



Miljø- og Energiministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser

# **NEXT I 1998 - 2003**

## **Halogenerede Hydrocarboner**

Samlet rapport over 3 præstationsprøvningsrunder

*Faglig rapport fra Nr. 338*

*[Tom side]*



Miljø- og Energiministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser

---

# **NEXT I 1998 - 2003**

## **Halogenerede Hydrocarboner**

Samlet rapport over 3 præstationsprøvningsrunder

*Faglig rapport fra Nr. 338  
December 2000*

*Birte L. Kvamm  
Bente Nyeland*

Afdeling for Miljøkemi

# Datablad

Titel:	NEXT I 1998 - 2003, Halogenerede hydrocarboner
Undertitel:	Samlet rapport over 3 præstationsprøvningsrunder
Forfatter:	Birte Lindholm Kvamm & Bente Nyeland
Afdeling:	Afdeling for Miljøkemi
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 338
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©
URL:	<a href="http://www.dmu.dk">http://www.dmu.dk</a>
Udgivelsestidspunkt:	December 2000
Referee:	Jytte Molin Christensen
Layout:	Majbritt Pedersen-Ulrich
Bedes citeret:	Kvamm, B & Nyeland B. (2000): NEXT I 1998-2003. Halogenerede Hydrocarboner. Samlet rapport over 3 præstationsprøvningsrunder. Danmarks Miljøundersøgelser. 87s. -Faglig rapport fra DMU, nr. 338.

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.

**Abstract:** DMU har i perioden 1998-1999 afholdt 3 runder præstationsprøvningsrunder: Halogenerede hydrocarboner. Der deltog 30 danske og udenlandske laboratorier i præstationsprøvningsrunderne. Prøvningsrunderne omfattede 5 halogenerede hydrocarboner i matricen drikkevand. I hver af de 3 runder blev der udsendt to prøver som ægte dobbeltprøver. Koncentrationsniveauet for hver komponent var på 0,1-1,00 µg/l. Resultaterne blev vurderet ved anvendelse af Excel regneark i hver af de 3 runder. Den samlede, statistiske vurdering blev foretaget ud fra et statistisk program AMIQAS baseret på ISO 5725.

Frie emneord:	NEXT I, 1998 - 2003 Halogenerede hydrocarboner Præstationsprøvningsrunder
ISBN:	87-7772-581-6
ISSN (Print):	0905-815X
ISSN (electronic):	1600-0048
Sideantal:	87
Oplag:	200
Pris:	kr. 150,- (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse)
Internet:	Rapporten findes også som PDF-fil på Danmarks Miljøundersøgelser hjemmeside <a href="http://faglige-rapporter.dmu.dk">http://faglige-rapporter.dmu.dk</a>

Købes i boghandelen eller hos:	Danmarks Miljøundersøgelser	Miljøbutikken
	Postboks 358	Information og Bøger
	Frederiksborgvej 399	Læderstræde 1
	DK-4000 Roskilde	DK-1201 København K
	Tlf.: 46 30 12 00	Tlf.: 33 95 40 00
	Fax: 46 30 11 14	Fax: 33 92 76 90

# Indhold

Forord	5
1 Indledning	7
2 Generelt om NEXT 1999 - 2003	7
3 Planlægning af præstationsprøvningsrunderne	9
4 Statistisk databehandling	11
5 Resultater og kommentarer	11
6 Referencer	13
7 Bilagsoversigt	13
Danmarks Miljøundersøgelser	86
Faglige rapporter	87



## Forord

Danmarks Miljøundersøgelser har som Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Miljøfremmede Stoffer iværksat et nyt præstationsprøvningsprogram: NEXT 1998 - 2003. Programmet er udviklet af DMU (Bente Nyeland, Charlotte Verdier og Birte L. Kvamm) og har til formål at støtte Miljøstyrelsen i forbindelse med vurderinger af laboratoriernes analysekvalitet. Desuden er programmet accepteret af DANAK's sektorudvalg for teknisk prøvning på miljøområdet. Dette har medført, at akkrediterede laboratorier efter henstilling fra DANAK har deltaget i præstationsprøvningsrunderne som dokumentation for egen analysekvalitet. Det samlede præstationsprøvningsprogram NEXT 1999 - 2003 omfatter 5 forskellige komponentgrupper i matricen drikkevand. For hver komponentgruppe er der udført tre præstationsprøvningsrunder, hver med to prøver. De tre aktuelle runder i denne præstationsprøvningsrunde har omfattet halogenerede hydrocarboner i drikkevand i et koncentrationsniveau på 0,1 - 1,0 µg/l. Der deltog 30 danske og udenlandske laboratorier i de tre runder af præstationsprøvningsrunden.





# 1 Indledning

Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Miljøkemi, har efter aftale med Miljøstyrelsen og med DANAK udført tre runder i præstationsprøvningsprogrammet NEXT 1998 - 2003: Halogenerede hydrocarboner i perioden 1998 - 1999. Afprøvningen omfattede 5 halogenerede hydrocarboner. Matricen var taphanevand. Laboratorierne skulle selv tilsætte komponenter til matricen ved hjælp af stofblandinger i ampuller, som ledsagede de tilsendte matricer.

