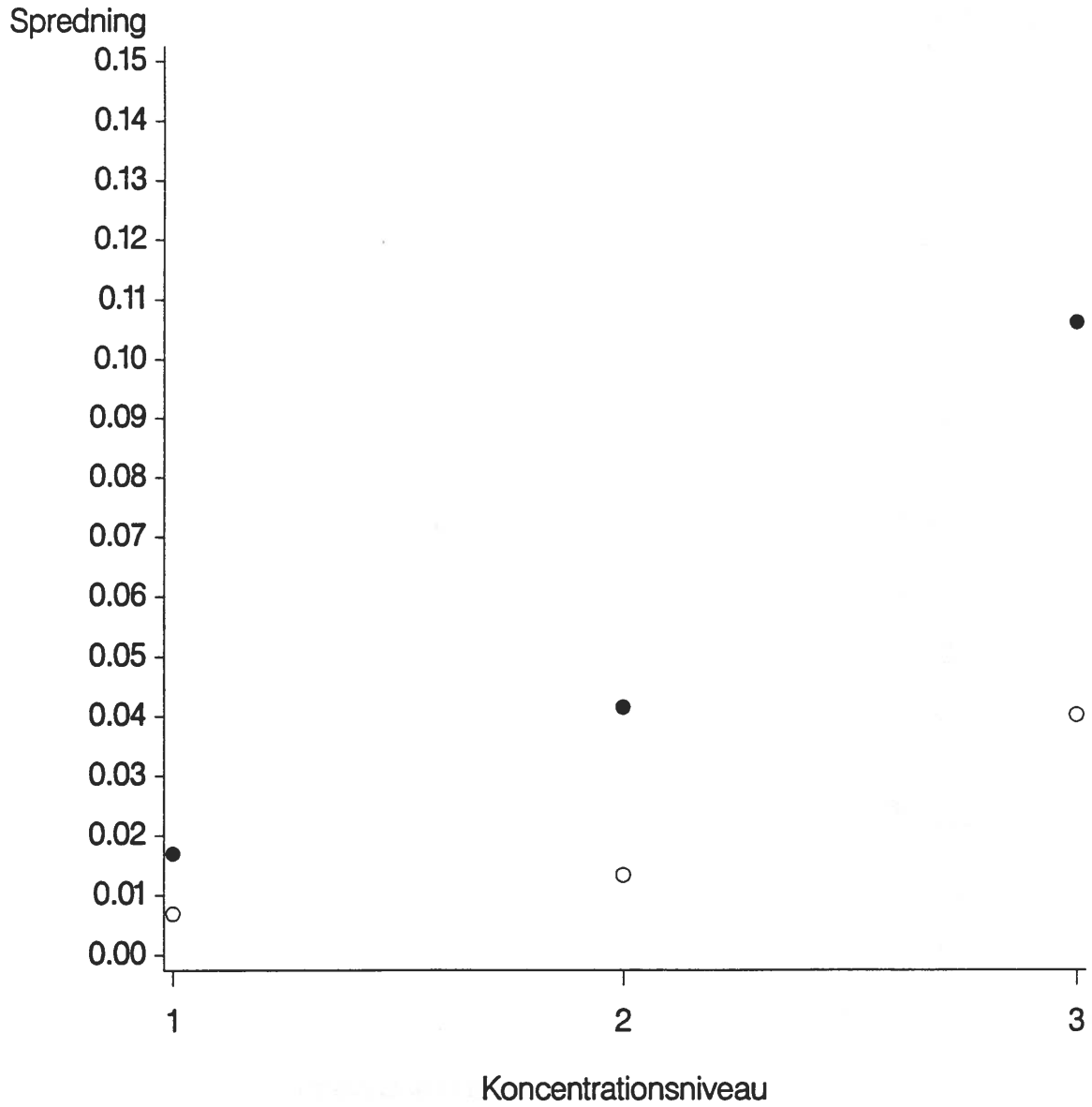
1,1,1-Trichlorethan



Spredning: ○ ○ ○ Repeterbarhed
● ● ● Reproducerbarhed

Figur 5

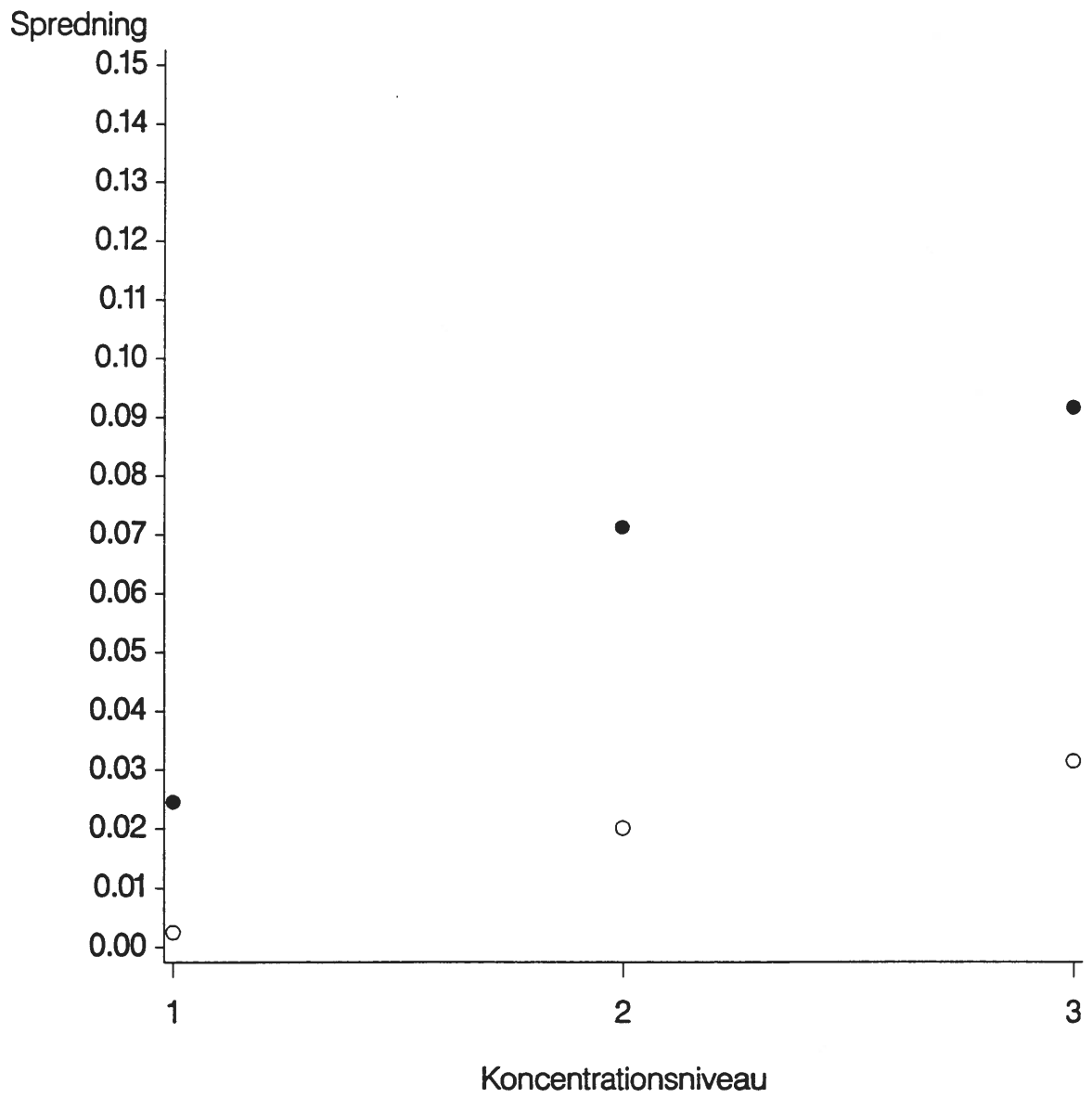
Trichlorethylen



Spredning: ○ ○ ○ Repeterbarhed
 ● ● ● Reproducerbarhed

Figur 6

Tetrachlorethylen



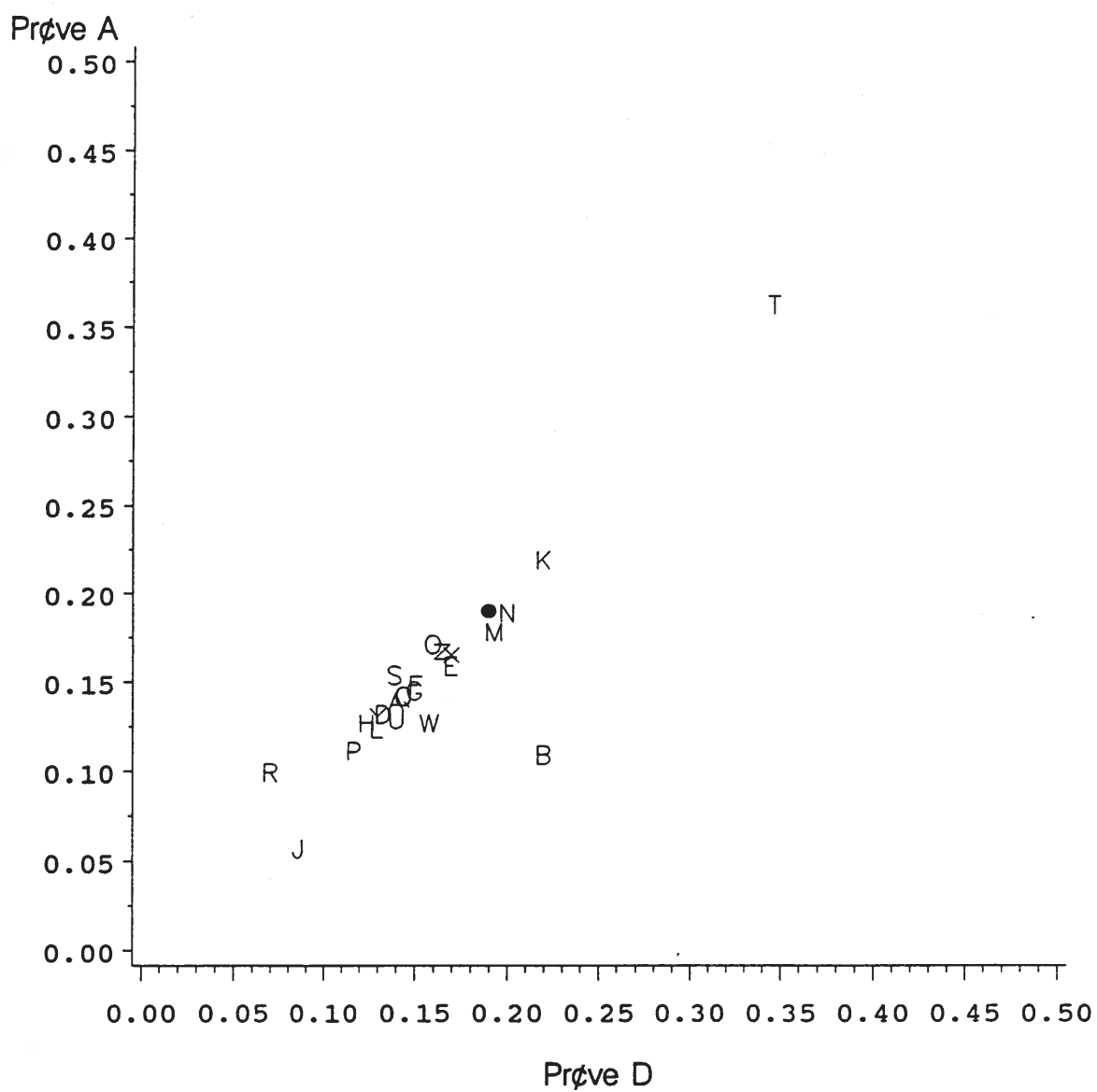
Spredning: ○ ○ ○ Repeterbarhed
● ● ● Reproducerbarhed

