

# Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen

Nr. 47 1993

## GRUMO 2 præstationsprøvning

**Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen  
Nr. 47 1993**

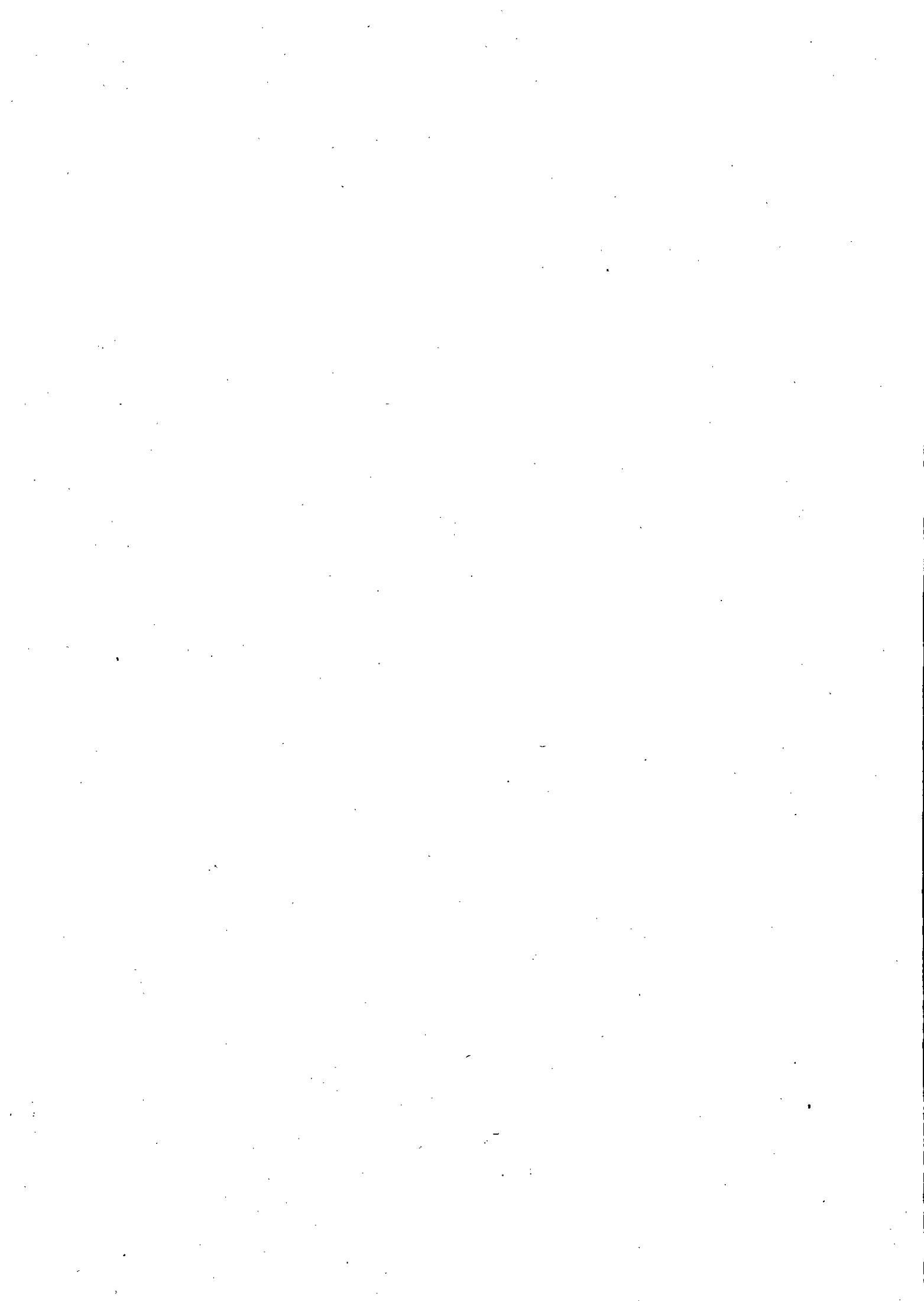
**GRUMO 2  
præstationsprøvning**

**AOX, NVOC, VOX, cyanid, barium, bly, bor,  
chrom, kobber, selen, vanadium og zink**

**Kirsten J. Andersen, Lis Rasmussen  
og Ulla Lund  
Vandkvalitetsinstituttet**

**MILJØSTYRELSEN  
BIBLIOTEKET  
Strandgade 29  
1401 København K**

**Miljøministeriet Miljøstyrelsen**



## INDHOLDSFORTEGNELSE

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1.    | FORORD   | 5  |
| 2.    | GENNEMFØRELSE AF PRÆSTATIONSPRØVNING               | 7  |
| 2.1   | Kontrolundersøgelser                               | 7  |
| 2.1.1 | Kontrol af blindbidrag                             | 7  |
| 2.1.2 | Kontrol af homogenitet og stabilitet               | 8  |
| 2.1.3 | Kontrol af prøvematerialets indhold, nominal værdi | 10 |
| 3.    | STATISTISK BEHANDLING AF DATA                      | 11 |
| 3.1   | Kontrol af data for outliers og fejl               | 11 |
| 3.2   | Kontrol af varians inden for prøvepar              | 11 |
| 3.3   | Kontrol af forskelle inden for prøvepar            | 11 |
| 3.4   | Kontrol af genfinding                              | 12 |
| 4.    | FASTLÆGGELSE AF NOMINEL VÆRDI                      | 13 |
| 5.    | RESULTATER   | 21 |
| 5.1   | AOX  | 25 |
| 5.2   | NVOC   | 29 |
| 5.3   | VOX  | 33 |
| 5.4   | Total cyanid                                       | 37 |
| 5.5   | Barium   | 41 |
| 5.6   | Bly  | 45 |
| 5.7   | Bor  | 49 |
| 5.8   | Chrom  | 53 |
| 5.9   | Kobber   | 57 |
| 5.10  | Selen  | 61 |
| 5.11  | Vanadium   | 65 |
| 5.12  | Zink   | 69 |
| 6.    | DISKUSSION OG KONKLUSION                           | 73 |
| 7.    | REFERENCER   | 75 |

## BILAGSFORTEGNELSE

|         |  |    |
|---------|--|----|
| BILAG 1 | LABORATORIER TILSENDT PRØVER<br>I PRÆSTATIONSPRØVNINGEN                                  | 77 |
| BILAG 2 | PLAN FOR PRÆSTATIONSPRØVNINGEN   | 79 |
| BILAG 3 | FREMSTILLING AF PRØVEMATERIALE<br>OG STAMOPLØSNINGER                                     | 83 |
| BILAG 4 | ANALYSEMETODER   | 91 |
| BILAG 5 | LABORATORIERNES BEMÆRKNINGER<br>OG ANALYSEDETEKTIONSGRÆNSER<br>OPGIVET AF LABORATORIERNE | 95 |
| BILAG 6 | SYMBOLFORKLARING   | 99 |

## 1. FORORD

I tidsrummet 10. december 1992 - 12. januar 1993 er der gennemført en præstationsprøvning for bestemmelse af adsorberbart organisk halogen, ikke-flygtigt organisk kulstof, flygtigt organisk halogen, total cyanid, barium, bly, bor, chrom, kobber, selen, vanadium og zink i grundvand. Præstationsprøvningen benævnes Grumo II.

I september - oktober 1992 er der yderligere gennemført en præstationsprøvning, Grumo I, der vedrører aluminium, arsen, cadmium, litium, molybdæn, nikkel, strontium, bromid, iodid og anioniske overfladeaktive stoffer i grundvand /7/. Begge præstationsprøvnings gennemførelse er led i udvælgelsen af laboratorier til udførelse af analysearbejde i forbindelse med grundvandsovervågningen. Præstationsprøvningserne skal således ses som en opfølgning af præstationsprøvningserne/interkalibreringerne af de samme variabler i 1989 /3,4,5,6/.

Præstationsprøvningen er gennemført i henhold til retningslinierne beskrevet i dokument vedrørende "procedurer og analyse af data ved parallelprøvninger af miljøanalyser" udarbejdet af en arbejdsgruppe nedsat af Miljøstyrelsen /1/.

Laboratoriernes analyseresultater findes afrapporteret både i denne rapport og i en statistisk rapport over præstationsprøvningen /8/. Store dele af rapporterne er identiske, idet den statistiske rapport dog indeholder dokumentationsmaterialet for prøvematerialets egnethed og ligeledes mere materiale vedrørende den statistiske behandling af resultaterne. I nærværende rapport er alene anført konklusionerne af de udførte undersøgelser.



## 2. GENNEMFØRELSE AF PRÆSTATIONS-PRØVNINGEN

Præstationsprøvningen omfattede bestemmelse af adsorberbart organisk halogen (AOX), ikke-flygtigt organisk kulstof (NVOC), flygtigt organisk halogen (VOX), total cyanid (CN), barium (Ba), bly (Pb), bor (B), chrom (Cr), kobber (Cu), selen (Se), vanadium (V) og zink (Zn) i grundvand. Prøvningen blev afholdt i perioden 10. december 1992 - 12. januar 1993 dog således, at analyserne for AOX, NVOC, VOX og total cyanid skulle udføres den 10. december 1992.

Prøverne er nærmere beskrevet i bilag 2, der også indeholder den orienteringsskrivelse, der blev udsendt til laboratorierne.

Ialt 21 laboratorier har modtaget prøver i forbindelse med gennemførelsen af GRUMO I. Af disse var 16 laboratorier danske. Med det formål at kontrollere det udsendte prøvemateriale, deltog 5 udenlandske laboratorier og et dansk forskningslaboratorium. De deltagende laboratorier fremgår af bilag 1. Desuden indgår VKI's resultater i resultattabellerne.

Fremstilling af prøvematerialet fremgår af bilag 3. For samtlige analysevariabler er udsendt et syntetisk prøvepar og to naturlige prøvepar (ialt 6 prøver per analysevariabel).

### 2.1 KONTROLUNDERSØGELSER

#### 2.1.1 KONTROL AF BLINDBIDRAG

I forbindelse med fremstilling af det naturlige prøvepar EF til bestemmelse af VOX er der bestemt indholdet af trichlorethylen i prøveparret. Indholdet af trichlorethylen er omregnet til indhold af organisk bundet chlor, hvilket fremgår af tabel 4.3.

Prøvefremstillingsdunke og prøveflasker til sporelementprøver har forud for anvendelse gennemgået en intensiv syrerensningsprocedure med anvendelse af salpetersyre og saltsyre. Efterfølgende skylningsprocedurer og aftapning er foregået under rentrumsbetingelser.

Der er ikke konstateret indhold af barium, bly, chrom eller vanadium større end analysedetektningsgrænsen i de udtagne prøveflasker. Der er i få tilfælde konstateret indhold af kobber, selen og zink på op til to gange analysedetektningsgrænsen i de udtagne prøveflasker. Heraf findes kun Cu og Zn i et antal flasker, der er større end hvad der er statistisk set måtte forventes omkring analysedetektningsgrænsen. For de kontrollerede dunke (prøve S og W) er der ikke konstateret indhold



af barium, bly, chrom, selen eller vanadium større end analysedetek-  
tionsgrænsen, men der er fundet indhold af kobber og zink på hen-  
holdsvis 0,3 og 0,4 µg/l. Disse dunke er rutinemæssigt igen skyllet  
med milliporevand forud for anvendelsen, hvorfor blindbidraget for  
dunk 6 og 8 (prøve S og W) med stor sandsynlighed er mindre end de  
påviste indhold på 0,3 µg/l Cu og 0,4 µg/l Zn.

