Miljøministeriet



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

Trihalomethaner i svømmebade

Parallelprøvning, september 1991.

Faglig rapport fra DMU, nr. 94

Bente A. Nyeland.

Afdeling for Miljøkemi.

Miljøministeriet Danmarks Miljøundersøgelser November 1993

Datablad

Titel:

Trihalomethaner i svømmebade.

Undertitel:

Parallelprøvning, september 1991.

Forfatter:

Bente A. Nyeland.

Afdelingsnavn:

Afdeling for Miljøkemi.

Serietitel, nr.:

Faglig rapport fra DMU, nr. 94

Udgiver:

Miljøministeriet

Danmarks Miljøundersøgelser ©

Udgivelsesår:

November 1993

Laboratoriemålinger:

Karin Birkerød Hansen

ETB:

Majbritt Pedersen-Ulrich

Bedes citeret:

Nyeland, B.A. (1993): Trihalomethaner i svømmebade. Parallelprøvning, september 1991. Danmarks Miljøundersøgelser. 69 s -

Faglig rapport fra DMU, nr. 94

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.

Emneord:

Trihalomethaner, letflygtige, svømmebade, parallelprøvning.

ISBN:

87-7772-133-0

ISSN:

0905-815X

Oplag:

100

Sideantal:

69

Pris:

45 kr. (incl. 25% 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

Resume 5

1 Indledning	7
--------------	---

- 2 Praktisk tilrettelæggelse 9
- 2.1 Orienteringsskrivelse 9
- 2.2 Analysekomponenter og prøvematrix 9
- 2.3 Forundersøgelser 9
- 2.4 Prøvefremstilling 10
- 3 Resultater 11
- 3.1 Resultater og statistisk behandling 11
- 3.2 Blindværdier og genfinding 12
- 4 Diskussion 13
- 5 Konklusion og anbefalinger 15
- 6 Referencer 17
- 7 Bilagsoversigt 19

Danmarks Miljøundersøgelser 69

Resume

I forbindelse med Miljøstyrelsens ønske om kontrol af analysekvaliteten af analyser af trihalomethaner i vandprøver fra svømmebade, har Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) som Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Organiske Specialanalyser i september 1991 udført en parallelprøvning af trihalomethaner i matricen ledningsvand. 28 danske analyselaboratorier var tilmeldt parallelprøvningen.

Der blev udsendt 4 ampul-prøver indeholdende følgende fire trihalomethaner: trichlormethan (chloroform), dichlorbrommethan (dichlorbromoform), dibromchlormethan (dibromoform) og tribrommethan (bromoform). Prøvernes koncentrationsniveau var på 1-100 µg/l for de fire komponenter. Som dokumentation af prøvernes kvalitet blev der udført test af prøvehomogenitet og -stabilitet.

Analyseresultaterne blev vurderet efter en statistisk model, udarbejdet af Miljøstyrelsens statistiske arbejdsgruppe. Resultaterne af parallelprøvningen viste, at analyselaboratorierne gennemgående havde en god analysekvalitet med hensyn til repeterbarhed (spredningen inden for laboratorierne). Spredningen mellem laboratorierne var som forventet større end repeterbarheden, svarende til at systematiske fejl forekommer. Desuden havde en del laboratorier vanskeligheder med at genfinde mængden af tilsatte komponenter svarende til stoffernes letflygtige karakter.

For størstedelen af analyselaboratorierne viste det sig, at der var god overensstemmelse mellem deres gentagne målinger af ens prøver.

1 Indledning

Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) gennemførte i september 1991 en parallelprøvning vedrørende analyser af trihalomethaner i svømmebade i koncentrationer på 1-100 μ g/L for de fire komponenter. Laboratorierne fremstillede de vandige prøver ud fra udsendte ampulprøver. Prøvernes matrice var ledningsvand, idet man i denne fase ønskede at anvende en ren matrice til vurdering af laboratoriernes analysekvalitet. Anvendelse af matricen vand fra svømmebade ville kunne skjule informationerne om analysekvaliteten på laboratorierne.

Der blev i 1986 udført en lignende parallelprøvning (VKI rapport 1986). Desuden har DMU udført 2 parallelprøvninger (DMU rapport 1989 og DMU rapport 1992) vedrørende flygtige, halogenerede hydrocarboner i vand, hvori trichlormethan indgår som komponent.

I den aktuelle parallelprøvning indgik følgende trihalomethaner som komponenter: trichlormethan (chloroform), dichlorbrommethan (dichlorbromoform), dibromchlormethan (dibromchloroform) og tribrommethan (bromoform). Der var frihed med hensyn til valg af analysemetoder, men størstedelen af laboratorierne anvendte en analysemetode som angivet i *Miljøprojektet nr. 75 (1986*).

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 19 Miljø-og levnedsmiddelkontrolenheder, samt 9 andre laboratorier tilmeldt sig (bilag I). 28 laboratorier afleverede resultater, som indgik i den statistiske vurdering.

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 9. september 1991 blev de tilmeldte laboratorier orienteret om det detaljerede prøvningsforløb.

Endelig modtog laboratorierne brev dateret den 23. september 1991. Brevet ledsagede de fremsendte vandprøver. Brevet indeholdt skemaer til analyseresultaterne samt til blindværdier til genfindingsforsøg (bilag II), samt en vejledning til brug ved fremstilling af vandige prøver.

2.2 Analysekomponenter og prøvematrix

De fire udsendte prøveampuller bestod af to prøvepar.

Prøveampullerne indeholdt de følgende fire trihalomethaner: trichlormethan (chloroform), dichlorbrommethan (dichlorbromoform), dibromchlormethan (dibromoform) og tribrommethan (bromoform). Prøvernes matrice var methanol. Sammen med ampullerne fulgte en vejledning til laboratorierne vedrørende prøvefremstilling (bilag II). Trihalomethan koncentrationsintervallet i de fremstillede vandprøver var beregnet til 1-60 µg/l for de fire trihalomethaner (bilag VII).

2.3 Forundersøgelser

I forbindelse med afholdelse af den aktuelle parallelprøvning blev der udført et udviklingsarbejde vedrørende dokumentation af prøvehomogenitet og prøvestabilitet af de udsendte ampuller (bilag VII).

Prøverne var homogene og stabile i en periode på mindst 1½ år.

2.4 Prøvefremstilling

Laboratorierne modtog ampullerne dagen efter afsendelsen fra DMU. Der medfulgte en instruktion vedrørende fremstilling af de vandige prøver (bilag II). De vandige prøver blev fremstillet ved afpipettering af 100 μ L ampulmateriale. Dette blev overført til en 100 mL målekolbe indeholdende ledningsvand. Det samlede volumen var på 100 mL. Laboratorierne kunne vælge at fremstille prøver i en afvigende volumen størrelse, men i samme fortyndingsforhold (1:1000) som angivet i instruktionen. Instruktionen omfattede intet påbud om udførelse af et begrænset antal analyser af prøvematerialet.

Analysetidspunktet var ikke fastlagt præcist, men analyserne skulle udføres inden for det angivne tidsrum (24.09.91 - 25.10.91).

3 Resultater

3.1 Resultater og statistisk behandling

Laboratoriernes analyseresultater samt eksempler (chromatogrammer) på GC analyser af blindværdier i standard og prøve blev sendt til DMU. Den seneste dato for modtagelse af resultaterne var fastsat til den 25. oktober 1991.