Tabel 10**Repeterbarhed og reproducerbarhed.**

Koncentrationsniveau	Komponent	Std (laboratorier)	Repeterbarhed	Reproducerbarhed
1	Trichlormethan	0,0323	0,0090	0,0335
	Tetrachlormethan	0,0295	0,0052	0,0300
	1,1,1-trichlorethan	0,0228	0,0092	0,0246
	Trichlorethylen	0,0155	0,0069	0,0170
	Tetrachlorethylen	0,0244	0,0025	0,0245
2	Trichlormethan	0,0582	0,0170	0,0606
	Tetrachlormethan	0,0543	0,0123	0,0557
	1,1,1-Trichlorethan	0,0640	0,0140	0,0655
	Trichlorethylen	0,0393	0,0133	0,0415
	Tetrachlorethylen	0,0685	0,0201	0,0714
3	Trichlormethan	0,1142	0,0535	0,1261
	Tetrachlormethan	0,1128	0,0349	0,1181
	1,1,1-Trichlorethan	0,1027	0,0454	0,1123
	Trichlorethylen	0,0983	0,0402	0,1062
	Tetrachlorethylen	0,0861	0,0315	0,0916

Figur 7

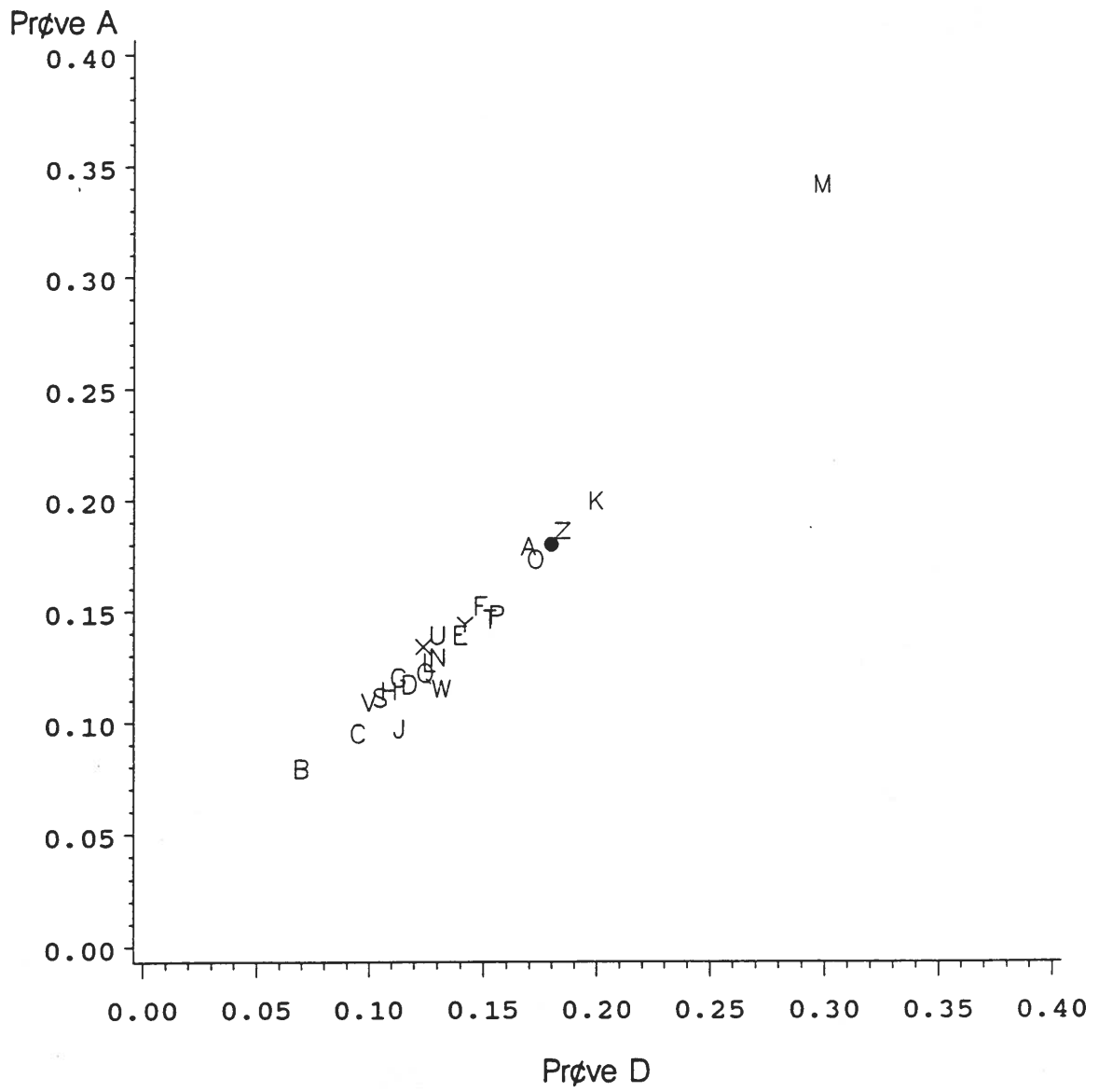
Trichlormethan



● Nominel værdi

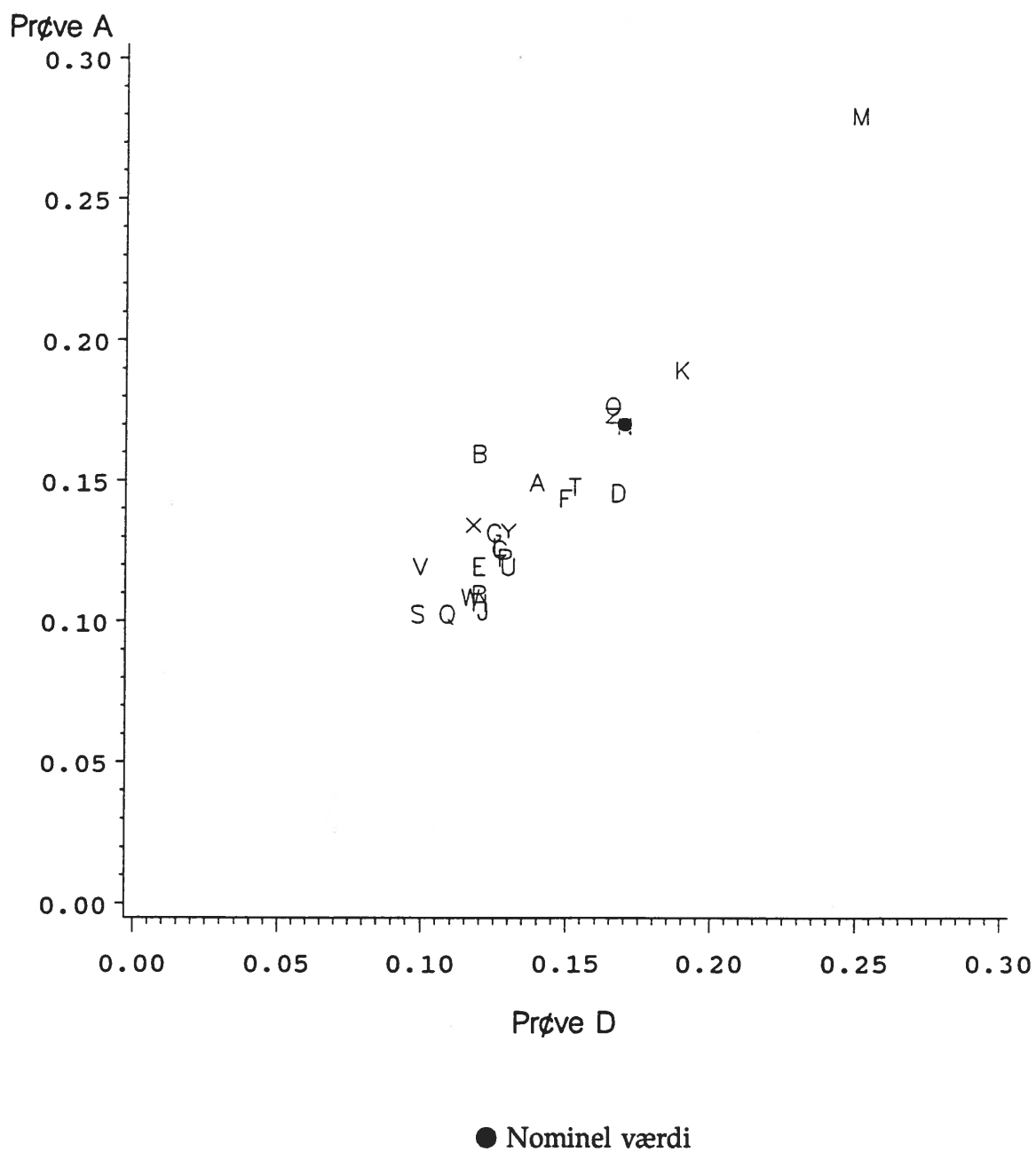
Figur 8

Tetrachlormethan



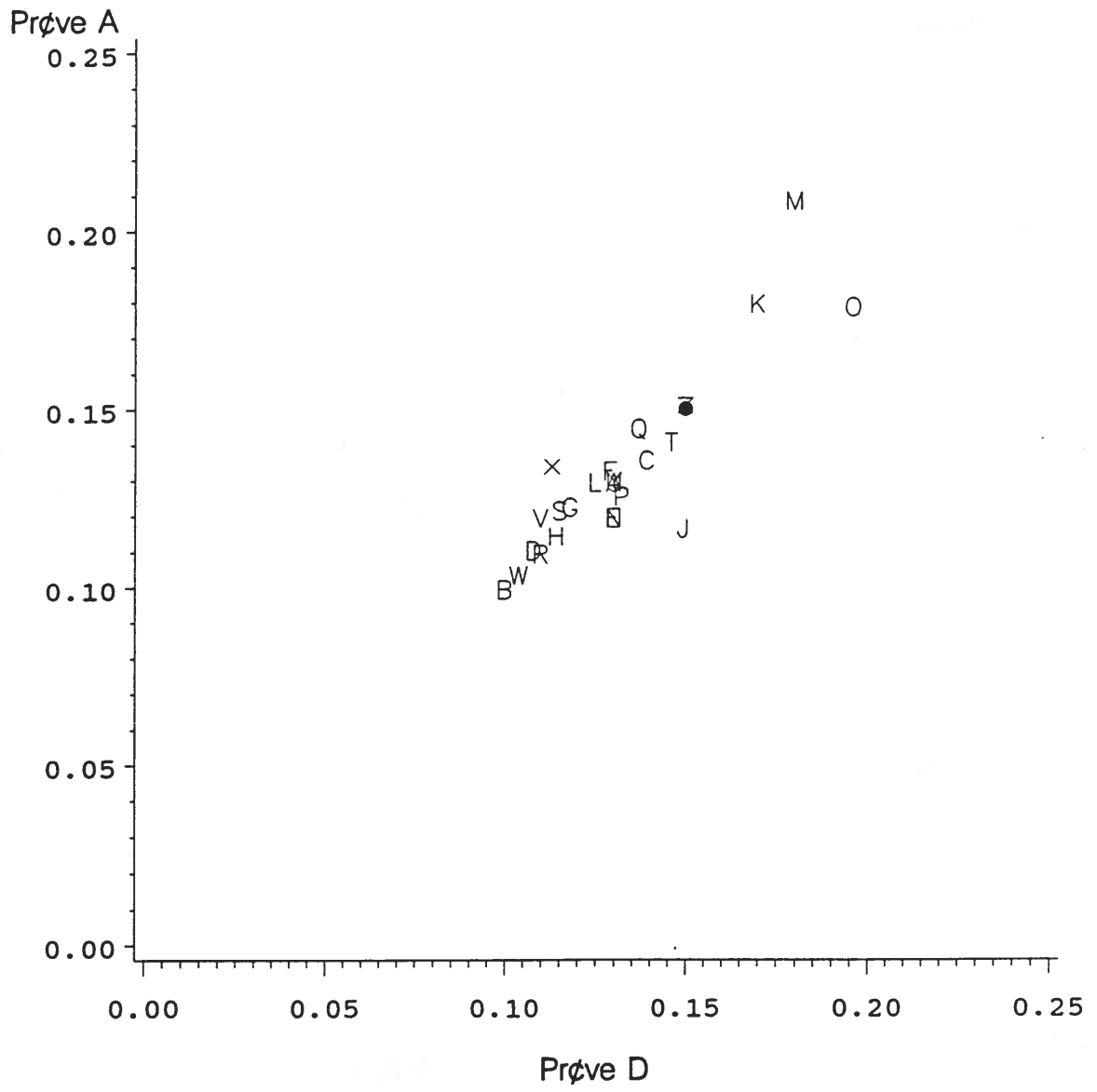
