



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

NEXT III

Pesticider C

i drikkevand

Opsamlingsrapport

Arbejdsrapport fra DMU, nr. 216

(Tom side)



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

NEXT III

Pesticider C

i drikkevand

Opsamlingsrapport

Arbejdsrapport fra DMU, nr. 216
2005

Pia Lassen
Birte Kvamm
Marianne Thomsen
Peter Borgen Sørensen

Datablad

Titel:	NEXT III. Pesticider C i drikkevand
Undertitel:	Opsamlingsrapport
Forfattere:	¹ Pia Lassen, ¹ Birte Kvamm, ² Marianne Thomsen og ² Peter Borgen Sørensen
Afdelinger:	¹ Afdeling for Miljøkemi og Mikrobiologi ² Afdeling for Systemanalyse
Serietitel og nummer:	Arbejdsrapport fra DMU nr. 216
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser© Miljøministeriet
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	Juli 2005
Redaktion:	Pia Lassen, Birte Kvamm
Faglig kommentering:	Pia Lassen
Finansiell støtte:	Præstationsprøvningerne er finansieret af de deltagende laboratorier.
Bedes citeret:	Lassen, P., Kvamm B., Thomsen, M. & Sørensen, P.B. 2005: NEXT III, Pesticider C i drikkevand, opsamlingsrapport. Danmarks Miljøundersøgelser. 36 s. – Arbejdsrapport fra DMU, nr. 216. http://arbejdsrapporter.dmu.dk Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Sammenfatning:	NEXT rutine præstationsprøvning for specielle pesticider i drikkevand, der indgår i NOVANA programmet. Opsamlingsrapport med statistik på tværs af tre niveauer.
Emneord:	Præstationsprøvning af specielle pesticider i drikkevand, NEXT
Layout/tegninger	Marianne Thomsen og Peter Borgen Sørensen
Korrektur:	Pia Lassen
ISSN (elektronisk):	1399-9346
Sideantal:	36
Internet-version:	Rapporten findes kun som PDF-fil på DMU's hjemmeside http://www2.dmu.dk/1_Viden/2_Publikationer/3_arbrapporter/rapporter/ar216.pdf
Købes hos:	Miljøministeriet Frontlinien Rentemestervej 8 2400 København NV tlf. 70 12 02 11 frontlinien@frontlinien.dk www.frontlinien.dk

(Tom side)

(Tom side)

Forord

Danmarks Miljøundersøgelser er Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Miljøfremmede stoffer. Referencefunktionen i Danmarks Miljøundersøgelser har blandt andet til opgave at arrangere præstationsprøvninger efter aftale med Miljøstyrelsen og Dansk Akkreditering (DANAK).

NEXT (National Environmental Xenobiotics Test) er et rutine præstationsprøvningsprogram, hvor prøverne fremsendes i 3 runder over ca. 2 år. NEXT-programmet afholdes i forbindelse med Miljøstyrelsens ønske om dokumentation af laboratoriernes analysekvalitet ved deltagelse i analyseprogrammer vedrørende overvågning af det ydre miljø. Sammenlignelige analytiske resultater mellem alle deltagende laboratorier sikres kontinuerligt over tid ved deltagelse i præstationsprøvningsprogrammet NEXT. Dette skal opfattes som et led i kvalitetssikringen af det nationale overvågningsprogram (NOVANA).

Efter hver af de tre runder er der fremsendt en delrapport. De enkelte delrapporter som ligger forud for denne opsamlingsrapport kan findes i pdf-format på internet-adressen:

http://www.dmu.dk/1_Om_DMU/2_afdelinger/3_mike/4_rapporter.asp#over2. Mens enkeltrunderapporterne begrænser sig til en indledende statistisk evaluering af analysekvaliteten, indeholder opsamlingsrapporten den endelige statistiske analyse og vurdering af laboratoriernes analysekvalitet på tværs af koncentrationsniveauer.

Layout og skabelon til statistisk databehandling er designet og udviklet af Marianne Thomsen og Peter Borgen Sørensen, DMU, afd. for Systemanalyse. Planlægning, koordinering af NEXT programmet udføres af Birte Kvamm, DMU, afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi. Ansvarlige for referencelaboratoriets interne analysekemiske kvalitetssikring er Birte Kvamm og Pia Lassen, DMU, afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi.

(Tom side)

Sammenfatning

Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Miljøkemi har efter aftale med Miljøstyrelsen og med DANAK udført to runder i præstationsprøvningsprogrammet NEXT III, Pesticider C i drikkevand i hhv. april og august 2003, samt en runde af NEXT III – 2004, Pesticider B og C i drikkevand i august 2004.

Pesticiderne AMPA, glyphosat og trichloredikesyre i koncentrationniveauet 0,01 - 0,1 µg/L indgår i denne opsamlingsrapport. Øvrige pesticider fra 1. og 2. runde er udgået fra NOVANA programmet og bliver derfor ikke evalueret.

Laboratorierne har i alle 3 runder modtaget et koncentrat pr prøve. Laboratoriet har udfra koncentratet og laboratoriets egen vandforsyning, fremstillet prøverne efter angiven forskrift. I de 3 runder har koncentrationen af de fremstillede prøver ligget på 3 forskellige niveauer.

Laboratorierne har haft 3 uger fra modtagelsen af prøverne til indsendelse af resultater.

Efter modtagelsen af resultaterne har DMU udarbejdet en foreløbig rapport med en statistisk analyse af RSD af de 2 prøver, afvigelse fra nominel værdi, samt gennemsnit for disse statistiske parametre for samtlige komponenter og et Youden plot for hver komponent. Rapporten er fremsendt til de deltagende laboratorier, Miljøstyrelsen og DANAK.

Denne rapport er en opsamlingsrapport, hvor den statistiske behandling af resultaterne følger ISO guide 5725.

Opsamlingsrapporten indeholder en videre statistisk evaluering på tværs af koncentrationsniveauer for enkeltkomponenter. Opsamlingsrapporten er baseret på data, som er rensset for outlier data.

(Tom side)

1 Rapportens indhold og opbygning

Opsamlingsrapporten bygger på resultater fra 1. og 2. runde af præstationsprøvningen med titlen Pesticider C i drikkevand, samt 1. runde af Pesticider B og C i drikkevand. Sidstnævnte betegnes i evalueringen som 3. runde.

En opsummering af datagrundlaget fra de tre runder i præstationsprøvningen er givet i Tabel 1 til 3 for hver komponent. Outliere, detekteret ved Cochrans og/eller Grubb's test, er markeret med kursiv i Tabel 1, som viser de nominelle samt afrapporterede resultater. Tabel 2 indeholder gennemsnitsværdier for hver celle på hvert koncentrationsniveau, mens Tabel 3 indeholder standardafvigelsen indenfor hver celle. Værdier i kursiv angiver outlier data. I tilfældet af tilstedeværelsen af outliere udelades prøveparrets gennemsnitsværdi og standardafvigelsen indenfor laboratoriet (kaldet cellen) fra den videre vurdering og fastsættelse af præcision og nøjagtighed.

Rapporten er opbygget således, at analysekvaliteten vurderes for en komponent af gangen. De samme analyser, skemaer og evalueringer vil således gå igen for hver enkelt komponent indeholdt i komponentgruppen for nærværende præstationsprøvning. Således vil der findes fra f.eks. Tabel 1.1 til Tabel 1.x, hvor x svarer til antallet af komponenter.

I den statistiske evaluering er anvendt to grafiske teknikker. Mandels statistiske parametre som er en grafisk udgave af Grubb's og Cochran's outlier tests, men udvidet til at indeholde informationer på tværs af laboratorier såvel som koncentrationsniveau. Herudover er anvendt Youden plots til en grafisk evaluering af usikkerhedsniveauerne på de udsendte prøvepar.

Indledningsvis undersøges mønstre i resultater grafisk ved Mandels h og k parametre. Mandels h parameter er karakteristisk for analyse af mønstre i standardafvigelsen mellem laboratorier, mens Mandels k parameter afslører eventuelle mønstre i standardafvigelsen indenfor laboratorier. Mandels statistiske parameter histogrammer skal ses som en udvidet analyse og opsamling på Grubb's hhv. Cochran's outlier tests, idet histogrammer viser mønstre i resultater på tværs af koncentrationsniveauer hhv. laboratorier.

Efter hvert sæt histogrammer følger tre Youden plots indeholdende angivelse af nominel koncentration samt usikkerhedselipsen for hver runde (koncentrationsniveau).

Efterfølgende de grafiske illustrationer følger en varianshomogenitetstest af variansen mellem laboratorier mellem koncentrationsniveauer.

Sidst beskrives en evaluering af regressionsanalysen af konsensus versus nominelle koncentrationer. Der testes for linearitet og slutte-

Efter Tabel 4.x er angivet, hvis statistiske outliers alligevel er medtaget, samt hvis yderligere laboratorier er fjernet pga. en faglig vurdering. Alle resultater der ikke er medtaget i statistikken vil være mærket i kursiv i Tabel 1-3. Endvidere vil relevante kommentarer til resultaterne for den pågældende parameter ligeledes være placeret her.

Originale afrapporterede data for hver komponent er præsenteret som illustreret i Tabel 1.x nedenfor.

2)	Laboratorie kode nr.	NEXT III, 1.runde		NEXT III, 2.runde		NEXT III, 3.runde	
		μ		μ		μ	
3)		x	x	x	x	x	x
4)		NEXTII 00-41	NEXTII 00-42	NEXTII 01-43	NEXTII 01-44	NEXTII 02-45	NEXTII 02-46
5)		x	x	x	x	x	x
		x	x	x	x	x	x
		x	x	x	x	x	x
		x	x	x	x	x	x
		x	x	x	x	x	x
		x	x	x	x	x	x
6)	d_c	x		x		x	
7)	S_{diff}	x		x		x	
8)	t	x		x		x	
9)	p	x		x		x	

- 1) Tabellen er nummereret, **1.x**, hvor **x** er et nummer fra 1 til antallet af komponenter i præstationsprogrammet og komponentnavnet, **x**, fremgår ligeledes i titlen.
- 2) Første række, kolonne 2 til 4, i Tabel 1.x indeholder en angivelse af præstationsprøvningsprogram og runde. Række 1, kolonne 2 til 4, underopdeler tabellen i 3 * 2 kolonner indeholdende originale data for prøvepar fra de enkelte præstationsprøvningsrunder.
- 3) I række 3, kolonne 2-3, 4-5 hhv. 6-7, er de nominelle værdier for prøveparrene under hver enkeltrunde givet.
- 4) I række 4, kolonne 2-3, 4-5 hhv. 6-7, er de tilsvarende navne på prøver i et par givet (svarende til prøvenavne angivet i de tre enkelt-runderapporter).
- 5) Første kolonne angiver laboratorium kode nummer tilhørende hver række i tabellen. I kolonne 2 og 3, 4 og 5 hhv. 6 og 7 findes så-

ledes hvert deltagende laboratoriums originale afrapporterede resultater for hver prøve i hvert prøvepar. Hvert kolonnepar repræsenterer hver sin runde, 2), og hver sin nominelle koncentration, 3), og prøvenavn, 4). Tomme celler betyder, at for det aktuelle laboratorium, er ikke afrapporteret data for den pågældende komponent. Data markeret med kursiv, x, repræsenterer resultater for enkeltprøver eller prøvepar for laboratorier, der er identificeret som outliers ved Cochran's hhv. Grubb's outlier tests.