### 2.1.2 KONTROL AF HOMOGENITET OG STABILITET

I forbindelse med aftapning af prøverne blev disse mærket med aftap-  
ningsrækkefølge. Under aftapningen er der regelmæssigt udtaget  
prøver til kontrol af homogenitet og stabilitet.

#### Prøvemateriale G - L (AOX og NVOC)

Der er foretaget separat undersøgelse af homogenitet og stabilitet. De  
udtagne prøver til kontrol af homogeniteten er analyseret på én dag,  
og der er analyseret på en prøve fra hvert prøvepar, idet der forudsæt-  
tes en tilsvarende fordeling af AOX og NVOC i den anden prøve fra  
samme prøvepar. Der er udført enkeltbestemmelser for AOX og dob-  
belbestemmelser for NVOC.

Prøvematerialet G - L kan antages at være homogent. Den obser-  
verede variation mellem prøverne er ikke signifikant større end varia-  
tionen begrundet i analyseusikkerhed bestemt ud fra den interne kvali-  
tetskontrol.

Stabiliteten af prøverne G - L er undersøgt dels ved variansanalyse  
(NVOC) og dels ved regressionsanalyse (NVOC og AOX) på datama-  
terialet. Det viser sig, at niveauerne for NVOC for alle 6 materialer  
kan antages at være ens for prøverne analyseret på de tre analysedage.  
For prøvemateriale H, G, I og K påvises ikke ændringer i koncentra-  
tionen af AOX over en 7 dages periode. For prøvematerialerne L og  
J ses et fald i indhold af AOX. Laboratorierne blev anmodet om at  
analysere prøverne for AOX og NVOC på en og samme dag (den 10.  
december 1992).

#### Prøvemateriale A - F (VOX)

Der er foretaget separat undersøgelse af homogenitet og stabilitet. De  
udtagne prøver til kontrol af homogeniteten er analyseret på én dag,  
og der er analyseret på en prøve fra det prøvepar, som blev tappet  
direkte på prøveflasker i felten. Der er udført homogenitetstest i  
forbindelse med prøvefremstillingen både ved for-interkalibrering og  
ved præstationsprøvningen.

Det naturlige prøvemateriale E og F kan antages at være homogent.  
Variation mellem prøverne er af en størrelsesorden svarende til varia-  
tionen begrundet i analyseusikkerhed bestemt udfra den interne kvali-  
tetskontrol. De øvrige prøver er fremstillet af laboratorierne ved at  
spike prøvemateriale med ampulmateriale. Denne fremgangsmåde er

valgt, da det ud fra foregående præstationsprøvnings/interkalibreringer er vurderet til at være den mest hensigtsmæssige metode med hensyn til at minimere tab af flygtige forbindelser ved prøv fremstillingen. Der er ikke udført homogenitetstest på ampulmaterialet.

For vurdering af stabiliteten er der udført regressionsanalyse på datamaterialet. For prøvemateriale F er stabiliteten undersøgt i forbindelse med den afholdte for-interkalibrering, og der påvises ikke ændringer i koncentrationen over en 7 dages periode. For prøvemateriale A, B, C, D og E er stabiliteten undersøgt i forbindelse med præstationsprøvningen, og der påvises ikke ændringer i koncentrationen for prøve A, C og D over en 7 dages periode. For prøvematerialerne B og E ses over perioden et lille fald i indhold af VOX. Laboratorierne blev anmodet om at analysere prøverne for VOX på en og samme dag (den 10. december 1992).

#### **Prøvemateriale M - R (total cyanid)**

Der er foretaget separat undersøgelse af homogenitet og stabilitet. De udtagne prøver til kontrol af homogeniteten er analyseret på én dag for samme prøve, og der er analyseret på en prøve fra hvert prøvepar.

Prøvematerialet M - R kan antages at være homogent. Den observerede variation mellem prøverne er ikke signifikant større end variationen begrundet i analyseusikkerhed bestemt udfra den interne kvalitetskontrol.

For vurdering af stabiliteten er der udført regressionsanalyse på datamaterialet, og samtlige 6 prøver er analyseret på 4 - 6 dage. For prøvemateriale M, O, N, P og R påvises ikke ændringer i koncentrationen over en periode på 1 1/2 uge. For prøve Q ses et fald i koncentrationen over perioden, hvilket indikerer en begrænset stabilitet af total cyanid i prøverne. Laboratorierne blev anmodet om at analysere prøverne for total cyanid på en og samme dag (den 10. december 1992).

#### **Prøvemateriale S - Z (sporelementer)**

For prøverne S - Z (sporelementer) er homogeniteten undersøgt ved analyse af chrom og kobber i stikprøver. Der forudsættes en tilsvarende fordeling af de øvrige grundstoffer i disse prøver. Da prøvematerialet for disse prøvers vedkommende yderligere med en væsentlig sikkerhed kan formodes at være stabilt, er stabilitets- og homogenitetsundersøgelserne kombinerede for de tre prøver S, Z, U fra hvert sit prøvepar. For hver prøve er der foretaget bestemmelse af chrom og kobber i 4 prøveflasker ved dobbeltbestemmelse på tre dage, ialt 12 prøveflasker per prøve er analyseret.

Prøvematerialet S - Z vurderes at være homogent. Estimer for fejlbidrag fra homogenitet  $s_H$  kan udelukkende kvantificeres for kobber (prøve U). Bidraget er  $0,007 \mu\text{g/l}$ , svarende til 0,9 % af indholdet i

prøven. Da dette er mindre end 0,3 gange ønsket opnåelige standardafvigelse i præstationsprøvningen (7 %), vurderes materialet tilstrækkeligt homogent /9/.

Stabiliteten af prøverne S - W er undersøgt dels ved variansanalyse og dels ved regressionsanalyse på datamaterialet. Udover analyserne for prøverne S, Z og U er der for hver af prøverne W, T og Z foretaget bestemmelse af chrom og kobber i 2 prøveflasker ved dobbeltbestemmelse på tre dage, ialt 6 prøveflasker per prøve er analyseret. Estimaterne for forskellene over de tre analysedage er for begge analysevariabler af en størrelsesorden, der svarer til dag til dag variationen af pågældende analyser.

Det konkluderes, at prøvematerialerne har en tilstrækkelig homogenitet og stabilitet for anvendelse i præstationsprøvningen.

### 2.1.3. KONTROL AF PRØVEMATERIALETS INDHOLD, NOMINEL VÆRDI

Forud for præstationsprøvningens afholdelse er der gennemført en forinterkalibrering, hvor identisk prøvemateriale er analyseret på 1 - 3 udvalgte laboratorier samt på VKI.

De samme laboratorier har fået tilsendt prøvemateriale og udført analyse i forbindelse med præstationsprøvningens afholdelse. For sporelementerne har været anvendt identisk materiale i forinterkalibrering og præstationsprøvningen, hvorfor resultaterne kan sammenlignes. For de øvrige variabler (AOX, NVOC, VOX og total cyanid) er prøvematerialet genfremstillet med identisk beregnet indhold. Dog er ampulmaterialet til fremstilling af 4 prøver til VOX identisk materiale i forinterkalibrering og præstationsprøvningen.

### **3. STATISTISK BEHANDLING AF DATA**

#### **3.1 KONTROL AF DATA FOR OUTLIERS OG FEJL**

Forud for den statistiske behandling af laboratoriernes data er der foretaget en manuel udelukkelse efter følgende retningslinier.

Data der er opgivet af laboratorierne som mindre end analysedetek-  
tionsgrænsen udelukkes generelt fra den statistiske behandling. Dette  
gælder tilsvarende data for prøvepar, hvor kun det ene resultat af et  
prøvepar angives som mindre end analysedetektionsgrænsen.

Resultater fra udenlandske laboratorier, der ikke i de konkrete tilfælde  
er anvendt ved fastsættelsen af den nominelle værdi, er anført i resul-  
tatskemaerne, men er ikke medtaget i den statistiske behandling.

For bestemmelse af total cyanid er der udelukket et laboratorium, da  
laboratoriet har oplyst, at analysen er udført 11 dage efter præstations-  
prøvningsdatoen, og prøverne er vurderet til ikke at være stabile ud  
over præstationsprøvningsdatoen.

Der er ikke yderligere foretaget manuel udelukkelse af data.

Data, der ikke er medtaget i den statistiske behandling, er mærket  
med et "U" i resultatskemaerne, se afsnit 5.

Forud for statistiske outlier tests korrigeres højeste prøve i hvert  
prøvepar med de tilsatte split. Disse justerede data er grundlaget for  
de statistiske beregninger og tests.

Efter forhåndsupdelukkelse af data er der foretaget test for outliers dels  
ved Cochran og dels ved Grubbs test i henhold til /1, 2/. Ved Coch-  
ran og Grubbs tests er der udelukket fra 0 til 2 laboratorier for hvert  
prøvepar og variabel.

#### **3.2 KONTROL AF VARIANS INDEN FOR PRØVEPAR**

Variansen inden for de to halvdele af et prøvepar er testet ved tosidet  
F-test på 5 % testniveau ( $SAK_{total,1}/SAK_{total,2}$ ). Resultaterne resumeres  
ved gennemgangen af de enkelte analysevariabler i afsnit 5.

#### **3.3 KONTROL AF FORSKELLE INDEN FOR PRØVEPAR**

For kontrol af forskelle inden for prøvepar er det efterprøvet ved test,  
om den gennemsnitlige forskel mellem de to halvdele af prøveparret  
efter eventuel korrektion for split er nær nul i henhold til /1/.

Den gennemsnitlige forskel er testet ved tosidet t-tests (5 % signifikansniveau). Resultaterne findes resumeret under de respektive analysevariabler i afsnit 5.

Der er gennemført variansanalyse for prøveparrene i henhold til /1/. I denne forbindelse er der testet for variation mellem laboratorierne ( $F = s^2_L/s^2_{rest}$ ), og der er testet for forskel på de to prøver i et par ( $F = s^2_P/s^2_{rest}$ ), hvilket i sammenhæng med den førnævnte test af forskelle inden for prøvepar bruges til at se, om der er systematisk forskel på de to prøver i hvert par. Resultaterne resumeres ved gennemgangen af de enkelte analysevariabler i afsnit 5.

### 3.4 KONTROL AF GENFINDING

For kontrol af genfinding er det undersøgt ved tosidet t-test på 5 % testniveau, om gennemsnittet af de af laboratorierne indberettede værdier efter korrektion for split er i overensstemmelse med de tilstræbte nominelle værdier. For fastlæggelse af nominelle værdier henvises til afsnit 4.

Resultaterne resumeres i afsnit 5 i forbindelse med de respektive analysevariabler.

## 4 FASTLÆGGELSE AF NOMINEL VÆRDI

På baggrund af en samlet vurdering af kontrolundersøgelserne, resultater fra for-interkalibreringen samt præstationsprøvningen er der fastsat nominelle værdier for de respektive prøver og analysevariabler.