Figur 9

1,1,1-Trichlorethan



Figur 10

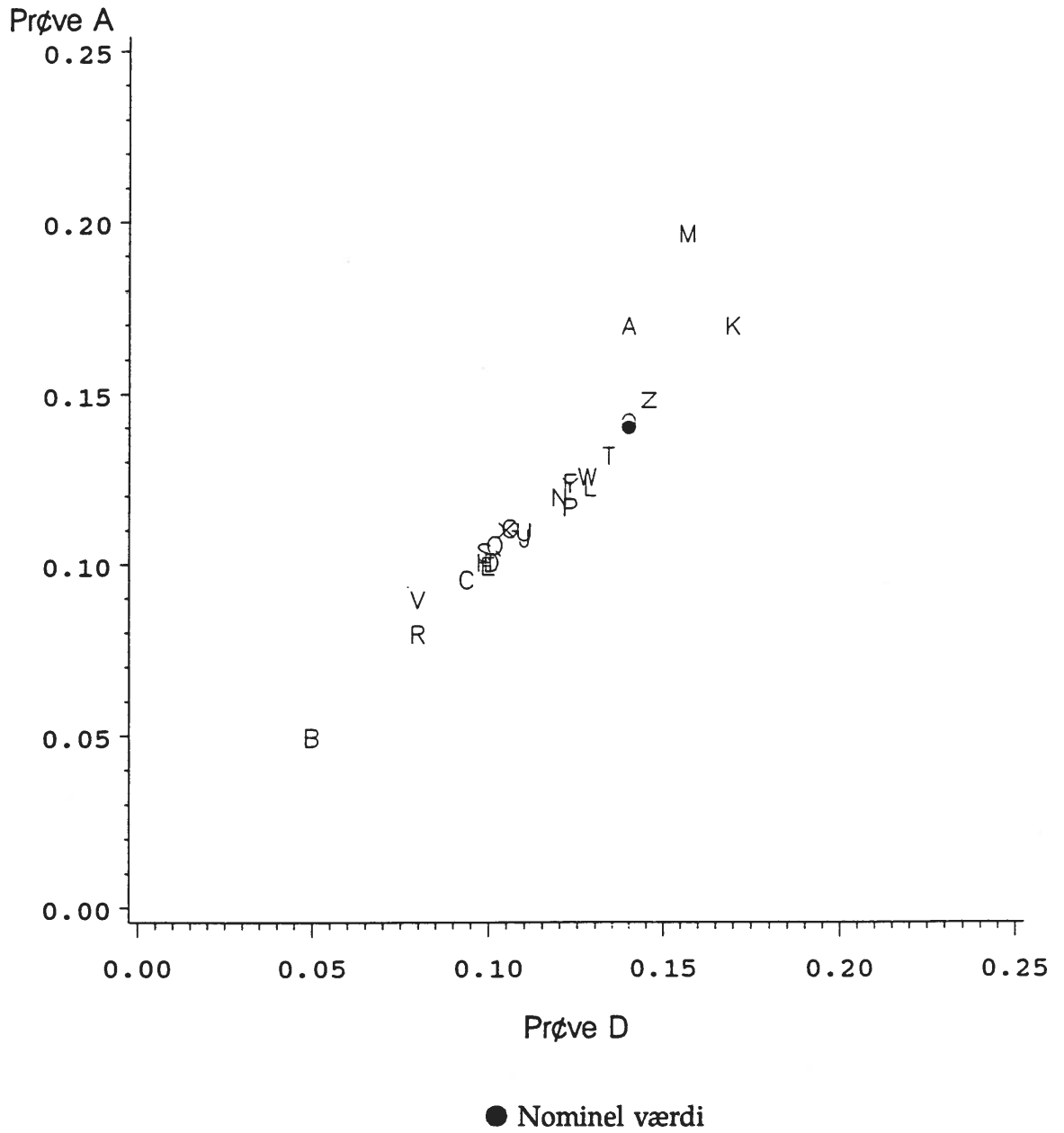
Trichlorethylen



● Nominel værdi

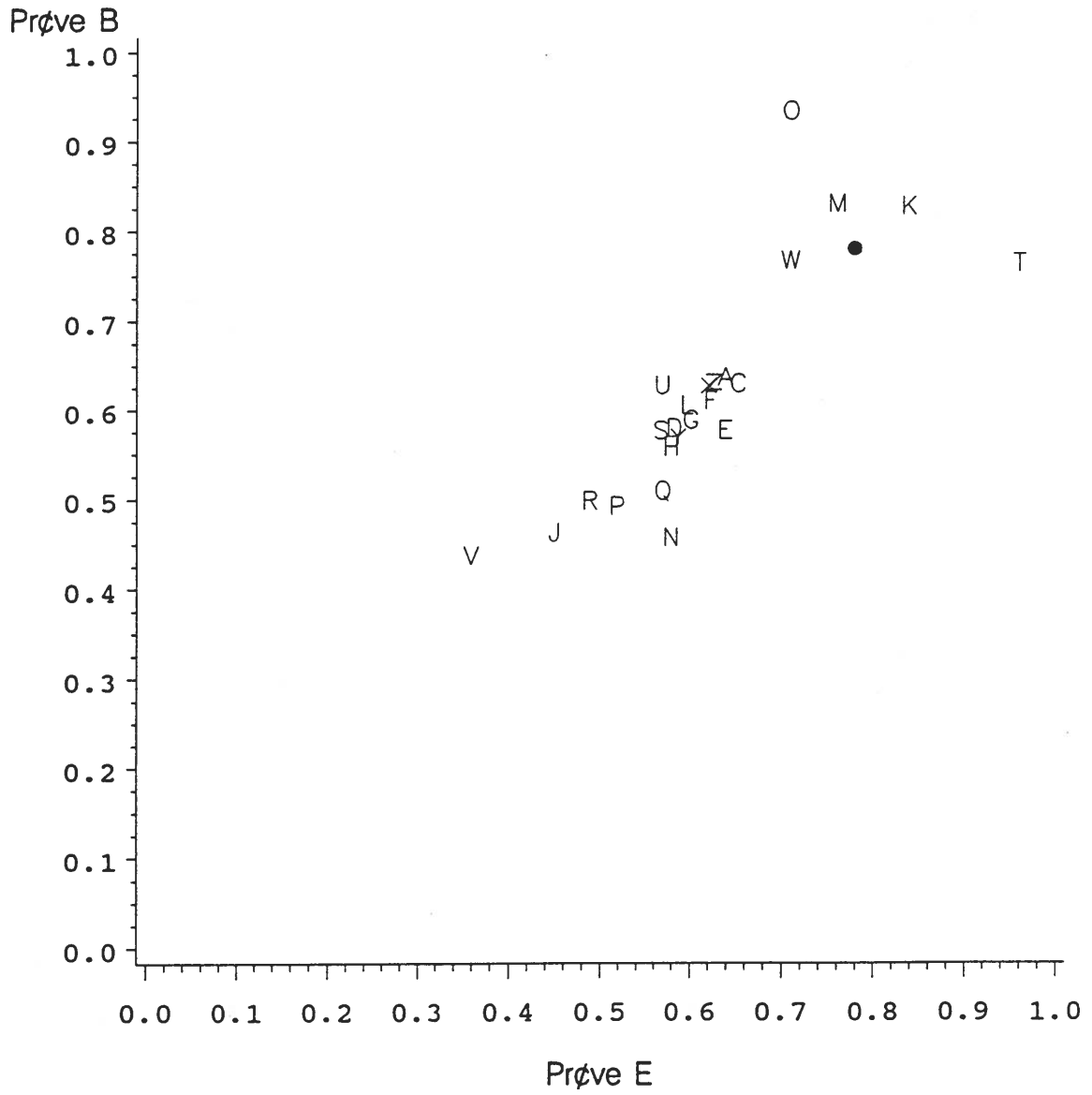
Figur 11

Tetrachlorethylen



Figur 12

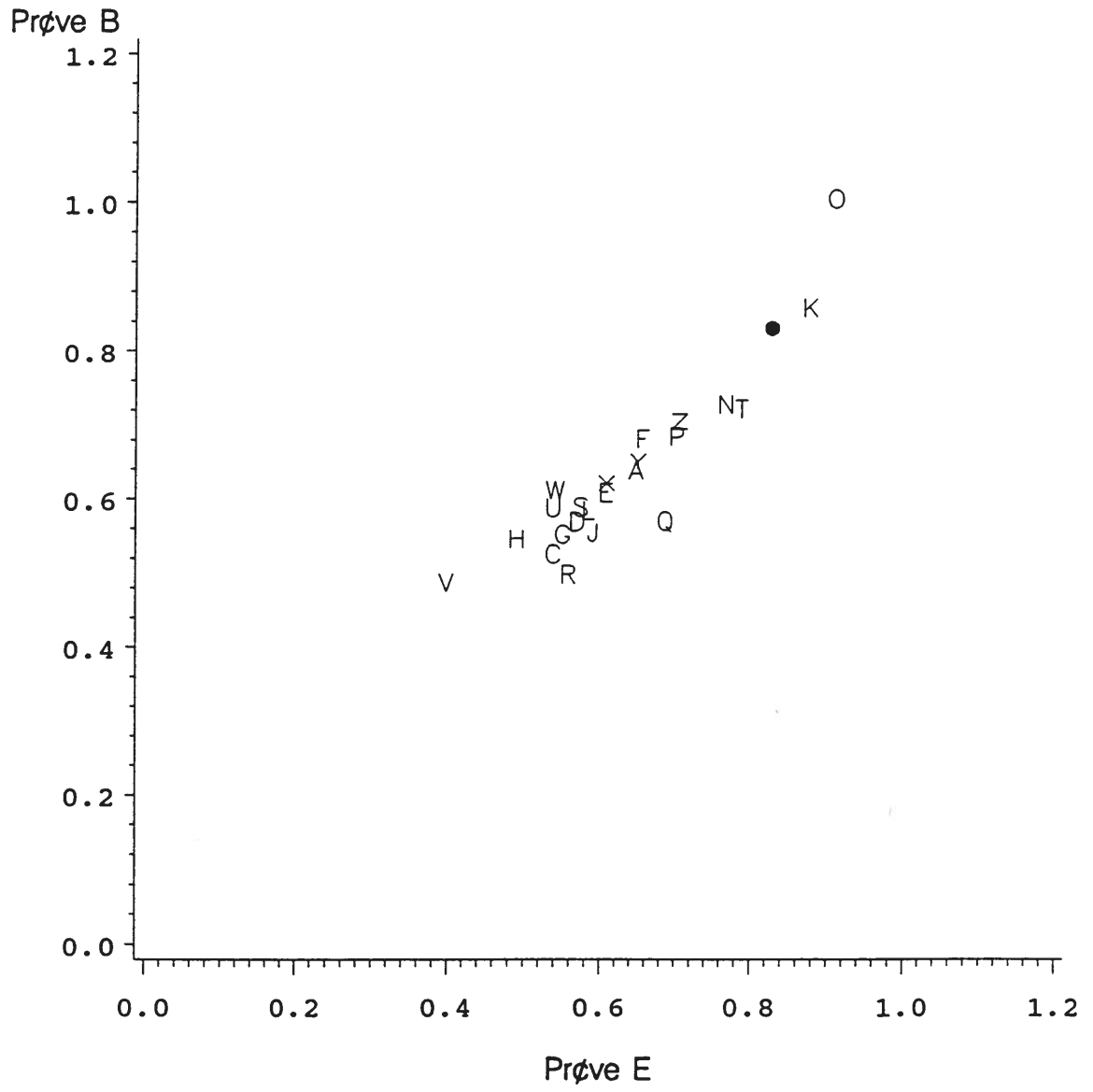
Trichlormethan



● Nominel værdi

Figur 13

Tetrachlormethan

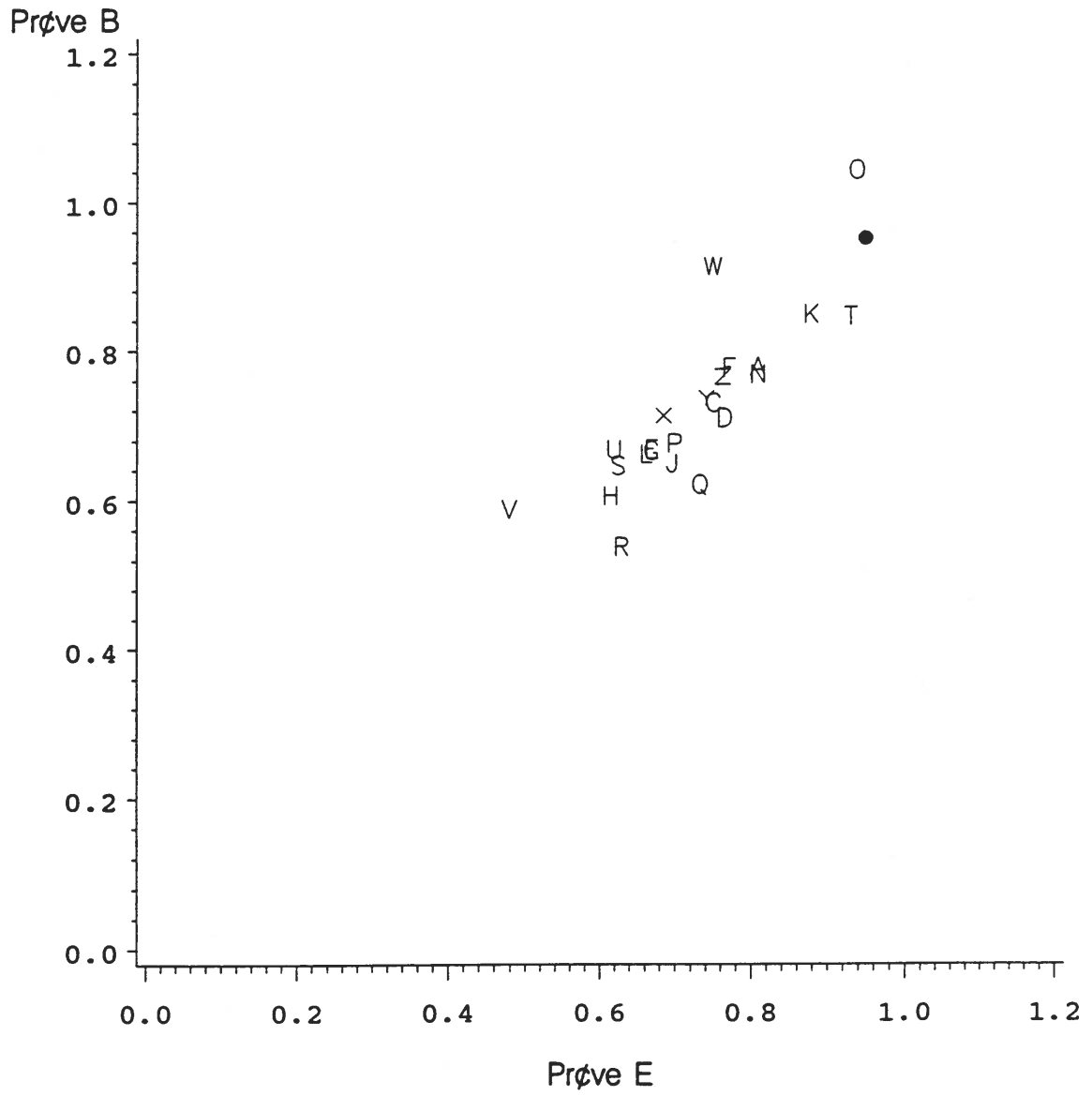


● Nominal værdi

Laboratorium M ligger uden for område

Figur 14

1,1,1-Trichlorethan

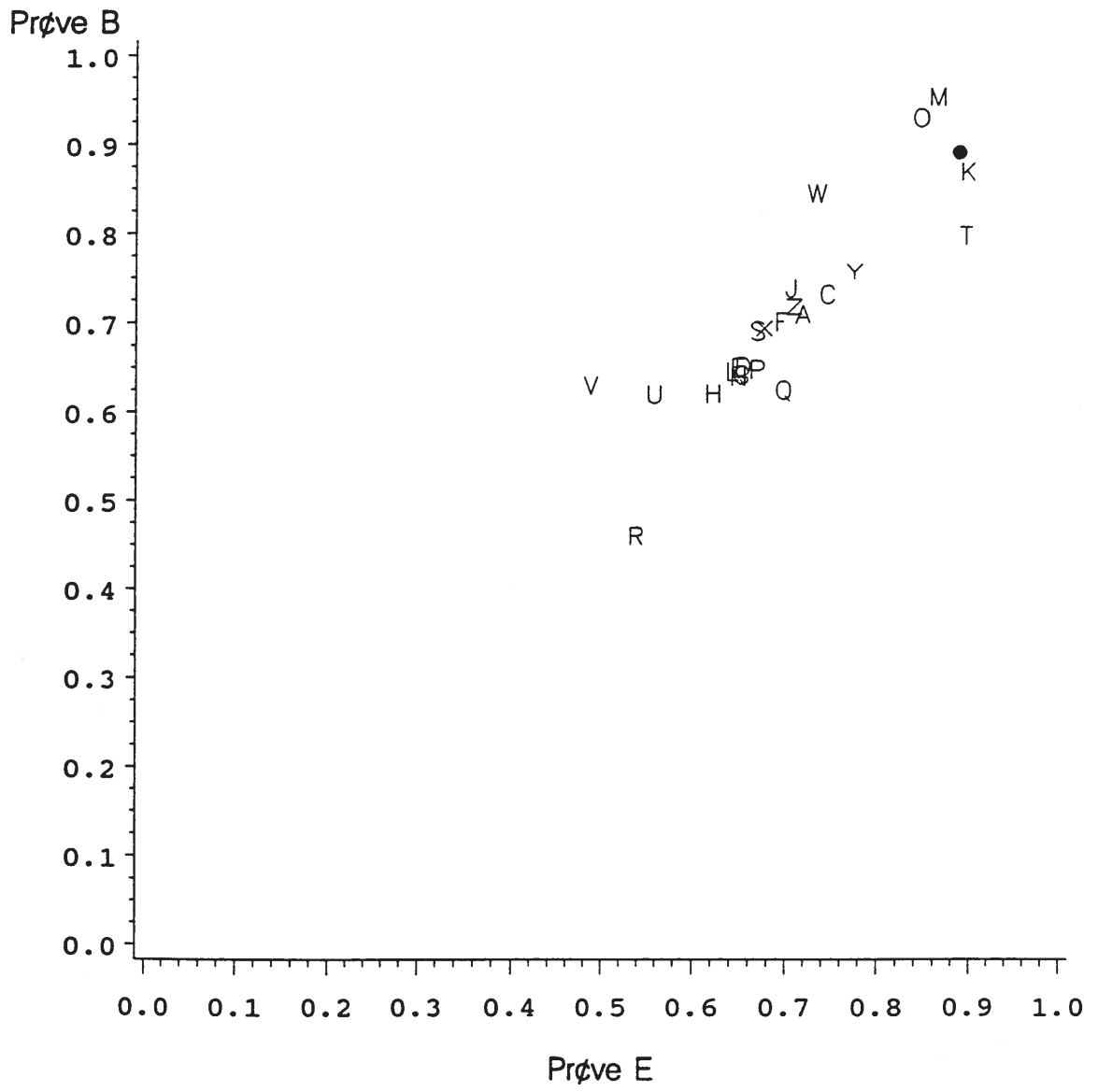


● Nominel værdi

Laboratorium M ligger uden for område

Figur 15

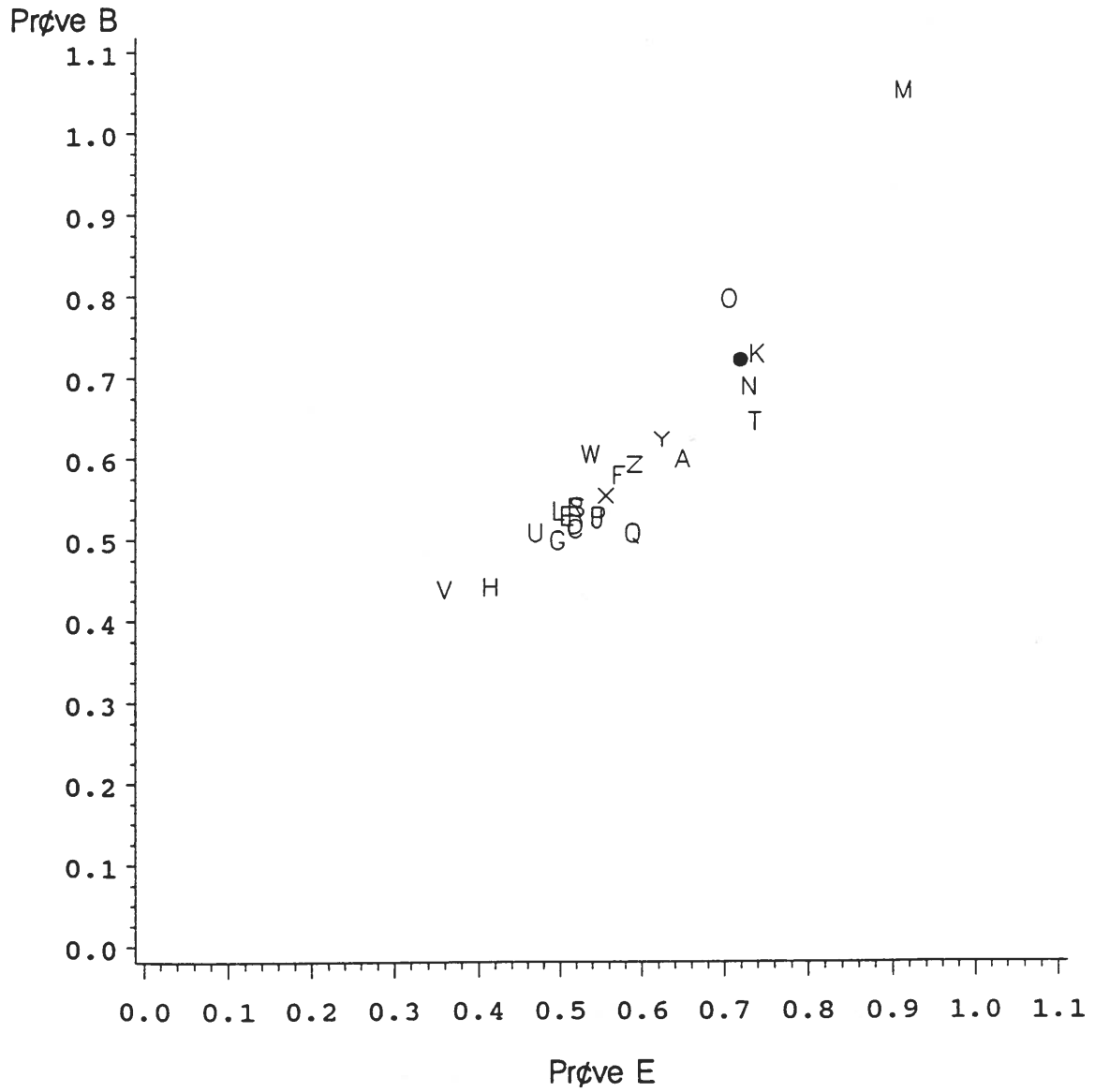
Trichlorethylen



● Nominal værdi

Figur 16

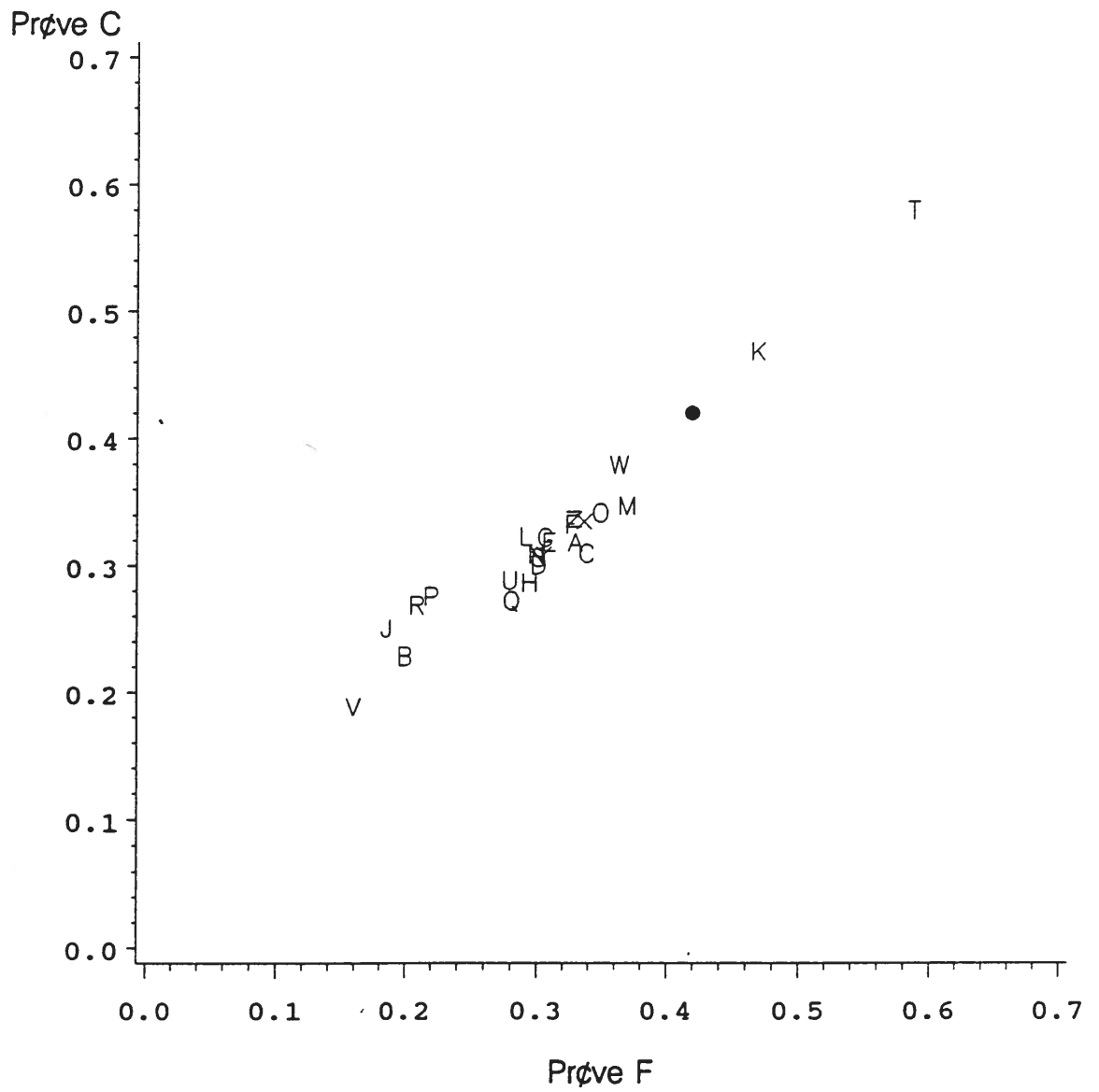
Tetrachlorethylen



● Nominel værdi

Figur 17

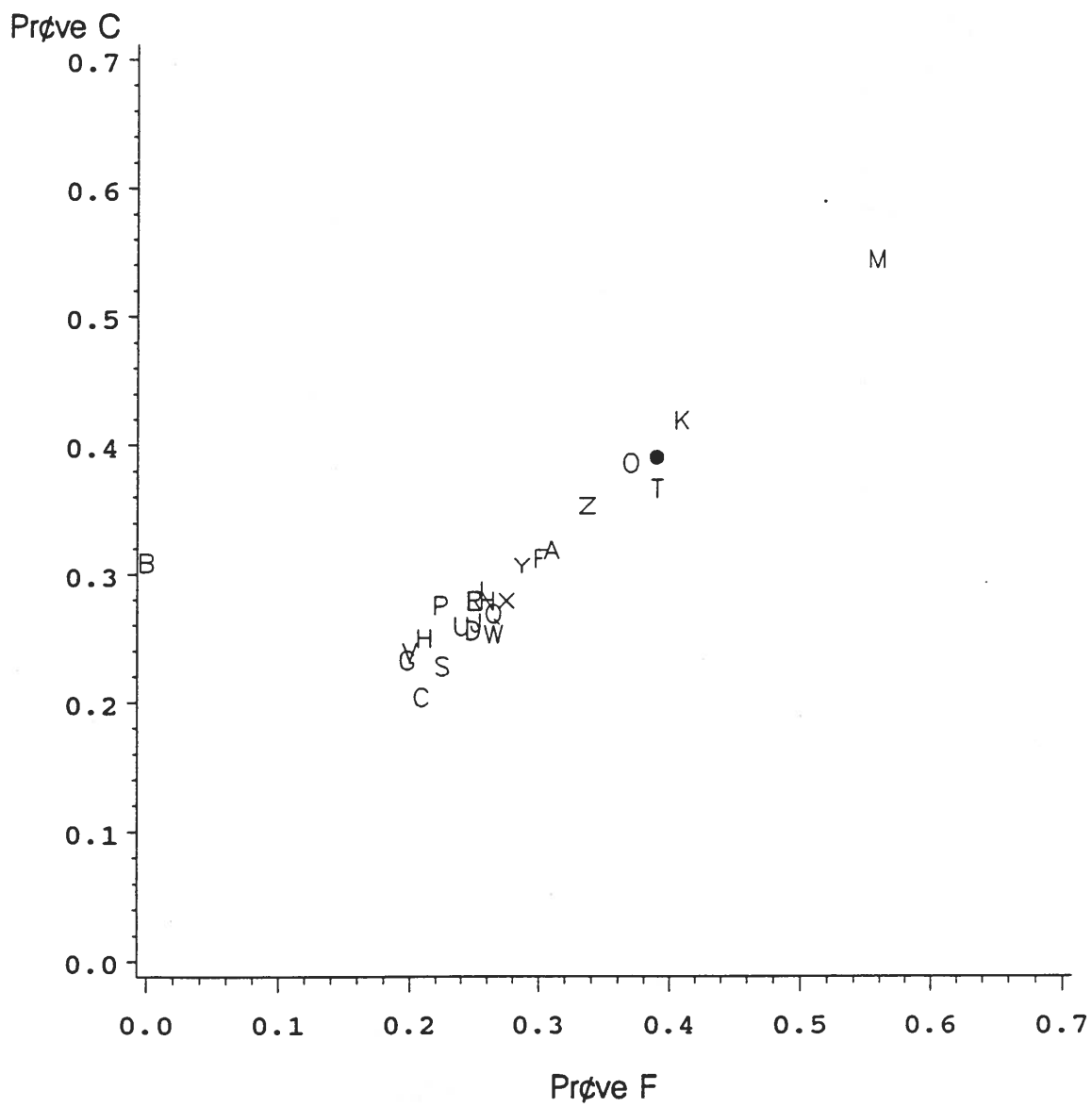
Trichlormethan



● Nominel værdi

Figur 18

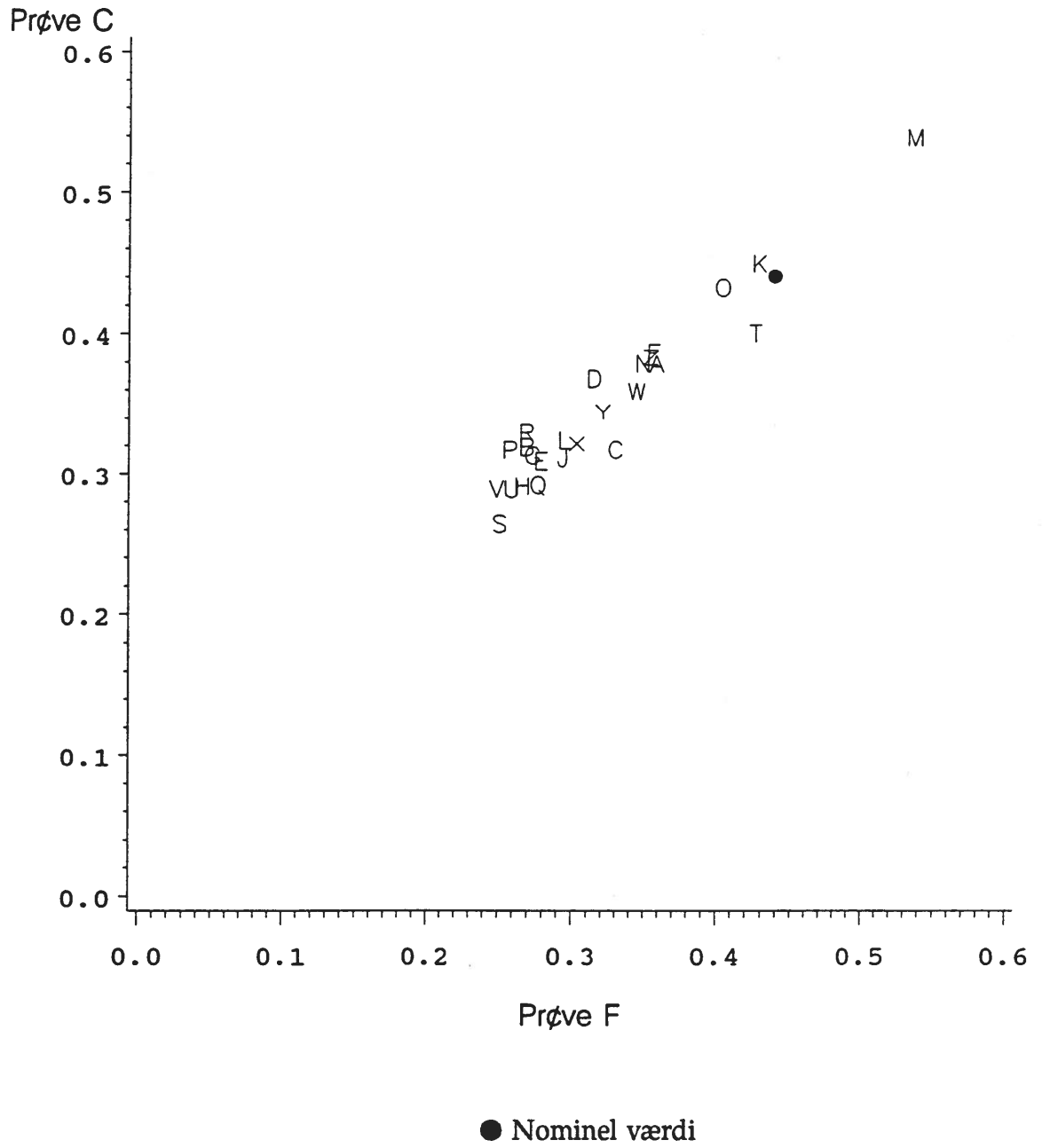
Tetrachlormethan



● Nominel værdi