Resultaterne fremgår af bilag VIII. 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 VIII, omfattede bestemmelse af middelværdi og spredning på prøvepar, beregnet repeterbarhed og reproducerbarhed i forhold til nominel værdi, relativ genfinding og Youden plot.

Den statistiske bearbejdning af resultaterne blev foretaget efter relevante justeringer og tests for outliers.

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), spredning mellem laboratorier samt reproducerbarhed (den samlede spredning).

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

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 især med hensyn til chloroform. Laboratoriernes blindværdier blev opgivet til at ligge i området $(0.01-0.73~\mu g/L)$.

Med hensyn til genfindingsforsøg udførte en del laboratorier ikke disse, idet genfindingsproceduren var indarbejdet i selve metoden. Metodens standardprøver gennemgik således samme procedure som prøverne. Genfindingsprocenter blev opgivet til at ligge i området 52-116%.

De fastlagte koncentrationsniveauer for komponenterne dichlorbromoform, dibromchloroform og bromoform medførte, at enkelte laboratorier udførte analysen på et højere koncentrationsniveau end ved de rutinemæssige analyser.

4 Diskussion

I tabel 1 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. For de enkelte laboratorier ses en god overensstemmelse mellem dobbeltprøve bestemmelserne, det vil sige en lille spredning mellem det enkelte laboratoriums dobbeltprøver. Repeterbarheden omfatter i denne prøvning et bidrag fra den individuelle prøvefremstillingsteknik. Spredningen mellem laboratorierne (Std. mellem lab.) er 2-3 gange større end repeterbarheden. Da Std. mellem laboratorierne 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 fremtrædende. Denne dominans ses ligeledes i de afbildede Youden plot med den karakteristiske langstrakte ellipseform.

Variationsmønstret med dominans af systematiske fejl i denne paralleprøvning er i god overensstemmelse med observationer, som er beskrevet i litteraturen (Mesley et al, 1991), og som er konstateret i tidligere parallelprøvninger af flygtige chlorerede hydrocarboner (Nyeland et al, 1989, Nyeland 1992).

I den aktuelle parallelprøvning fremgår det af bl.a. af Youden plottene, at tabet af flygtige komponenter er mindre end i de tidligere afholdte parallelprøvninger. Dette er forventeligt, da prøvehåndteringen denne gang er mere skånsom, idet laboratorierne selv fremstillede prøverne direkte i det volumetriske udstyr, som blev anvendt i prøvepræparationen. Desuden ses det af Youden plottene, at der er samhæng mellem den nominelle værdi's beliggenhed i plottet og den pågældende

komponents flygtighed. Den nominelle værdi ligger mest symetrisk placeret i plottet for de mindst flygtige komponenter.

Konc.	Konc. Prøve	Komponent	*#	N µg/L	X µg/L	Repeterbarhed µg/L	Std. mellem lab. µg/L	Reproducerbarhed µg/L
1	p/q	CF DCBF DBCF	27/27 27/27 28/28	10,0 11,0 8,00	9,90/9,96 10,4/10,5 7,88/7,93 9,17/9.09	0,4267 0,3248 0,2921 0,4500	1,0448 0,9679 0,8620 0,6222	1,1286 1,0209 0,9101 0,7679
84	a/c	CF DCBF DBCF	26/26 26/26 28/28 28/28	52,0 46,0 48,0	49,5/50,3 43,2/43,6 47,8/48,1 50,5/50,7	1,7417 1,5133 1,7155 1,4487	5,4371 4,4382 4,5681 3,9438	5,7093 4,6891 4,8796 4,2014
		DI.	20, 20	2/25				

CF : Chloroform
DCBF : Dichlorbromoform
DBCF : Dibromchloroform
BF : Bromoform

: Antal laboratorier : Nominel værdi : Middelværdi c ZIX

: Outliers udelukket

5 Konklusion og anbefalinger

De udsendte prøveampuller var homogene og stabile under opbevaring ved 4°C i parallelprøvningsperioden.

Spredningen inden for laboratorierne (repeterbarhed) viser, at det generelt har været vanskeligst at analysere trichlormethan. De opnåede repeterbarheder på begge koncentrationsniveauer er dog relativt små, især da det ekstra bidrag fra de enkelte laboratoriers fortyndingsprocedurer må medregnes i vurderingen. For mere end halvdelen af laboratorierne gælder således, at der ved analyse af to ægte dobbeltprøver kan opnås acceptable repeterbarheder. Den større spredning mellem laboratorierne sammenholdt med de relative genfindinger og afbildning i Youden plot viser, at en del laboratorier har problemer med at genfinde de flygtigste komponenter. Det kan ikke af udviklingsarbejdet konkluderes, hvor i den analytiske proces et eventuelt tab finder sted på det enkelte laboratorium.

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 de fire komponenter.

6 Referencer

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

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. (1992): Letflygtige, halogenerede hydrocarboner. Parallelprøvning juni 1991. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport nr. 68.

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

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

Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 3 (1988): Kontrol med svømmebade.

Miljøprojekt nr. 75 (1986): Forureningstilstanden i danske svømmebade. Miljøstyrelsen.

7 Bilagsoversigt

Bilag I

Tilmeldte 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

Forundersøgelser, prøvefremstilling og analysekvalitet 45

Bilag VIII

Prøvehomogenitet og stabilitet 47

Bilag IX

Statistisk behandling af datamateriale 51

Bilag I

Tilmeldte laboratorier

Miljø- og Levnedsmiddelkontrolenheder:

Bornholm
Esbjerg
Fredericia
Helsingør
Herning
Holbæk
Holstebro
Horsens
Køge
København
Næstved

Næstved Odense

Silkeborg

Skovlunde Svendborg

Tønder

Varde

Viborg

Aalborg

Andre laboratorier:

Alfred Jørgensens Laboratorium A/S, Frederiksberg Dansk Teknologisk Institut, Tåstrup Københavns Vandforsyning Levnedsmiddel- og Miljøtilsynet, Århus Miljø-Kemi, Dansk Miljøcenter A/S, Rødovre Miljølaboratoriet, Vejle Qvist's Laboratorium A/S, Risskov Steins Laboratorium A/S, Brørup Vandkvalitetsinstituttet, Hørsholm

Bilag II

Korrespondance

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 Tirsdag den 18. juni 1991. i ledningsvand.
- 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).

10.21

Clean Carry 1996

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.

Benter Nyeland

Bilag.

Parameterliste.

Detektionsgrænse *).

1. Halogenerede hydrocarboner.

Trichlormethan
Tetrachlormethan
1,1,1-trichlorethan
Trichlorethylen
Tetrachlorethylen

0,1 ug/l

2. Aromater.

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

0,1 ug/l

Koncentrationsinterval

3. Trihalomethaner (svømmebade).

Bromdichlormethan Tribrommethan Trichlormethan Dibromchlormethan

1-100 ug/l

*) 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

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

9. september 1991

1-9420

Til de deltagende laboratorier i interkalibreringerne 1991.

Vedrørende interkalibreringen: Trihalomethaner i svømmebade.

Tak for tilmeldingen til deltagelse i Danmarks Miljøundersøgelsers interkalibrering: Trihalomethaner i svømmebade, tirsdag den 24. september 1991.

Forløbet af interkalibreringen den 24. september 1991 beskrives således:

Interkalibreringsprøver.