For hver analysevariabel er der udarbejdet et oversigtsskema (tabel 4.1 - 4.12), som indeholder baggrundsinformation til fastlæggelse af nominelle værdier samt de fastlagte nominelle værdier.

På oversigtsskemaerne er der på baggrund af prøvefremstillingen anført de beregnede tilsatte koncentrationer og de beregnede split. For relevante analysevariabler er der ligeledes anført et initial-niveau, som er et målt koncentrationsniveau på de vandtyper, der er anvendt ved prøvefremstillingen eller blindprøver fra de beholdere, som er anvendt ved prøvefremstillingen.

For samtlige analysevariabler er der anført gennemsnit og i parentes standardafvigelse på analyseresultater fra referencelaboratorier o.lign. fra selve præstationsprøvningen. Dette er ligeledes tilfældet for analyseresultater fra for-interkalibreringen på de analysevariabler, som er analyseret på samme prøvebatch i begge typer præstationsprøvning. Der er generelt lavet 3-dobbelbestemmelse. For de analysevariabler, hvorpå der er udført homogenitetstests, er der ligeledes anført gennemsnit og i parentes standardafvigelse (repetérbarhed) på analyseresultater fra homogenitetstesten.

Hvor et referencelaboratorium har udført for-interkalibreringen med en utilstrækkelig analysekvalitet, er resultater fra dette laboratorium udelukket fra oversigtsskemaet og derved også fra datagrundlaget til fastlæggelse af nominel værdi.

For alle analysevariabler er der anført median for samtlige data fra præstationsprøvningen. Manuelt udelukkede resultater og resultater opgivet som  $< DL$  indgår ikke i datagrundlaget til beregning af median.

Hovedprincippet for fastlæggelse af nominel værdi er følgende:

- For syntetiske prøver sættes nominel værdi lig med beregnet værdi.
- For naturlige prøver sættes nominel værdi for prøven i prøveparret med lavest indhold lig med gennemsnit af alle resultater for prøveparret fra referencelaboratorier efter korrektion for split. Nominel værdi for prøve af prøveparret med højest indhold findes ved at addere split. De anvendte analyseresultater er flerdobbelbestemmelser fra præstationsprøvningen opnået af danske og udenlandske referencelaboratorier. Da de udvalgte referencelaboratorier for visse af de mere specielle analysevariabler ikke rutinemæssigt udfører analyserne,

er der på forhånd udvalgt udenlandske eller danske forskningslaboratorier.

- For naturlige prøver kan nominel værdi sættes lig med beregnet værdi, når der ikke er noget naturligt blindbidrag. D.v.s. blindbidraget skal udgøre mindre end en hundrededel af den beregnede tilsatte koncentration.
- I tilfælde af en målelig blindværdi i syntetisk prøve fastlægges den nominelle værdi som ved en naturlig prøve.

Undtagelse fra hovedprincippet har fundet sted, hvor et referencelaboratorium

- har usædvanlig stor standardafvigelse eller anden utilstrækkelig analysekvalitet (f.eks. for høj detektionsgrænse),
- selv har angivet analysetekniske problemer,
- ikke genfinder samme indhold i samme prøver ved for-interkalibreringen og i præstationsprøvningen,
- ikke har udført analysen på den aftalte præstationsprøvningsdato.

I så fald anvendes resultater fra øvrige referencelaboratorier. Hvis dette materiale skønnes spinkelt suppleres med resultater fra eventuel udført homogenitetstest, og nominel værdi beregnes ved at vægte gennemsnit fra homogenitetstest med en faktor 2 og gennemsnit fra det eneste referencelaboratorium med en faktor 1.

Det er vurderet, om de fastlagte split og nominelle værdier er rimeligt i overensstemmelse med laboratoriernes resultater efter udelukkelse af outliers. Resultaterne fra disse tests med hensyn til kontrol af forskelle og kontrol af genfinding er gennemgået i afsnit 5 for de enkelte variabler.

Ved kontrol af forskelle er der fundet signifikans ved et mindre antal af de analyserede prøvepar (6 ud af 36), hvoraf de fundne gennemsnitlige differenser for 3 af disse prøvepars vedkommende overholder kravene til analysekvalitet (forskellen skal være mindre end 7 % af nominel værdi) i henhold til /9/.

Ved kontrol af genfinding er der fundet signifikans ved et mindre antal af de analyserede prøvepar med en fastlagt nominel værdi (8 ud af 34), men 5 af disse prøvepar overholder kravene til analysekvalitet med hensyn til genfinding af nominel værdi (20 %) i henhold til /9/.

I de fleste tilfælde er de fundne forskelle således af en så lille størrelse, at det ikke har praktisk betydning.

TABEL 4.1

OVERSIGT - AOX ( $\mu\text{g/l Cl}$ )

|  | SYNTEISK PRØVEPAR |                     | NATURLIGT PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |           |
|--|-------------------|---------------------|--------------------|-------------|--------------------|-----------|
|  | H                 | L                   | G                  | I           | J                  | K         |
| TILSAT (BEREGNET)<br>SPLIT (BEREGNET)                      | 5,46<br>1,09      | 4,37                | 2,19<br>2,19       | 0,00        | 1,09<br>1,09       | 0,00      |
| PRESTATIONSPRØVNING,<br>REFERENCELABORATORIER<br>O. LIGN.: |                   |                     |                    |             |                    |           |
| *LAB. NR. 1  | 7,10 (0,95)       | -                   | 19,5 (1,33)        | 17,4 (0,56) | 11,3 (0,23)        | 8,7 (0,4) |
| *LAB. NR. 3  | 5,29              | 4,59                | 17,7               | 15,2        | 8,30               | 6,56      |
| *LAB. NR. 4  | 5,10              | 4,20                | 15,8               | 14,9        | 16,2               | 6,6       |
| HOMOGENITETSTEST<br>STABILITETSUNDERSØGELSE                | 5,31              | 4,55 (0,31)<br>4,76 | 16,6               | 15,6        | 8,42               | 7,05      |
| PRESTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN          | 5,01              | 4,16                | 17,7               | 15,5        | 7,60               | 7,40      |
| NOMINEL VERDI  | 5,46              | 4,37                | 17,55              | 15,36       | 7,98               | 6,89      |

\* : Laboratorium 1 og 4 finder ikke de tilsatte mængder. Deres resultater er derfor ikke medtaget ved fastsættelsen af den nominelle værdi. Laboratorium 4 har ikke udført analyserne på præstationsprøvningsdagen.

Laboratorium 3 og 4 har hver afleveret 1 resultat pr. prøve. Laboratorium 1 har afleveret 3 resultater pr. prøve.

TABEL 4.2

## OVERSIGT - NVOC (mg/l C)

|  | SYNTEISK PRØVEPAR |                     | NATURLIGT PRØVEPAR |                     | NATURLIGT PRØVEPAR  |              |
|--|-------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------|
|  | H                 | L                   | G                  | I                   | J                   | K            |
| TILSAT (BEREGNET)<br>SPLIT (BEREGNET)                      | 1,89              | 2,36<br>0,47        | 0,00               | 0,09<br>0,09        | 0,19<br>0,19        | 0,00         |
| PRESTATIONSPRØVNING,<br>REFERENCELABORATORIER<br>O. LIGN.: |                   |                     |                    |                     |                     |              |
| LAB. NR. 1   | 1,89 (0,06)       | -                   | 1,05 (0,07)        | 1,07 (0,04)         | 1,86 (0,02)         | 1,59 (0,04)  |
| LAB. NR. 3   | 1,82 (0,02)       | 2,33 (0,02)         | 0,94 (0,04)        | 1,14 (0,08)         | 1,80 (0,04)         | 1,53 (0,04)  |
| LAB. NR. 6   | 1,91 (0,02)       | 2,34 (0,09)         | 1,01 (0,04)        | 1,18 (0,04)         | 1,95 (0,08)         | 1,74 (0,04)  |
| GENNEMSNIT<br>STANDARDAFVIGELSE                            | 1,87<br>0,05      | 2,34<br>0,00        | 1,00<br>0,05       | 1,13<br>0,06        | 1,87<br>0,07        | 1,62<br>0,11 |
| HOMOGENITETSTEST<br>STABILITETSUNDERSØGELSE                | 1,85              | 2,35 (0,11)<br>2,32 | 1,00               | 1,16 (0,06)<br>1,08 | 1,80 (0,08)<br>1,84 | 1,61         |
| PRESTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN          | 2,09              | 2,45                | 1,28               | 1,31                | 2,08                | 1,86         |
| NOMINEL VERDI  | 1,89              | 2,36                | 1,02               | 1,11                | 1,84                | 1,65         |

Laboratorium 1, 3 og 6 har afleveret 3-5 resultater pr. prøve (varierende for prøverne og laboratorierne).



TABEL 4.3

OVERSIGT - VOX ( $\mu\text{g/l Cl}$ )

|   | SYNTETISK PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             |
|---|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
|   | A                  | B           | C                  | D           | E                  | F           |
| TILSAT (BEREGNET)   | 5,54               | 3,60        | 1,11               | 2,22        | 0,00               | 0,00        |
| SPLIT (BEREGNET)  | 1,94               |             |                    | 1,11        |                    | 0,00        |
| INITIAL-NIVEAU#   |                    |             |                    |             | 4,3                |             |
| PRESTATIONSPRØVNING,<br>REFERENCELABORATORIER<br>O.LIGN.: |                    |             |                    |             |                    |             |
| LAB.NR. 3   | 4,88 (0,14)        | 3,29 (0,03) | 1,42 (0,03)        | 2,36 (0,06) | 5,16 (0,07)        | 5,23 (0,19) |
| *LAB.NR. 5  | 3,11 (0,54)        | 1,75 (0,82) | 0,59 (0,49)        | 2,38 (0,18) | 2,46 (1,10)        | 2,36 (0,20) |
| STABILITETSUNDERSØGELSE                                   | 5,08               | 3,26        | 1,15               | 2,17        | 4,98               | 4,72        |
| PRESTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN         | 4,70               | 3,08        | 1,01               | 2,02        | 5,12               | 5,18        |
| NOMINEL VERDI   | 5,54               | 3,60        | 1,11               | 2,22        | 5,20               | 5,20        |

# : Under "initial-niveau" er anført det målte indhold af trichlorethylen omregnet til  $\mu\text{g/l Cl}$ .

\* : Laboratorium 5 har ikke genfundet de tilsatte mængder, og laboratoriets resultater er derfor ikke medtaget i vurderingen af nominal verdi.