6) d_c er den gennemsnitlige differens mellem prøver i prøvepar for hvert koncentrationsniveau (enkeltrunde).

7) s_{diff} er spredningen på prøve-differensen i prøvepar mellem laboratorier.

8) t-værdien beregnes $t = \sqrt{p} \cdot \frac{d_c}{s_{diff}}$, hvor p er antallet af laboratorier.

9) P er signifikansniveauet svarende til den beregnede to-sidet t-værdi.

P-værdien viser om den gennemsnitlige differens mellem hver prøve i et prøvepar er tæt på nul. Ligger P-værdien over 0.05 betragtes de to prøver som værende ens, mens en P-værdi under 0.05 er ensbetydende med at nulhypotesen afvises.

1.1.2 Gennemsnitlige værdier for prøvepar

Gennemsnitlige værdier for prøvepar, samt den generelle middelværdi, er givet i Tabel 2.x illustreret nedenfor.

1) **Tabel 2.x** Gennemsnitlige værdier af dobbeltprøveresultater for komponenten x [$\mu\text{g/L}$]

2)		NEXT III, 1. runde	NEXT III, 2. runde	NEXT III, 3. runde
3)	Laboratorie	m	m	m
4)	kode nr.	x	x	x
5)		NEXTII 00-41/NEXTII 00-42	NEXTII 01-43/NEXTII 01-44	NEXTII 02-45/NEXTII 02-46
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x

m: generel middelværdi

Tabel 2.x formatet læses som følger:

- 1) Tabellen er nummereret, 2.x, hvor x er et nummer fra 1 til antallet af komponenter i præstationsprogrammet og komponentnavnet, x, fremgår ligeledes i titlen.
- 2) Første række, kolonne 2 til 4, i Tabel 2.x indeholder en angivelse af navnet på præstationsprøvningsprogrammet samt den pågældende runde.

- 3) I række 3, kolonne 2 til 4, er de generelle middelværdier for hver enkeltrunde givet.
- 4) I række 4, kolonne 2, 3 og 4 er de tilsvarende navne på prøver i et prøvepar givet.
- 5) Første kolonne angiver laboratoriets kode nummer. For hvert laboratorium kode nummer, findes i kolonne 2 og 3 og 4 gennemsnittet på originale afrapporterede resultater for hvert prøvepar. Hver kolonne, 2, 3 og 4, repræsenterer hver sin runde med hvert sin generelle middelværdi, m , og prøvenavne, 4). Tomme celler betyder at der ikke er afrapporteret data for den pågældende komponent, mens data givet i kursiv, x , repræsenterer resultater for prøvepar, der er identificeret som outliers.

1.1.3 Intralaboratoriespredning på prøver i prøvepar

Spredningen på prøver i prøvepar indenfor hver celle (laboratorium), samt den generelle spredning på laboratoriernes middelværdier, s_y , er givet i Tabel 3.x illustreret nedenfor.

1) **Tabel 3.x** Intralaboratoriespredning på prøver i prøvepar for komponenten x

2)		NEXT III, 1. runde	NEXT III, 2. runde	NEXT III, 3. runde
		s_y	s_y	s_y
3)	Laboratorie	x	x	x
4)	kode nr.	NEXTII 00-41/NEXTII 00-42	NEXTII 01-43/NEXTII 01-44	NEXTII 02-45/NEXTII 02-46
5)	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
	x	x	x	x
6)	t	x	x	x
7)	P	x	x	x

s_y : spredning på middelværdier

Tabel 3.x formatet læses som følger:

- 1) Tabellen er nummereret, 3.x, hvor x er et nummer fra 1 til antallet af komponenter i præstationsprogrammet og komponentnavnet, x , fremgår ligeledes i titlen.
- 2) Første række, kolonne 2, 3 og 4, i Tabel 3.x indeholder en angivelse af navnet på præstationsprøvningsprogram og runde.
- 3) I række 3, kolonne 2, 3 og 4, er den generelle spredning på laboratoriernes middelværdier for hver enkeltrunde givet.
- 4) I række 4, kolonne 2, 3 og 4, er de tilsvarende navne på prøver i et par angivet.
- 5) Første kolonne angiver laboratoriets kode nummer. For hvert laboratorium kode nummer, findes i kolonne 2 til 4 spredningen på indenfor celler, dvs. middelværdien for hvert prøvepar. Kolonne 2

til 4 repræsenterer hver sin runde, 2), med hver sin generelle spredning, 3), og prøvenavn, 4). Tomme celler betyder, at der ikke er afrapporteret data for den pågældende komponent, hvorfor den pågældende celle er tom. Spredning indenfor celler givet i kursiv, *x*, repræsenterer resultater for prøvepar, der er identificeret som outliere.

6) t-værdien beregnes: $t = \sqrt{p} \cdot \frac{(m - \mu)}{s_y}$, hvor *p* er antallet af laboratorier, *m* er den generelle middelværdi, μ er den nominelle værdi og *s_y* er den generelle spredning på laboratoriernes middelværdier.

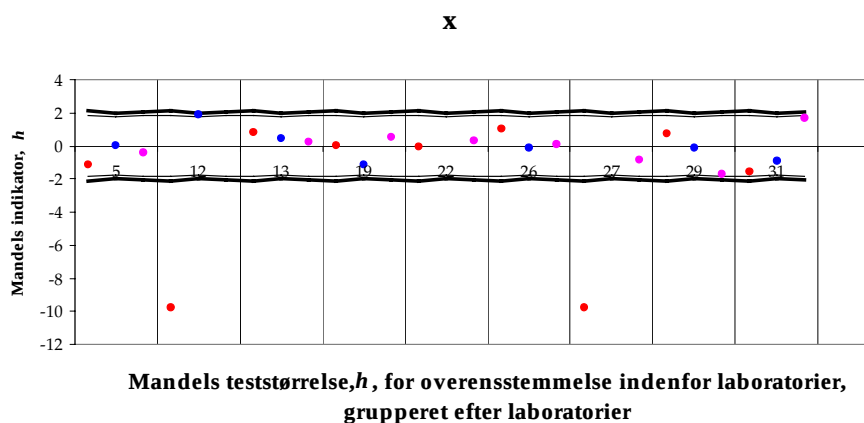
7) *P* er signifikansniveauet svarende til den beregnede to-sidet t-værdi.

P-værdien viser om den generelle middelværdi, *m*, afviger signifikant fra den nominelle værdi og er således en kontrol af den nominelle værdi (eller genfindingen på det udsendte prøvemateriale). Ligger *P*-værdien under 0.05 afvises nulhypotesen, mens en *P*-værdi over 0.05 er ensbetydende med, at den nominelle værdi betragtes som værende sand og de godkendte laboratoriers middelværdier ikke er signifikant forskellig fra den nominelle værdi.

1.1.4 Mandels h og k konsistens tests

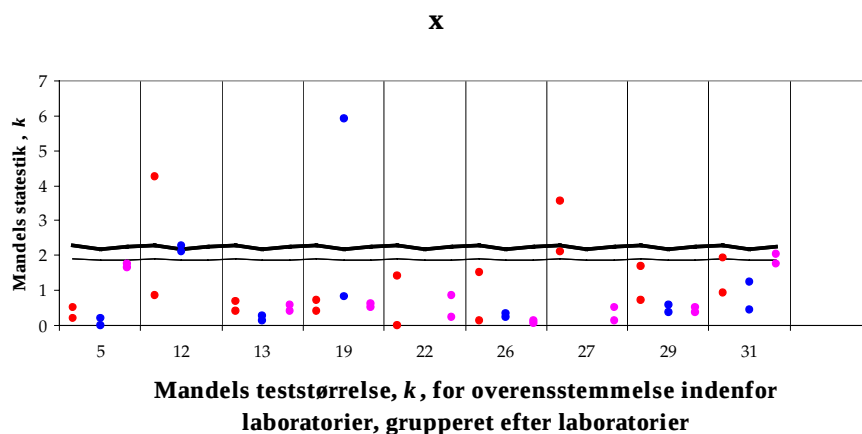
Mandels h og k konsistens tests kan betragtes som værende et grafisk redskab beskrivelse af variabiliteten i målemetoder og koncentrationsniveau. Mandels h og k grafer afbilder begge beregnede h hhv. k-værdier for hvert enkelt laboratorium og niveau som funktion af laboratorium kode nummer. Hver graf har som overskrift navnet på den pågældende komponent.

Mandels h konsistens parameter anvendes til at vurdere reproducerbarheden på tværs af laboratorier. Mandels h test parameter beregnes som afstanden fra hvert enkelt laboratoriet middelværdi til den generelle middelværdi (*m* i tabel 2) vægtet med spredningen mellem laboratorier (*s_y* i tabel 3) på det pågældende koncentrationsniveau. De kritiske h konsistensgrænser er afbildet på 5 % niveau med en tynd sort linie og på 1 % niveau med en fed sort linie.



Såfremt et laboratorium har en systematisk lav eller høj h værdi, uacceptabel nøjagtighed, kan der besluttet at diskvalificere det pågældende laboratorium uden videre dokumentation medmindre årsagen hertil kan findes.

Mandels k konsistens parameter anvendes til at vurdere repeterbarheden laboratorierne imellem. Mandels k test parameter beregnes som spredningen på prøvepar (angivet i tabel 3) vægtet med den gennemsnitlige spredning på prøvepar for alle laboratorier på det pågældende koncentrationsniveau. De kritiske k konsistensgrænser er afbildet på 5 % niveau med en tynd sort linie og på 1 % niveau med en fed sort linie.



