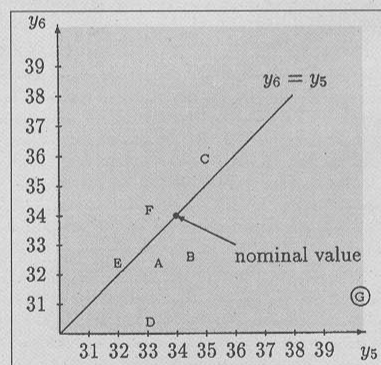


Phenoler i drikkevand

Præstationsprøvning

Faglig rapport fra DMU, nr. 264
1999



[Tom side]



Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

Phenoler i drikkevand

Præstationsprøvning

Faglig rapport fra DMU, nr. 264

Februar 1999

Bente Nyeland

Birthe Kvamm

Afdeling for Miljøkemi

Datablad

Titel:	Phenoler i drikkevand	
Undertitel:	Præstationsprøvning	
Forfattere:	Bente Nyeland, Birthe Kvamm	
Afdeling:	Afdeling for Miljøkemi	
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 264	
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©	
URL:	http://www.dmu.dk	
Udgivelsestidspunkt:	Februar 1999	
Referee(s):	Lars Carlsen	
Layout:	Majbritt Pedersen-Ulrich	
Bedes citeret:	Nyeland, B.A. & Kvamm, B. (1999): Phenoler i drikkevand. Præstationsprøvning. Danmarks Miljøundersøgelser. 162 s. -Faglig rapport fra DMU, nr. 264.	
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.	
Faglig kommentering:	DMU har den 25. November 1997 afholdt en præstationsprøvning: Phenoler i drikkevand. Der deltog 17 laboratorier i præstationsprøvningen. Prøvningen omfattede 6 vandige prøver og 6 ampuller indeholdende 11 phenol komponenter. Koncentrationsniveauet i de analyserede, vandige prøver var på 0,07 - 0,16 µg/l for hver komponent. Resultaterne blev vurderet statistisk ud fra VKI's statistiske program baseret på ISO 5725.	
Frie emneord:	Phenoler, præstationsprøvning, drikkevand	
ISBN:	87-7772-445-3	
ISSN:	0905-815X	
Sideantal:	162	
Oplag:	200	
Pris:	kr. 80,- (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse)	
Købes i boghandelen eller hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Postboks 358 Frederiksborgevej 399 DK-4000 Roskilde Tlf.: 46 30 12 00 Fax: 46 30 11 14	Miljøbutikken Information og Bøger Læderstræde 1 1201 København K Tlf.: 33 37 92 92 Fax: 33 92 76 90

Indholdsfortegnelse

Forord 5

1 Indledning 7

2 Tilrettelæggelse af præstationsprøvningen 9

3 Statistisk databehandling 11

4 Resultater og kommentarer 13

5 Referencer 15

6 Bilagsoversigt 17

Danmarks Miljøundersøgelser 161

Faglige rapporter fra DMU 162

Forord

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

1 Indledning

Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Miljøkemi, har efter aftale med Miljøstyrelsen udført en præstationsprøvning: Phenoler i drikkevand, den 25. november 1997. Efter aftale med Miljøstyrelsen indgik der 11 phenolkomponenter i præstationsprøvningen. Matricen var uspiket taphanevand. Laboratorierne skulle selv tilsætte de relevante komponenter til matricen ved hjælp af stofblandinger i ampuller, som ledsagede de tilsendte matricer.

2 Tilrettelæggelse af præstationsprøvningen

I alt 17 laboratorier deltog i præstationsprøvningen. To laboratorier deltog hver med to forskellige analysemetoder. Analyselaboratorierne analyserede de udsendte prøver med egne analysemetoder.

Der blev udsendt 6 prøver som tre prøvepar. Prøverne bestod dels af en vandig matrice, som blev udsendt i laboratoriernes egne prøveflasker, og dels af ampuller indeholdende de relevante komponenter i tre koncentrationsniveauer. Laboratorierne skulle efter modtagelse af prøverne og før en oparbejdning af prøverne spise den vandige matrice med det medsendte ampulmateriale (Bilag 1).