TABEL 4.4

OVERSIGT - CYANID ( $\mu\text{g/l CN}$ )

|   | SYNTETISK PRØVEPAR |              | NATURLIGT PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |              |
|---|--------------------|--------------|--------------------|-------------|--------------------|--------------|
|   | M                  | O            | N                  | P           | Q                  | R            |
| TILSAT (BEREGNET)   | 9,00               | 9,00         | 8,00               | 22,28       | 22,28              | 8,00         |
| SPLIT (BEREGNET)  |                    | 0,00         |                    | 14,28       | 14,28              |              |
| PRESTATIONSPRØVNING,<br>REFERENCELABORATORIER<br>O.LIGN.: |                    |              |                    |             |                    |              |
| LAB.NR. 1   | 9,20 (0,36)        | 8,87 (0,06)  | 7,70 (0,26)        | 21,8 (0,4)  | 21,8 (0,4)         | 8,30 (0,53)  |
| LAB.NR. 3   | -                  | 9,93 (0,85)  | 8,65 (0,35)        | 21,7 (1,6)  | 23,5 (1,3)         | 7,20 (0,71)  |
| LAB.NR. 5   | 8,0 (0,0)          | 9,0 (0,0)    | 8,0 (0,0)          | 21,0 (0,0)  | 20,0 (0,0)         | 8,0 (0,0)    |
| GENNEMSNIT<br>STANDARDVIGELSE                             | 8,60<br>0,85       | 9,27<br>0,58 | 8,12<br>0,48       | 21,5<br>0,4 | 21,8<br>1,8        | 7,83<br>0,56 |
| HOMOGENITETSTEST  | 8,0 (0,9)          | 8,0 (0,9)    |                    | 21,6 (2,1)  | 22,3 (2,4)         |              |
| PRESTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN         | 8,43               | 9,10         | 7,99               | 21,8        | 21,7               | 7,66         |
| NOMINEL VERDI   | 9,00               | 9,00         | 7,67               | 22,0        | 21,9               | 7,66         |

TABEL 4.5

OVERSIGHT - BARIUM ( $\mu\text{g/l}$ )

|   | SYNTETISK PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             |
|---|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
|   | S                  | W           | T                  | Z           | U                  | X           |
| TILSAT (BEREGNET)   | 18,8               | 22,5        | 0                  | 0           | 10,0               | 0           |
| SPLIT (BEREGNET)  |                    | 3,8         |                    | 0           | 10,0               |             |
| INITIAL-NIVEAU  | < 1                | < 1         |                    |             | 33                 | 33          |
| FOR-INTERKALIBRERINGEN:                                   |                    |             |                    |             |                    |             |
| LAB.NR. 1   |                    | 22,8 (0,35) |                    | 11,4 (0,23) |                    | 34,7 (0,76) |
| LAB.NR. 2   |                    | 23,5 (0,45) |                    | 12,0 (0,11) |                    | 36,5 (0,23) |
| LAB.NR. 3   | 17,1 (0,10)        | 19,6 (0,36) | 10,8 (0,09)        | 10,7 (0,10) | 44,4 (0,46)        | 34,2 (1,44) |
| PRÆSTATIONSPRØVNING,<br>REFERENCELABORATORIER<br>O.LIGN.: |                    |             |                    |             |                    |             |
| LAB.NR. 1   | 19,1 (0,22)        | 23,0 (0,14) | 11,8 (0,04)        | 11,8 (0,08) | 47,4 (0,99)        | 36,5 (0,13) |
| LAB.NR. 2   | 20,2 (0,06)        | 23,4 (0,25) | 12,2 (0,12)        | 12,2 (0,28) | 47,6 (1,28)        | 37,3 (0,47) |
| LAB.NR. 3   | 15,7 (0,32)        | 20,4 (0,25) | 11,3 (0,10)        | 11,8 (0,21) | 45,3 (0,50)        | 34,6 (0,31) |
| GENNEMSNIT  | 18,3               | 22,3        | 11,8               | 12,0        | 46,8               | 36,1        |
| STANDARDAFVIGELSE   | 2,0                | 1,4         | 0,4                | 0,3         | 1,4                | 1,2         |
| PRÆSTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN         | 18,0               | 22,2        | 11,8               | 11,9        | 47,4               | 37,4        |
| NOMINEL VERDI   | 18,8               | 22,5        | 11,9               | 11,9        | 46,5               | 36,5        |

TABEL 4.6

OVERSIGHT - BLY ( $\mu\text{g/l}$ )

|  | SYNTETISK PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             |
|--|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
|  | S                  | W           | T                  | Z           | U                  | X           |
| TILSAT (BEREGNET)  | 1,88               | 1,50        | 0,75               | 0,38        | 0,94               | 0,94        |
| SPLIT (BEREGNET)   | 0,38               |             | 0,38               |             | 0,00               |             |
| INITIAL-NIVEAU   | <0,1               | <0,1        |                    |             | <0,1               | <0,1        |
| FOR-INTERKALIBRERINGEN:                                    |                    |             |                    |             |                    |             |
| LAB.NR. 1  |                    | 1,56 (0,05) |                    | 0,37 (0,07) |                    | 0,92 (0,06) |
| LAB.NR. 2  |                    | 1,55 (0,03) |                    | 0,41 (0,03) |                    | 0,87 (0,03) |
| LAB.NR. 3  | 1,93 (0,05)        | 1,65 (0,09) | 0,76 (0,02)        | 0,40 (0,03) | 0,93 (0,00)        | 0,90 (0,01) |
| PRÆSTATIONSPRØVNING,<br>REFERENCE LABORATORIER<br>O.LIGN.: |                    |             |                    |             |                    |             |
| LAB.NR. 1  | 1,96 (0,02)        | 1,61 (0,01) | 0,77 (0,01)        | 0,45 (0,09) | 0,96 (0,03)        | 0,96 (0,01) |
| LAB.NR. 2  | 1,91 (0,04)        | 1,60 (0,02) | 0,73 (0,04)        | 0,41 (0,02) | 0,91 (0,03)        | 0,91 (0,05) |
| LAB.NR. 3  | 1,88 (0,06)        | 1,50 (0,03) | 0,78 (0,07)        | 0,44 (0,05) | 0,92 (0,01)        | 0,93 (0,03) |
| GENNEMSNIT   | 1,92               | 1,57        | 0,76               | 0,44        | 0,93               | 0,93        |
| STANDARDAFVIGELSE  | 0,05               | 0,06        | 0,05               | 0,05        | 0,03               | 0,03        |
| PRÆSTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN          | 1,91               | 1,54        | 0,70               | 0,34        | 0,81               | 0,81        |
| NOMINEL VERDI  | 1,88               | 1,50        | 0,79               | 0,41        | 0,93               | 0,93        |

TABEL 4.7

OVERSICHT - BOR ( $\mu\text{g/l}$ )

|  | SYNTETISK PRØVEPAR |            | NATURLIGT PRØVEPAR |            | NATURLIGT PRØVEPAR |             |
|--|--------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|-------------|
|  | S                  | W          | T                  | Z          | U                  | X           |
| TILSAT (BEREGNET)  | 150                | 125        | 0,00               | 10,0       | 0,00               | 15,0        |
| SPLIT (BEREGNET)   | 25                 |            |                    | 10,0       |                    | 15,0        |
| INITIAL-NIVEAU   | < 7                | < 7        | -                  | -          | -                  | -           |
| FOR-INTERKALIBRERING:                                      |                    |            |                    |            |                    |             |
| LAB.NR. 1 ICP-MS   |                    | 114 (2,1)  |                    | 18,2 (0,2) |                    | 38,3 (1,0)  |
| LAB.NR. 2 ICP-MS   |                    | 124 (2,3)  |                    | 19,4 (0,2) |                    | 43,3 (1,3)  |
| LAB.NR. 3 DIN 38405-D17                                    | 150 (0,0)          | 122 (1,7)  | 47,7 (3,6)         | 58,7 (1,0) | 91,1 (1,2)         | 111,1 (1,9) |
| LAB.NR. 4 -  |                    | 137 (5,8)  |                    | 73,3 (5,8) |                    | 70,0 (0,0)  |
| PRÆSTATIONSPRØVNING,<br>REFERENCELABORATORIER<br>O. LIGN.: |                    |            |                    |            |                    |             |
| LAB.NR. 1 ICP-MS   | 134 (1,0)          | 108 (1,9)  | 9,7 (0,8)          | 17,8 (0,2) | 24,2 (0,5)         | 40,0 (0,9)  |
| LAB.NR. 2 ICP-MS   | 157 (2,0)          | 127 (0,8)  | 10,1 (1,0)         | 20,4 (0,5) | 26,0 (0,8)         | 44,4 (0,8)  |
| LAB.NR. 3 DIN 38405-D17                                    | 150 (0,0)          | 122 (2,0)  | 52,9 (2,0)         | 63,8 (3,6) | 87,9 (3,6)         | 111,4 (4,0) |
| LAB.NR. 3 ETAAS  | 150 (7,9)          | 129 (2,6)  | 13,4 (2,8)         | 19,0 (2,7) | 30,4 (1,1)         | 41,0 (0,6)  |
| GENNEMSNIT<br>STANDARDAFVIGELSE                            | 148<br>9,5         | 121<br>9,5 |                    |            |                    |             |
| PRÆSTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN          | 150                | 123        | 26,0               | 34,1       | 45,8               | 57,0        |
| NOMINEL VERDI  | 150                | 125        |                    |            |                    |             |

Sætlige resultater fra for-interkalibrering og fra alle laboratorier for præstationsprøvnigen indicerer, at resultaterne for de naturlige prøver er metodeafhængige. Laboratorier, der anvender ICP-MS og ICP-AES (metode 52 og 50) samt ETAAS (AAS med grafitovn) får systematisk lavere resultater end de laboratorier, der anvender azomethin-H metoden, DIN 38405 - D17 (metode 70).

TABEL 4.8

OVERSICHT - CHROM ( $\mu\text{g/l}$ )

|  | SYNTETISK PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             |
|--|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
|  | S                  | W           | T                  | Z           | U                  | X           |
| TILSAT (BEREGNET)  | 1,13               | 0,938       | 0,750              | 0,750       | 0,625              | 0,438       |
| SPLIT (BEREGNET)   | 0,187              |             |                    | 0,000       | 0,187              |             |
| INITIAL-NIVEAU   | <0,04              | <0,04       |                    |             | <0,04              | <0,04       |
| FOR-INTERKALIBRERINGEN:                                    |                    |             |                    |             |                    |             |
| LAB.NR. 1  |                    | 0,94 (0,06) |                    | 1,16 (0,06) |                    | 1,65 (0,10) |
| LAB.NR. 2  |                    | 0,99 (0,05) |                    | 1,07 (0,05) |                    | 1,06 (0,10) |
| LAB.NR. 3  | 1,12 (0,01)        | 0,93 (0,01) | 0,73 (0,01)        | 0,74 (0,01) | 0,59 (0,00)        | 0,40 (0,00) |
| PRÆSTATIONSPRØVNING,<br>REFERENCELABORATORIER<br>O. LIGN.: |                    |             |                    |             |                    |             |
| *LAB.NR. 1   | 1,17 (0,03)        | 0,83 (0,06) | 1,69 (0,02)        | 1,54 (0,07) | 3,85 (0,07)        | 3,09 (0,10) |
| #LAB.NR. 2   | 1,23 (0,00)        | 0,97 (0,01) | 0,93 (0,03)        | 0,92 (0,04) | 1,06 (0,04)        | 0,84 (0,01) |
| LAB.NR. 3  | 1,16 (0,02)        | 0,93 (0,01) | 0,73 (0,01)        | 0,75 (0,01) | 0,61 (0,00)        | 0,40 (0,01) |
| HOMOGENITETSTEST/<br>STABILITETSUNDERSØGELSE               | 1,13 (0,07)        | 0,91 (0,06) | 0,73 (0,03)        | 0,75 (0,03) | 0,61 (0,04)        | 0,40 (0,04) |
| PRÆSTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN          | 1,17               | 0,95        | 0,77               | 0,76        | 0,63               | 0,46        |
| NOMINEL VERDI  | 1,13               | 0,94        | 0,74               | 0,74        | 0,60               | 0,41        |

\* : Laboratorium 1 har ikke genfundet samme indhold i samme prøver ved for-interkalibreringen og i præstationsprøvnigen. Laboratoriets resultater er derfor ikke medtaget ved vurderingen af den nominelle værdi.