## 2 Generelt om NEXT 1999 - 2003

Hensigten med udvikling af et nyt program til præstationsprøvninger har været at tilbyde laboratorierne en mulighed for at kunne vurdere egen analysekvalitet over et tidsrum på ca. 2 år i modsætning til de tidligere afholdte præstationsprøvningsprogrammer, som alle har givet en vurdering af analysekvaliteten på en enkelt dag eller på få dage, med års mellemrum. NEXT 1999 - 2003 har omfattet præstationsprøvninger af 5 komponentgrupper: halogenerede hydrocarboner, aromater, phenoler og chlorphenoler samt 2 grupper af pesticider i matricen drikkevand. Komponenternes koncentrationsniveau har været på 0,1 - 1,0 µg/l pr. komponent. For hver komponentgruppe er der udført præstationsprøvninger i tre runder, hver med en udsendelse af 2 prøver pr. runde med et tidsinterval på ca. 7 måneder. For hver runde er der sket en afrapportering i form af Excel regneark med oplysninger om hvert enkelt laboratoriums resultater udtrykt ved den relative standard deviation RSD% (reperbarhedsafvigelse) samt resultatets relative afstand fra nominel værdi. Til slut er der i denne rapport foretaget en sammenfatning af resultaterne i de tre runder. Den statistiske bearbejdning af resultaterne er baseret på *ISO guide 5725 og på H. Spliid (1994)*. Det anvendte statistiske program WinAMIQAS, 2000 er udviklet i et samarbejde mellem Arbejds miljøinstituttet (AMI) og DMU.



### 3 Planlægning af præstationsprøvningsrunderne

I hver runde af denne præstationsprøvning er der udsendt to prøver som ægte dobbelt prøver. På grund af komponenternes flygtighed er prøverne udsendt som koncentreter i ampuller. Laboratorierne har skullet fremstille de aktuelle prøver ved en fortynding af koncentratet ud i drikkevand, som var medsendt i DMU's prøveflasker. Matricen var i 3. runde spiket med bromdichlormethan, og de udsendte prøver indeholdt hver 100 mL matrice, som laboratorierne skulle fortynde yderligere med eget drikkevand. Ampullerne indeholdt ud over de 5 halogenerede hydrocarboner også tribrommethan. Prøveflasker og ampuller blev fremsendt i DMU's specialfremstillede papkasser. Alle laboratorier modtog prøverne senest to døgn efter afsendelse fra DMU.

Den gravimetrisk koncentration af de enkelte komponenter i de anvendte ampuller fremgår af kopi af certifikater fra leverandøren Promochem G.m.b.H. (Bilag 3).

Prøvefremstillingen på Referencelaboratoriet er beskrevet i Bilag 2.

Ampullerne blev testet for homogenitet og stabilitet af DBI, AUA Hamborg (Bilag 4).

Laboratorierne har afrapporteret resultaterne i hver runde dels elektronisk i Excel regneark og dels i en papirudgave. Inden for ca. to uger herefter blev resultaterne statistisk behandlet og tilsendt laboratorierne.

I resultatarkene indgik oplysninger om prøveparrenes gennemsnitlige værdi, nominel værdi, relative afvigelse fra nominel værdi samt relativ standard deviation (RSD% baseret på repeterbarhed  $S_w$ ) for hvert laboratorium og for hver komponent.

Endelig blev antallet af analyserede komponenter angivet for hvert laboratorium. Laboratorierne havde desuden mulighed for at kommentere egne resultater (Bilag 8).

Denne rapport omfatter en statistisk bearbejdning af resultaterne fra alle 3 runder. Samtlige statistiske parametre skal vurderes og fortolkes ud fra den forudsætning, at de grundlæggende datasæt stammer fra 3 præstationsprøvningsrunder, som tidsmæssigt fordeler sig over 2 år med ca. 7 måneder mellem hver runde.  $S_r$ ,  $S_L$  og  $S_R$  indeholder derfor andre informationer end de traditionelle informationer for standard deviationer, hvor analyseresultaterne fra præstationsprøvningsrunderne har været produceret på en enkelt dag. De aktuelle  $S_r$ ,  $S_L$  og  $S_R$  værdier må forventes at give et mere nuanceret og objektive billede af laboratoriernes formåen over et tidsrum på ca. 2 år.



## 4 Statistisk databehandling

Databehandlingen i rapporten er foretaget i overensstemmelse med ISO 5725 (+DS/ISO 5725, 1995 samt Spliid, 1994) ved anvendelse af det af AMI og DMU udviklede statistiske program WinAMIQAS 2000. Databehandlingen blev udført af DMU. I Bilag 5 findes en kort gennemgang af statistikken og i Bilag 6 findes en symbolforklaring over de anvendte forkortelser og symboler.

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

Koncentrationen af hver komponent i hver prøve er tildelt en nominel værdi (target value). Denne værdi er fremkommet ved brug af de gravimetriske værdier for hver komponent i hvert ampulsæt multipliceret med den relevante fortyndingsfaktor. Den nominelle værdi er kontrolleret ved homogenitetstest udført af analyselaboratoriet DBI, AUA, Hamburg.

## 5 Resultater og kommentarer

Resultaterne fra de tre runder blev afrapporteret dels elektronisk på diskette og dels i en papirkopi. Desuden afleverede laboratorierne et sæt chromatogrammer af de 6 analyserede, vandige prøver.

Laboratoriernes resultater fremgår af Bilag 7. Heri indgår en grafisk fremstilling af resultaterne som Youden plot samt som 'barplot'.

Der har været anvendt forskellige analysemetoder til oparbejdning og analyse af prøverne. Til oparbejdning af prøverne har pentan ekstraktion været den dominerende metode, mens der har været anvendt GC, GC-ECD, GC-FID, samt GC-MS til detektion af stofferne (Bilag 9).