Tabel 1

Vandig prøve	Koncentrationsniveau efter spise
A og B:	0,120-0,160 µg/l
C og F:	0,090-0,110 µg/l
D og E	0,070-0,080 µg/l

Den gravimetriske koncentration af de enkelte komponenter i de medsendte ampuller fremgår af kopi af certifikaterne i bilag 2.

Prøvefremstillingen på Referencelaboratoriet er beskrevet i bilag 3.

De vandige prøver samt ampullerne blev testet for homogenitet og stabilitet af det akkrediterede analyselaboratorium GBI-AUA GmbH, Freiberg. Testresultaterne viser, at prøverne var homogene og stabile (Bilag 4).

Laboratoriernes foreløbige resultater blev udsendt den 30. januar 1998. Her indgik oplysninger om prøveparrenes gennemsnitlige værdi, nominel værdi, afvigelse fra nominel værdi samt relativ standarddeviation (RSD%) for hvert laboratorium og for hver komponent. Endelig blev antallet af analyserede komponenter, den gennemsnitlige RSD% samt gennemsnitlige afvigelse fra nominel værdi for hvert laboratorium angivet (Bilag 5).

3 Statistisk databehandling

Databehandlingen i denne rapport er foretaget i overensstemmelse med ISO 5725 (*DS/ISO 5725, 1995 & Spliid, H. 1992*). Databehandlingen er udført af VKI i samarbejde med DMU. I bilag 6 findes en kort gennemgang af statistikken, og i bilag 7 findes en symbolforklaring over de anvendte forkortelser og symboler.

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

Koncentrationen af hver komponent i hver prøve er tildelt en nominal værdi. Denne er fremkommet ved brug af de gravimetriske værdier af hver komponent i hvert ampulsæt multipliceret med den relevante fortyndingsfaktor.

Kontrollen af de nominelle værdier i prøverne er foretaget af GBI-AUA, Tyskland. Desuden fremgår de gravimetriske værdier af ampulmaterialet i kopi af certifikater fra leverandøren Promochem.

4 Resultater og kommentarer

Fristen for aflevering af analyseresultater var sat til den 5. Januar 1998. Sammen med de udsendte prøver modtog hvert laboratorium en diskette til indtastning af egne analyseresultater (regneark: Quattro Pro eller EXCEL regneark). Alle laboratorier afleverede resultater på diskette og i en papirkopi sammen med et sæt chromatogrammer af de 6 prøver.

De modtagne resultater fremgår af bilag 8. Resultaterne er desuden fremstillet grafisk ved Youden plot. Laboratorierne har anvendt adskillige og meget forskellige metoder til oparbejdning og analyse af prøverne. Der ses her en forøgelse af antallet af analysemetoder i forhold til tidligere afholdte præstationsprøvninger (*Nyeland et al. 1989 & Spliid, N.H. 1994*). Generelt er der anvendt ekstraktion med varierende organiske ekstraktionsmidler efterfulgt af en derivatisering, hyppigst med pentafluorbenzoylchlorid eller eddikesyreanhydrid. Endelig er der i de fleste tilfælde anvendt GC/MS, GC/ECD eller HPLC/MS til detektion (Bilag 9).

I elleve ud af atten resultatsæt har laboratorierne har været i stand til at udføre analyserne med en relativ standard deviation (RSD%) på under 7-8%.

Af det statistiske materiale ses det, at laboratorierne har haft problemer med at genfinde de gravimetrisk angivne værdier for en del prøvepar.

5 Referencer

1. DS/ISO 5725, 21.03.1995
2. Spliid H. (1994): Procedures and Analyses of Data in Environmental Parallel Studies. January 1994.
3. Nyeland B.A., Spliid N.H. (1989): Phenolinterkalibrering, februar 1989. Danmarks Miljøundersøgelser, Faglig Rapport.
4. Spliid N.H. (1992): Phenoler i Vand, Parallelprøvning, november 1992. Danmarks Miljøundersøgelser.