# : Laboratorium 2 angiver, at resultaterne kan være behæftet med interferensfejl på de naturlige prøver. Laboratoriets resultater er derfor ikke medtaget ved vurderingen af de nominelle værdier.

TABEL 4.9

OVERSIGT - KOBBER ( $\mu\text{g/l}$ )

|  | SYNTEISK PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             |
|--|-------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
|  | S                 | W           | T                  | Z           | U                  | X           |
| TILSAT (BEREGNET)  | 1,125             | 1,375       | 0,938              | 0,938       | 0,625              | 0,375       |
| SPLIT (BEREGNET)   |                   | 0,250       |                    | 0,000       | 0,250              |             |
| INITIAL-NIVEAU   | 0,3               | 0,3         |                    |             | 0,1                | 0,1         |
| FOR-INTERKALIBRERENGEN:                                      |                   |             |                    |             |                    |             |
| *LAB.NR. 1   |                   | 1,48 (0,04) |                    | 1,07 (0,07) |                    | 0,52 (0,07) |
| #LAB.NR. 2   |                   | 1,62 (0,04) |                    | 1,25 (0,02) |                    | 0,74 (0,09) |
| LAB.NR. 3  | 1,40 (0,01)       | 1,64 (0,01) | 1,09 (0,00)        | 1,19 (0,01) | 0,81 (0,01)        | 0,51 (0,01) |
| PRESTATIONSPRØVNINGEN,<br>REFERENCELABORATORIER<br>O. LIGN.: |                   |             |                    |             |                    |             |
| *LAB.NR. 1   | 1,35 (0,01)       | 1,38 (0,04) | 1,09 (0,03)        | 1,10 (0,01) | 1,06 (0,04)        | 0,81 (0,01) |
| #LAB.NR. 2   | 1,31 (0,04)       | 1,59 (0,01) | 1,02 (0,04)        | 1,17 (0,03) | 0,93 (0,01)        | 0,70 (0,02) |
| LAB.NR. 3  | 1,33 (0,01)       | 1,65 (0,01) | 1,01 (0,00)        | 1,17 (0,02) | 0,80 (0,00)        | 0,53 (0,01) |
| HOMOGENITETSTEST/<br>STABILITETSUNDERSØGELSE                 | 1,35 (0,03)       | 1,59 (0,06) | 0,99 (0,04)        | 1,16 (0,04) | 0,78 (0,04)        | 0,48 (0,15) |
| PRESTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN            | 1,27              | 1,48        | 0,91               | 1,05        | 0,68               | 0,55        |
| NOMINEL VERDI  | 1,35              | 1,60        | 1,00               | 1,16        | 0,77               | 0,52        |

\* : Laboratorium 1 har ikke genfundet samme indhold i samme prøver ved for-interkalibreringen og i præstationsprøvnigen. Laboratoriets resultater er derfor ikke medtaget i vurderingen af de nominelle værdier.

# : Laboratorium 2 angiver, at resultaterne for de naturlige prøver kan være behaftet med interferensfejl. Laboratoriets resultater er derfor ikke medtaget i vurderingen af de nominelle værdier.

TABEL 4.10 OVERSIGT - SELEN ( $\mu\text{g/l}$ )

|  | SYNTEISK PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             | NATURLIGT PRØVEPAR |             |
|--|-------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
|  | S                 | W           | T                  | Z           | U                  | X           |
| TILSAT (BEREGNET)  | 1,375             | 1,375       | 1,063              | 0,813       | 0,563              | 0,375       |
| SPLIT (BEREGNET)   |                   | 0,000       | 0,250              |             | 0,188              |             |
| INITIAL-NIVEAU   | < 0,1             | < 0,1       |                    |             | < 0,1              | < 0,1       |
| FOR-INTERKALIBRERENGEN:                                    |                   |             |                    |             |                    |             |
| *LAB.NR. 1   |                   | 1,55 (0,12) |                    | 1,58 (0,04) |                    | 1,29 (0,15) |
| LAB.NR. 3  | 1,35 (0,02)       | 1,37 (0,03) | 1,08 (0,03)        | 0,84 (0,02) | 0,47 (0,05)        | 0,33 (0,01) |
| PRESTATIONSPRØVNING,<br>REFERENCELABORATORIER<br>O. LIGN.: |                   |             |                    |             |                    |             |
| *LAB.NR. 1   | 1,44 (0,04)       | 1,32 (0,22) | 1,28 (0,24)        | 0,82 (0,03) | 1,08 (0,15)        | 0,87 (0,02) |
| LAB.NR. 3  | 1,33 (0,06)       | 1,32 (0,04) | 1,05 (0,06)        | 0,78 (0,01) | 0,58 (0,02)        | 0,41 (0,01) |
| PRESTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN          | 1,40              | 1,41        | 1,01               | 0,76        | 0,54               | 0,37        |
| NOMINEL VERDI  | 1,38              | 1,38        | 1,04               | 0,79        | 0,59               | 0,40        |

\* : Laboratorium 1 har anvendt ICP-MS ved udførelsen af analysen. Bestanddele i såvel vand som plasma kan give anledning til en betydelig interferens for Se. Laboratoriets resultater anvendes derfor ikke ved fastsættelse af den nominelle værdi.

TABEL 4.11

OVERSICHT - VANADIUM ( $\mu\text{g/l}$ )

|  | SYNTEISK PRØVEPAR |              | NATURLIGT PRØVEPAR |              | NATURLIGT PRØVEPAR |              |
|--|-------------------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|
|  | S                 | W            | T                  | Z            | U                  | X            |
| TILSAT (BEREGNET)  | 3,750             | 1,625        | 7,50               | 6,25         | 2,50               | 3,75         |
| SPLIT (BEREGNET)   | 2,125             |              | 1,25               |              |                    | 1,25         |
| INITIAL-NIVEAU   | < 0,2             | < 0,2        |                    |              | < 0,2              | < 0,2        |
| FOR-INTERKALIBRERINGEN:                                    |                   |              |                    |              |                    |              |
| LAB.NR. 1  |                   | 1,71 (0,04)  |                    | 6,77 (0,13)  |                    | 4,24 (0,10)  |
| LAB.NR. 2  |                   | 1,69 (0,05)  |                    | 6,74 (0,06)  |                    | 4,43 (0,11)  |
| LAB.NR. 3  | 3,79 (0,09)       | 1,65 (0,02)  | 8,41 (0,22)        | 7,04 (0,15)  | 3,12 (0,04)        | 4,62 (0,10)  |
| PRESTATIONSPRØVNING,<br>REFERENCELABORATORIER<br>O. LIGN.: |                   |              |                    |              |                    |              |
| LAB.NR. 1  | 3,97 (0,02)       | 1,69 (0,01)  | 8,63 (0,04)        | 6,90 (0,08)  | 3,14 (0,10)        | 4,60 (0,00)  |
| LAB.NR. 2  | 3,75 (0,04)       | 1,63 (0,00)  | 8,14 (0,03)        | 6,61 (0,12)  | 2,88 (0,06)        | 4,37 (0,13)  |
| LAB.NR. 3  | 3,64 (0,04)       | 1,43 (0,03)  | 7,49 (0,04)        | 6,39 (0,05)  | 2,45 (0,04)        | 3,84 (0,02)  |
| GENNEMSNIT<br>STANDARDAFVIGELSE                            | 3,79<br>0,15      | 1,58<br>0,12 | 8,09<br>0,50       | 6,63<br>0,24 | 2,82<br>0,31       | 4,27<br>0,35 |
| PRESTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN          | 3,70              | 1,60         | 7,69               | 6,45         | 2,80               | 4,27         |
| NOMINEL VERDI  | 3,75              | 1,63         | 7,99               | 6,74         | 2,92               | 4,17         |

TABEL 4.12

OVERSICHT - ZINK ( $\mu\text{g/l}$ )

|  | SYNTEISK PRØVEPAR |              | NATURLIGT PRØVEPAR |              | NATURLIGT PRØVEPAR |              |
|--|-------------------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|
|  | S                 | W            | T                  | Z            | U                  | X            |
| TILSAT (BEREGNET)  | 5,000             | 4,375        | 1,625              | 2,500        | 2,500              | 2,500        |
| SPLIT (BEREGNET)   | 0,625             |              |                    | 0,875        |                    | 0,000        |
| INITIAL-NIVEAU   | 0,4               | 0,4          |                    |              | 0,7                | 0,7          |
| FOR-INTERKALIBRERING                                       |                   |              |                    |              |                    |              |
| LAB.NR. 1  |                   | 4,23 (0,05)  |                    | 3,23 (0,06)  |                    | 3,72 (0,02)  |
| LAB.NR. 2  |                   | 5,36 (0,25)  |                    | 3,81 (0,45)  |                    | 3,42 (0,47)  |
| LAB.NR. 3  | 5,67 (0,02)       | 4,61 (0,05)  | 1,87 (0,07)        | 2,89 (0,03)  | 2,95 (0,03)        | 2,99 (0,05)  |
| PRESTATIONSPRØVNING,<br>REFERENCELABORATORIER<br>O. LIGN.: |                   |              |                    |              |                    |              |
| LAB.NR. 1  | 4,82 (0,43)       | 4,29 (0,06)  | 1,93 (0,03)        | 3,12 (0,12)  | 3,23 (0,10)        | 3,27 (0,17)  |
| LAB.NR. 2  | 5,97 (0,05)       | 5,60 (0,32)  | 2,22 (0,10)        | 3,30 (0,33)  | 3,32 (0,37)        | 3,18 (0,11)  |
| LAB.NR. 3  | 5,42 (0,05)       | 4,57 (0,07)  | 1,76 (0,03)        | 2,79 (0,04)  | 3,07 (0,02)        | 3,12 (0,03)  |
| GENNEMSNIT<br>STANDARDAFVIGELSE                            | 5,40<br>0,54      | 4,82<br>0,62 | 1,98<br>0,20       | 3,04<br>0,26 | 3,21<br>0,22       | 3,19<br>0,12 |
| PRESTATIONSPRØVNING, ALLE<br>LABORATORIER, MEDIAN          | 4,82              | 4,25         | 1,83               | 2,77         | 2,95               | 2,93         |
| NOMINEL VERDI  | 5,42              | 4,80         | 2,07               | 2,95         | 3,20               | 3,20         |

## 5. RESULTATER

Analyseresultaterne blev sendt til VKI, således at de sidste resultater var poststempelt 21. januar 1993.

De anvendte analysemetoder er anført i bilag 4. Laboratoriernes bemærkninger, samt laboratoriernes opgivne analysedetektionsgrænser er anført i bilag 5.

Laboratoriernes analyseresultaterne for de enkelte variabler findes i det følgende sammen med Youden plots for hvert prøvepar. Der er anført de afrapporterede analysedata, hvoraf det fremgår hvilke prøvepar, der er forhåndsudelukkede.

I tabel 5.0.1 er der en oversigt over Cochran og Grubbs outliers for samtlige analysevariabler opdelt på prøvepar og laboratorier. Outliers er ligeledes markeret i de aktuelle Youden plots.