Mandag den 23. september 1991 pakkes og udsendes der 4 ampuller til de deltagende laboratorier. Ampulmaterialet (2 ml) er opløst i methanol. I tilfælde af at prøvematerialet er gået tabt under transporten, kan der udleveres nyt materiale ved henvendelse til DMU senest onsdag den 25. september 1991.

Prøverne vil blive fremsendt gennem postvæsenet.

Det anbefales at opbevare prøverne ved 4°C indtil analysetidspunktet.

Analysemetoder.

Der vil være metodefrihed i forbindelse med denne interkalibrering. Laboratorierne anmodes om selv at fremstille de vandige prøver ud fra ampullerne efter en instruktion, som vil være vedlagt de udsendte prøver.

De fremstillede vandige prøver vil indeholde komponenterne i et koncentrationsinterval fra 1 ug/l til 100 ug/l pr. komponent.

De vandige prøver analyseres som 4 enkeltprøver. Der foretages én oparbejdning af hver prøve. Laboratorierne korrigerer selv for genfindingsprocent og blindværdi. Disse opgives sammen med prøvernes resultater til Referencelaboratoriet.

Komponenter i udsendte ampuller:

Bromdichlormethan Bromoform Chloroform Dibromchlormethan

Tidsskema.

Mandag den 23. september 1991 fremsendes prøverne.

Prøvefremstilling og analyse kan påbegyndes snarest efter modtagelsen. Ampullerne kan dog analyseres på ethvert tidspunkt frem til datoen for aflevering af analyseresultaterne.

Resultaterne skal være DMU i hænde senest fredag den 25. oktober 1991. Senere modtagne resultater vil ikke blive vurderet.

Eventuelle spørgsmål i forbindelse med afholdelsen af interkalibreringen besvares gerne.

Med venlig hilsen

Bente A. Nyeland

Miljøministeriet

Danmarks Miljøundersøgelser

Enhed

Reference

Dato

Tournalnr

Miljøkemi

BAN

23. september 1991

1-9420

Til deltagende laboratorier i interkalibreringen den 24. september 1991.

Interkalibrering af Trihalomethaner i svømmebade, den 24. september 1991.

Hermed leveres 4 ampuller mærket A, B, C og D til analyse for trihalomethaner i vand, jvf. vedlagte skemaer. Ampullerne bedes opbevaret ved 4°C indtil analysetidspunktet.

De deltagende laboratorier fremstiller selv vandige opløsninger ud fra de tilsendte ampuller (se bilag 1). Koncentrationsniveauet i vandprøverne vil være i intervallet 1-100 ug/l for chloroform, for de øvrige tre komponenter på ca 1-60 ug/l.

Ampulmaterialet er opløst i methanol, og de vandige prøver vil indeholde ca 0,5 g/l methanol. Det bør understreges, at der i genfindingsforsøg kan korrigeres for en eventuel matrix effekt stammende fra den tilsatte methanol.

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

Resultaterne af de analyserede prøver (et resultat pr. prøve) eventuelt korrigeret for genfinding og blindværdi anføres i vedlagte skema 1. Resultaterne af genfindingsforsøg samt af blindværdier anføres i skema 2.

Laboratorierne anmodes desuden om at fremsende kopier af chromatogrammer for prøverne A, B, C og D samt af en anvendt standard (et eksemplar).

Kuverten med de udfyldte skemaer og chromatogrammer bedes sendt til:

Danmarks Miljøundersøgelser Afd. for Miljøkemi att: Bente Nyeland Frederiksborgvej 399 Postboks 358 4000 Roskilde

Kuverten bedes mærket:

DIREKTE/ personligt

Svarene skal være institutionen i hænde senest

Fredag den 25. oktober 1991.

Senere modtagne resultater vil ikke blive vurderet.

Eventuelle spørgsmål i forbindelse med interkalibreringen besvares gerne.

Med venlig hilsen

Bente A. Nyeland.

Bute Myclaud

LABORATORIUM:

Komponent ug/l	A	В	С	D
Chloroform				
Dichlorbro- moform				
Dibromchlo- roform				
Bromoform				

I felter, hvor data mangler anføres:

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

BEMÆRKNINGER:

LABORATORIUM:

Komponent	Genfindingsforsøg		Blindværdi- er	Bemærknin- ger	
	niveau ug/l	fundet	ક	ug/l	
Chloroform					
Dichlorbro- moform					
Dibromchlo- roform					
Bromoform					

APPARATUR:

PRØVEFORBEREDELSE:

Bilag 1.

Interkalibrering af Trihalomethaner.
24. september 1991.

Fremstilling af vandige trihalomethanopløsninger ud fra leveret ampulmateriale. (Ampuller mærket A B C og D).

Til fremstilling af de vandige trihalomethanopløsninger fortyndes trihalomethankoncentratet i samtlige ampuller 1000 gange med vand. Hver ampul indeholder ca. 2 ml koncentrat.

Eksempel på fremstilling af en vandig trihalomethanprøve i 100 ml vand:

- 1. Der anvendes ledningsvand til fremstilling af prøverne. Vandet fra vandhanen skal løbe frit ca. 10 minutter før brug.
- 2. En 100 ml målekolbe fyldes derpå med ca. 95 ml ledningsvand og henstår til temperaturligevægt (20°C).
- 3. Ampullen stabiliseres ved 20° C.
- 4. Ampullen åbnes ved at afbrække toppen ved mærket. Umiddelbart herefter afpipetteres 100 ul opløsning fra ampullen.
- 5. De 100 ul injiceres hurtigt og dybt i den vandfyldte 100 ml målekolbe. Derpå efterfyldes der med vand til 100,0 ml.
- 6. Målekolben vendes forsigtigt 20 gange.

De vandige trihalomethanopløsninger analyseres hurtigst muligt og samme dag, som opløsningerne er fremstillet.

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	trichlormethan
3	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
В	12
С	21
D	11
E	11
F	11
G	11
Н	11
I	11
J	31
K	11
L	11
M	11
N	11
0	11
P Q R	31
Q	11
R	11
s	11
T	11
U	31
V	11
W	11
y X	11
Y	11
Z	11
Æ Å	11
Å	11

Bilag IV

Laboratoriernes bemærkninger

Laboratorium C: Jfr. telefoniske samtale af 1/10-91: Vi har anvendt methanolopløste standarder, leveret

gennem Varian.

Laboratorium E: Der er ikke udført genfindingsforsøg, idet prø-

ver og standarder har gennemgået samme

udrystningsprocedure.

Laboratorium G: Resultaterne er korrigeret for genfinding og

blindværdi.

Laboratorium H: I forhold til bassinvandprøver indeholder inter-

kalibreringsprøverne mere dichlorbromoform, dibromchloroform samt bromoform i forhold til chloroform. I de bassiner (50-60 stk.), som (laboratoriet) analyserer, er forholdet mellem de 4 stoffer typiske 20:5:2:1. Det har altså været nødvendigt at ændre den normale analyseprocedure m.h.t. fortyndinger og følsomhed for at kunne analysere de unormalt høje koncentrationer af især dibromchloroform samt bromo-

form.

Laboratorium I: Resultaterne er korrigeret for evt. blindværdi

samt genfinding.