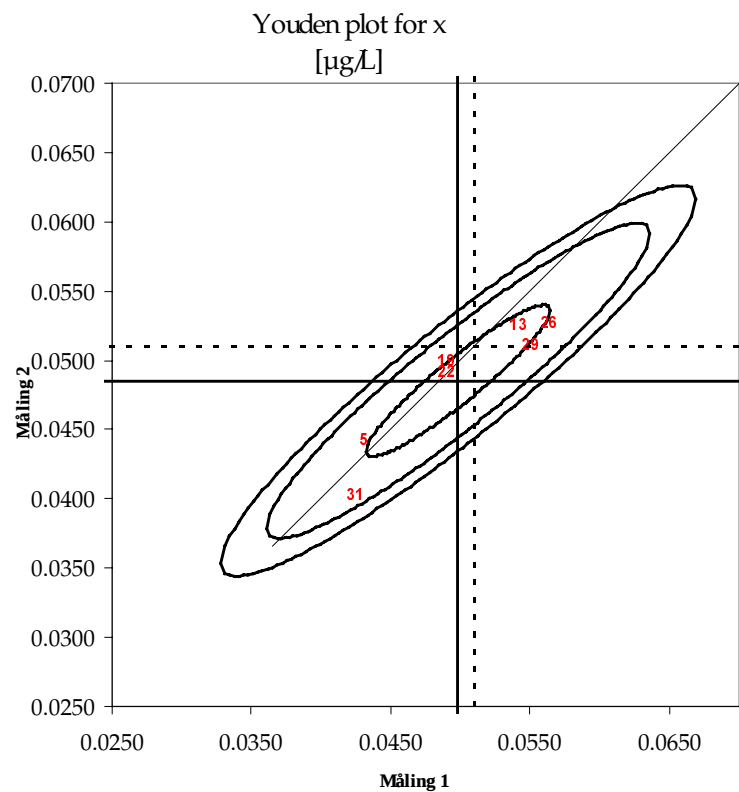
Såfremt et laboratorium generelt, dvs. på alle koncentrationsniveau, har stor variabilitet mellem replikat test resultater, som her laboratorium med kodenummer 12, kan det ligeledes besluttet at diskvalificere det pågældende laboratorium.

1.1.5 Youden plot med konfidenselipser

Youden plot med konfidenselipser giver et billede af variationen i standardafvigelser i præstationsprøvninger hvor der anvendes forskellige metoder som i NEXT. Standardafvigelsen varierer naturligt for forskellige analytiske metoder

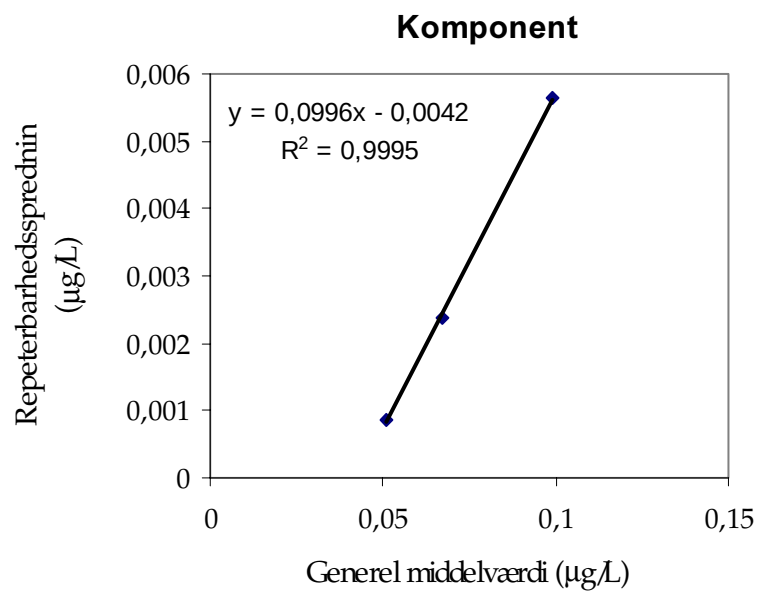
Grafen viser regressionslinien, $y=x$, for de nominelle værdier. Af hensyn til grafikens læsbarhed vises hvert koncentrationsniveau på hver sin graf. De stiplede linier repræsenterer de nominelle værdier for prøver i prøvepar, måling 1 og 2. De sorte fuldtoptrukne linier repræsenterer det generelle gennemsnit på dele af et prøvepar. Afstanden mellem skæringspunktet mellem vandrette og lodrette stiplede hhv. fuldt optrukne linier repræsenterer således afvigelsen mellem konsensusværdien og den nominelle værdi for det pågældende niveau og stof.

I Youden plottet ses konfidenselipser svarende til 68.3%, 95.5% og 99.7%, dvs. 1, 2 hhv. 3 gange spredningen på konsensusværdien.

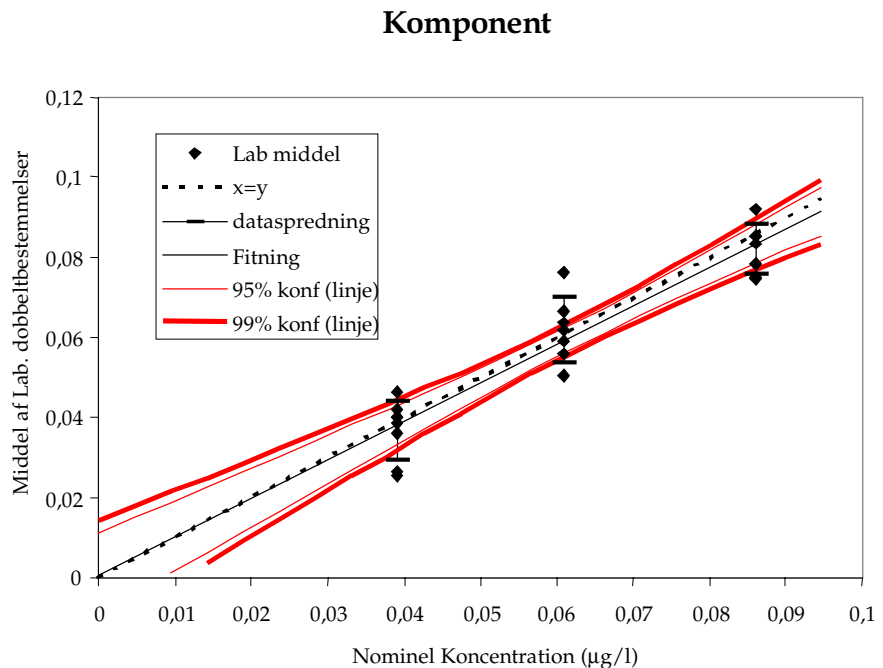


1.1.6 Regressionsanalyse

Indledningsvis evalueres reproduktionsstandardafvigelsen som funktion af den generelle middelværdi som illustreret nedenfor.



Antagelse om linearitet anvendes som model i den vægtede regression, som er vist nedenfor.



Den stiplede sorte linie repræsenterer regressionslinien $y=x$, mens den fuldtoptrukne linie repræsenterer regressionslinien for konsensusværdier som funktion af nominelle værdier. Usikkerhedsintervallerne på den genelle middelværdi (konsensusværdi) for hvert niveau repræsenterer den reproduktionsspredningen på hvert niveau.

Såfremt den stiplede linie ligger indenfor 95 % konfidenskurven er der ikke signifikant forskel på regressionslinien for konsensusværdier og linien $y=x$. Laboratoriers middelværdier, der ligger udenfor 99% konfidenskurven, er outliers.

1.1.7 Nøgleparametre og samlet vurdering

Afslutningsvis præsenteres en opsamling af nøgleparametre for den generelle analysekvalitet – outliers ikke medtaget. Tabellen designet er i stil med tabel 1 til 3 karakteristisk for hver komponent x .

Tabellen angiver for hver af de tre runder: p , som er antallet af laboratorier uden outliers, dvs. de laboratorier, der er medtaget i statistikken. Den nominelle værdi, μ , den generelle middelværdi for laboratoriernes resultater, m , genfindingsprocenten i forhold til den nominelle værdi, laboratoriespredningen $S(L)$, som angiver spredningen mellem laboratorier, repeterbarheden $S(r)$, som angiver spredningen mellem prøvepar, reproducerbarheden $S(R)$, som angiver den totale spredning, repeterbarhedsgrænsen, r , som er 95% fraktilen i fordelingen for den absolutte forskel mellem de to prøver ($r = S(r) \cdot 2.8$), reproducerbarhedsgrænsen, R , som er 95% fraktilen i fordelingen for den absolutte forskel mellem laboratoriernes måleresultater ($R = S(R) \cdot 2.8$), laboratorie variationskoefficient, $CV(r)$, som er $CV(r) = S(r) / \mu \cdot 100$, Total variationskoefficient, $CV(R)$, som er $CV(R) = S(R) / \mu \cdot 100$.

Tabel 4.x ISO 5725 Analyse kvalitetsparametre for komponenten x

Nøgleparametre	NEXT II, 1. runde	NEXT II, 2. runde	NEXT II, 3. runde
	NEXTII 00-41/NEXTII 00-42	NEXTII 01-43/NEXTII 01-44	NEXTII 02-45/NEXTII 02-46
p	x	x	x
μ [$\mu\text{g/L}$]	x	x	x
m [$\mu\text{g/L}$]	x	x	x
g [%]	x	x	x
S(L)	x	x	x
S(r)	x	x	x
S(R)	x	x	x
r	x	x	x
R	x	x	x
CV(r)	x	x	x
CV(R)	x	x	x

p: antal resultater

μ : nominel værdi

m: general middelværdi

g: genfindingsprocent

S(L): laboratoriespredning

S(r): repeterbarhed

S(R): reproducerbarhed

r: repeterbarhedsgrænse

R: reproducerbarhedsgrænse

CV(r): Laboratorie variationskoefficient

CV(R): Total variationskoefficient

2 Statistisk dokumentation af analysekvalitet

2.1 Komponenten AMPA

Tabel 1.1 Indrappporterede analyseresultater for komponenten AMPA [$\mu\text{g/L}$]

Laboratorie kode nr.	NEXT III, 1. runde		NEXT III, 2. runde		NEXT III, 3. runde	
	μ		μ		μ	
	0,083	0,083	0,060	0,060	0,037	0,037
	NEXTIII 03-61	NEXTIII 03-62	NEXTIII 03-63	NEXTIII 03-64	NEXTIII 04-65	NEXTIII 04-66
1	0,103	0,109	0,068	0,066	0,011	0,011
2	0,094	0,095	0,068	0,072	0,039	0,042
3	0,086	0,083	0,062	0,061	0,035	0,035
8	0,077	0,074				
12	0,069	0,071	0,053	0,054	0,045	0,043
13	0,081	0,077	0,047	0,050	0,036	0,036
14						
15					0,054	0,049
23	0,076	0,075	0,060	0,066	0,024	0,032
28					0,048	0,047
31						
d_c	0,0003		-0,0017		-0,0003	
s_{diff}	0,0036		0,0028		0,0038	
t	0,2546		1,4873		0,2546	
P	0,8075		0,1971		0,8064	