Da matrix for de tre prøvepar for samtlige variabler ikke er sammenlignelige, er der ikke gennemført regressionsanalyse.

I bilag 6 er der anført en symbolforklaring.

**Tabel 5.0.1 OVERSIGT OVER OUTLIERS FRA HENHOLDSVIS COCHRAN OG GRUBBS TESTS FOR SAMTLIGE ANALYSEVARIABLER OPDELT PÅ LABORATORIER OG PRØVEPAR**

| VARI-<br>ABEL     | AOX |    |    | NVOC |    |    | VOX |    |    | CN |    |    | Ba |    |    | Pb |    |    |
|-------------------|-----|----|----|------|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|                   | HL  | GI | JK | HL   | GI | JK | AB  | CD | EF | MO | NP | QR | SW | TZ | UX | SW | TZ | UX |
| PRØVE-<br>PAR     |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| LABORA-<br>TORIUM |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 1                 |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 2                 |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    | UC |    |    |    |    |
| 3                 |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    | UG |    |
| 4                 |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 5                 |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 6                 |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    | UG | UG |    |    |    |
| 7                 |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 8                 |     |    |    |      |    |    | UG  |    |    | UC |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 9                 |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 10                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 11                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    | UC | UC | UC |
| 12                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 13                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    | UC |    |    |
| 14                |     | UC |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | UC |
| 15                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 16                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 17                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 18                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 19                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 20                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 21                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 22                |     |    |    |      |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

Tabel 5.0.1  
(fortsat)

OVERSIGT OVER OUTLIERS FRA HENHOLDSVIS COCHRAN OG GRUBBS TESTS FOR SAMTLIGE ANALYSEVARIABLER OPDELT PÅ LABORATORIER OG PRØVEPAR

| VARI-<br>ABEL     | B  |    |    | Cr |    |    | Cu |    |    | Se |    |    | V  |    |    | Zn |    |    |  |
|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
|                   | SW | TZ | UX | SW | TZ | UX | SW | TZ | UX | SW | TZ | UX | SW | TZ | UX | SW | TZ | UX |  |
| PRØVE-<br>PAR     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| LABORA-<br>TORIUM |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 1                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 2                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 3                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 4                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 5                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | UG |  |
| 6                 |    | UC |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | UG |    |  |
| 7                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 8                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 9                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 10                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 11                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 12                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 13                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 14                |    |    |    |    |    | UG |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | UG |    |  |
| 15                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 16                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 17                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 18                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 19                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 20                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 21                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 22                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |





## 5.1 ADSORBERBART ORGANISK HALOGEN, AOX

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.1.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.1.1 sammen med resultaterne fra tidligere præstationsprøvninger.

| PRØVETYPE       | AOX ( $\mu\text{g/l Cl}$ ) |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|----------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                 | T                          | N     | m    | Sr   | SL   | SR   | CVr  | CVL  | CVR  | REF  |      |
| Syntetisk prøve | .                          | 4     | 10.5 | 1.26 | 1.53 | 1.98 | 12.0 | 14.5 | 18.8 | 8939 |      |
|                 | .                          | 3     | 0.71 | 0.44 | 0.54 | 0.70 | 62.0 | 76.1 | 98.1 | 8939 |      |
|                 | .                          | 4     | 6.46 | 1.45 | 0.77 | 1.64 | 22.5 | 11.9 | 25.4 | 8939 |      |
|                 |                            | 4.37  | 6    | 3.60 | 0.64 | 1.89 | 2.00 | 14.7 | 43.2 | 45.7 | 92SI |
| Grundvand       | .                          | 4     | 17.4 | 1.94 | 1.03 | 2.20 | 11.2 | 5.9  | 12.6 | 8939 |      |
|                 | .                          | 3     | 6.35 | 0.97 | 1.89 | 2.12 | 15.3 | 29.8 | 33.5 | 8939 |      |
|                 |                            | 15.36 | 6    | 14.1 | 1.16 | 3.91 | 4.08 | 7.5  | 25.4 | 26.6 | 92SI |
|                 |                            | 6.89  | 7    | 6.85 | 0.99 | 2.10 | 2.32 | 14.4 | 30.5 | 33.7 | 92SI |

Tabel 5.1.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - AOX i grundvand.

Kun 6 - 7 laboratorier resterer efter udelukkelse. De opnåede resultater tyder ikke på en generel bedring af analysekvaliteten i forhold til præstationsprøvningen i 1989, hvor der dog kun indgår resultater fra 3 - 4 laboratorier i de statistiske beregninger.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium.

For alle tre prøvepar er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien ikke afviger signifikant fra nul. Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar ikke er signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

Laboratoriernes middelværdier afviger ikke signifikant fra de nominelle værdier. Genfindingen for de tre prøvepar HL, GI, JK er henholdsvis 82, 92 samt 99 %.

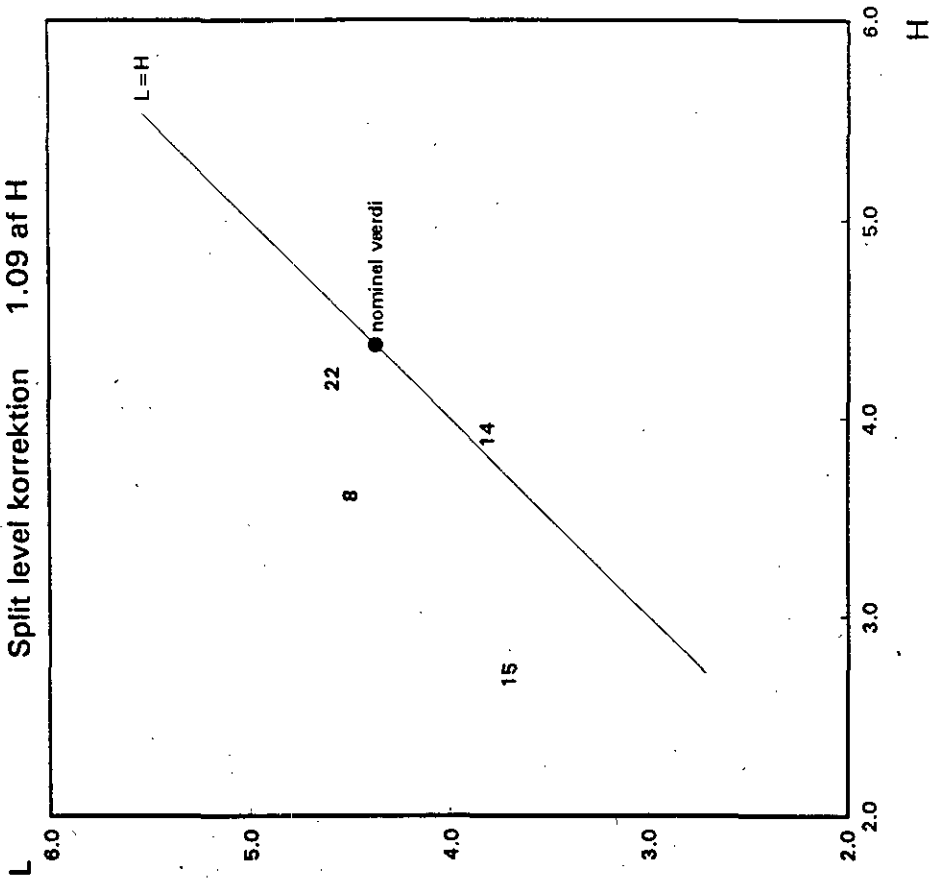
Tabel 5.1.1.2

AOX, µg/l Cl  
 ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

| Laboratorium | Prøvepar HL              |           | Prøvepar GI              |             | Prøvepar JK              |           | Metode |
|--------------|--------------------------|-----------|--------------------------|-------------|--------------------------|-----------|--------|
|              | Nominal værdi<br>µg/l Cl | 5.46 4.37 | Nominal værdi<br>µg/l Cl | 17.55 15.36 | Nominal værdi<br>µg/l Cl | 7.98 6.89 |        |
| 1            | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | 1      |
| 2            | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 3            | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 4            | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 5            | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 6            | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 7            | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 8            | 4.7                      | 4.5       | 16.4                     | 14.6        | 7.6                      | 7.4       | 1      |
| 10           | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 11           | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 12           | 7.55                     | 5.49      | 19.05                    | 17.11       | 10.51                    | 8.70      | 1      |
| 13           | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 14           | 5.01                     | 3.81      | 38.6                     | 16.3        | 7.00                     | 5.80      | 1      |
| 15           | 3.8                      | 3.7       | 14.6                     | 15.5        | 7.1                      | 8.0       | 1      |
| 16           | 7.1                      | -         | 19.5                     | 17.4        | 11.3                     | 8.7       | 2      |
| 17           | 0.4                      | 0.9       | 6.9                      | 8.1         | 4.9                      | 1.7       | 2      |
| 18           | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 19           | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 20           | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 21           | -                        | -         | -                        | -           | -                        | -         | -      |
| 22           | 5.29                     | 4.59      | 17.7                     | 15.2        | 8.30                     | 6.56      | 1      |