Laboratorium J: Analysen af interkalibreringsprøver repræsen-

terer ikke en daglig rutineanalyse på grund af følgende omstændighed: Vores EC-detektor har været nedbrudt efter en stærk forurening fra en uren make-up gasflaske, og til denne analyse har vi anvendt en ny og imidlertidig kalibrering; derudover er detektoren ikke helt stabil på analysedagen. Resultaterne er angivet med 1 ciffer mere, end laboratoriet plejer at

aflevere.

Laboratorium M: Resultaterne er opgivet med 3 betydende cifre

et mere end metoden foreskriver.

Laboratorium N: Målingerne er udført som angivet i Miljøprojekt nr. 75 "Forureningstilstanden i danske
svømmebade". Alle resultater er i første omgang korrigeret for det i ovennævnte Miljøprojekt angivne ekstraktionstab. Chloroform og
bromoform er herefter korrigeret med genfindings-% fra de udførte genfindingsforsøg. Alle
værdier er angivet med et betydende ciffer
mere end der normalt angives på vore analyserapporter.

Laboratorium Q: Resultaterne er opgivet med 1 betydende ciffer mere end normalt.

Laboratorium U: De opgivne analyseresultater er i en prøve fremstillet ud fra 100 µl prøve i ampul/100 ml vand.

Laboratorium V: Resultaterne er anført med et ekstra betydende ciffer, end der normalt anvendes.

Laboratorium Y: Resultaterne er opgivet med et betydende ciffer mere end normalt. Normalt korrigeres ikke for genfindelsen; dette er heller ikke sket ved denne interkalibrering.

Laboratorium Z: Ved fremstilling af prøve D i en 100 mL målekolbe var den benyttede glasprop utæt. Efter fremstilling og efterfølgende prøveforberedelse indholdt den utætte glasprop ca. 2 mL af vandfasen. Dette kan evt. betyde at resultatet af prøve D er forkert estimeret.

Laboratorium Å: Prøve B og D analyseret 7/10-91.

Prøve A og C: Resultater på bromoform fra 7/10-91. Øvrige resultater lå over standard-kurven. Omprøve d. 21/10-91 på fortyndet prøve. Dvs. resultater på chloroform, dichlorbromoform og dibromchloroform er fra 21/10-91.

Blindværdier µg/L

 $Bilag\ V$

Lab/ Komponent	Chloroform	Dichlorbromoform	Dibromchloroform	Bromo- form
A	0,24	0,02	0,02	0,07
B	0,02	-	•	0,07
C	- 0,02	-	-	-
D	<2	<2	<2	<2
E	0-2	0	0	0
F	<0,05	<0,02	<0,02	<0,07
Ğ	0,25	0,02	-	-
H	0,73	0,24	-	-
I	0,08	-	-	-
j	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
K		-	•	_
L	0,605	0,082	0,00	0,00
M	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
N N	1,0	0,1	-	-
0	1,0	-	-	-
P	0,20	0,13	0,21	0,24
	1,6	0,2	0,0	0,0
Q R	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
S	0	0	0	0
T		-	-	-
Ū		-	•	-
v	<0,02	<0,01	<0,01	<0,02
w	0,06	-	-	-
X	0,00	0,1	-	-
Ϋ́		-	-	-
Z	_	-	-	-
	0,02	-	-	-
ÆÅ	0,02	0	0	0

⁻ Ikke påvist.

Metodisk genfindingsprocent

Bilag VI

Lab/ Komponent	Chloroform	Dichlorbromoform	Dibromchloroform	Bromo- form
Α	83	88	92	94
В	-	-	•	-
С	-	•	-	-
D	-	-	-	(1 ₂); -
E*	95	98	99	102
F+	-	-	-	-
G*	7 9	81	81	82
H*	55	63	62	<i>7</i> 3
Ι	94	87	85	89
J*	102	103	104	104
K*	95,6	107	113	58 , 7
L*	100	100	100	100
M	66,7-81,5	73,9-86,2	76,9-93,7	84,7-100
N*	116	102	101	95
O*	99,8	103,1	94,4	98,5
P	106	108	111	109
Q R	58,1	58,6	64,5	69,8
R	82	86	90	91
S*	86	100	100	100
T+	-	-	-	-
U	-	-	-	-
· V	95 ,7	94,1	94,3	94,7
W*	64,2-70,4	<i>7</i> 3,5	79,9	82,7
X*	<i>7</i> 9	85	87	89
Y*	96,1	92,3	94,4	95,1
Z	103-106	91-96	96-100	97-102
Æ* Å*	51,6	59,0	55,2	62,5
Å*	86,8	87,6	91,5	94,0

⁺ Standarder gennemgår samme procedure som prøverne.* Genfinding i flere koncentrationsniveauer.

Bilag VII

Forundersøgelser

De væsentligste forundersøgelser vedrørte dokumentation af ampulhomogenitet, stabilitet og nominelle værdier.

Alle vandige prøver, standarder og kontroller blev fremstillet i termostateret laboratorium ved $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ i stinkskabe uden ventilation. Alt glasapparatur til prøvefremstilling var specialrenset og udglødet ved 450°C .

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

Det volumetriske udstyr var kontrolleret efter laboratoriets kvalitetssikringskrav.

De fremstillede vandige prøver og kontrolprøver blev afpipetteret (5,0 mL) i 10 mL headspaceglas og forseglet med teflonindlæg og alucaps. For hver vandprøve blev der udført GC-analyse af 2 headspaceglas. Den anvendte analysemetode var headspaceteknik kombineret med gaschromatografi ved elektrocapture detektion. Metodens blindværdi, genfindingsprocent samt usikkerhed er angivet i tabel 3b.

Fremstilling af vandige prøver

De udsendte prøveampuller bestod af to prøvepar på to koncentrationsniveauer. Ampullerne var ved prøveudsendelsen mærket:

b d niveau 1

a c niveau 2

De to anvendte ampultyper var fremstillet af Supelco. Opløsningerne indeholdt de fire komponenter i varierende koncentrationer opløst i methanol. (Supelco nominelle værdier bilag VII, tabel 3)

Forundersøgelsens vandige prøver blev fremstillet som beskrevet i bilag II side 35.

Vandprøvernes nominelle værdier, homogenitet og stabilitet blev kontrolleret ved analyse på Referencelaboratoriet.

Tabel 3a viser Supelco's nominelle værdier med 3 betydende cifre (bekræftet telefonisk) samt den volumetriske fortyndingsrække.

Tabel 3a. Stamopløsning/Supelco (µg/mL).

Koncentrationsni- veau	CF	DCBF	DBCF	BF	Volumetrisk fortyndingsserie i (ml)
1	10,0	11,0	8,00	9,00	0,1:100
2	52,0	46,0	48,0	50,0	0,1:100

CF

: chloroform

DCBF DBCF

: dichlorbromoform : dibromchloroform

: bromoform

Tabel 3b. Analysemetode, DMU.

	CF	DCBF	DBCF	BF
Blindværdi	0	0	0	0
Genfinding (%) Niveau 10 µg/L Niveau 50 µg/L	109 111	82 92	74 93	98 99
Usikkerhed (CV %) Niveau 10 µg/L Niveau 50 µg/L	2,0 0,9	2,1 0,8	1,6 0,8	3,4 3,2

CF

: chloroform

DCBF: dichlorbromoform DBCF: dibromchloroform

BF

: bromoform

Bilag VIII

Prøvehomogenitet og stabilitet

Tabel 4. Homogenitet og stabilitet i udsendte ampuller.