6 Bilagsoversigt

Bilag 1	Prøvefremstilling	19
Bilag 2	Certifikater	23
Bilag 3	Prøvefremstilling, referencelaboratoriet	27
Bilag 4	Test for homogenitet og stabilitet	29
Bilag 5	Laboratoriernes bemærkninger	31
Bilag 6	Statistisk databehandling	33
Bilag 7	Symbolforklaring	35
Bilag 8	Resultater	37
Bilag 9	Analysemetode	159

Bilag 1 Prøvefremstilling

Laboratorierne modtog i alt 6 vandige prøver i egne prøveflasker. Prøverne var fremstillet af DMU som 3 ægte dobbeltprøver. Alle de vandige prøver skulle efter modtagelsen på laboratorierne spikes med det medsendte ampulmateriale efter nærmere instruks (Bilag 1.1).

Bilag 1.1

Til de deltagende laboratorier
i præstationsprøvningen: Phenoler i drikkevand

DANMARKS
MILJØUNDERSØGELSE

Afdeling for Miljøkemi

J.nr.131/1-0022
Ref. ban

Den 24. November 1997

Vedrørende præstationsprøvningen: Phenoler i drikkevand den 25. november 1997

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

De 6 vandprøver kan være spiket med et antal af de 11 phenolkomponenter ifølge brev til laboratorierne dateret den 5. november 1997. Laboratoriet skal yderligere spike de 6 vandprøver med det vedlagte ampulmateriale på følgende måde:

Ampulkoncentratet fortyndes med en faktor 2000.

EKSEMPEL:

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

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

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

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

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

Fælles e-mail adresse:
dmu@dmu.dk
WWW: <http://www.dn>

Hvis laboratoriet anvender analysemetoder, som inkluderer andre prøvevoluminer foretages fortyndingsproceduren som tidligere beskrevet, men med det relevante volumen ampulkoncentrat og det relevante vandprøvevolumen, stadig med en fortyndingsfaktor på 2000.

Der foretages kun én oparbejdning af hver prøve.

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

Laboratorierne er selv ansvarlige for kvalitetssikring af de indtastede resultater. Der vil ikke efterfølgende kunne rettes i de indrapporterede resultatskemaer.

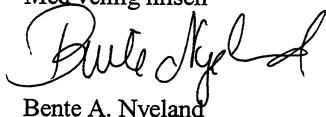
Resultaterne sendes til:
Danmarks Miljøundersøgelser
att: Bente A. Nyeland
Postboks 358
Frederiksborgvej 399
4000 Roskilde

Resultaterne skal være DMU i hænde senest

MANDAG DEN 5. JANUAR 1998

Senere modtagne resultater vil ikke kunne indgå i databehandlingen.

Med venlig hilsen

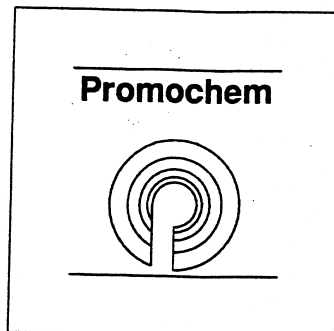


Bente A. Nyeland

Bilag 2 Certifikater

C/F

Promochem GmbH Pf. 10 09 55 D 46469 Wesel



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

Certificate of Analysis Phenol-Mix 2

Code Q-1915
Solvent Methanol
Expiration Date 10/99

COMPOUND NUMBER	ANALYTE	CHROMATOGRAPHIC PURITY (%)	FINAL CONCENTRATION (ug/L)
W-0063-04	Phenol	99.6	202.3
W-0252-03	4-Methylphenol	99.7	196.1
W-0224-07	2,4-Dimethylphenol	99.8	191.5
W-1316-02	2,6-Dimethylphenol	99.9	198.6
W-1419-01	4-Chloro-2-methylphenol	97.0	198.0
W-0029-07	2,4-Dichlorophenol	99.4	211.4
W-0302-04	2,6-Dichlorophenol	99.9	207.7
W-0019-07	2,4,6-Trichlorophenol	99.8	207.5
W-0498-03	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	99.8	198.9
W-0062-07	Pentachlorophenol	99.1	197.1
W-0056-04	4-Nitrophenol	99.4	202.9