Youden plot, AOX, µg/l Cl prøvepar HL

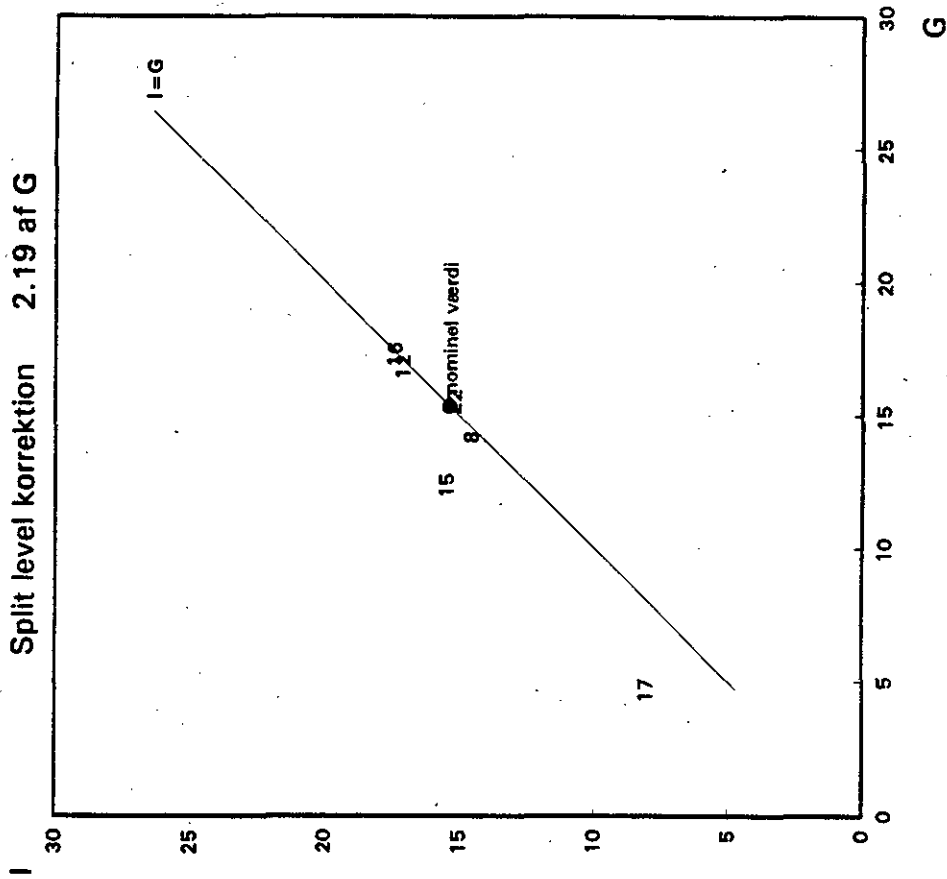
Split level korrektion 1.09 af H



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
 12 17

**Youden plot, AOX, µg/l CI prøvepar GI**

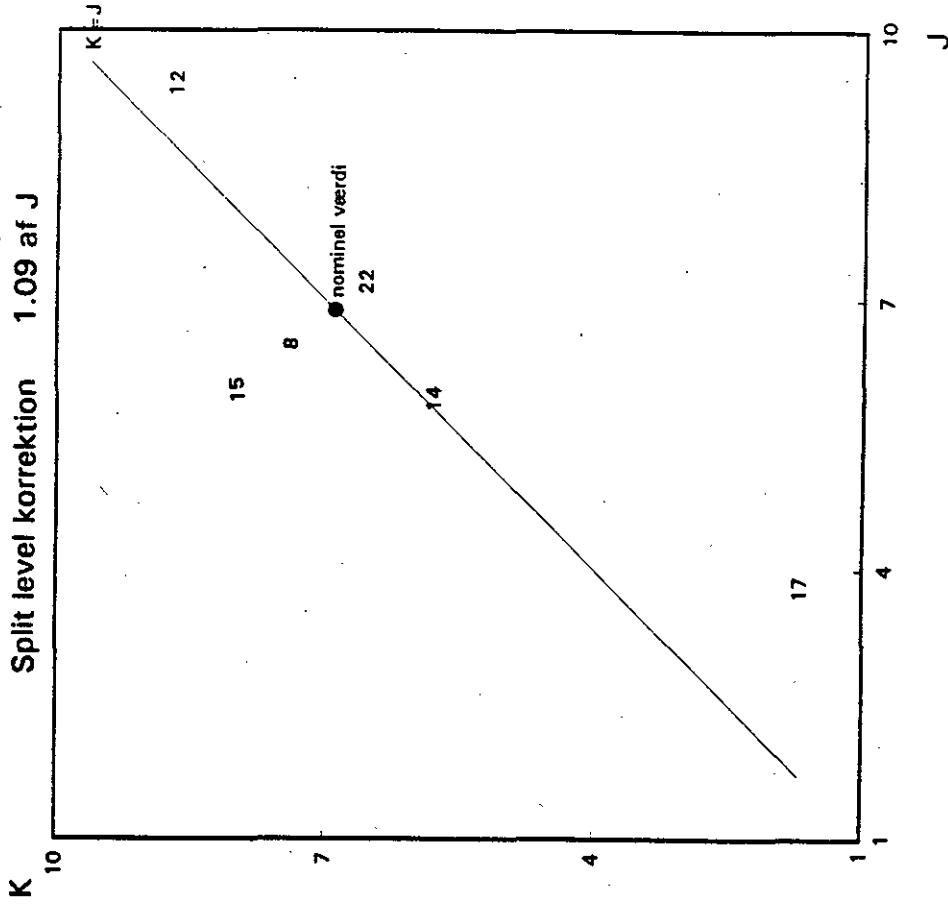
Split level korrektion 2.19 af G



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
14

**Youden plot, AOX, µg/l CI prøvepar JK**

Split level korrektion 1.09 af J



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
16



## 5.2 IKKE-FLYGTIGT ORGANISK KULSTOF, NVOC

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.2.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.2.1 sammen med resultaterne fra præstationsprøvning i 1989.

| PRØVETYPE       | NVOC (mg/l C) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                 | T             | N    | m    | Sr   | SL   | SR   | CVR  | CVL  | CVR  | REF  |      |
| Syntetisk prøve | .             | 12   | 0.62 | 0.04 | 0.33 | 0.33 | 6.5  | 53.6 | 53.6 | 8939 |      |
|                 | .             | 16   | 0.49 | 0.04 | 0.24 | 0.24 | 8.2  | 49.0 | 49.0 | 8939 |      |
|                 | .             | 17   | 4.86 | 0.07 | 0.44 | 0.45 | 1.5  | 9.05 | 9.2  | 8939 |      |
|                 |               | 1.89 | 13   | 2.06 | 0.11 | 0.13 | 0.17 | 5.6  | 6.88 | 8.7  | 92SI |
| Grundvand       | .             | 16   | 2.92 | 0.09 | 0.44 | 0.45 | 3.0  | 15.1 | 15.4 | 8939 |      |
|                 | .             | 16   | 3.23 | 0.08 | 0.45 | 0.46 | 2.5  | 13.9 | 14.2 | 8939 |      |
|                 |               | 1.02 | 14   | 1.24 | 0.09 | 0.13 | 0.16 | 8.8  | 13.1 | 15.8 | 92SI |
|                 |               | 1.65 | 14   | 1.88 | 0.03 | 0.19 | 0.19 | 2.0  | 11.4 | 11.6 | 92SI |

Tabel 5.2.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - NVOC i grundvand.

Der kan ikke konstateres væsentlige ændringer af de opnåede variationer inden for og mellem laboratorierne siden sidste præstationsprøvning vurderet ud fra variationskoefficienter på prøver med sammenlignelige koncentrationer.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium.

For alle tre prøvepar er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien ikke afviger signifikant fra nul. Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar ikke er signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

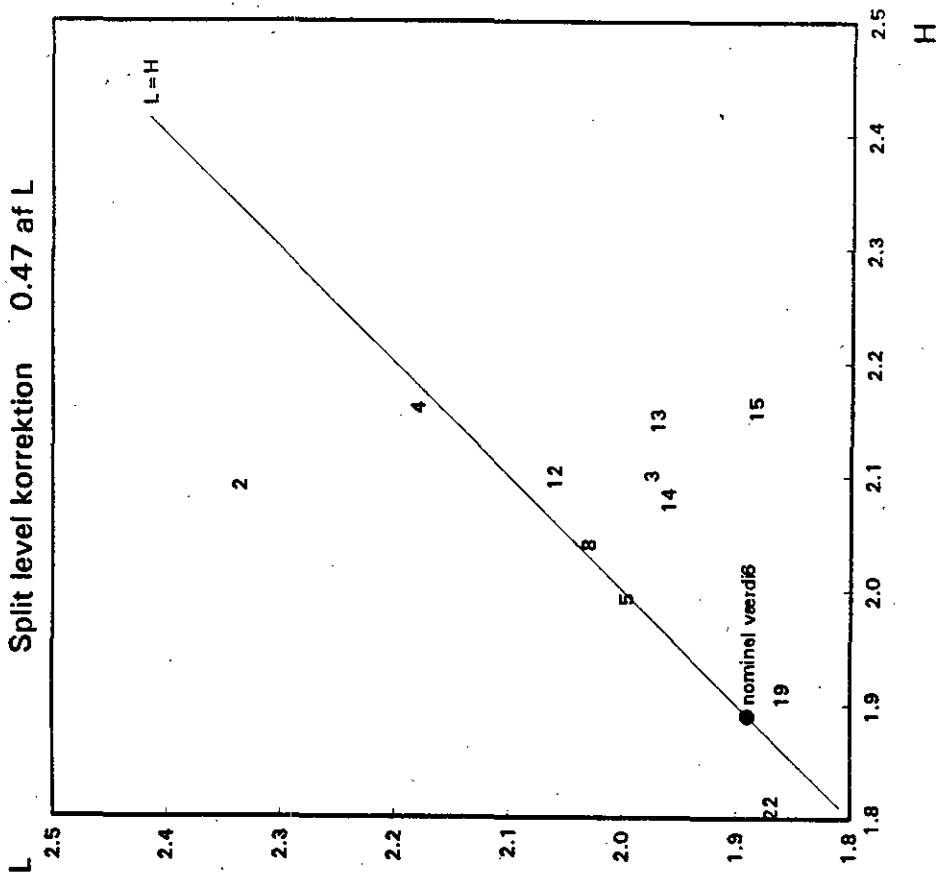
Laboratoriernes middelværdier afviger signifikant fra de nominelle værdier for alle tre prøvepar (99 % niveau for prøvepar HL og 99,9 % niveau for prøvepar GI og JK). Genfindingen for de tre prøvepar HL, GI, JK er henholdsvis 109, 122 samt 114 %. Referencelaboratorierne genfinder den tilsatte mængde NVOC i de syntetiske prøver H og L.

Tabel 5.2.2.2

NVOC, mg/l C  
 ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

| Laboratorium | Prøvepar HL             |       | Prøvepar GI             |       | Prøvepar JK             |       | Me-<br>tode |
|--------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------|
|              | Nominal værdi<br>mg/l C |       | Nominal værdi<br>mg/l C |       | Nominal værdi<br>mg/l C |       |             |
| 1            | 1.89                    | 2.36  | 1.02                    | 1.11  | 1.84                    | 1.65  |             |
| 2            | 2.091                   | 2.806 | 1.313                   | 1.327 | 2.101                   | 1.904 |             |
| 3            | 2.101                   | 2.445 | 1.269                   | 1.588 | 2.028                   | 1.803 | 1           |
| 4            | 2.16                    | 2.65  | 1.36                    | 1.51  | 2.12                    | 1.99  | 1           |
| 5            | 1.993                   | 2.467 | 1.166                   | 1.319 | 2.051                   | 1.856 | 1           |
| 6            | 2.02                    | 2.36  | 1.27                    | 1.26  | 2.12                    | 1.87  | 3           |
| 7            | -                       | -     | -                       | -     | -                       | -     | -           |
| 8            | 2.04                    | 2.50  | 1.27                    | 1.29  | 2.33                    | 2.15  | 1           |
| 10           | 2.3                     | 3.0   | 1.6                     | 1.5   | 2.5                     | 2.3   | 1           |
| 11           | -                       | -     | -                       | -     | -                       | -     | -           |
| 12           | 2.10                    | 2.53  | 1.28                    | 1.30  | 2.17                    | 1.95  | 1           |
| 13           | 2.15                    | 2.44  | 1.34                    | 1.37  | 2.00                    | 1.81  | 3           |
| 14           | 2.08                    | 2.43  | 1.31                    | 1.36  | 2.10                    | 1.95  | 1           |
| 15           | 2.161                   | 2.354 | 1.427                   | 1.230 | 1.951                   | 1.793 | 1           |
| 16           | 1.89                    | -     | 1.05                    | 1.07  | 1.86                    | 1.59  | 1           |
| 17           | 2.1                     | 2.9   | 1.4                     | 1.5   | 2.3                     | 2.2   | U           |
| 18           | 1.6                     | 2.2   | 1.0                     | 1.0   | 1.7                     | 1.4   | U           |
| 19           | 1.91                    | 2.33  | 1.01                    | 1.16  | 1.95                    | 1.73  | 1           |
| 20           | -                       | -     | -                       | -     | -                       | -     | -           |
| 21           | -                       | -     | -                       | -     | -                       | -     | -           |
| 22           | 1.81                    | 2.34  | 0.93                    | 1.11  | 1.81                    | 1.51  | 1           |