Ud af de 31 deltagende laboratorier har 20 laboratorier udført analyse af alle komponenter i alle 3 runder. Laboratorierne har udført analyserne med relative standard afvigelser RSD% (reproducerbarhed) på 8,8-17,6%.

For alle tre runder har der været acceptable værdier for afstand til nominel værdi, udtrykt grafisk ved regressionsanalysen. Der har for de to runder med laveste nominelle værdier været en tendens til, at flere laboratorier har fundet højere værdier end den nominelle værdi. Dette ses undertiden, når der arbejdes med flygtige komponenter, hvor kalibreringskurverne antages fastlagt med højere værdier end der reelt findes ved analysen af stofferne.



## **6 Referencer**

1. DS/ISO 5725, 210.3.95
2. Spliid, H. (1994): Procedures and Analyses of Data in Environmental Parallel Studies. January 1994.

## **7 Bilagsoversigt**

Bilag 1	Prøvefremstilling, laboratorierne	15
Bilag 2	Certifikater	19
Bilag 3	Prøvefremstilling, Referencelaboratoriet	23
Bilag 4	Test for homogenitet og stabilitet	23
Bilag 5	Statistisk databehandling	27
Bilag 6	Symbolforklaring	29
Bilag 7	Resultater	31
Bilag 8	Laboratoriernes bemærkninger	83
Bilag 9	Analysemetoder	85





# Bilag 1 Prøvefremstilling, laboratorierne

**Next 1998-2003, februar 1998**

**Halogenerede hydrocarboner – 1. runde.**

## **Fremstilling af vandige opløsninger ud fra det tilsendte materiale.**

### **1. opløsning I.**

Forskrift til fremstilling af opløsning I skal følges af alle laboratorier.

Ampulkoncentratet (eksempel: ampul NEXT 98-11) fortyndes i denne procedure med en faktor 1000.

- a. Amuller og matricer tempereres til stuetemperatur (20°C).
- b. En 100 mL målekolbe fyldes med ca. 95 mL matrice fra flasken mærket NEXT 98-11)
- c. Ampullen mærket NEXT 98-11 åbnes ved at afbrække toppen ved mærket. Umiddelbart herefter afpipetteres 100 µl opløsning fra ampullen med en pipette med positiv fortrængning.
- d. De 100 µl injiceres hurtigt og dybt i den vandfyldte 100 mL målekolbe. Der efterfyldes med matrice til 100,00 mL.
- e. Målekolben vendes 20 gange (opløsning I).

### **2. Opløsning II.**

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

Fortyndingsfaktoren er i denne procedure 1000. Det afpipetterede volumen fra opløsning I og det endelige volumen af opløsning II afhænger af det enkeltes laboratoriets krav til prøvevolumen.

Følgende eksempel anvendes af Referencelaboratoriet.

- a. En 1000 mL målekolbe fyldes med ca. 990 mL matrice.
- b. Der afpipetteres 1 mL af opløsning I.
- c. De 1 mL (opløsning I) injiceres dybt i 1000 mL målekolben. Der efterfyldes til 1000,00 mL med matrice.
- d. Opløsning II oparbejdes efter laboratoriets forskrift for vandige opløsninger af halogenerede hydrocarboner.

**Next 1998-2003, november 1998**  
**Halogenerede hydrocarboner – 2. runde.**

**Fremstilling af vandige opløsninger  
ud fra det tilsendte materiale.**

**1. Opløsning I.**

Forskrift til fremstilling af **opløsning I** skal følges af alle laboratorier.

Ampulkoncentratet (eksempel: ampul NEXT 98-13) fortyndes i denne procedure med en faktor 200.

- a. Ampuller og matrice tempereres til stuetemperatur (20°C).
- b. En 100 mL målekolbe fyldes med ca. 95 mL matrice fra flasken mærket NEXT 98-13.
- c. Ampullen mærket NEXT 98-13 åbnes ved at afbrække toppen ved mærket. Umiddelbart herefter afpipetteres 500 µl opløsning fra ampullen med en pipette.
- d. De 500 µl tilsættes den vandfyldte 100 mL målekolbe. Der efterfyldes med matrice til 100,00 mL.
- e. Målekolben vendes 20 gange (**Opløsning I**)

**2. Opløsning II.**

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

Fortyndingsfaktoren er i denne procedure 1000. Det afpipetterede volumen fra **opløsning I** og det endelige volumen af opløsning II afhænger af det enkelte laboratoriums krav til prøvevolumen.

Følgende eksempel anvendes af Referencelaboratoriet.

- a. En 1000 mL målekolbe fyldes med ca. 990 mL matrice.
- b. Der afpipetteres 1000 µl af **opløsning I**.
- c. De 1000 µl (**opløsning I**) tilsættes 1000 mL målekolben. Der efterfyldes til 1000,00 mL med matrice.
- d. Målekolben vendes 20 gange (Opløsning II).
- e. Opløsning II oparbejdes efter laboratoriets forskrift for vandige opløsninger af halogenerede hydrocarboner.

Ampulkoncentratet skal i alt fortyndes 200000 gange.

**Next 1998-2003, august 1999**  
**Halogenerede hydrocarboner – 3. runde.**

**Fremstilling af vandige opløsninger  
ud fra det tilsendte materiale.**

**1. Opløsning I.**

Forskrift til fremstilling af **opløsning I** skal følges af alle laboratorier.