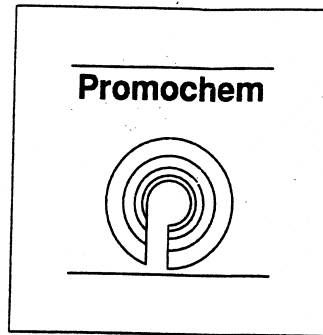
Authorized Signature


Ulrich Berger, Dipl.-Chem.

23

03.11.97

Promochem GmbH Pf. 10 09 55 D 46469 Wesel



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

Certificate of Analysis

Phenol-Mix 1

Code
Solvent
Expiration Date

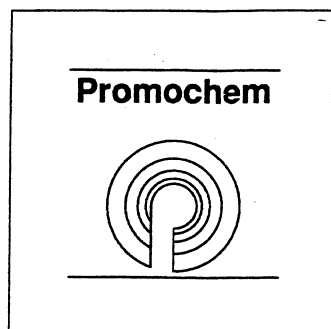
Q-1914
Methanol
10/99

COMPOUND NUMBER	ANALYTE	CHROMATOGRAPHIC PURITY (%)	FINAL CONCENTRATION (ug/L)
W-0063-04	Phenol	99.6	151.4
W-0252-03	4-Methylphenol	99.7	146.8
W-0224-07	2,4-Dimethylphenol	99.8	143.3
W-1316-02	2,6-Dimethylphenol	99.9	148.7
W-1419-01	4-Chloro-2-methylphenol	97.0	148.2
W-0029-07	2,4-Dichlorophenol	99.4	158.2
W-0302-04	2,6-Dichlorophenol	99.9	155.4
W-0019-07	2,4,6-Trichlorophenol	99.8	155.3
W-0498-03	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	99.8	148.9
W-0062-07	Pentachlorophenol	99.1	147.5
W-0056-04	4-Nitrophenol	99.4	151.9

Authorized Signature


Ulrich Berger, Dipl.-Chem.

Promochem GmbH Pf. 10 09 55 D 46469 Wesel



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

Certificate of Analysis

Phenol-Mix 3

Code
Solvent
Expiration Date

Q-1916
Methanol
10/99

COMPOUND NUMBER	ANALYTE	CHROMATOGRAPHIC PURITY (%)	FINAL CONCENTRATION (ug/L)
W-0063-04	Phenol	99.6	302.8
W-0252-03	4-Methylphenol	99.7	293.5
W-0224-07	2,4-Dimethylphenol	99.8	286.6
W-1316-02	2,6-Dimethylphenol	99.9	297.3
W-1419-01	4-Chloro-2-methylphenol	97.0	296.4
W-0029-07	2,4-Dichlorophenol	99.4	316.5
W-0302-04	2,6-Dichlorophenol	99.9	310.9
W-0019-07	2,4,6-Trichlorophenol	99.8	310.6
W-0498-03	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	99.8	297.8
W-0062-07	Pentachlorophenol	99.1	294.9
W-0056-04	4-Nitrophenol	99.4	303.8

Authorized Signature

U. Berger
Ulrich Berger, Dipl.-Chem.

25

03.11.97

[Tom side]

Bilag 3 Prøvefremstilling, referencelaboratoriet

Prøvefremstillingen fulgte samme procedure, som er anvendt ved tidligere præstationsprøvninger (*Nyeland et al. 1989 & Spliid, N.H. 1994*).