μ : nominel værdi

Tabel 2.1 Gennemsnitlige værdier af dobbeltprøveresultater for komponenten AMPA [$\mu\text{g/L}$]

Laboratorie kode nr.	NEXT III, 1. runde		NEXT III, 2. runde		NEXT III, 3. runde	
	m		m		m	
	0,0835		0,0605		0,0367	
	NEXTIII 03-61/NEXTIII 03-62		NEXTIII 03-63/NEXTIII 03-64		NEXTIII 04-65/NEXTIII 04-66	
1	0,1060		0,0666		0,0110	
2	0,0945		0,0700		0,0405	
3	0,0845		0,0615		0,0350	
8	0,0755					
12	0,0700		0,0535		0,0440	
13	0,0790		0,0485		0,0360	
15					0,0515	
23	0,0753		0,0631		0,0280	
28					0,0475	

m: generel middelværdi

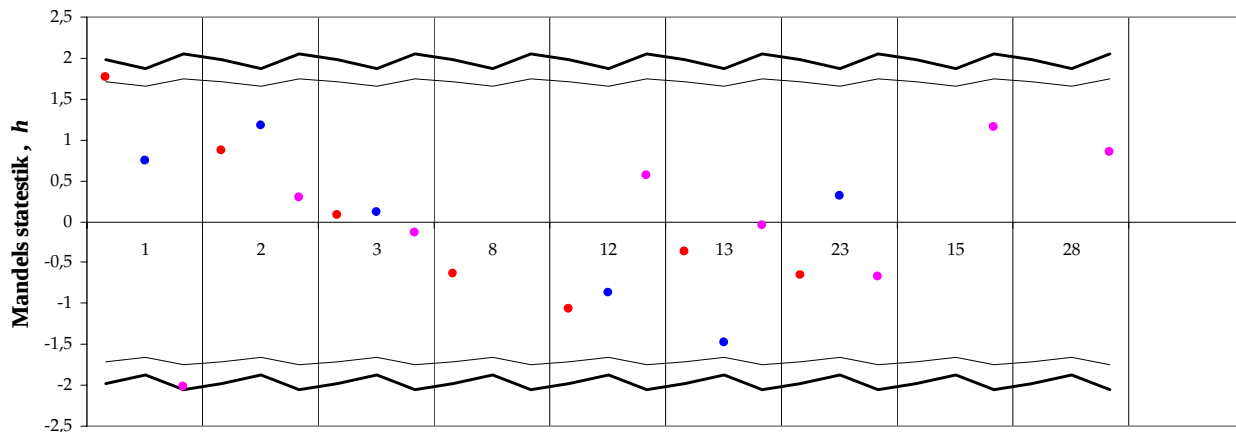
Tabel 3.1 Intralaboratoriespredning på prøver i prøvepar for komponenten AMPA

Laboratorie kode nr.	NEXT III, 1. runde		NEXT III, 2. runde		NEXT III, 3. runde	
	s_y		s_y		s_y	
	0,0127		0,0081		0,0128	
	NEXTIII 03-61/NEXTIII 03-62		NEXTIII 03-63/NEXTIII 03-64		NEXTIII 04-65/NEXTIII 04-66	
1	0,0042		0,0013		0,0002	
2	0,0007		0,0028		0,0021	
3	0,0021		0,0007		0,0000	
8	0,0021					
12	0,0014		0,0007		0,0014	
13	0,0028		0,0021		0,0000	
15					0,0035	
23	0,0010		0,0037		0,0057	
28					0,0007	
t	0,1134		0,1589		0,0698	
P	0,9134		0,8800		0,9463	

s_y : spredning på middelværdier

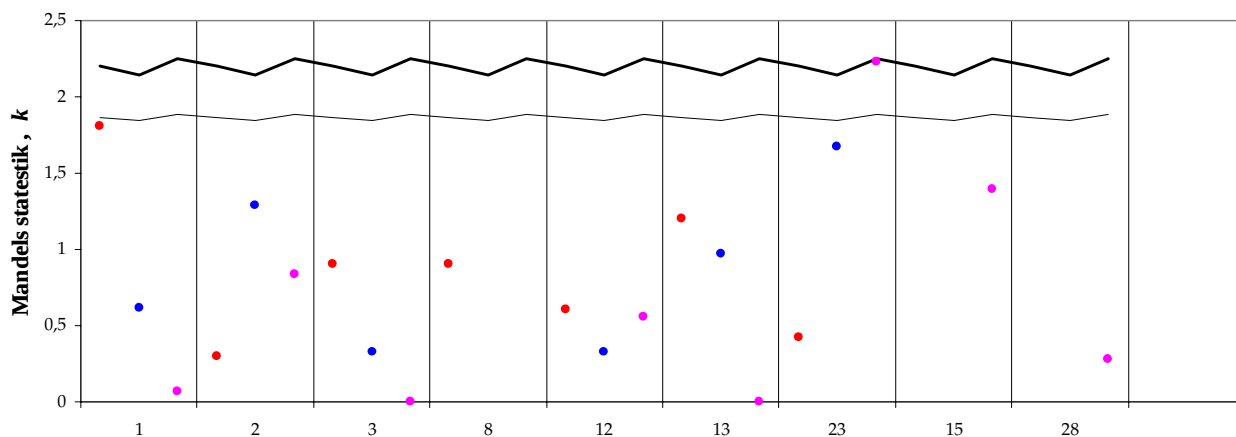
2.1.1 Mandels h og k konsistens tests

AMPA



Mandel's teststørrelse, h , for overensstemmelse mellem laboratorier, grupperet efter laboratorier

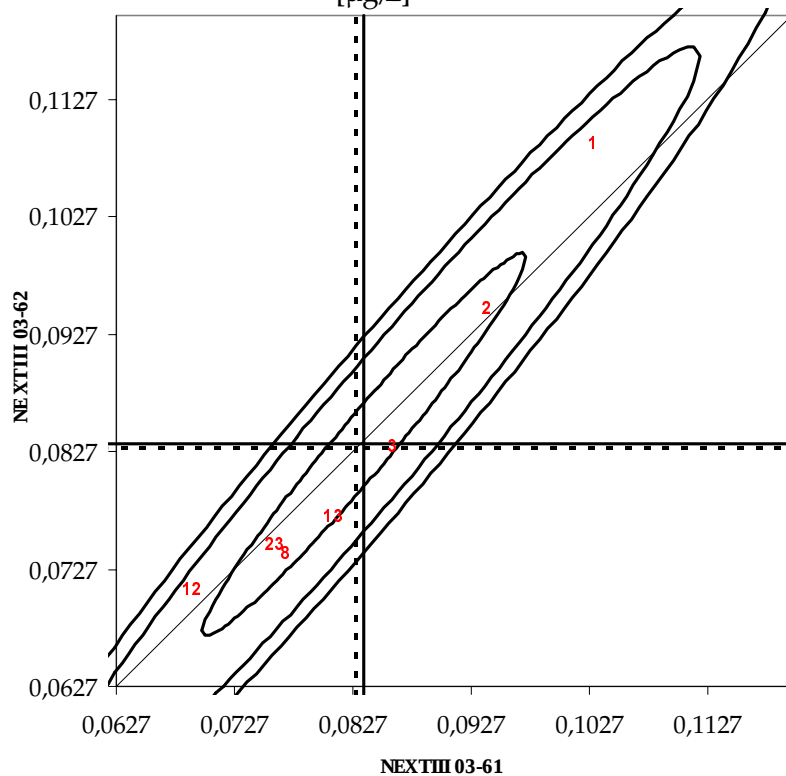
AMPA



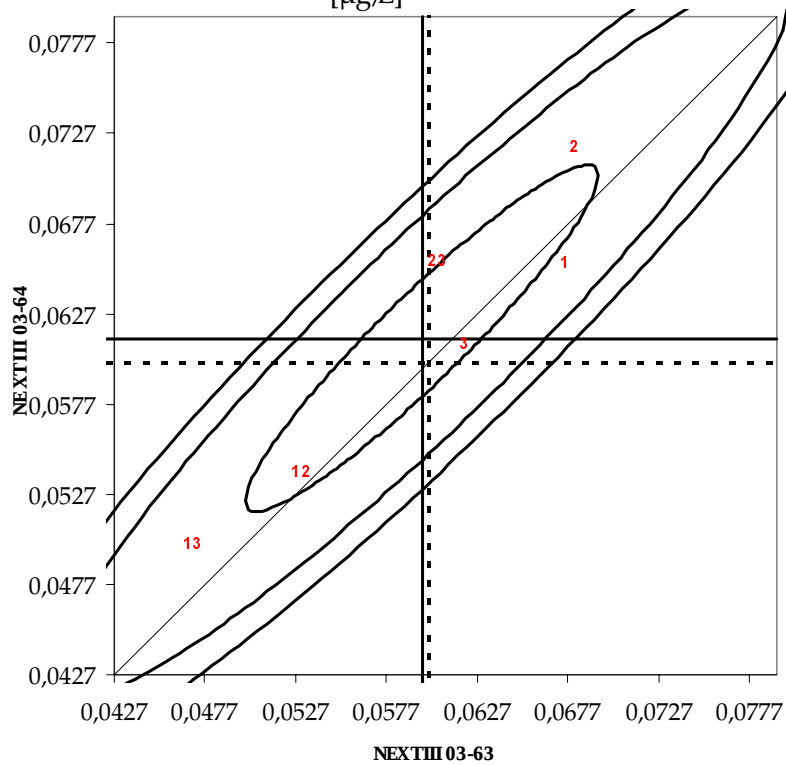
Mandel's teststørrelse, k , for overensstemmelse indenfor laboratorier, grupperet efter laboratorier