	Koncentration μg/L *					
Ampul nr.	CF	DCBF	DBCF	BF		
T and at	Nominel 10,0	Nominel 11,0	Nominel 8,00	Nominel 9,00	Dato:	
Lavt niveau prøve b/d	(N)	(N)	(N)	(N)		
1	9,30	10,2	7,59	8,54	04.09.91	
2	9,90	10,8	7,72	8,59	04.09.91	
3	10,2	11,3	8,20	9,05	06.09.91	
4	9,86	10,4	<i>7,</i> 58	8,57	06.09.91	
5	10,1	11,1	8,07	9,02	10.09.91	
6	9,92	10,8	7, 85	8,91	10.09.91	
7	10,3	10,6	7,68	7,69	12.09.91	
8	9,81	10,1	7,46	8,61	12.09.91	
9	10,1	11,3	8,05	8,20	06.04.93	
10	10,2	11,4	8,15	8,46	06.04.93	
Højt niveau	Nominel 52,0	Nominel 46,0	Nominel 48,00	Nominel 50,00		
prøve a/c	(N)	(N)	(N)	(N)		
1	54,8	48,0	47,2	49,9	20.09.91	
2	53,0	45,0	44,2	48,2	20.09.91	
3	54,8	46,8	46,0	49,9	20.09.91	
4	54,8	48,4	47,4	50,0	20.09.91	
5	52 <i>,</i> 7	47,0	45,6	49,1	24.09.91	
6	51,9	46,3	46,2	49,0	24.09.91	
7	50,5	44,9	44,9	47,8	24.09.91	
8	51,8	46,1	45,9	48,7	24.09.91	
9	53,3	46,7	48,2	49,4	06.04.93	
10	52,1	45,5	47,2	49,1	06.04.93	

CF : Chloroform

DCBF : Dichlorbromoform

DBCF : Dibromchloroform

BF : Bromoform

X : Middelværdi

SD : Standard deviation

* : De angivne koncentrationer svarer til indholdet i vandprøver fremstillet ud fra ampulmaterialet med en fortyndingsfaktor på 1:1000.

JJL-22-1931 18:27 FROM SUPELCO INC

TO

92114122541817

P.09 ~

Quete No. 06434- 6/d

Price Quotation for Custom Chemical Standards

Customer:

೨.೪೯ ಅವರಡ

Jette Soeberg

Company:

Struers

Address:

Phone: '

COMPOSITION

Chemical
Chloroform
Bromodichloromethane
Dibromochlorophenol
Bromoform

Concentration
10 ug/ml
11 ug/ml
8 ug/ml
9 ug/ml

21491165

Solvent: Methanol ... Total Quantity: 100 X & ml minimum order

2ml

Supelco Bellefonte, Pa. JUL-22-1991 18:28 FROM SUPELCO INC

TO

90114122641817

P. 11

Quote No. 06435-[a/c]

Price Quotation for Custom Chemical Standards

Customer;

Jette Soeberg.

Company:

Struers

Address

Phone:

COMPOSITION

Chemical
Chloroform
Chloroform
Bromodichloromethane
Dibromochloromethane
Bromoform

Bromoform

Mexica

52 ug/mi
46 ug/ml
46 ug/ml
50 ug/ml

21491166

Solvent: Methanol Total Quantity: 100 x th ml minimum order

2 ml

Supeloo Bellefonte, Pa

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:

Middelværdi og spredning (tabel 9-12).

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

Test for outliers (Tabel 5-8).

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 feil).

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.

Repeterbarhed og reproducerbarhed (tabel 1). Repeterbarhed og reproducerbarhed blev bestemt ifølge ISO/DIS 5725.

Youden plot (fig. 2-9).

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.

Tabel 5. Chloroform.

	Labo	ratorierne	s original	lata
Laboratorium	a	b	с	d
Nominel værdi	52.0	10.0	52.0	10.0
A	59	10.3	60	10.7
В	48.15	8.89	47.38	8.93
С	47.0	11.4	50.8	11.1
P D	•94	*18	•80	*16
Е	34	7.3	32.7	6.8
F	49.0	9.7	49.6	10.2
G	49	8	48	8
Н	49.4	8.55	54.7	9.57
I	51	9.9	50	9.6
J	48.1	10.2	47.3	10.3
K	53.9	11.03	52.8	10.90
L	46.5	8.32	52.1	8.32
M	43.3	10.3	45.2	10.6
N	59.1	10.6	56.5	9.5
0	47.8	10.8	50.8	12.8
P	45.87	9.21	48.54	9.59
Q	•60.5	15.2	•56.1	14.9
R	53.8	9.89	53.7	9.93
S	47.3	7.7	47.0	7.7
Т	49.6	9.9	50.7	9.7
U	42.16	9.73	43.37	10.13
V	55.4	9.54	59.1	9.91
W	49.8	9.77	49.5	9.84
х	54.3	9.8	55.1	9.2
Y	48.0	9.67	50.4	9.87
Z	52.6	11.4	51.3	10.5
Æ	56	10.8	59	10.4
Å	46	9.4	43	9.8

Outlier ifølge Grubbs test.* Outlier ifølge Cochrans test.

Tabel 6. Dichlorbromoform.

	Lal	oratorier	nes origin	aldata
Laboratorium	а	b	С	d
Nominel værdi	46.0	11.0	46.0	11.0
A	46	10.0	47	10.6
В	36.93	8.27		
С	•69.4	•15.2	•73.4	•16.2
D	•58	15	•52	14
Е	32.7	9.3	34.5	8.7
F	43.8	10.7	44.0	10.9
G	45	10	44	10
Н	39.4	9.47	42.6	9.88
I	46	11.1	45	10.8
J	39.0	9.7	39.1	9.7
K	43.1	10.55	42.6	10.59
L	43.4	9.76	46.9	10.5
М	39.8	10.9	41.1	11.6
N	52.9	11.0	48.7	12.0
0	40.9	10.5	42.8	11.1
P	41.09	10.22	43.79	10.81
Q	48.7	12.5	47.0	12.3
R	47.3	10.3	47.2	10.5
S	45.2	10.0	45.3	9.9
T	44.3	10.4	44.7	10.2
U	38.08	9.22	38.85	9.92
V	41.6	9.11	43.8	9.47
W	37.2	9.10	36.5	9.29
X	44.4	12.3	45.6	12.5
Y	44.6	8.90	47.6	9.03
Z	46.1	11.6	44.4	10.6
Æ	46	11	45	10.7
Å	50	10	49	9.7

Outlier ifølge Grubbs test.* Outlier ifølge Cochrans test.

Tabel 7. Dibromchloroform.

	Laboratoriernes originaldata				
Laboratorium	a	b	с	d	
Nominel værdi	48.0	8.00	48.0	8.00	
A	51	7.9	50	8.1	
В	38.41	5.96	37.79	5.97	
С	58.0	9.3	59.3	9.7	
D	53	10	48	9	
Е	35.9	7.3	37.8	6.7	
F	46.4	7.9	46.7	8.0	
G	48	7	48	7	
Н	49.6	8.60	52.0	8.96	
I	50	8.1	49	7.9	
J	44.9	7.6	45.3	7.5	
K	39.4	6.53	39.1	6.55	
L	45.6	7.48	51.2	7.66	
М	41.4	8.09	43.0	8.53	
N	53.9	7.9	49.0	8.7	
0	42.9	7.6	44.2	8.1	
P	46.17	7.60	49.92	8.24	
Q	51.2	9.8	50.0	9.5	
R	51.1	7.57	50.9	7.57	
S	49.7	8.7	49.5	8.4	
Т	46.1	7.6	47.2	7.6	
U	46.04	7.39	46.66	7.91	
V	47.7	7.26	49.6	7.53	
W	47.8	7.75	47.1	8.00	
Х	48.8	9.0	48.9	9.2	
Y	49.7	6.93	53.4	7.05	
Z	49.3	8.32	47.3	7.50	
Æ	51	8.5	55	8.3	
Å	55	7.0	52	6.8	

Outlier ifølge Grubbs test.* Outlier ifølge Cochrans test.