Bilag 4 Test for homogenitet og stabilitet

Table 2

Homogenitet og stabilitet							
Komponent	Prøve A/B µg/l						
	¹⁾ 7	8	9	\bar{X}	RSD%	Nominal	Lab. RSD%
Phenol	241,0	249,7	247,0	245,4	2,5	302,8	1,5
4-methylphenol	288,0	281,3	289,7	284,7	1,7	293,5	2,4
2,4-dimethylphenol	302,0	306,7	290,7	304,4	1,1	286,6	2,9
2,6-dimethylphenol	305,0	300,7	317,0	302,9	1,0	297,3	3,5
4-chlor-2-methylphenol	313,7	308,7	308,7	311,2	1,1	296,4	6,2
2,4-dichlorphenol	347,7	315,7	312,7	331,7	6,8	316,5	1,3
2,6-dichlorphenol	300,7	318,0	305,3	309,4	4,0	310,9	3,4
2,4,6-trichlorphenol	300,0	308,0	304,0	304,0	1,9	310,6	1,8
2,3,4,6-tetrachlorphenol	294,0	295,3	298,0	294,7	0,3	297,8	2,8
pentachlorphenol	297,3	316,7	315,3	307,0	4,5	294,9	3,1
p-nitrophenol	313,0	318,0	319,3	315,5	1,1	303,8	2,8

Table 3

Homogenitet og stabilitet							
Komponent	Prøve D/E µg/l						
	¹⁾ 1	2	3	\bar{X}	RSD%	Nominal	Lab. RSD%
Phenol	156,5	151,0	155,0	153,8	2,5	151,4	1,4
4-methylphenol	145,5	146,5	147,5	146,0	4,8	146,8	1,8
2,4-dimethylphenol	150,5	156,5	156,0	153,5	2,8	143,3	3,1
2,6-dimethylphenol	152,0	158,0	154,0	155,0	2,7	148,7	1,7
4-chlor-2-methylphenol	151,0	165,5	155,5	158,3	6,5	148,2	2,9
2,4-dichlorphenol	160,0	166,5	162,0	163,3	2,8	158,2	3,1
2,6-dichlorphenol	159,0	169,5	158,0	164,3	4,5	155,4	2,7
2,4,6-trichlorphenol	165,0	176,0	160,0	170,5	4,6	155,3	1,9
2,3,4,6-tetrachlorphenol	159,0	150,0	152,0	154,5	4,1	148,9	4,2
pentachlorphenol	160,0	177,5	169,0	168,8	7,3	147,5	2,9
p-nitrophenol	160,0	163,5	151,5	161,8	1,5	151,9	1,9

¹⁾ Ampul nummer

Tabel 4

Komponent	Homogenitet og stabilitet						RSD%	Nominel	Lab. RSD%
	¹⁾ 4	5	6	\bar{X}	Prøve C/F µg/l				
Phenol	205,0	210,0	204,7	207,5	1,7	202,3	3,4		
4-methylphenol	183,7	199,0	180,0	191,4	5,7	196,1	2,7		
2,4-dimethylphenol	204,7	215,3	190,3	210,0	3,6	191,5	5,8		
2,6-dimethylphenol	205,0	209,3	198,7	207,2	1,5	198,6	4,2		
4-chlor-2-methylphenol	226,7	218,0	196,7	222,4	2,8	198,0	4,0		
2,4-dichlorphenol	202,3	211,0	210,3	206,7	3,0	211,4	4,4		
2,6-dichlorphenol	224,7	211,3	194,0	218,0	4,4	207,7	2,7		
2,4,6-trichlorphenol	234,0	238,3	222,3	236,2	1,3	207,5	1,3		
2,3,4,6-tetrachlorphenol	229,3	231,0	197,7	230,2	5,2	198,9	0,9		
pentachlorphenol	223,0	280,0	240,7	251,5	16,0	197,1	2,5		
p-nitrophenol	206,0	205,7	222,7	205,9	0,1	202,9	1,3		

¹⁾ Ampul nummer

Bilag 5 Laboratoriernes bemærkninger

- Laboratorium nr. 14: Det gælder for alle komponenter, at kalibrering sker på ekstraherede standarder. Genfindelsen er derfor ikke præcis kendt. For komponenterne: 2,4-dichlorphenol, 2,6-dichlorphenol og p-nitrophenol er analyseret ved GC/MS.
- Laboratorium nr. 16: Skulder på 4-chlor-2-methylphenol.
- Laboratorium nr. 17: Ovennævnte resultater er ikke korrigeret for genfindingsresultatet. Da standardkurve til beregning af indhold i prøverne er derivatiserede phenolkomponenter, er der taget højde for et eventuelt blindindhold i reagenserne.