2.1.2 Youden plot med konfidenslipser

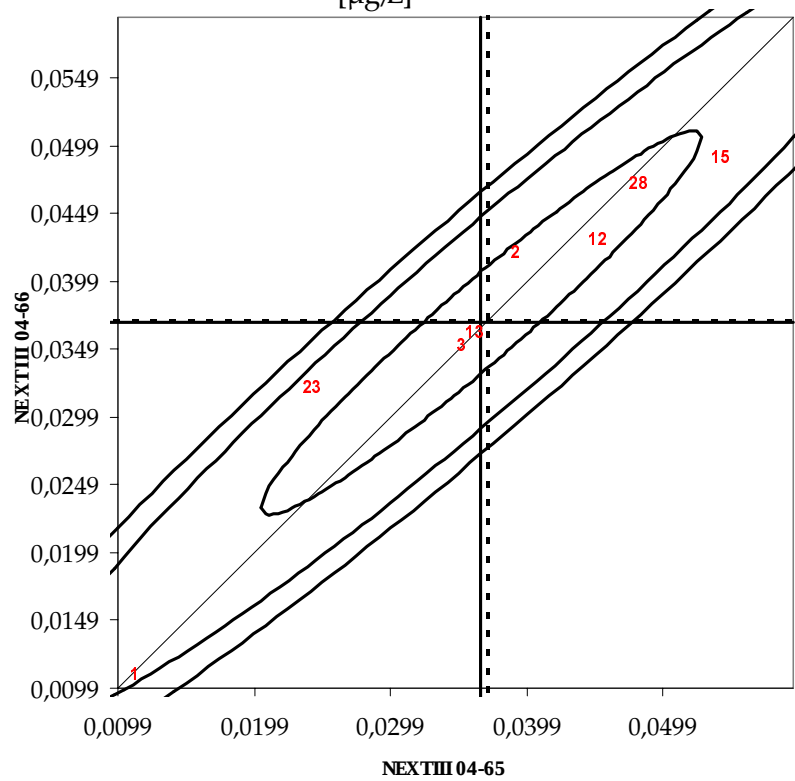
Youden plot for komponent Aminomethylphosphorsyre
[µg/L]



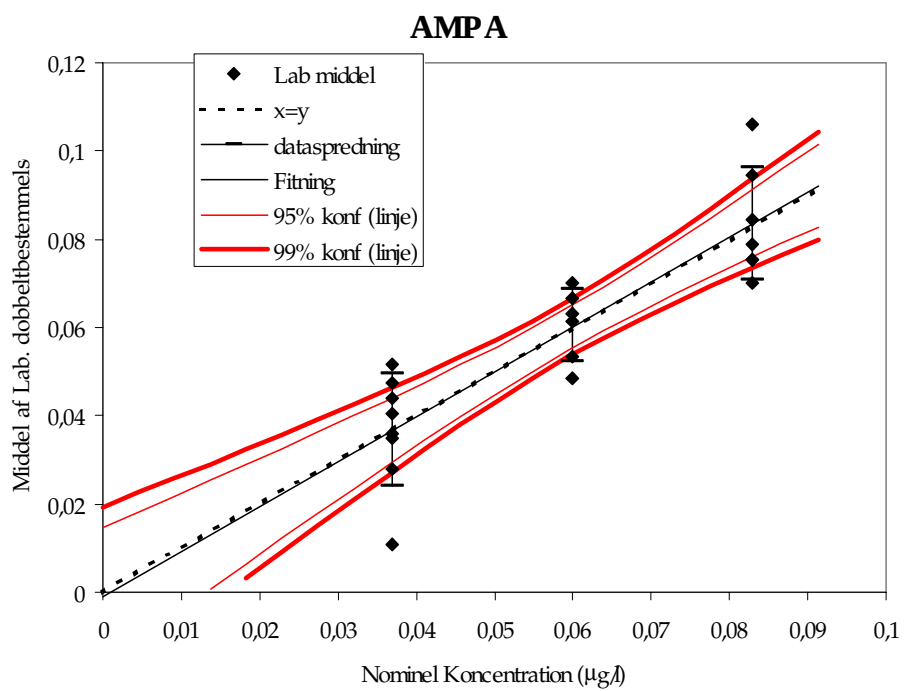
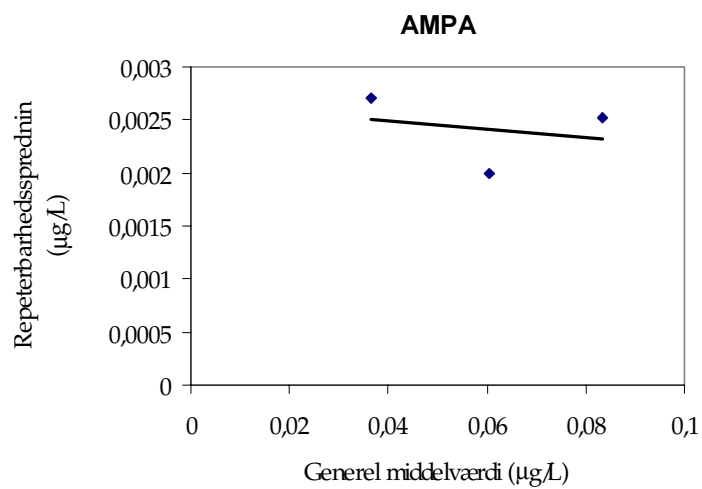
Youden plot for komponent Aminomethylphosphorsyre
[µg/L]



Youden plot for komponent AMPA
[µg/L]



2.1.3 Regressionsanalyse



2.1.4 Nøgleparametre og samlet vurdering

Tabel 4.1 ISO 5725 Analysekvalitetsparametre for komponenten AMPA

Nøgleparametre	NEXT III, 1. runde	NEXT III, 2. runde	NEXT III, 3. runde
	NEXTIII 03-61/NEXTIII 03-62	NEXTIII 03-63/NEXTIII 03-64	NEXTIII 04-65/NEXTIII 04-66
p	7	6	8
μ [$\mu\text{g/L}$]	0,083	0,060	0,037
m [$\mu\text{g/L}$]	0,0835	0,0605	0,0367
g [%]	100,7	100,9	99,1
S(L)	0,0125	0,0080	0,0126
S(r)	0,0025	0,0020	0,0027
S(R)	0,0128	0,0082	0,0129
r	0,0071	0,0056	0,0076
R	0,0358	0,0230	0,0362
CV(r)	3,0	3,3	7,3
CV(R)	15	14	35

p: antal resultater

μ : nominal værdi

m: general middelværdi

g: genfindingsprocent

S(L): laboratoriespredning

S(r): repeterbarhed

S(R): reproducerbarhed

r: repeterbarhedsgænse

R: reproducerbarhedsgænse

CV(r): Laboratorie variationskoefficient

CV(R): Total variationskoefficient

Samlet vurdering af AMPA:

Der kan ikke påvises signifikant forskel på prøverne i hvert prøvepar, eller på general middelværdi og nominal værdi, jvf. tabel 1 og 3.

Der er ikke fundet linearitet i repeterbarhedsspredningen som funktion af generel middelværdi i dette tilfælde, jvf. regressionsanalyse fig. 1.

Der er ikke signifikant forskel på den vægtede regressionslinje for konsensusværdier og linjen $y=x$, jvf. regressionsanalyse fig. 2.

2.2 Komponenten Glyphosat

Tabel 1.2 Indrapporterede analyseresultater for komponenten Glyphosat [$\mu\text{g/L}$]

Laboratorie kode nr.	NEXT III, 1. runde		NEXT III, 2. runde		NEXT III, 3. runde	
	μ		μ		μ	
	0,086	0,086	0,061	0,061	0,039	0,039
	NEXTIII 03-61	NEXTIII 03-62	NEXTIII 03-63	NEXTIII 03-64	NEXTIII 04-65	NEXTIII 04-66
1	0,074	0,076	0,077	0,075	0,027	0,026
2	0,085	0,082	0,067	0,066	0,039	0,041
3	0,086	0,085	0,063	0,064	0,039	0,038
8	0,115	0,073				
12	0,093	0,091	0,050	0,051	0,040	0,044
13	0,080	0,077	0,055	0,057	0,036	0,036
14						
15	0,086	0,085	0,062	0,062	0,040	0,040
23	0,077	0,072	0,059	0,060	0,021	0,030
28					0,048	0,045
31						
d_c	0,0017		-0,0003		-0,0013	
S_{diff}	0,0023		0,0013		0,0038	
t	1,8986		0,6179		0,9458	
P	0,1064		0,5593		0,3757	

μ : nominel værdi

Tabel 2.2 Gennemsnitlige værdier af dobbeltprøveresultater for komponenten Glyphosat [$\mu\text{g/L}$]

Laboratorie kode nr.	NEXT III, 1. runde	NEXT III, 2. runde	NEXT III, 3. runde
	m	m	m
	0,0821	0,0620	0,0369
	NEXTIII 03-61/NEXTIII 03-62	NEXTIII 03-63/NEXTIII 03-64	NEXTIII 04-65/NEXTIII 04-66
1	0,0751	0,0764	0,0265
2	0,0835	0,0665	0,0400
3	0,0855	0,0635	0,0385
8	0,0940		
12	0,0920	0,0505	0,0420
13	0,0785	0,0560	0,0360
15	0,0855	0,0620	0,0400
23	0,0747	0,0592	0,0255
28			0,0465

m: generel middelværdi

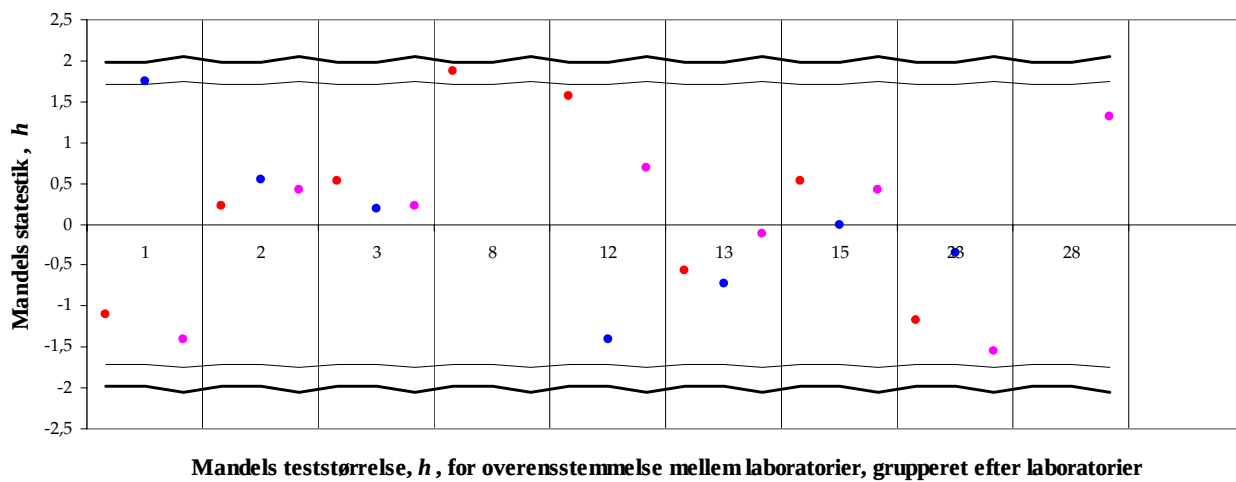
Tabel 3.2 Intralaboratoriespredning på prøver i prøvepar for komponenten Glyphosat