Tabel 8. Bromoform.

Laboratorieme Laboratorium a b Nominel værdi 50.0 9.00 48 8.5 B •39.87 6.04 C 45.2 9.4 D 54 11 E 40.8 9.3 F 49.6 9.5 G 53 9 H 46.0 8.85 I 52 9.5 J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W	Laboratori				
Nominel værdi 50.0 9.00 48 8.5 B •39.87 6.04 C 45.2 9.4 D 54 11 E 40.8 9.3 F 49.6 9.5 G 53 9 H 46.0 8.85 I 52 9.5 J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	es origina				
48 8.5 B •39.87 6.04 C 45.2 9.4 D 54 11 E 40.8 9.3 F 49.6 9.5 G 53 9 H 46.0 8.85 I 52 9.5 J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	С	d			
B •39.87 6.04 C 45.2 9.4 D 54 11 E 40.8 9.3 F 49.6 9.5 G 53 9 H 46.0 8.85 I 52 9.5 J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	50.0	9.00			
C 45.2 9.4 D 54 11 E 40.8 9.3 F 49.6 9.5 G 53 9 H 46.0 8.85 I 52 9.5 J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	48	8.6			
D 54 11 E 40.8 9.3 F 49.6 9.5 G 53 9 H 46.0 8.85 I 52 9.5 J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	•39.26	6.08			
E 40.8 9.3 F 49.6 9.5 G 53 9 H 46.0 8.85 I 52 9.5 J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	44.5	9.8			
F 49.6 9.5 G 53 9 H 46.0 8.85 I 52 9.5 J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	50	10			
G 53 9 H 46.0 8.85 I 52 9.5 J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	42.4	7.9			
H 46.0 8.85 I 52 9.5 J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	49.3	9.6			
I 52 9.5 J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	51	9			
J 51.9 9.8 K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	47.5	9.04			
K •16.7 •4.11 L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	49	9.4			
L 48.0 7.90 M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	51.7	9.2			
M 45.1 9.35 N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	•16.6	•4.08			
N 55.6 9.1 O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	51.4	8.00			
O 46.4 8.6 P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	46.9	9.92			
P 49.43 9.25 Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	55.2	10.0			
Q 53.1 10.8 R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	48.0	9.1			
R 53.6 8.68 S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	54.39	9.65			
S 47.6 10.2 T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	52.6	10.6			
T 50.9 8.9 U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	53.4	8.82			
U 53.47 9.50 V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	46.5	10.1			
V 55.5 8.67 W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	50.9	8.8			
W 51.5 8.80 X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	53.75	10.11			
X 54.1 9.9 Y 49.8 9.11	57.1	8.96			
Y 49.8 9.11	51.7	9.09			
	54.5	10.0			
	53.0	9.22			
Z 51.4 10.0	49.1	8.59			
Æ 55 9.7	57	8.9			
Å 53 8.3	50	6.9			

[•] Outlier ifølge Grubbs test. • Outlier ifølge Cochrans test.

Tabel 9. Chloroform.

Laboratorium	Middelværdi		Spredning	
	Koncentrat	ionsniveau	Koncentrati	onsniveau
	1	2	1	2
A	10.500	59.500	0.283	0.707
В	8.910	47.765	0.028	0.544
С	11.250	48.900	0.212	2.687
D	17.000	87.000	1.414	9.899
Е	7.050	33.350	0.354	0.919
F	9.950	49.300	0.354	0.424
G	8.000	48.500	0.000	0.707
Н	9.060	52.050	0.721	3.748
I	9.750	50.500	0.212	0.707
J	10.250	47.700	0.071	0.566
K	10.965	53.350	0.092	0.778
L	8.320	49.300	0.000	3.960
M	10.450	44.250	0.212	1.344
N	10.050	57.800	0.778	1.838
0	11.800	49.300	1.414	2.121
P	9.400	47.205	0.269	1.888
Q	15.050	58.300	0.212	3.111
R	9.910	53.750	0.028	0.071
S	7.700	47.150	0.000	0.212
Т	9.800	50.150	0.141	0.778
U	9.930	42.765	0.283	0.856
V	9.725	57.250	0.262	2.616
W	9.805	49.650	0.049	0.212
х	9.500	54.700	0.424	0.566
Y	9.770	49.200	0.141	1.697
Z	10.950	51.950	0.636	0.919
Æ	10.600	57.500	0.283	2.121
Å	9.600	44.500	0.283	2.121

Tabel 10. Dichlorbromoform.

	Mide	Middelværdi		Spredning	
Laboratoriun	n Koncentr	Koncentrationsniveau		Koncentrationsniveau	
	1	2	1	2	
A	10.300	46.50	00 0.42	24 0.707	
В	8.265	36.75	0.00		
С	15.700	71.40	0.70		
D	14.500	55.00	0 0.70		
Е	9.000	33.60	0 0.42		
F	10.800	43.90	0 0.14		
G	10.000	44.50	0.00		
Н	9.675	41.000	0.29		
I	10.950	45.500	0.21		
J	9.700	39.050	0.000		
K	10.570	42.850	0.028		
L	10.130	45.150	0.523		
M	11.250	40.450	0.495		
N	11.500	50.800	0.707		
0	10.800	41.850	0.424		
P	10.515	42.440	0.417	1.909	
Q	12.400	47.850	0.141	1.202	
R	10.400	47.250	0.141	0.071	
S	9.950	45.250	0.071	0.071	
Т	10.300	44.500	0.141	0.283	
U	9.570	38.465	0.495	0.544	
V	9.290	42.700	0.255	1.556	
W	9.195	36.850	0.134	0.495	
X	12.400	45.000	0.141	0.849	
Y	8.965	46.100	0.092	2.121	
Z	11.100	45.250	0.707	1.202	
Æ	10.850	45.500	0.212	0.707	
Å	9.850	49.500	0.212	0.707	

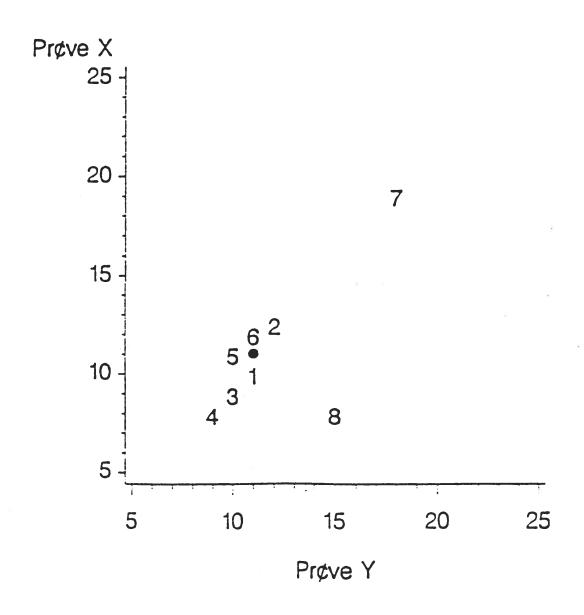
Tabel 11. Dibromchloroform.