Bilag 6 Statistisk databehandling

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

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

Indledende databehandling

Resultaterne er først korrigeret for det split, som er tilført ved fremstillingen af prøverne.

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

Overensstemmelse mellem datasættene og den statistiske model

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

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

I forbindelse med variansanalysen, som gennemføres for at beskrive den generelle analysekvalitet (se senere), gennemføres en test af, hvorvidt de to prøver inden for et par er ens.

Testen er en F-test på 95%-niveau af variansen mellem prøven og rest varians. Testen vurderes i forbindelse med testen for gennemsnitlig forskel, der er omtalt tidligere.

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

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

Generel kvalitet af analyser

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

Standardafvigelsen s_r og reproducerbarhed s_R beregnes på følgende måde:

$$s_r^2 = \text{restvarians}$$

$$s_L^2 = 1/2 \cdot (\text{laboratorievarians} - \text{restvarians})$$

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

Fra variansen på repeterbarheden og reproducerbarheden kan repeterheds og reproducerbarhedsgrænserne beregnes ved multiplikation af de respektive standardafvigelser med en faktor 2,8:

$$r = 2,8 \cdot s_r$$

$$R = 2,8 \cdot s_R$$

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

Bilag 7 Symbolforklaring

Tabeller:

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

Youden Plot:

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

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

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

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

Symboler:

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

Bilag 8 Resultater

Resultaterne som kun kan ses i den trykte udgave går fra side 37 - 158.
Den trykte udgave kan købes hos Danmarks Miljøundersøgelser.

[Tom side]

Bilag 9 Analysemetoder

Der er ikke i denne rapport gjort rede for det enkelte analyselaboratoriums analysemetoder, idet disse metoder er yderst forskellige. I tabel 5 er samtlige metoder for ekstraktion og brug af analyseapparatur anført, men uden relation til laboratoriernes kodenumre.

Tabel 5

Ekstraktion	Derivatisering	Apparatur
Ethan-ether/SPE	PFBCL, eddikesyreanhydrid	1.HP 6890/MSD/SIM 2.HPLC/MSD
Sur dichlormethan		GC/MS
Alkalisk iso-oktan	PFBCL	HP 5890 II
Iso-oktan	PFBCL	GC/ECD
Fastfase		HPLC
Fastfase	Derivatisering	GC/MS
Pentan	PFBCL/eddikesyreanhydrid	GC/ECD
dichlormethan		GC/MS
Væske/væske		GC/MS
Ekstraktion	PFBCL pH 10	GC/ECD
Fastfase	PFBCL/eddikesyreanhydrid	GC/ECD HPLC GC/MS
Heptan/ether	PFBCL	GC/ECD
Dichlormethan	Acetylering	GC/MS
Sur dichlormethan		GC/MS/SIM
Dichlormethan		HPLC/ECD/UV
Hexan-ether	Eddikesyreanhydrid	GC/MS

DMU har den 25. November 1997 afholdt en præstationsprøvning:
Phenoler i drikkevand.

Der deltog 17 laboratorier i præstationsprøvningen. Prøvningen omfattede 6 vandige prøver og 6 ampuller indeholdende 11 phenol komponenter. Koncentrationsniveauet i de analyserede, vandige prøver var på 0,07 - 0,16 µg/l for hver komponent. Resultaterne blev vurderet statistisk ud fra VKI's statistiske program baseret på ISO 5725.

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

ISBN 87-7772-445-3
ISSN 0905-815X