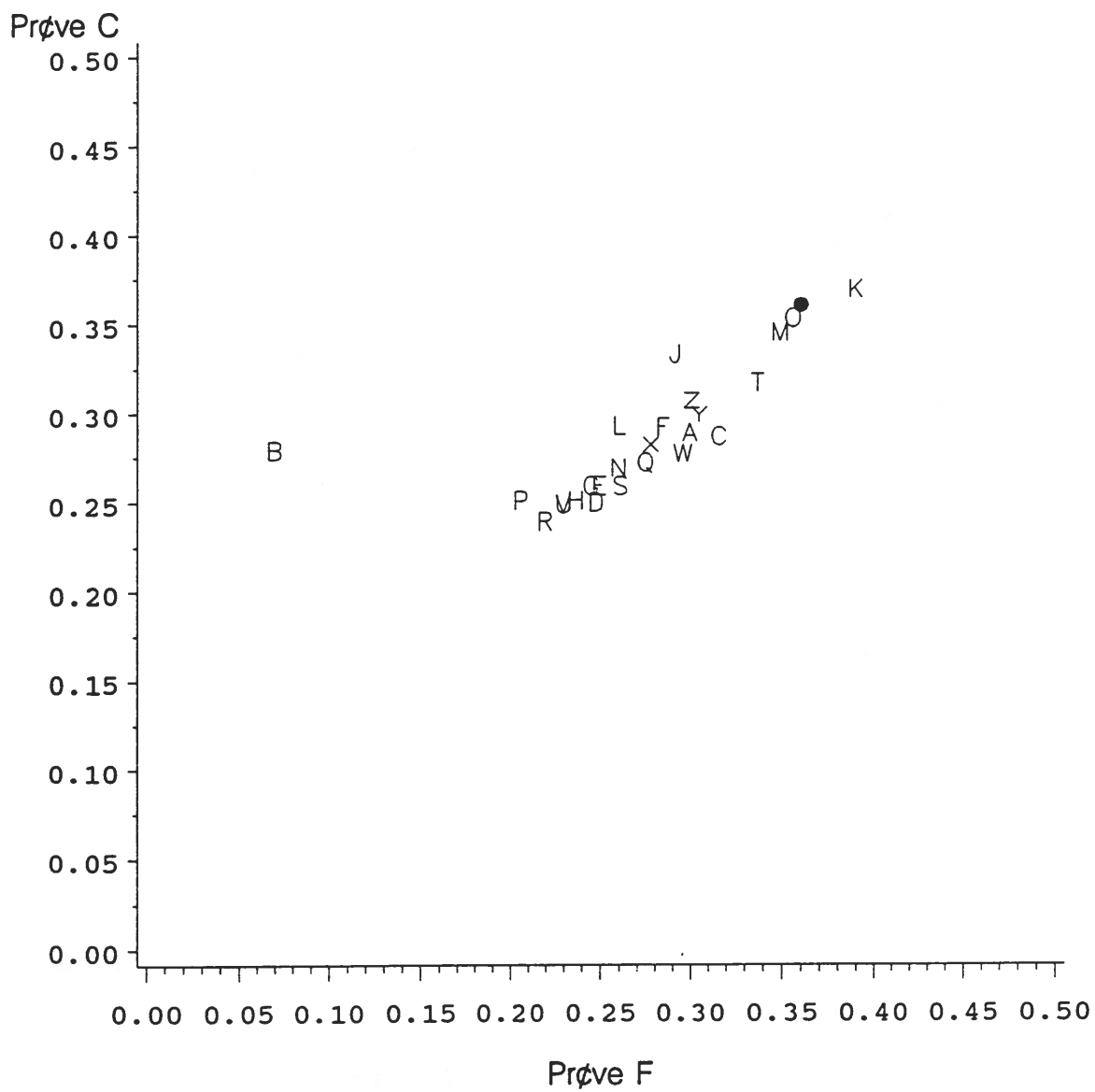
Figur 19

1,1,1-Trichlorethan



Figur 20

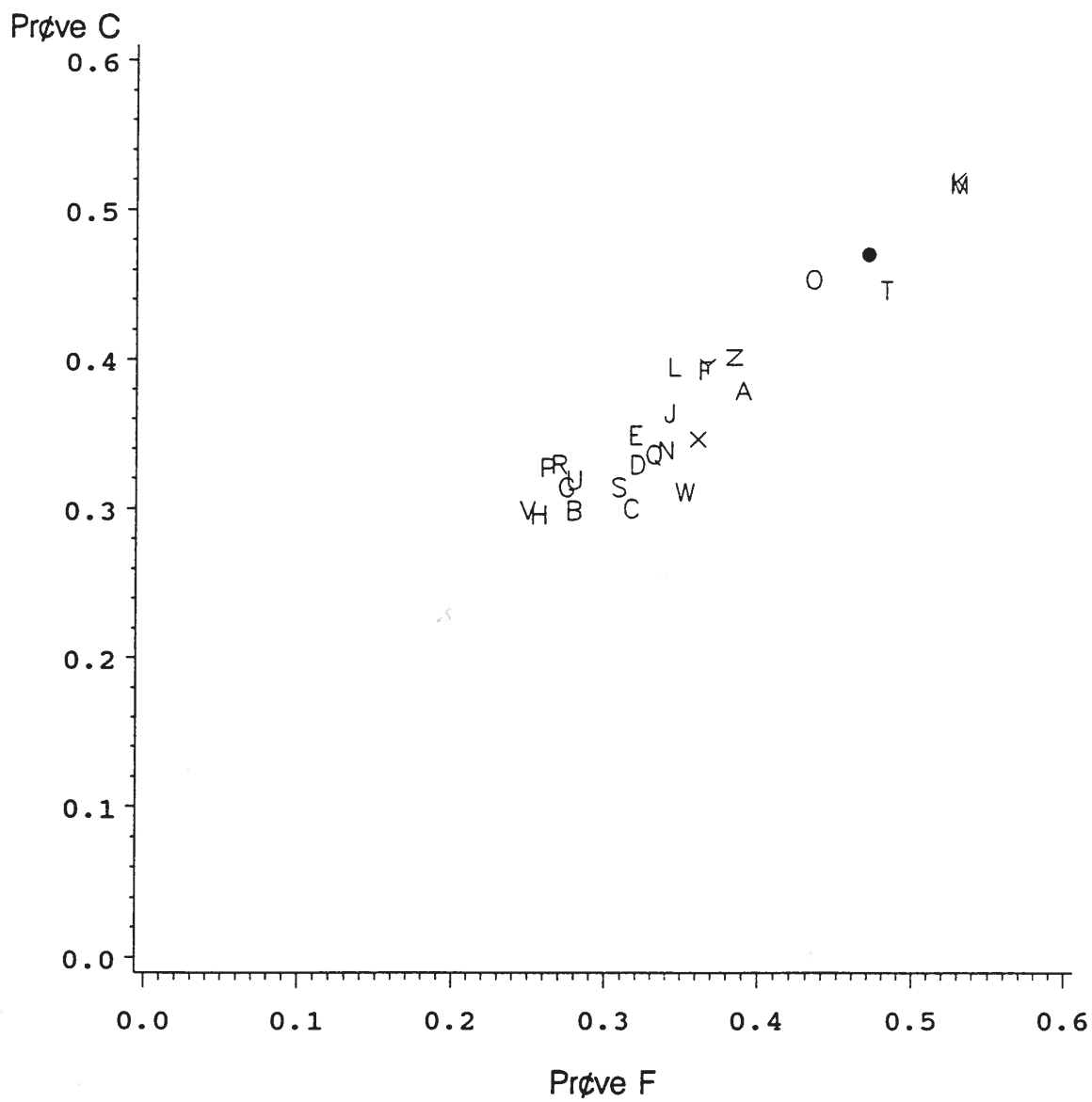
Trichlorethylen



● Nominal værdi

Figur 21

Tetrachlorethylen



● Nominal værdi

Tabel 11.1**Vægtet regressionsanalyse
Trichlormethan**

Laboratorium	Afskæring	Hældning	Afvigelse fra hældning 1	Middeldifferens mellem målt og sand
A	-0,021	0,843	0,157	-0,095
B	0,089	0,376	0,624	-0,226
C	-0,018	0,841	0,159	-0,093
D	-0,012	0,762	0,238	-0,124
E	0,022	0,740	0,260	-0,100
F	-0,001	0,797	0,203	-0,097
G	0,004	0,758	0,242	-0,110
H	-0,017	0,752	0,248	-0,134
J	-0,052	0,653	0,347	-0,214
K	0,022	1,050	-0,050	0,045
L	-0,025	0,805	0,195	-0,117
M	-0,012	0,985	0,015	-0,016
N	0,090	0,545	0,455	-0,123
O	-0,047	1,053	-0,053	-0,018
P	-0,011	0,653	0,347	-0,173
Q	0,015	0,664	0,336	-0,143
R	-0,046	0,693	0,307	-0,190
S	0,010	0,721	0,279	-0,121
T	0,191	0,891	0,109	0,138
U	-0,015	0,767	0,233	-0,123