	Middelværdi		Spredning	
Laboratorium	Koncentrationsniveau		Koncentrationsniveau	
	1	2	1	2
A	8.000	50.500	0.141	0.707
В	5.965	38.100	0.007	0.438
С	9.500	58.650	0.283	0.919
D	9.500	50.500	0.707	3.536
E	7.000	36.850	0.424	1.344
F	7.950	46.550	0.071	0.212
G	7.000	48.000	0.000	0.000
Н	8.780	50.800	0.255	1.697
I	8.000	49.500	0.141	0.707
J	7.550	45.100	0.071	0.283
K	6.540	39.250	0.014	0.212
L	7.570	48.400	0.127	3.960
M	8.310	42.200	0.311	1.131
N	8.300	51.450	0.566	3.465
0	7.850	43.550	0.354	0.919
P	7.920	48.045	0.453	2.652
Q	9.650	50.600	0.212	0.849
R	7.570	51.000	0.000	0.141
S	8.550	49.600	0.212	0.141
Т	7.600	46.650	0.000	0.778
U	7.650	46.350	0.368	0.438
V	7.395	48.650	0.191	1.344
W	7.875	47.450	0.177	0.495
X	9.100	48.850	0.141	0.071
Y	6.990	51.55	0.085	2.616
Z	7.910	48.30	0 0.580	1.414
Æ	8.400	53.00	0 0.141	2.828
Å	6.90	0 53.50	0 0.141	2.121

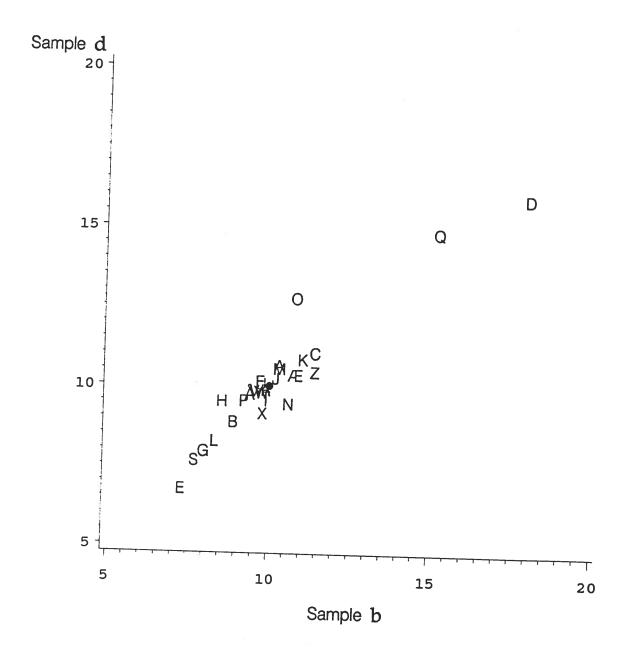
Tabel 12. Bromoform.

Laboratorium	Middelværdi		Spredning	
	Koncentrationsniveau		Koncentrationsniveau	
	1	2	1	2
A	8.550	48.000	0.071	0.000
В	6.060	39.565	0.028	0.431
С	9.600	44.850	0.283	0.495
D	10.500	52.000	0.707	2.828
Е	8.600	41.600	0.990	1.131
F	9.550	49.450	0.071	0.212
G	9.000	52.000	0.000	1.414
Н	8.945	46.750	0.134	1.061
I	9.450	50.500	0.071	2.121
J	9.500	51.800	0.424	0.141
K	4.095	16.650	0.021	0.071
L	7.950	49.700	0.071	2.404
M	9.635	46.000	0.403	1.273
N	9.550	55.400	0.636	0.283
0	8.850	47.200	0.354	1.131
P	9.450	51.910	0.283	3.507
Q	10.700	52.850	0.141	0.354
R	8.750	53.500	0.099	0.141
S	10.150	47.050	0.071	0.778
Т	8.850	50.900	0.071	0.000
U	9.805	53.610	0.431	0.198
V	8.815	56.300	0.205	1.131
W	8.945	51.600	0.205	0.141
Х	9.950	54.300	0.071	0.283
Y	9.165	51.400	0.078	2.263
Z	9.295	50.250	0.997	1.626
Æ	9.300	56.000	0.566	1.414
Å	7.600	51.500	0.990	2.121

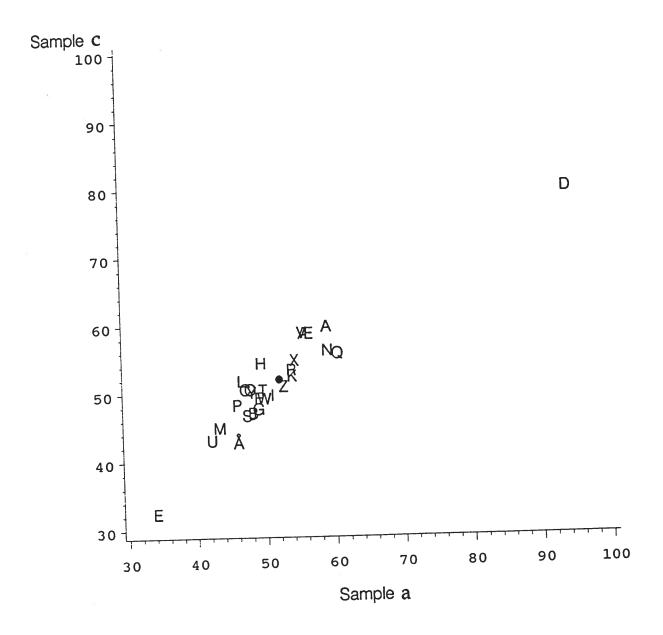
Figur 1. Eksempel på et Youden plot.



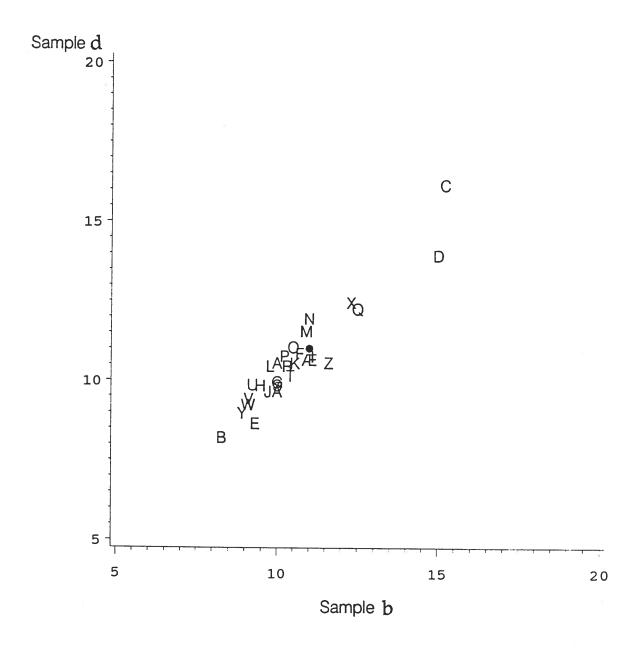
Figur 2. Chloroform.