Ampulkoncentratet (eksempel: ampul NEXT 99-15) skal fortyndes i denne procedure med en faktor 200.

- a. Ampuller og matrice tempereres til stuetemperatur (20°C).
- b. En 100 mL målekolbe fyldes med ca. 95 mL matrice fra flasken mærket NEXT 99-15.
- c. Ampullen mærket NEXT 99-15 åbnes ved at afbrække toppen ved mærket. Umiddelbart herefter afpipetteres 500 µl opløsning fra ampullen med en pipette.
- d. De 500 µl tilsættes den vandfyldte 100 mL målekolbe. Der efterfyldes med matrice til 100,00 mL.
- e. Målekolben vendes 20 gange (**opløsning I**).

**2. Opløsning II.**

Opløsning II fremstilles som den vandige opløsning, der skal oparbejdes efter de enkelte laboratoriers egne forskrifter. til fortynding anvendes laboratoriets vandværksvand eller tilsvarende. Vandet tempereres til stuetemperatur (20°C) inden fortynding.

Fortyndingsfaktoren skal være lig 100. Det afpipetterede volumen fra **opløsning I** og det endelige volumen af opløsning II afhænger af det enkelte laboratoriums krav til prøvevolumen.

Følgende eksempel anvendes af Referencelaboratoriet.

- a. En 1000 mL målekolbe fyldes med ca. 950 mL af laboratoriets vandværksvand eller tilsvarende.
- b. Der afpipetteres 10,00 mL af **opløsning I**.
- c. De 10,00 mL (**opløsning I**) tilsættes 1000 mL målekolben. Der efterfyldes til 1000,00 mL.
- d. Målekolben vendes 20 gange (opløsning II).
- e. Opløsning II oparbejdes efter laboratoriets forskrift for vandige opløsninger af halogenerede hydrocarboner.

Ampulkoncentratet skal i alt fortyndes 20000 gange.



## **Bilag 2 Certifikater**

**1. runde, 2. runde, 3. runde**

# Certificate of Analysis

3

NSI Solutions, Inc. \* PO Box 12313 \* Research Triangle Park, NC 27709 \* 1-800-234-7837

Mixture Name: Halocarbon Mixture  
Custom Number: Q-2652  
Lot Number: 080699-01

Expiration Date: 08/01  
Solvent: Methanol  
(FLAMMABLE, IRRITANT)

COMPOUND NUMBER	ANALYTE	PURITY (%)	GRAVIMETRIC CONCENTRATION (ug/mL)	DILUTION	FINAL CONCENTRATION (ug/mL)
W-0021-03	Chloroform	99.5	5000	0.64:200	16
W-0360-04	Carbon tetrachloride	99.5	4999	0.48:200	12
W-0010-06	1,1,1-Trichloroethane	99.4	4999	0.20:200	5
W-0085-04	Trichloroethylene	99.9	5000	0.56:200	14
W-0083-06	Tetrachloroethylene	99.3	5002	0.40:200	10
W-0212-08	Bromoform	99.5	1001	2.80:200	14

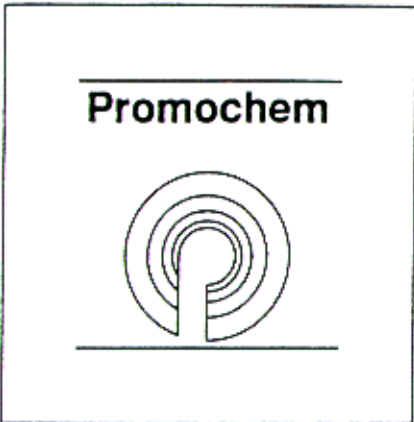
**PREPARATION:** Reported concentration value has been corrected for purity using purity values obtained by NSI analysts. Concentration is calculated from wt/vol or vol/vol measurements using microbalances calibrated with NIST traceable weights to 0.0001 g and or ASTM Class A volumetric glassware or calibrated equivalent labware.

**STORAGE & HANDLING:** Store at  $\leq 5^{\circ}$  C. Allow to equilibrate to room temperature before use.

NEXT  
99-15

Promochem GmbH D46486 Wesel  
Code NQ 2652 Lot# 080699-01 1 ml  
Halocarbon Mixture in Methanol  
Exp. date: 08/01 For Research Use Only

NEXT  
99-16



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

### VOC Mixture 2

---

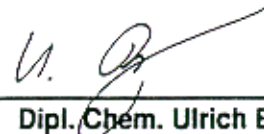
Code No.	<b>NQ-2325</b>
Amount	<b>1 ml</b>
Solvent	<b>Methanol</b>
Expiry date	<b>09/00</b>

Compound	Purity (%)	Final Concentration
Trichloromethane	99.8	50.3 µg/ml
Tetrachloromethane	99.9	89.8 µg/ml
1,1,1-Trichloroethane	99.4	50.0 µg/ml
Trichloroethylene	99.9	49.7 µg/ml
Tetrachloroethylene	99.3	30.3 µg/ml

**Storage & Handling**

Store at ≤4°C. Allow to equilibrate to room temperature before use.  
Protect from light.

approved:



02.10.1998

Dipl. Chem. Ulrich Berger

# Certificate of Analysis

NSI Solutions, Inc. \* PO Box 12313 \* Research Triangle Park, NC 27709 \* 1-800-234-7837