V	-0,068	0,599	0,401	-0,173
W	-0,049	1,008	-0,008	-0,045
X	0,020	0,771	0,229	-0,087
Y	-0,014	0,766	0,234	-0,124
Z	0,017	0,778	0,222	-0,087

Tabel 11.2**Vægtet regressionsanalyse
Tetrachlormethan**

Laboratorium	Afskæring	Hældning	Afvigelse fra hældning 1	Middeldifferens mellem målt og sand
A	0,045	0,716	0,284	-0,088
B	-0,035	0,588	0,412	-0,259
C	-0,025	0,650	0,350	-0,188
D	-0,007	0,691	0,309	-0,153
E	0,012	0,698	0,302	-0,128
F	0,008	0,791	0,209	-0,090
G	-0,001	0,630	0,370	-0,171
H	-0,000	0,620	0,380	-0,179
J	-0,025	0,727	0,273	-0,154
K	0,015	1,028	-0,028	0,028
L	0,000	0,710	0,290	-0,137
M	0,070	1,339	-0,339	0,239
N	-0,037	0,887	0,113	-0,083
O	-0,040	1,149	-0,149	0,037
P	0,009	0,749	0,251	-0,101
Q	-0,015	0,762	0,238	-0,126
R	0,045	0,584	0,416	-0,117
S	-0,021	0,699	0,301	-0,160
T	-0,021	0,973	0,027	-0,038
U	0,017	0,642	0,358	-0,150
V	0,010	0,538	0,462	-0,210
W	-0,002	0,695	0,305	-0,146
X	-0,005	0,744	0,256	-0,126