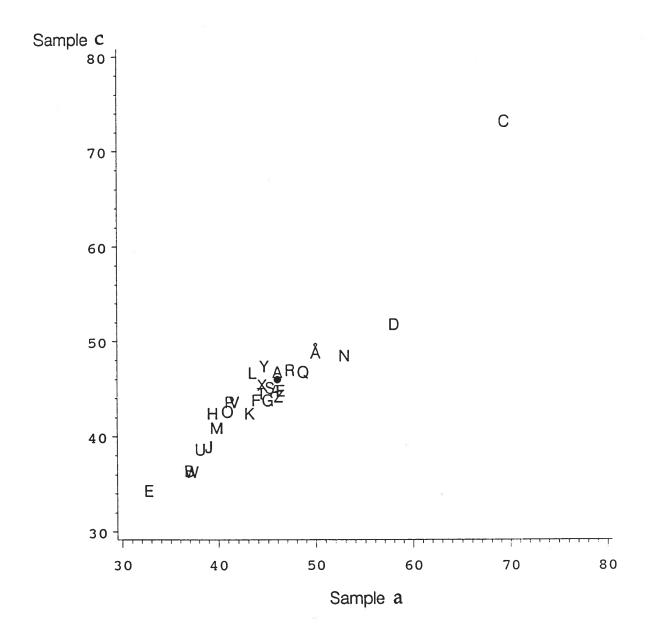
Figur 3. Chloroform.



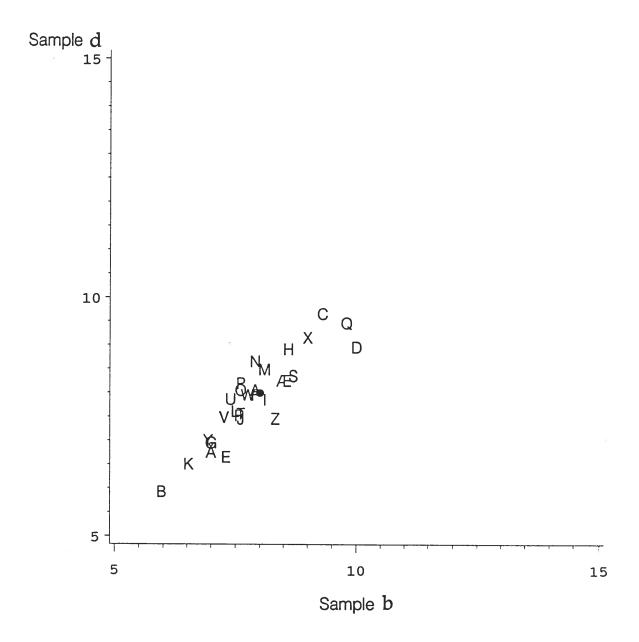
Figur 4. Dichlorbromoform.



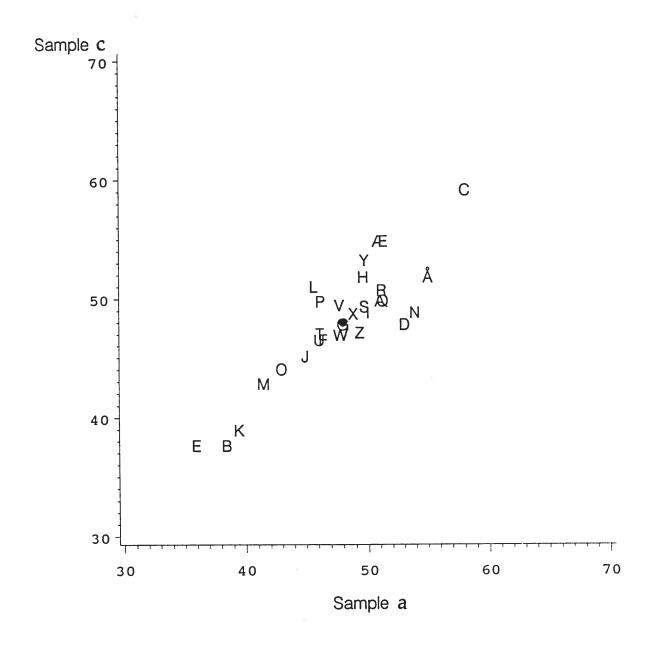
Figur 5. Dichlorbromoform.



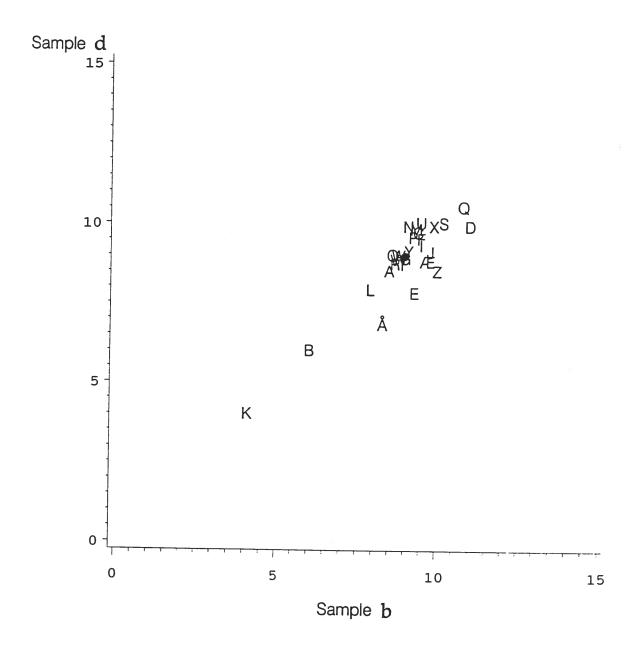
Figur 6. Dibromchloroform.



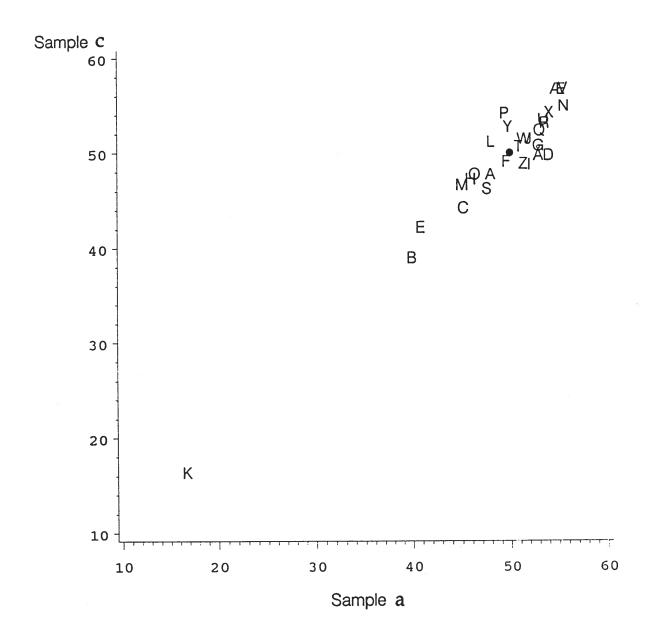
Figur 7. Dibromchloroform.



Figur 8. Bromoform.



Figur 9. Bromoform.



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 Ferskvandsøkølogi Postboks 314 Afd. for Terrestrisk Økologi Vejlsøvej 25

Tlf. 89 20 14 00 Fax 89 20 14 14

8600 Silkeborg

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.