Laboratorie kode nr.	NEXT III, 1. runde	NEXT III, 2. runde	NEXT III, 3. runde
	S_y	S_y	S_y
	0,0063	0,0082	0,0073
	NEXTIII 03-61/NEXTIII 03-62	NEXTIII 03-63/NEXTIII 03-64	NEXTIII 04-65/NEXTIII 04-66
1	0,0020	0,0012	0,0007
2	0,0021	0,0007	0,0014
3	0,0007	0,0007	0,0007
8	0,0000		
12	0,0014	0,0007	0,0028
13	0,0021	0,0014	0,0000
15	0,0007	0,0000	0,0000
23	0,0033	0,0006	0,0064
28			0,0021
t	1,6262	0,3245	0,8158
P	0,1550	0,7566	0,4415

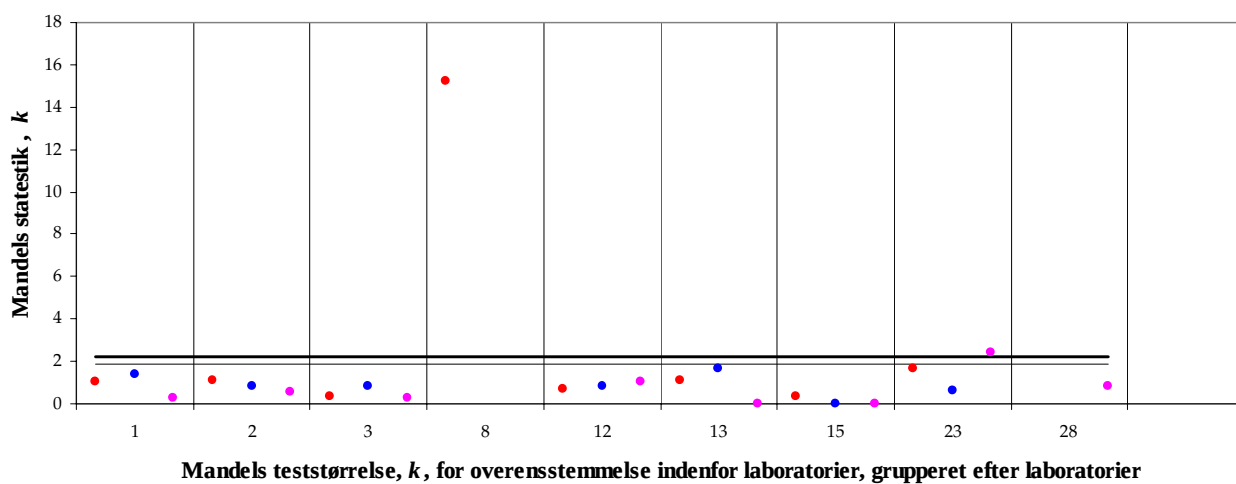
S_y : spredning på middelværdier

2.2.1 Mandels h og k konsistens tests

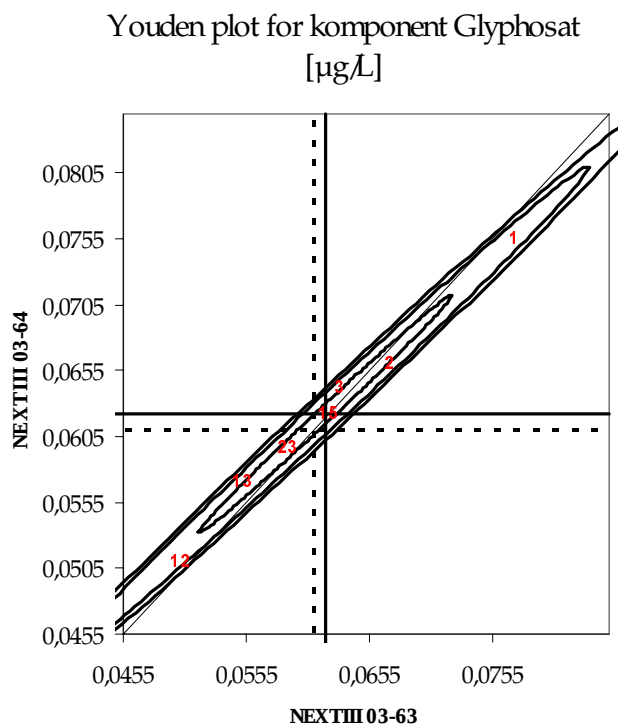
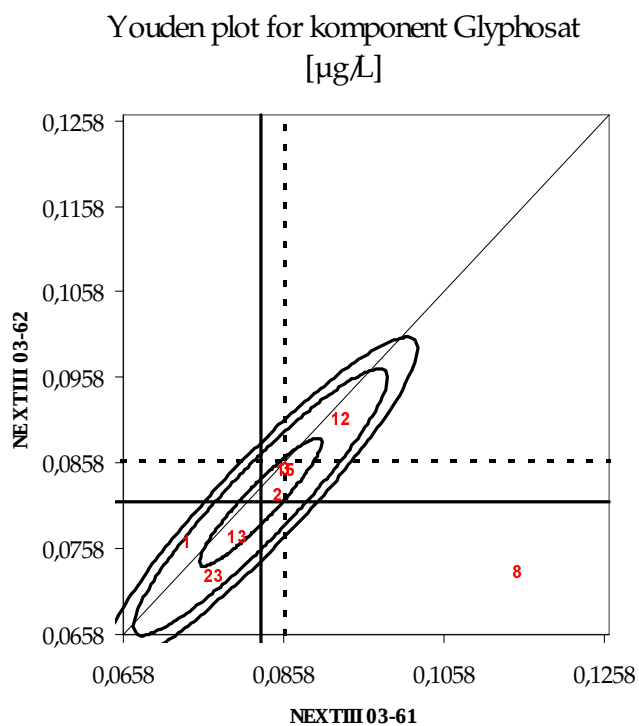
Glyphosat



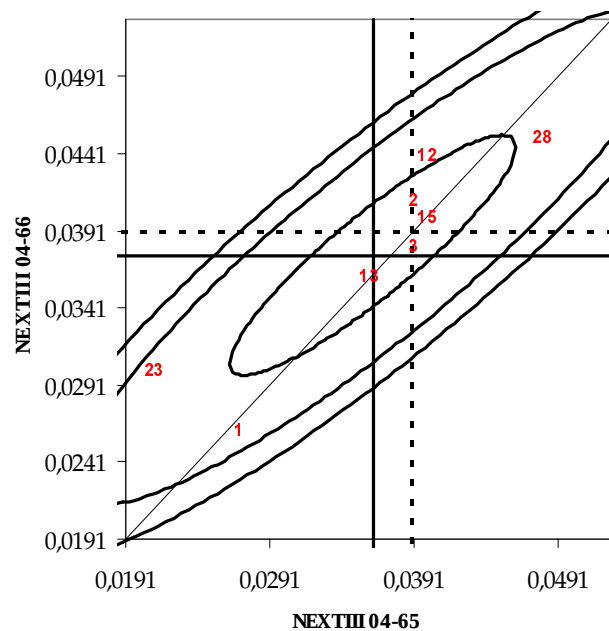
Glyphosat



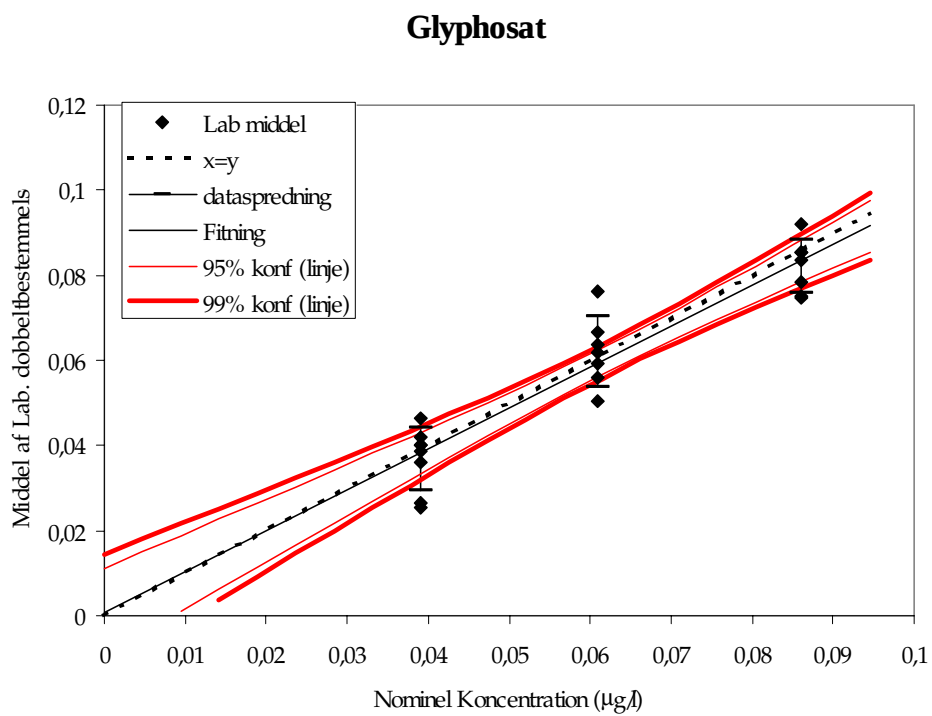
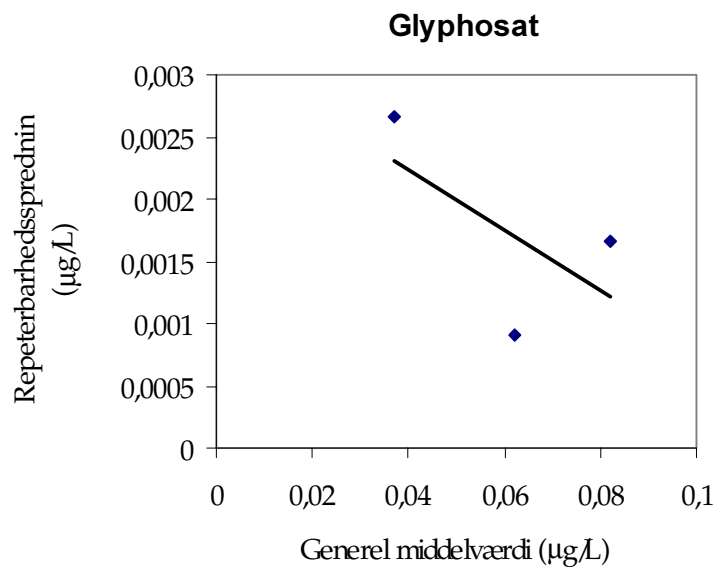
2.2.2 Youden plot med konfidensellipser