Y	0,003	0,774	0,226	-0,103
Z	0,042	0,795	0,205	-0,054

Tabel 11.3**Vægtet regressionsanalyse
1,1,1-Trichlorethan**

Laboratorium	Afskæring	Hældning	Afvigelse fra hældning 1	Middeldifferens mellem målt og sand
A	0,003	0,837	0,163	-0,083
B	-0,002	0,787	0,213	-0,160
C	-0,007	0,779	0,221	-0,122
D	0,032	0,732	0,268	-0,107
E	0,001	0,694	0,306	-0,158
F	0,009	0,820	0,180	-0,088
G	0,013	0,674	0,326	-0,156
H	0,005	0,641	0,359	-0,185
J	-0,010	0,723	0,277	-0,157
K	0,041	0,888	0,112	-0,022
L	0,010	0,694	0,306	-0,153
M	0,063	1,155	-0,155	0,158
N	0,037	0,776	0,224	-0,078
O	-0,003	1,004	-0,004	0,007
P	0,007	0,688	0,312	-0,152
Q	-0,017	0,719	0,281	-0,163
R	0,010	0,638	0,362	-0,187
S	-0,014	0,663	0,337	-0,188
T	-0,012	0,960	0,040	-0,036
U	0,014	0,640	0,360	-0,172
V	0,015	0,573	0,427	-0,215
W	-0,043	0,914	0,086	-0,087
X	0,002	0,728	0,272	-0,141
Y	-0,001	0,775	0,225	-0,119
Z	0,040	0,761	0,239	-0,086