Mixture Name: Halocarbon Mixture  
Custom Number: Q-2652  
Lot Number: 080699-01

Expiration Date: 08/01  
Solvent: Methanol  
(FLAMMABLE, IRRITANT)

COMPOUND NUMBER	ANALYTE	PURITY (%)	GRAVIMETRIC CONCENTRATION (ug/mL)	DILUTION	FINAL CONCENTRATION (ug/mL)
W-0021-03	Chloroform	99.5	5000	0.64:200	16
W-0360-04	Carbon tetrachloride	99.5	4999	0.48:200	12
W-0010-06	1,1,1-Trichloroethane	99.4	4999	0.20:200	5
W-0085-04	Trichloroethylene	99.9	5000	0.56:200	14
W-0083-06	Tetrachloroethylene	99.3	5002	0.40:200	10
W-0212-08	Bromoform	99.5	1001	2.80:200	14

**PREPARATION:** Reported concentration value has been corrected for purity using purity values obtained by NSI analysts. Concentration is calculated from wt/vol or vol/vol measurements using microbalances calibrated with NIST traceable weights to 0.0001 g and or ASTM Class A volumetric glassware or calibrated equivalent labware.

**STORAGE & HANDLING:** Store at  $\leq 5^{\circ}$  C. Allow to equilibrate to room temperature before use.

NEXT  
99-15

Promochem GmbH D46486 Wesel  
Code NQ 2652 Lot# 080699-01 1 ml  
Halocarbon Mixture in Methanol  
Exp. date: 08/01 For Research Use Only

NEXT  
99-16



## **Bilag 3 Prøvefremstilling, Referencelaboratoriet**

Runde 1: Ingen

Runde 2: Ingen

Runde 3: Matricen taphanevand var spiket med dibromchlormethan i en koncentration på ca. 25 µg/L. Matricen blev fremsendt med et volumen på 100 mL pr. prøve. Laboratorierne skulle fremstille den endelige prøve ved fortynding af de 100 mL matrice med eget drikkevand.

## **Bilag 4 Test for Homogenitet og stabilitet**

Referencelaboratoriet havde ansvaret for kontrol af de anvendte ampuller med hensyn til homogenitet og stabilitet. Kontrollen blev foretaget af det akkrediterede analyselaboratorium DBI - AUA, G.m.b.H., Hamburg.

Runde 1: Tabel 4.1

Runde 2: Tabel 4.2

Runde 3: Tabel 4.3

### Tabel 4.1

NEXT 1998-2003, februar 1998  
Halogenerede hydrocarboner, 1. runde

Homogenitet- og stabilitetstest

Analyseresultater fra DBI-AUA. Analyseperiode: 15/6-98 til 30/6-98

Komponent	Ampul 1-1	Ampul 1-2	Ampul 2-1	Ampul 2-2	Ampul 3-1	Ampul 3-2
	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]
Trichlormethan	103	105	109	109	110	111
Tetrachlormethan	100	100	105	105	107	102
1,1,1-trichlorethan	99	102	106	109	114	105
Trichlorethylen	97	100	104	109	115	105
Tetrachlorethylen	96	96	101	101	102	95

Homogenitet og stabilitet

Komponent	Ampul 1	Ampul 2	Ampul 3	Ampul 1,2,3	Nominal	Afvigelse	Ampul 1,2,3	DBI-AUA	DBI-AUA
	gnsn. [µg/mL]	gnsn. [µg/mL]	gnsn. [µg/mL]	gnsn. [µg/mL]	[µg/mL]	%	SD [µg/mL]	SR [µg/mL]	gF %
Trichlormethan.	104	109	111	108	100,1	7,73	3,4	6,2	75,7
Tetrachlormethan	100	105	105	103	100,2	2,96	2,8	3,9	102
1,1,1-trichlorethan	101	108	110	106	100,3	5,52	4,7	6,3	72,8
Trichlorethylen	99	107	110	105	100,3	4,69	5,9	8,5	69,7
Tetrachlorethylen	96	101	99	99	100,4	-1,89	2,5	7,1	72,4

SR: Laboratoriespredning  
gF: Genfindingsprocent

**Tabel 4.2**

NEXT 1998-2003, november 1998  
Halogenerede hydrocarboner, 2. runde

Homogenitet- og stabilitetstest

Analyseresultater fra DBI-AUA. Analyseperiode 23/3-99 til 3/5-99

Komponent	Ampul 1-1	Ampul 1-2	Ampul 2-1	Ampul 2-2	Ampul 3-1	Ampul 3-2
	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]
Trichlormethan	51,8	53,2	55,9	55,8	57,4	54,0
Tetrachlormethan	86,1	87,5	90,3	89,3	91,8	87,8
1,1,1-trichlorethan	50,0	50,8	52,5	52,3	53,1	51,5
Trichlorethylen	53,8	51,9	56,2	53,3	58,0	56,2
Tetrachlorethylen	34,1	32,3	34,7	33,2	35,1	33,9

Homogenitet og stabilitet

Komponent	Ampul 1	Ampul 2	Ampul 3	Ampul 1,2,3	Nominel	Afvigelse	Ampul 1,2,3	DBI-AUA	DBI-AUA
	gnsn. [µg/mL]	gnsn. [µg/mL]	gnsn. [µg/mL]	gnsn. [µg/mL]	[µg/mL]	%	SD [µg/mL]	SR [µg/mL]	gF %
Trichlormethan	52,5	55,9	55,7	54,7	50,3	8,71	1,9	2,6	90-100
Tetrachlormethan	86,8	89,8	89,8	88,8	89,8	-1,11	1,7	4,1	90-100
1,1,1-trichlorethan	50,4	52,4	52,3	51,7	50,0	3,40	1,1	2,4	90-100
Trichlorethylen	52,9	54,8	57,1	54,9	49,7	10,46	2,1	2,7	90-100
Tetrachlorethylen	33,2	34,0	34,5	33,9	30,3	11,83	0,7	1,3	90-100