Youden plot for komponent Glyphosat
[µg/L]



2.2.3 Regressionsanalyse



2.2.4 Nøgleparametre og samlet vurdering

Tabel 4.2 ISO 5725 Analyse kvalitetsparametre for komponenten Glyphosat

Nøgleparametre	NEXT III, 1. runde	NEXT III, 2. runde	NEXT III, 3. runde
	NEXTIII 03-61/NEXTIII 03-62	NEXTIII 03-63/NEXTIII 03-64	NEXTIII 04-65/NEXTIII 04-66
p	7	7	8
μ [$\mu\text{g/L}$]	0,086	0,061	0,039
m [$\mu\text{g/L}$]	0,0821	0,0620	0,0369
g [%]	95,5	101,7	94,6
S(L)	0,0062	0,0082	0,0071
S(r)	0,0017	0,0009	0,0027
S(R)	0,0064	0,0082	0,0076
r	0,0047	0,0025	0,0075
R	0,0180	0,0231	0,0212
CV(r)	1,9	1,5	6,8
CV(R)	7	14	19

p: antal resultater

μ : nominel værdi

m: general middelværdi

g: genfindingsprocent

S(L): laboratoriespredning

S(r): repeterbarhed

S(R): reproducerbarhed

r: repeterbarhedsgrænse

R: reproducerbarhedsgrænse

CV(r): Laboratorie variationskoefficient

CV(R): Total variationskoefficient

Samlet vurdering af glyphosat:

Der kan ikke påvises signifikant forskel på prøverne i hvert prøvepar, eller på general middelværdi og nominel værdi.

Der er ikke fundet linearitet i repeterbarhedsspredningen som funktion af generel middelværdi i dette tilfælde.

Der er ikke signifikant forskel på den vægtede regressionslinie for konsensusværdier og linien $y=x$.

2.3 Komponenten Trichloreddikesyre

Tabel 1.3 Indrapporterede analyseresultater for komponenten Trichloreddikesyre [$\mu\text{g/L}$]

Laboratorie kode nr.	NEXT III, 1. runde		NEXT III, 2. runde		NEXT III, 3. runde	
	μ		μ		μ	
	0,089	0,089	0,081	0,081	0,066	0,066
	NEXTIII 03-61	NEXTIII 03-62	NEXTIII 03-63	NEXTIII 03-64	NEXTIII 04-65	NEXTIII 04-66
1			0,062	0,060	0,032	0,031
2	0,085	0,080	0,068	0,073	0,065	0,065
3	0,088	0,089	0,096	0,096	0,094	0,096
8						
12	0,090	0,088	0,063	0,062	0,051	0,052
13	0,118	0,112	0,085	0,082	0,072	0,072
14						
15						
23	0,094	0,093	0,062	0,061	0,027	0,027
28						
31						
d_c	0,0025		0,0004		-0,0002	
S_{diff}	0,0029		0,0028		0,0012	
t	1,9157		0,3190		0,4302	
P	0,1279		0,7626		0,6849	

μ : nominal værdi

Tabel 2.3 Gennemsnitlige værdier af dobbeltprøveresultater for komponenten Trichloreddikesyre [$\mu\text{g/L}$]

Laboratorie kode nr.	NEXT III, 1. runde	NEXT III, 2. runde	NEXT III, 3. runde
	m	m	m
	0,0937	0,0725	0,0570
	NEXTIII 03-61/NEXTIII 03-62	NEXTIII 03-63/NEXTIII 03-64	NEXTIII 04-65/NEXTIII 04-66
1		0,0610	0,0316
2	0,0825	0,0705	0,0650
3	0,0885	0,0960	0,0950
12	0,0890	0,0625	0,0515
13	0,1150	0,0835	0,0720
23	0,0934	0,0614	0,0270

m: generel middelværdi

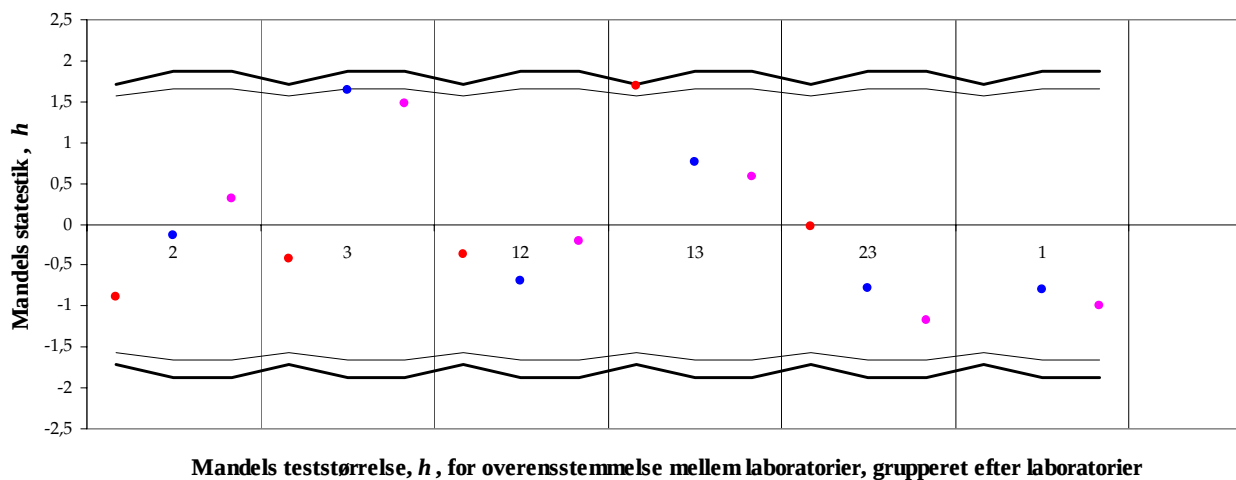
Tabel 3.3 Intralaboratoriespredning på prøver i prøvepar for komponenten Trichloreddikesyre

Laboratorie kode nr.	NEXT III, 1. runde	NEXT III, 2. runde	NEXT III, 3. runde
	S_y	S_y	S_y
	0,0125	0,0144	0,0257
	NEXTIII 03-61/NEXTIII 03-62	NEXTIII 03-63/NEXTIII 03-64	NEXTIII 04-65/NEXTIII 04-66
1		0,0014	0,0012
2	0,0035	0,0035	0,0000
3	0,0007	0,0000	0,0014
12	0,0014	0,0007	0,0007
13	0,0042	0,0021	0,0000
23	0,0004	0,0008	0,0000
t	0,8350	1,4516	0,8550
P	0,4507	0,2063	0,4316