Tabel 11.4

Vægtet regressionsanalyse Trichlorethylen

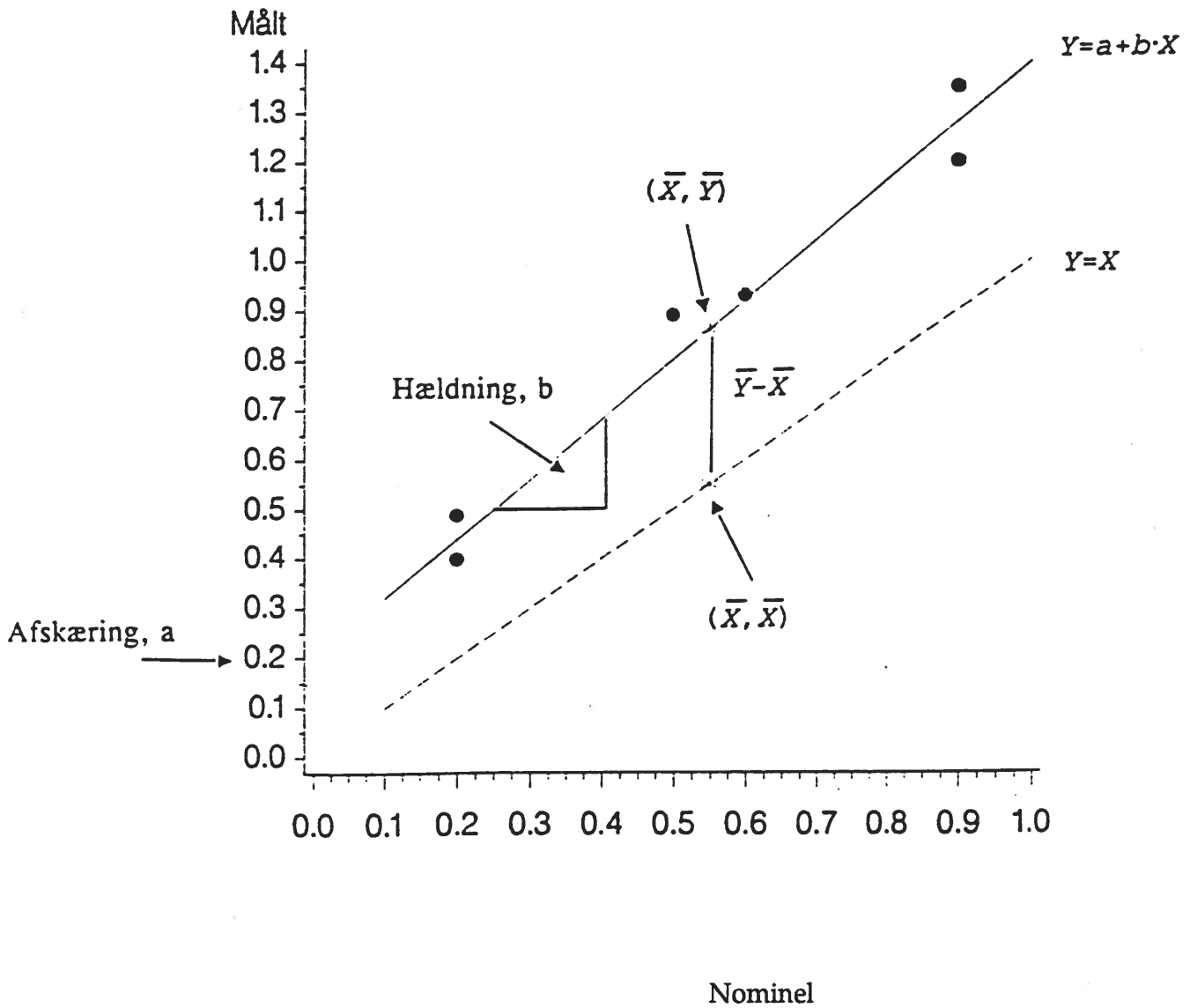
Laboratorium	Afskæring	Hældning	Afvigelse fra hældning 1	Middeldifferens mellem målt og sand
A	0,011	0,794	0,206	-0,087
B	-0,009	0,674	0,326	-0,206
C	0,015	0,812	0,188	-0,074
D	-0,000	0,724	0,276	-0,129
E	0,019	0,694	0,306	-0,123
F	0,016	0,768	0,232	-0,094
G	0,014	0,698	0,302	-0,127
H	0,012	0,676	0,324	-0,140
J	0,013	0,811	0,189	-0,077
K	0,031	0,965	0,035	0,013
L	0,022	0,707	0,293	-0,117
M	0,052	0,916	0,084	0,017
N	0,020	0,699	0,301	-0,122
O	0,047	0,917	0,083	0,011
P	0,024	0,667	0,333	-0,127
Q	0,036	0,694	0,306	-0,108
R	0,030	0,544	0,456	-0,187
S	0,005	0,746	0,254	-0,113
T	0,001	0,937	0,063	-0,027
U	0,038	0,606	0,394	-0,147
V	0,025	0,606	0,394	-0,162
W	-0,035	0,917	0,083	-0,073
X	0,010	0,760	0,240	-0,104
Y	0,001	0,853	0,147	-0,068
Z	0,037	0,758	0,242	-0,077

Tabel 11.5**Vægtet regressionsanalyse
Tetrachlorethylen**

Laboratorium	Afskæring	Hældning	Afvigelse fra hældning 1	Middeldifferens mellem målt og sand
A	0,047	0,766	0,234	-0,055
B	-0,066	0,819	0,181	-0,184
C	-0,004	0,702	0,298	-0,137
D	0,001	0,713	0,287	-0,128
E	-0,002	0,727	0,273	-0,125
F	0,014	0,785	0,215	-0,084
G	0,019	0,634	0,366	-0,143
H	0,021	0,567	0,433	-0,175
J	0,005	0,747	0,253	-0,111
K	0,028	1,022	-0,022	0,033
L	0,027	0,715	0,285	-0,105
M	0,003	1,221	-0,221	0,118
N	-0,003	0,857	0,143	-0,053
O	0,001	0,988	0,012	0,002
P	0,029	0,642	0,358	-0,125
Q	-0,001	0,745	0,255	-0,114
R	-0,023	0,731	0,269	-0,140
S	0,002	0,704	0,296	-0,128
T	-0,005	0,985	0,015	-0,014
U	0,021	0,629	0,371	-0,143
V	0,006	0,572	0,428	-0,190
W	0,026	0,713	0,287	-0,099
X	-0,000	0,769	0,231	-0,105
Y	0,006	0,829	0,171	-0,067
Z	0,040	0,764	0,236	-0,066

Figur 22

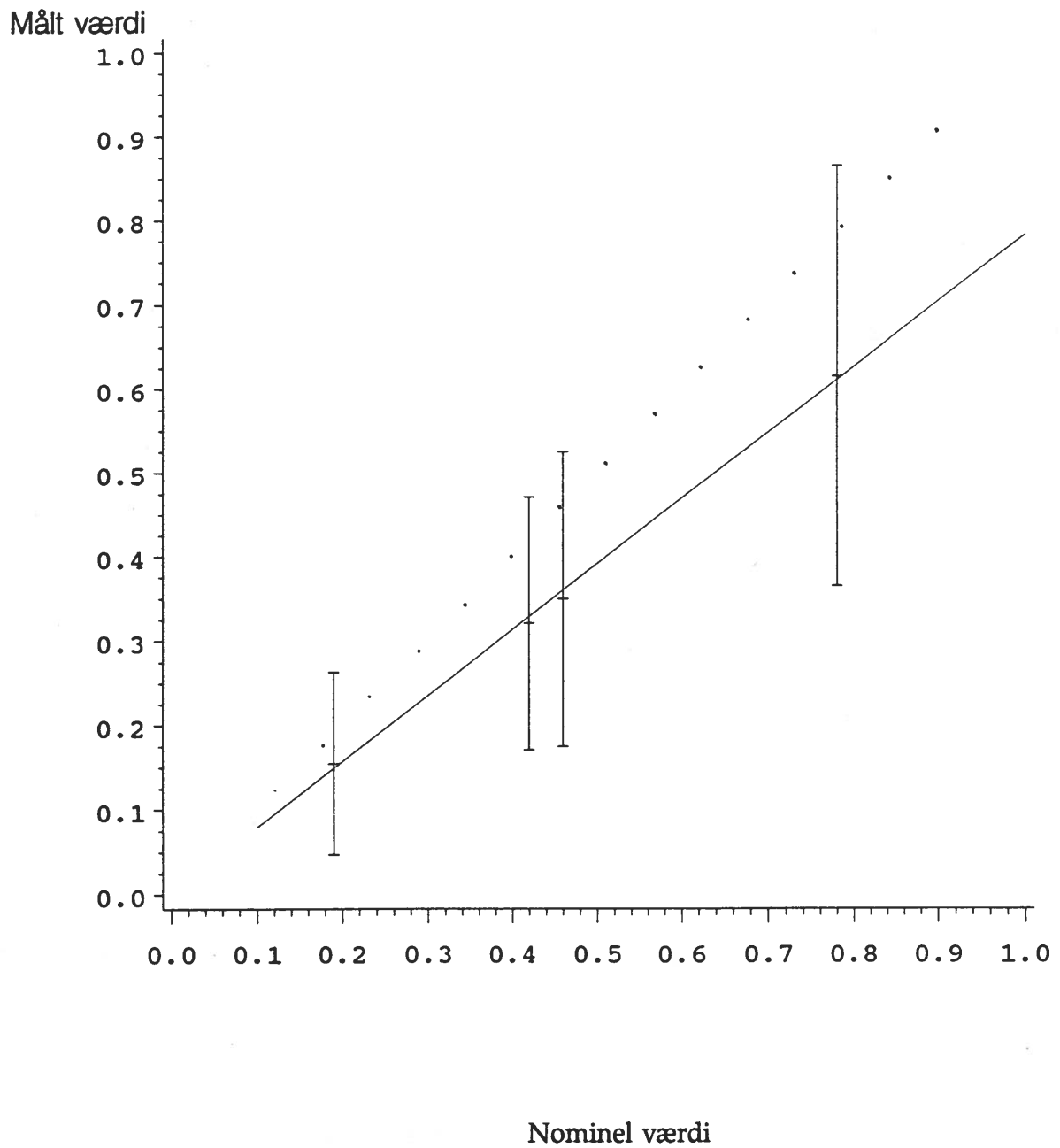
Eksempel på en regressionsanalyse



Figur 23

Trichlormethan

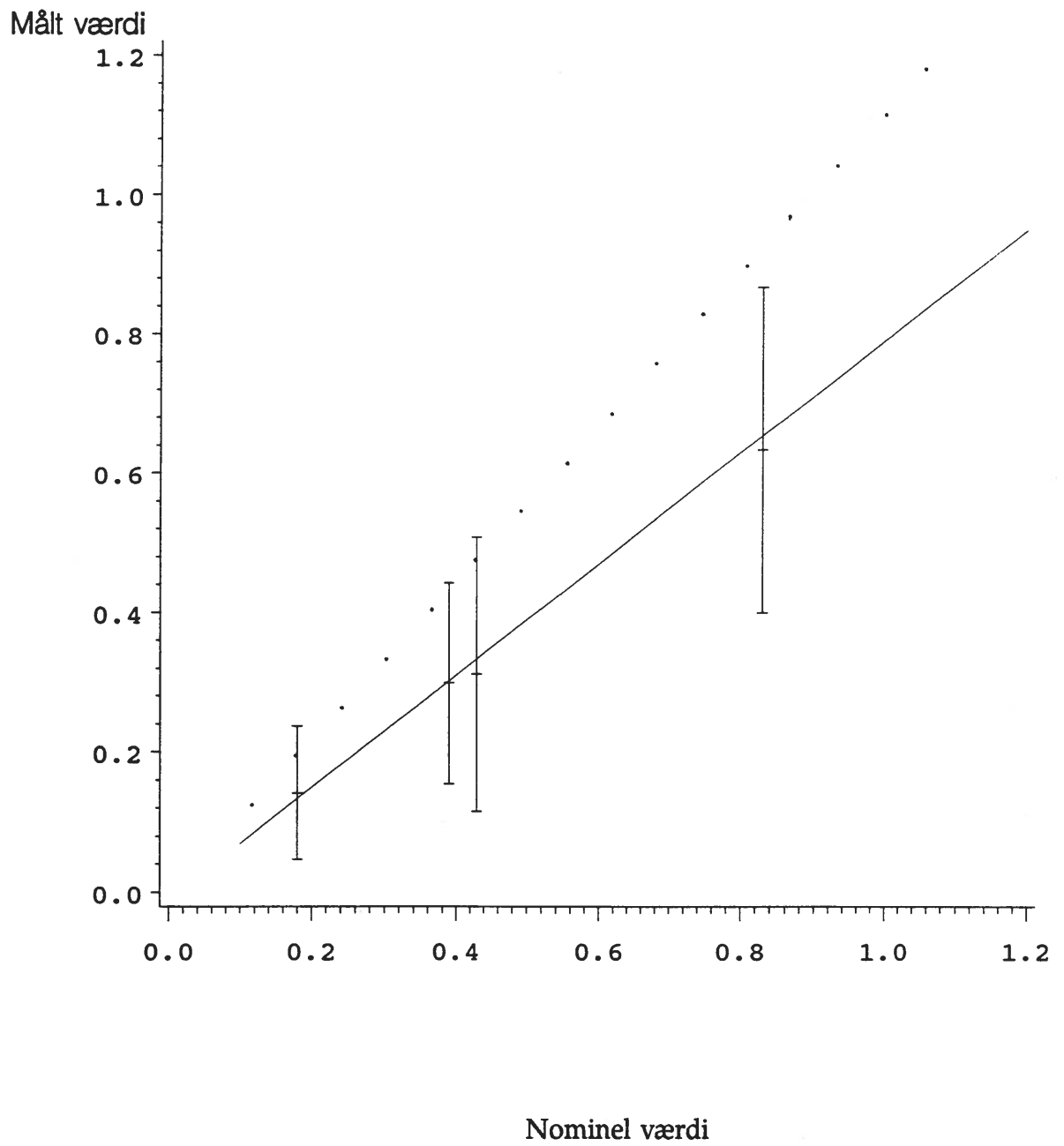
Lineær regression for alle laboratorierne samlet.