SR: Laboratoriespredning

gF: Genfindingsprocent

### ***Tabel 4.3***

NEXT 1998-2003

Halogenerede hydrocarboner, 3. runde

Analytical results in  $\mu\text{g/mL}$

<b>Ampul 1</b>	<b>Determination No. 1</b>	<b>Determination No. 2</b>
Trichloromethane	14,3	14,7
Tetrachloromethane	9,8	10,7
1,1,1-trichloroethane	4,6	4,9
Trichloroethene	11,7	12,7
Tetrachloroethene	9,3	10,7
Tribromomethane	16,4	14,5

<b>Ampul 2</b>	<b>Determination No. 1</b>	<b>Determination No. 2</b>
Trichloromethane	13,4	16,4
Tetrachloromethane	8,9	11,7
1,1,1-trichloroethane	4,2	5,4
Trichloroethene	11,4	14,7
Tetrachloroethene	8,9	11,8
Tribromomethane	14,7	15,9

<b>Ampul 3</b>	<b>Determination No. 1</b>	<b>Determination No. 2</b>
Trichloromethane	15,8	16,0
Tetrachloromethane	10,5	11,4
1,1,1-trichloroethane	5,0	5,1
Trichloroethene	14,2	14,1
Tetrachloroethene	10,7	11,2
Tribromomethane	15,9	16,4

	<b>SR <math>\mu\text{g/mL}</math></b>
Trichloromethane	2,5
Tetrachloromethane	2,8
1,1,1-trichloroethane	1,5
Trichloroethene	1,5
Tetrachloroethene	2,2
Tribromomethane	2,0

## Bilag 5 Statistisk databehandling

Præstationsprøvningen er gennemført ved Youden prøvepar teknik. Prøverne er udsendt som identiske prøvepar, i hvilket hver prøve har den samme matrix. Analysen af de to prøver fra et par kan betragtes som en dobbeltbestemmelse af én prøve.

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 af det informationsmateriale, der er udsendt til laboratorierne inden præstationsprøvningen. Denne metode anvendes for så godt som muligt at eliminere den indflydelse, som det første resultat af en dobbeltbestemmelse ubevidst har på resultat af den anden bestemmelse.

### Indledende databehandling

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

### Overensstemmelse mellem datasættene og den statistiske model

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

I forbindelse med variansanalysen, som er gennemført for at beskrive den generelle analysekvalitet (se senere), er der gennemført 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.

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

### 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. Varianserne kan udtrykkes på følgende måde:

$$s_r^2 = \text{Repetierbarhedsvariens (rest varians)}$$

$$s_L^2 = \text{Laboratorievariens}$$

$$s_R^2 = \text{Reproducerbarhedsvariens}$$

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

Ud fra de ovenstående varianser er standardafvigelseerne  $S_r$  og  $S_R$  fastlagt, også som de relative standardafvigelser RSD i procent af nominel værdi. De relative standardafvigelser er rapporteret i en særskilt tabel. Desuden er laboratoriernes gennemsnitlige middelværdi afbildet mod den nominelle værdi.

Endelig er der udført regressionsanalyse af alle laboratorieresultater mod nominelle værdier, idet der efter behov er foretaget en vægtet regressionsanalyse.

## Bilag 6 Symbolforklaring

### Youden Plot:

+ Nominel værdi

Hver åben cirkel 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 et kryds over laboratoriecirklen.

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

### Symboler:

$\mu$	Nominel værdi (target value)
n	Antal resultater
mean value	Gennemsnit
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 på repeterbarhed
$s_r^2$	Repeterbarhedsvarians
$s_L^2$	Laboratorievarians
$s_R$	Standardafvigelse på reproducerbarheden
$s_R^2$	Reproducerbarhedsvarians
RSD%	Relativ standardafvigelse $RSD\% = s \cdot \frac{100}{\mu}$
$g(x)$	Vægtfunktion





## **Bilag 7 Resultater**

Resultaterne som går fra side 31 – 82 kan ses i den trykte udgave.



## Bilag 8 Laboratoriernes bemærkninger

### 1. runde

- 9 Resultaterne korrigeret for blind. Gennemsnit af 8 blind.
- 10 Genfindelsen er principielt 100% ved denne metode.
- 17 Varierede interferenser (dichlormethan red.)
- 18 Genfinding % =  $K - st$
- 27 Der anvendes ekstraherede standarder til kalibrering.
- 33 Genfindingsforsøg er ikke udført p.g.a. problemer med GC.
- 37 Skyldes en luftbåren forurening (1,1,1-trichlorethan red.)

### 2. runde

- 3 Der korrigeres ikke for genfinding idet samme oparbejdning for prøver og standarder.
- 10 Genfindelsen er principielt 100% ved denne metode.
- 18 Prøverne omhældt.
- 21 Resultaterne er ikke korrigeret for genfinding og blind.
- 26 Resultaterne er ikke korrigeret for genfinding og blind.