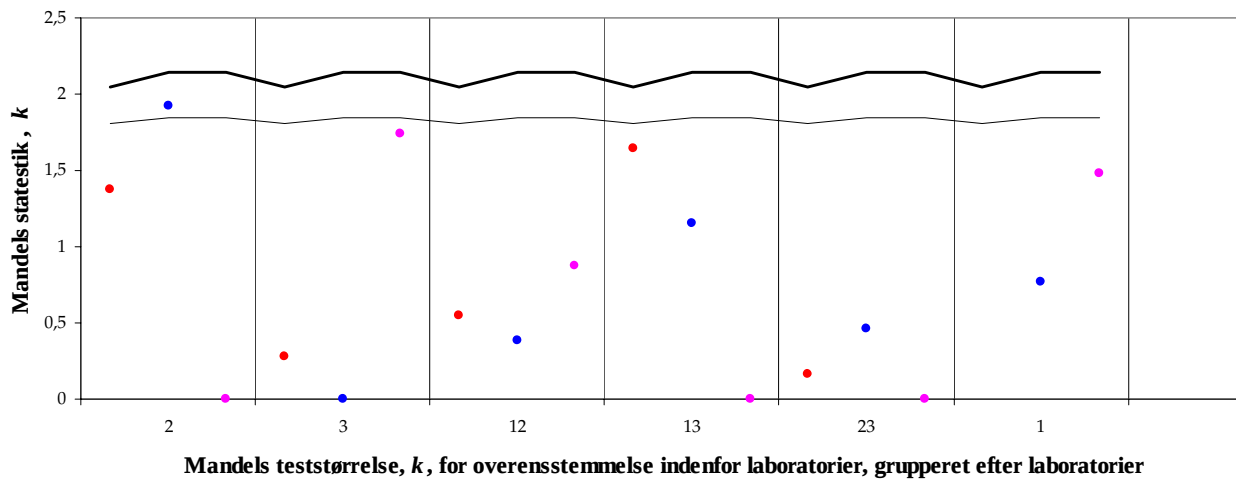
s_y : spredning på middelværdier

2.3.1 Mandels h og k konsistens tests

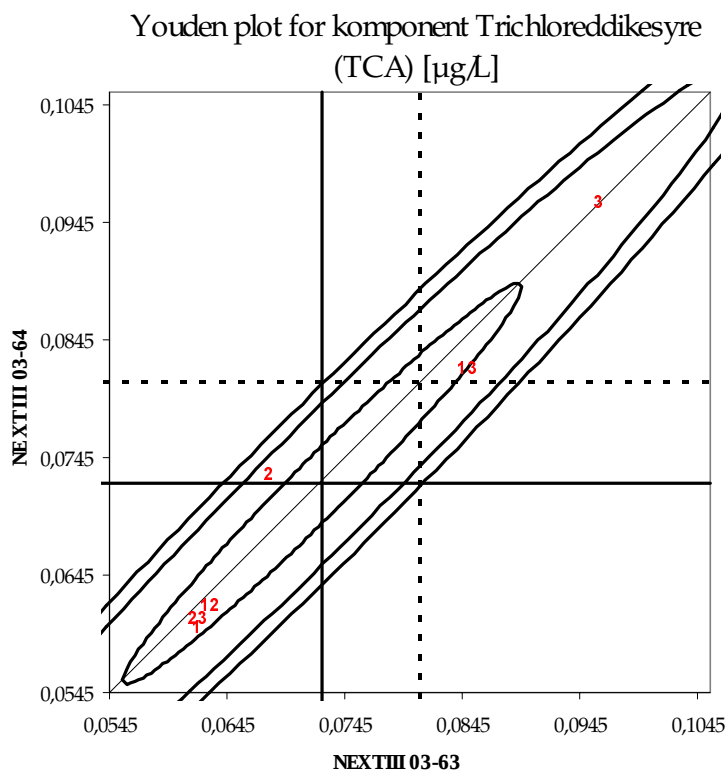
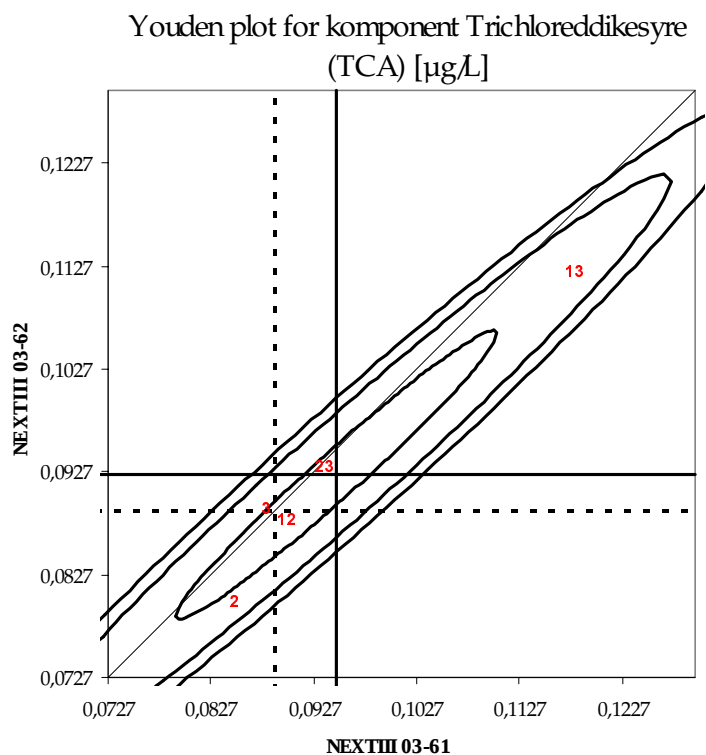
Trichloreddikesyre



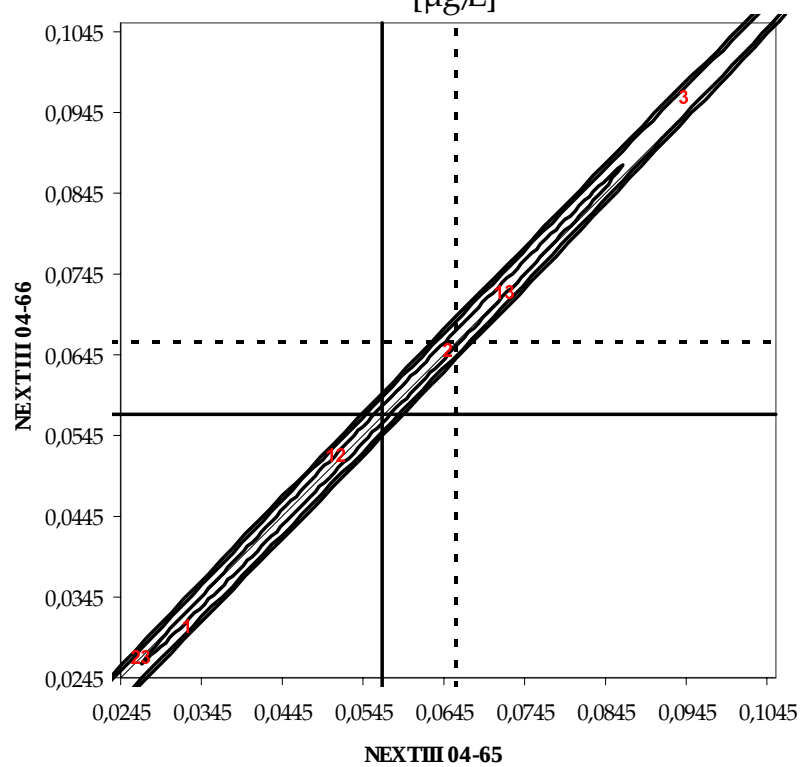
Trichloreddikesyre



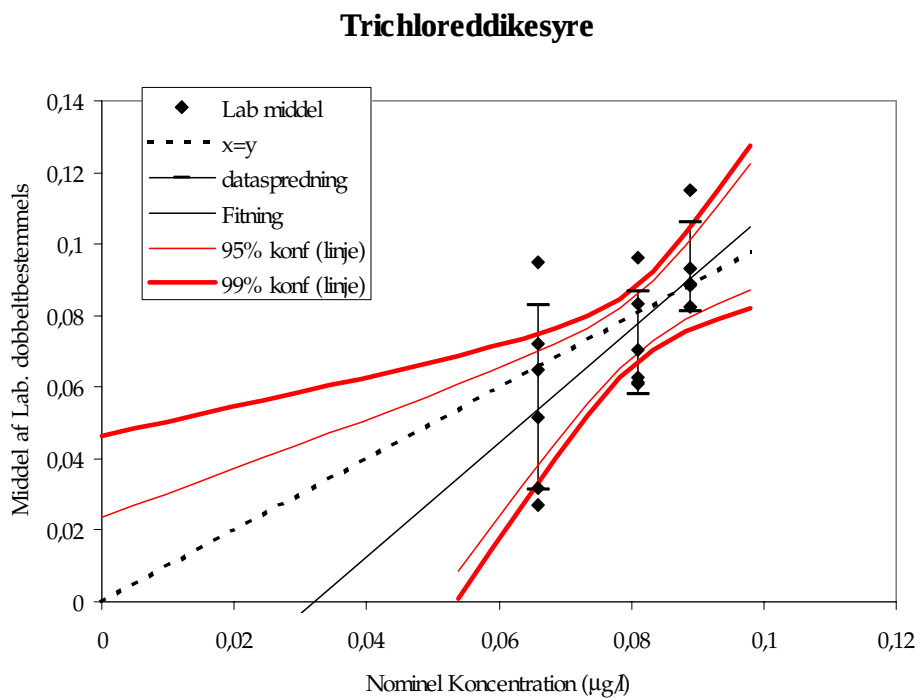
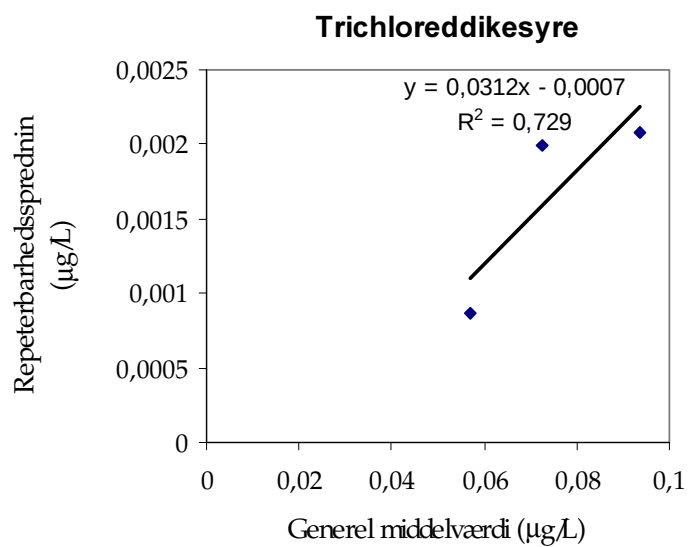
2.3.2 Youden plot med konfidenselipser



Youden plot for komponent Trichloreddikesyre
[µg/L]



2.3.3 Regressionsanalyse



2.3.4 Nøgleparametre og samlet vurdering

Tabel 4.3 ISO 5725 Analysekvalitetsparametre for komponenten Trichloreddikesyre

Nøgleparametre	NEXT III, 1. runde	NEXT III, 2. runde	NEXT III, 3. runde
	NEXTIII 03-61/NEXTIII 03-62	NEXTIII 03-63/NEXTIII 03-64	NEXTIII 04-65/NEXTIII 04-66
p	5	6	6
μ [$\mu\text{g/L}$]	0,089	0,081	0,066
m [$\mu\text{g/L}$]	0,0937	0,0725	0,0570
g [%]	105,3	89,5	86,4
S(L)	0,0124	0,0143	0,0257
S(r)	0,0021	0,0020	0,0009
S(R)	0,0126	0,0144	0,0257
r	0,0058	0,0056	0,0024
R	0,0353	0,0404	0,0720
CV(r)	2,3	2,5	1,3
CV(R)	14	18	39

p: antal resultater

μ : nominel værdi

m: general middelværdi

g: genfindingsprocent

S(L): laboratoriespredning

S(r): repeterbarhed

S(R): reproducerbarhed

r: repeterbarhedsgænse

R: reproducerbarhedsgænse

CV(r): Laboratorie variationskoefficient

CV(R): Total variationskoefficient

Samlet vurdering af trichloreddikesyre:

Der kan ikke påvises signifikant forskel på prøverne i hvert prøvepar, eller på general middelværdi og nominel værdi, jvf. tabel 1.3 og 3.3.

Der er fundet linearitet i repeterbarhedsspredningen som funktion af generel middelværdi i dette tilfælde, jvf. regressionsanalyse fig. 1.

Der er ikke signifikant forskel på den vægtede regressionslinie for konsensusværdier og linien $y=x$, jvf. regressionsanalyse fig.2.

På grund af den store spredning på de relativ få resultater er det vanskeligt at vurdere analysekvaliteten for det enkelte laboratorium. Den store tilfældige spredning på parameteren tyder på at parameteren er vanskelig at analysere.

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU - er en forskningsinstitution i Miljøministeriet. 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
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat
Afd. for Systemanalyse
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Marin Økologi
Afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi
Afd. for Arktisk Miljø

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

Forsknings, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat
Afd. for Marin Økologi
Afd. for Terrestrisk Økologi
Afd. for Ferskvandsøkologi

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

Afd. for Vildtbiologi og Biodiversitet

Publikationer:

DMU udgiver populærfaglige bøger ("MiljøBiblioteket"), faglige rapporter, tekniske anvisninger, samt års-rapporter. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web. I årsrapporten findes en oversigt over det pågældende års publikationer.