Figur 24

Tetrachlormethan

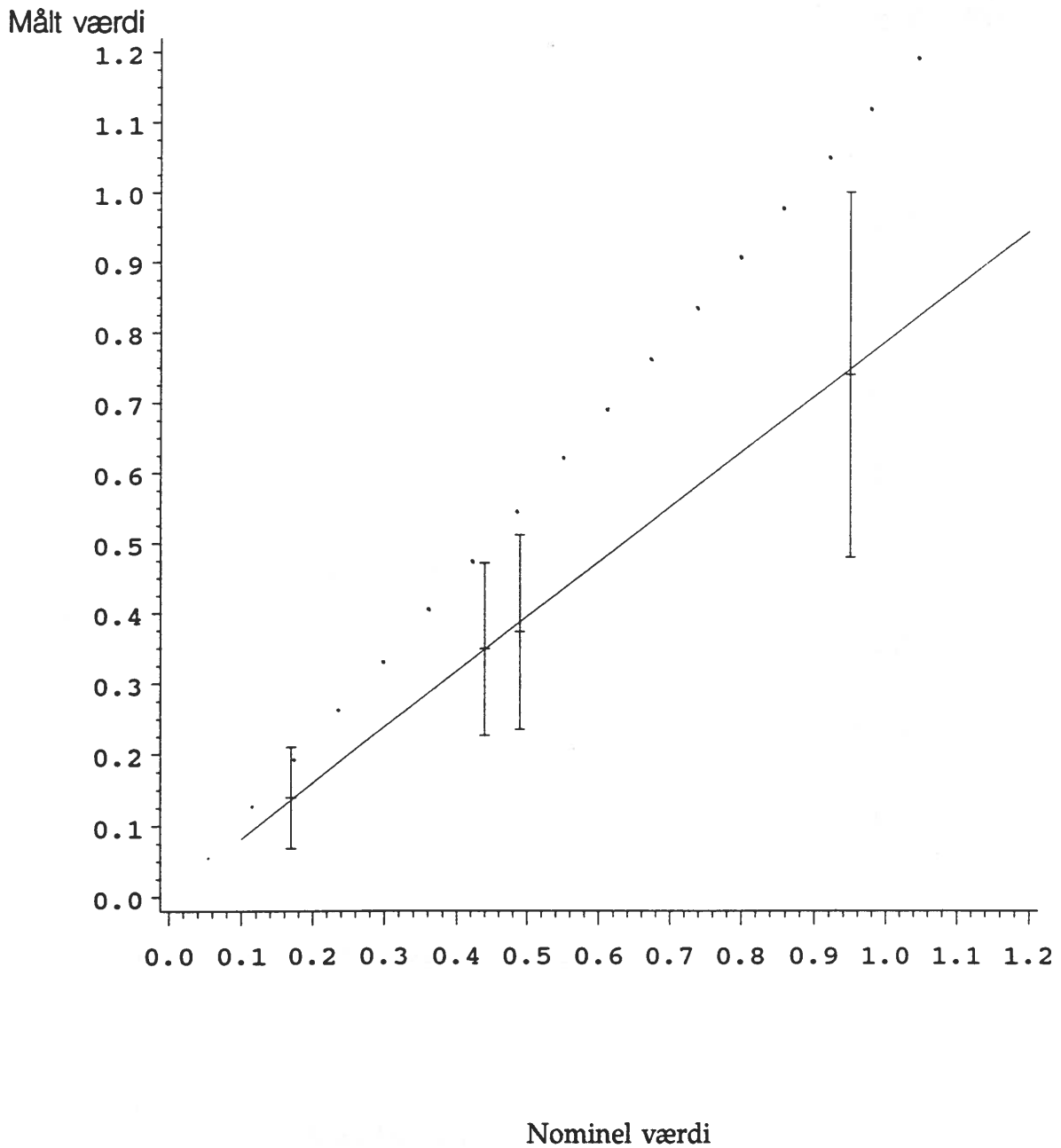
Lineær regression for alle laboratorierne samlet.



Figur 25

1,1,1-Trichlorethan

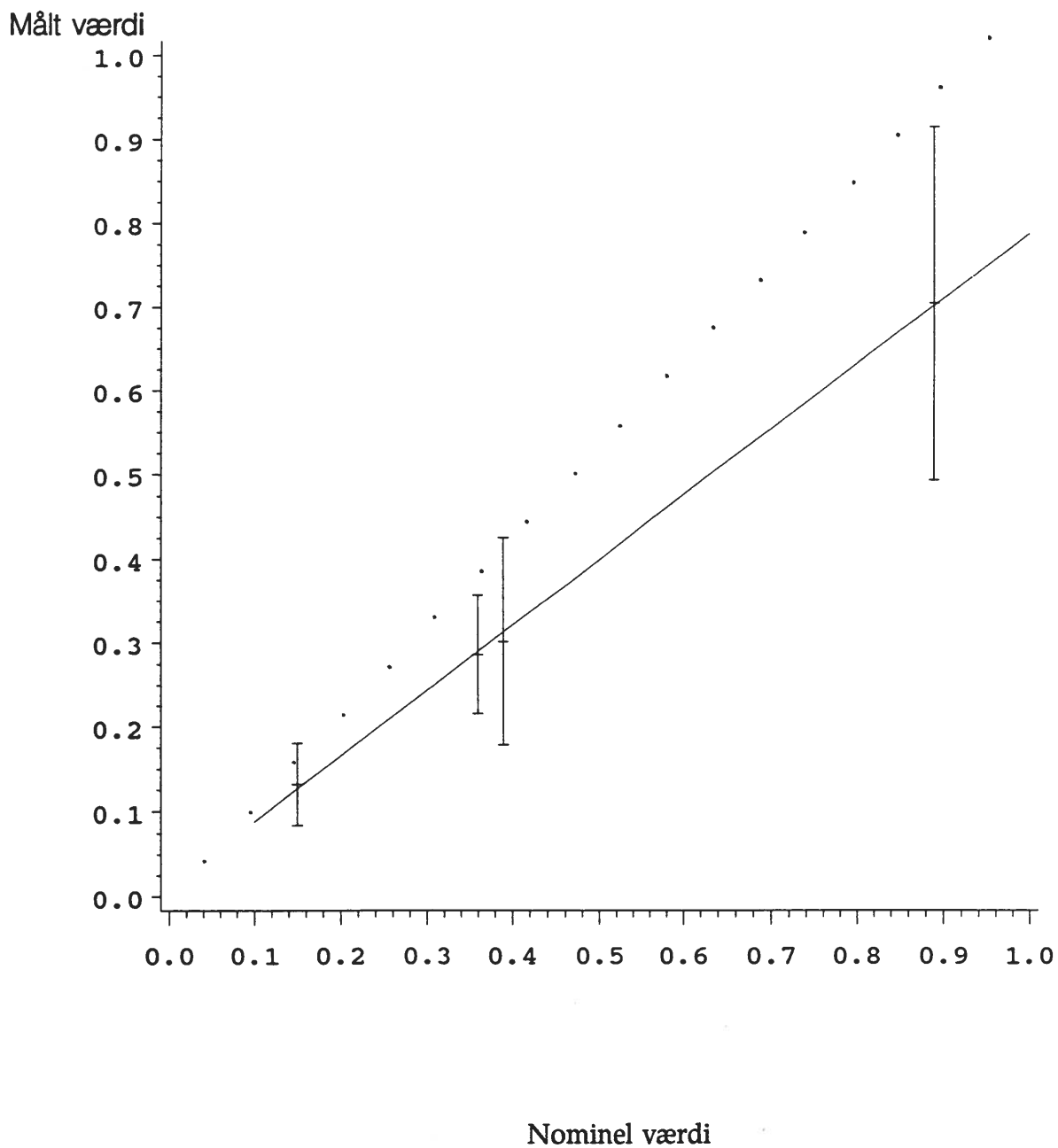
Lineær regression for alle laboratorierne samlet.



Figur 26

Trichlorethylen

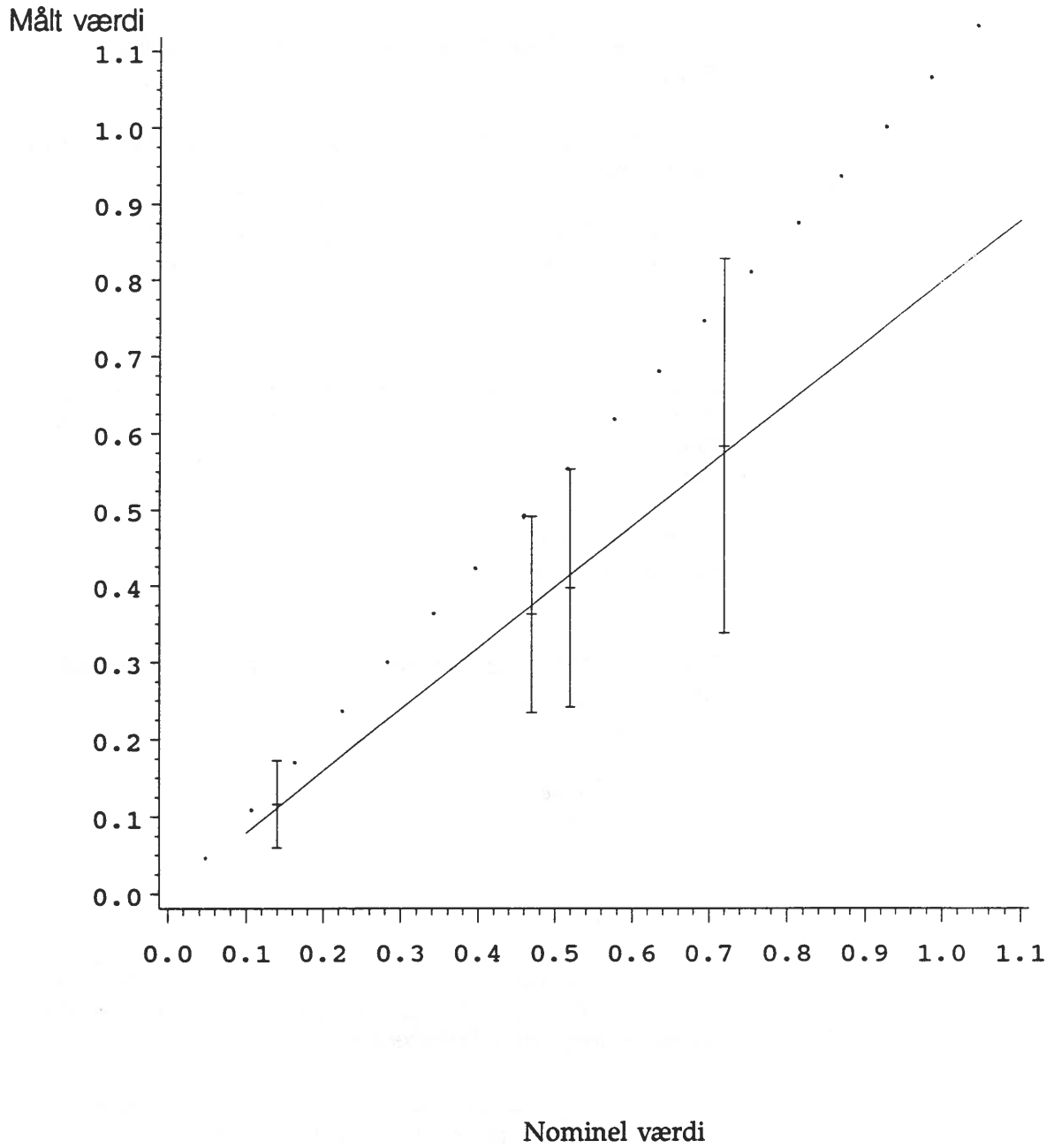
Lineær regression for alle laboratorierne samlet.



Figur 27

Tetrachlorethylen

Lineær regression for alle laboratorierne 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	<i>Direktionen og Sekretariat</i>
Postboks 358	<i>Forsknings- og Udviklingssekretariat</i>
Frederiksborgvej 399	<i>Afd. for Forureningskilder og</i>
4000 Roskilde	<i>Luftforurening</i>
Tlf. 46 30 12 00	<i>Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi</i>
Fax 46 30 11 14	<i>Afd. for Miljøkemi</i>
	<i>Afd. for Systemanalyse</i>

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Ferskvandsøkologi</i>
Postboks 314	<i>Afd. for Terrestrisk Økologi</i>
Vejlsøvej 25	
8600 Silkeborg	

Tlf. 89 20 14 00
Fax 89 20 14 14

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Flora- og Faunaøkologi</i>
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.