### 3. runde

- 7 Vi har desværre ikke lavet et tilsætningsforsøg.
- 8 Der er analyseret for samtlige komponenter, men dichlorbrommethan er ikke fundet i prøverne.
- 10 Genfindelsen er principielt 100% ved denne metode.
- 12 De tre nye trihalomethaner er ikke analyseret, idet laboratoriet først blev opmærksom på at de var tilsat de fremsendte ampuller efter at prøveoparbejdning og GC-analyse var foretaget.
- 13 Vi fortyndede med 2 milliQ. Baggrundsværdien i blindprøven kunne ikke påvises.
- 19 Blind stammer fra vandet prøven fortyndes med (trichlormethan red.)
- 21 Vores blanding med d-mærkede interne standarder indeholder chloroform, så vi kan ikke bestemme chloroform-indholdet i prøverne.
- 26 Standardkurven indeholder forurening af nogle chlorerede opløsningsmidler (specielt tetrachlormethan), derfor er resultaterne korrigeret med genfindingsprocenten af kontrolprøverne.
- 27 Indholdet i prøverne kvantificeres overfor ekstraherede standarder, derfor er intet angivet under genfindingsforsøg.



## Bilag 9 Analysemetoder

NEXT I – 1998-2000  
Halogenerede hydrocarboner

Prøveforberedelse og apparatur

### 1. Runde

Prøveforberedelsesmetode	Pentan ekstraktion	Headspace	Direkte injektion	n-Hexan ekstraktion	Purge & Trap
<b>Apparatur</b>	{lab <sub>n</sub> }	{lab <sub>n</sub> }	{lab <sub>n</sub> }	{lab <sub>n</sub> }	{lab <sub>n</sub> }
GC-ECD	15	1	1	1	
GC-MS	3	1			
GC-EC	2				
GC	2				
GC-FID		1			
GC-MSD					1
Ikke angivet		1			

### 2. Runde

Prøveforberedelsesmetode	Pentan ekstraktion	Headspace
<b>Apparatur</b>	{lab <sub>n</sub> }	{lab <sub>n</sub> }
GC-ECD	12	1
GC-MS	4	2
GC-EC	1	
GC	1	
GC-FID		
Ikke angivet		1

### 3. Runde

Prøveforberedelsesmetode	Pentan ekstraktion	Headspace	Direkte injektion	Purge & Trap
<b>Apparatur</b>	{lab <sub>n</sub> }	{lab <sub>n</sub> }	{lab <sub>n</sub> }	{lab <sub>n</sub> }
GC-ECD	12			
GC-MS	5		1	1
GC-EC	1	1		1
GC	1			
Ikke angivet		1		

# Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelser kan rettes til:

URL: <http://www.dmu.dk>

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

*Direktion og Sekretariat*  
*Forsknings- og Udviklingssektion*  
*Afd. for Atmosfærisk Miljø*  
*Afd. for Havmiljø*  
*Afd. for Mikrobiel Økologi og Bioteknologi*  
*Afd. for Miljøkemi*  
*Afd. for Systemanalyse*  
*Afd. for Arktisk Miljø*

Danmarks Miljøundersøgelser  
Vejløsvej 25  
Postboks 314  
8600 Silkeborg  
Tlf.: 89 20 14 00  
Fax: 89 20 14 14

*Afd. for Sø- og Fjordøkologi*  
*Afd. for Terrestrisk Økologi*  
*Afd. for Vandløbsøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser  
Grenåvej 12-14, Kalø  
8410 Rønne  
Tlf.: 89 20 17 00  
Fax: 89 20 15 15

*Afd. for Landskabsøkologi*  
*Afd. for Kystzoneøkologi*

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, temarapporter, samt årsberetninger. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

## Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

### 2000

- Nr. 307: Cadmium Toxicity to Ringed Seals (*Phoca hispida*). An Epidemiological Study of possible Cadmium Induced Nephropathy and Osteodystrophy in Ringed Seals from Qaanaaq in Northwest Greenland. By Sonne-Hansen, C., Dietz, R., Leifsson, P.S., Hyldstrup, L. & Riget, F.F. (in press)
- Nr. 308: Økonomiske og miljømæssige konsekvenser af merkedsordningerne i EU's landbrugsreform. Agenda 2000. Af Andersen, J.M., Bruun et al. 63 s., 75,00 kr.
- Nr. 309: Benzene from Traffic. Fuel Content and Air Concentrations. By Palmgren, F., Hansen, A.B., Berkowicz, R. & Skov, H. 42 pp., 60,00 DKK.
- Nr. 310: Hovedtræk af Danmarks Miljøforskning 1999. Nøgleindtryk fra Danmarks Miljøundersøgelsers jubilæumskonference Dansk Miljøforskning. Af Secher, K. & Bjørnsen, P.K. 104 s., 100,00 kr.
- Nr. 311: Miljø- og naturmæssige konsekvenser af en ændret svineproduktion. Af Andersen, J.M., Asman, W.A.H., Hald, A.B., Münier, B. & Bruun, H.G. 104 s., 110,00 kr.
- Nr. 312: Effekt af døgnregulering af jagt på gæs. Af Madsen, J., Jørgensen, H.E. & Hansen, F. 64 s., 80,00 kr.
- Nr. 313: Tungmetalledfald i Danmark 1998. Af Hovmand, M. & Kemp, K. 26 s., 50,00 kr.
- Nr. 314: Virkemidler i pesticidpolitikken. Reduktion af pesticidanvendelsen på behandlede jordbrugsarealer. Af Hasler, B., Schou, J.S., Ørum, J.E. & Gårn Hansen, L. 71 s., 75,00 kr.
- Nr. 315: Ecological Effects of Allelopathic Plants – a Review. By Kruse, M., Strandberg, M. & Strandberg, B. 64 pp., 75,00 DKK.
- Nr. 316: Overvågning af trafikens bidrag til lokal luftforurening (TOV). Målinger og analyser udført af DMU. Af Hertel, O., Berkowicz, R., Palmgren, F., Kemp, K. & Egeløv, A. 28 s. (Findes kun i elektronisk udgave)
- Nr. 317: Overvågning af bæver *Castor fiber* efter reintroduktion på Klosterheden Statsskovdistrikt 1999. Red. Berthelsen, J.P. 37 s., 40,00 kr.
- Nr. 318: Order Theoretical Tools in Environmental Sciences. Proceedings of the Second Workshop October 21st, 1999 in Roskilde, Denmark. By Sørensen, P.B. et al. 170 pp., 150,00 DKK.
- Nr. 319: Forbrug af økologiske fødevarer. Del 2: Modellering af efterspørgsel. Af Wier, M. & Smed, S. 184 s., 150,00 kr.
- Nr. 320: Transportvaner og kollektiv trafikforsyning. ALTRANS. Af Christensen, L. 154 s., 110,00 kr.
- Nr. 321: The DMU-ATMI THOR Air Pollution Forecast System. System Description. By Brandt, J., Christensen, J.H., Frohn, L.M., Berkowicz, R., Kemp, K. & Palmgren, F. 60 pp., 80,00 DKK.
- Nr. 322: Bevaringsstatus for naturtyper og arter omfattet af EF-habitatdirektivet. Af Pihl, S., Søggaard, B., Ejrnæs, R., Aude, E., Nielsen, K.E., Dahl, K. & Laursen, J.S. 219 s., 120,00 kr.
- Nr. 323: Tests af metoder til marine vegetationsundersøgelser. Af Krause-Jensen, D., Laursen, J.S., Middelboe, A.L., Dahl, K., Hansen, J. Larsen, S.E. 120 s., 140,00 kr.
- Nr. 324: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 1999/2000 i Danmark. Wing Survey from the Huntig Season 1999/2000 in Denmark. Af Clausager, I. 50 s., 45,00 kr.
- Nr. 325: Safety-Factors in Pesticide Risk Assessment. Differences in Species Sensitivity and Acute-Chronic Relations. By Elmegaard, N. & Jagers op Akkerhuis, G.A.J.M. 57 pp., 50,00 DKK.
- Nr. 326: Integrering af landbrugsdata og pesticidmiljømodeller. Integrerede MiljøinformationsSystemer (IMIS). Af Schou, J.S., Andersen, J.M. & Sørensen, P.B. 61 s., 75,00 kr.
- Nr. 327: Konsekvenser af ny beregningsmetode for skorstenshøjder ved lugtemission. Af Løfstrøm, L. (Findes kun i elektronisk udgave)
- Nr. 328: Control of Pesticides 1999. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Krongaard, T., Petersen, K.K. & Christoffersen, C. 28 pp., 50,00 DKK.
- Nr. 329: Interkalibrering af metode til undersøgelser af bundvegetation i marine områder. Krause-Jensen, D., Laursen, J.S. & Larsen, S.E. (i trykken)
- Nr. 330: Digitale kort og administrative registre. Integration mellem administrative registre og miljø-/naturdata. Energi- og Miljøministeriets Areal Informations System. Af Hansen, H.S. & Skov-Petersen, H. (i trykken)
- Nr. 331: Tungmetalledfald i Danmark 1999. Af Hovmand, M.F. Kemp, K. (i trykken)
- Nr. 332: Atmosfærisk deposition 1999. NOVA 2003. Af Ellermann, T., Hertel, O. & Skjødt, C.A. (i trykken)
- Nr. 333: Marine områder – Status over miljøtilstanden i 1999. NOVA 2003. Hansen, J.L.S. et al. (i trykken)
- Nr. 334: Landovervågningsoplande 1999. NOVA 2003. Af Grant, R. et al. (i trykken)
- Nr. 335: Søer 1999. NOVA 2003. Af Jensen, J.P. et al. (i trykken)
- Nr. 336: Vandløb og kilder 1999. NOVA 2003. Af Bøgestrand J. (red.) (i trykken)
- Nr. 337: Vandmiljø 2000. Tilstand og udvikling. Faglig sammenfatning. Af Svendsen, L.M. et al. (i trykken)

DMU har i perioden 1998-1999 afholdt 3 runder præstationsprøvninger: Halogenerede hydrocarboner. Der deltog 30 danske og udenlandske laboratorier i præstationsprøvningerne. Prøvningerne omfattede 5 halogenerede hydrocarboner i matricen drikkevand. I hver af de 3 runder blev der udsendt to prøver som ægte dobbeltprøver. Koncentrationsniveauet for hver komponent var på 0,1-1,00 µg/l. Resultaterne blev vurderet ved anvendelse af Excel regneark i hver af de 3 runder. Den samlede, statistiske vurdering blev foretaget ud fra et statistisk program AMIQAS baseret på ISO 5725.

Miljø- og Energiministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser

ISBN: 87-7772-581-6  
ISSN (Print): 0905-815X  
ISSN (electronic) 1600-0048