Youden plot, NVOC, mg/l C prøvepar HL  
 Split level korrektion 0.47 af L

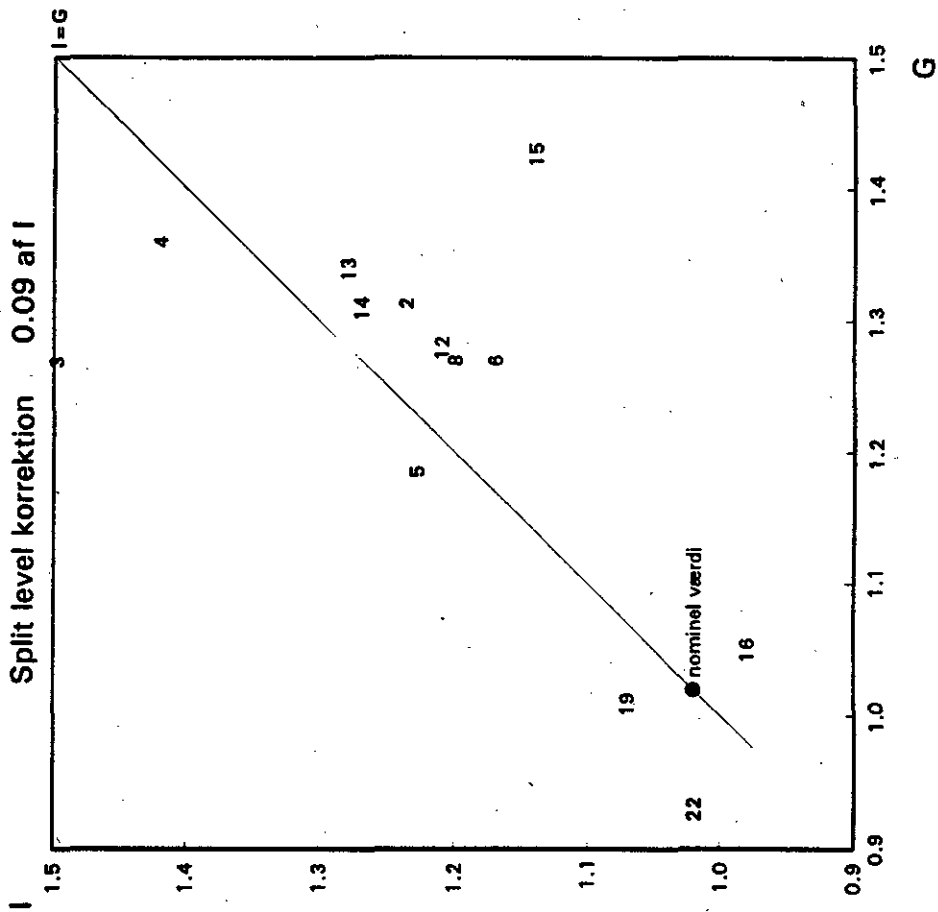


Laboratorier udenfor det afbildede område:

10

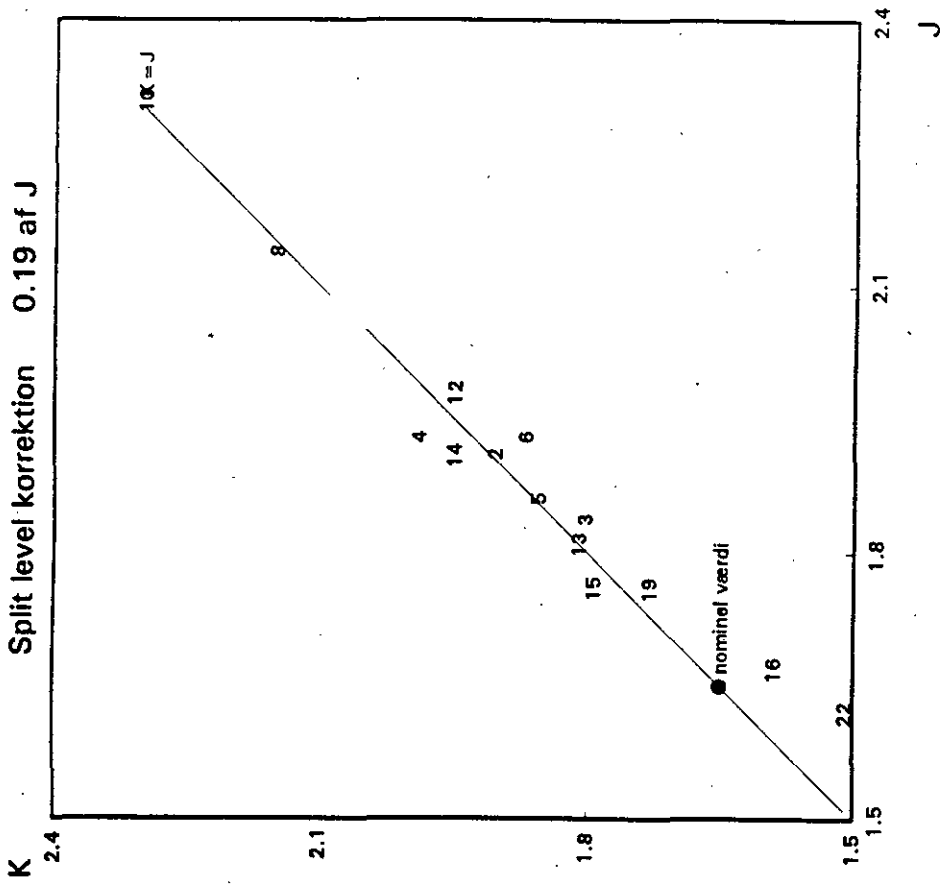
**Youden plot, NVOC, mg/l C prøvepar GI**

Split level korrektion 0.09 af I



**Youden plot, NVOC, mg/l C prøvepar JK**

Split level korrektion 0.19 af J



Laboratorier udenfor det afbildede område:

10





### 5.3 FLYGTIGT ORGANISK HALOGEN, VOX

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.3.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre fra denne præstationsprøvning er vist i tabel 5.3.1.

| PRØVETYPE       | VOX (µg/l Cl) |   |      |       |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|---------------|---|------|-------|------|------|------|------|------|------|
|                 | T             | N | m    | Sr    | SL   | SR   | CVr  | CVL  | CVR  | REF  |
| Syntetisk prøve | 3.60          | 4 | 2.88 | 0.68  | 0.00 | 0.68 | 18.8 | 0.0  | 18.8 | 92SI |
| Grundvand       | 1.11          | 5 | 0.82 | 0.30  | 0.51 | 0.59 | 27.0 | 45.9 | 53.1 | 92SI |
|                 | 5.20          | 5 | 5.20 | 0.070 | 1.08 | 1.08 | 1.3  | 20.8 | 20.8 | 92SI |

Tabel 5.3.1 Oversigt over den hidtil gennemførte præstationsprøvning - VOX i grundvand.

Det kan ikke vurderes, om der er sket ændringer af analysekvaliteten siden præstationsprøvningen i 1989, da kun et laboratorium afleverede resultater dengang.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar. Standardafvigelsen mellem laboratorierne er signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium for prøveparrene CD og EF, men ikke for prøveparret AB.

For alle tre prøvepar er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien ikke afviger signifikant fra nul. Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar ikke er signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

Laboratoriernes middelværdi afviger signifikant fra den nominelle værdi for det syntetiske prøvepar AB (95 % niveau). For de øvrige prøver afviger laboratoriernes middelværdier ikke signifikant fra de nominelle værdier. Genfindingen for de tre prøvepar AB, CD, EF er henholdsvis 80, 73 samt 100 %. Afvigelsen skyldes imidlertid i al væsentlighed resultater fra et enkelt laboratorium og er derfor næppe af betydning.

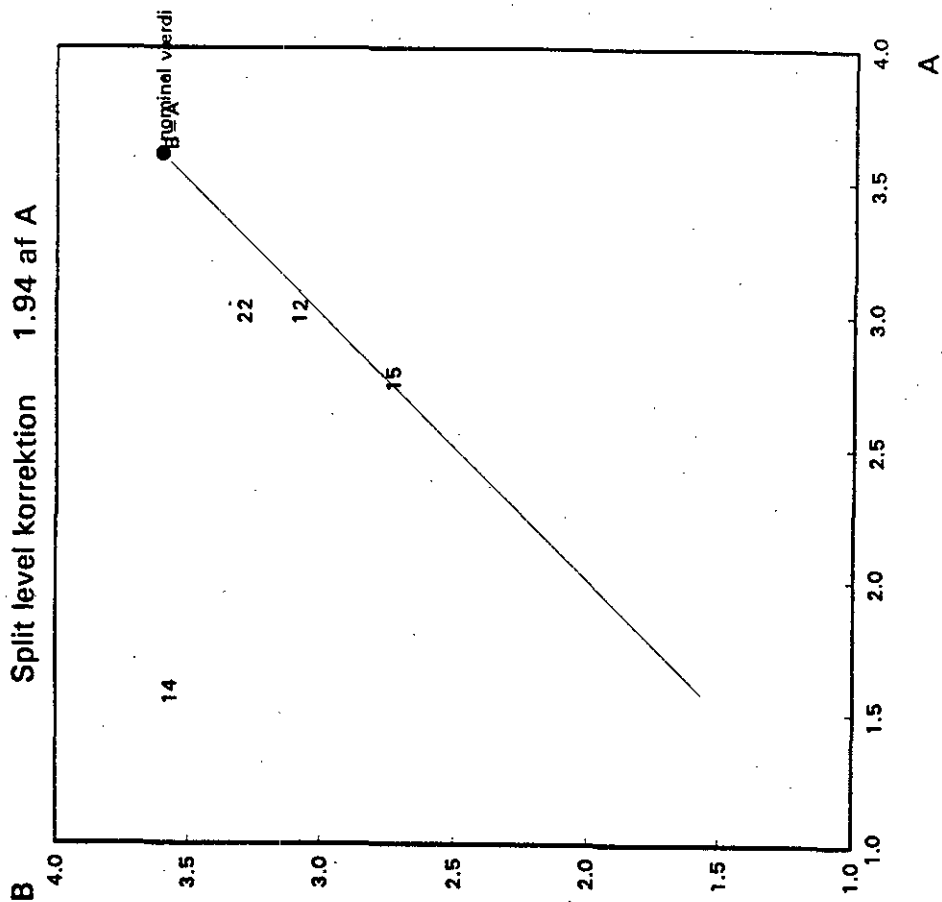
Tabel 5.3.2

VOX, µg/l Cl.  
ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

| Laboratorium | Prøvepar AB              |           | Prøvepar CD              |           | Prøvepar EF              |           | Me-<br>tode |
|--------------|--------------------------|-----------|--------------------------|-----------|--------------------------|-----------|-------------|
|              | Nominal værdi<br>µg/l Cl | 5.54 3.60 | Nominal værdi<br>µg/l Cl | 1.11 2.22 | Nominal værdi<br>µg/l Cl | 5.20 5.20 |             |
| 1            | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 2            | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 3            | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 4            | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 5            | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 6            | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 7            | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 8            | 0.62                     | 0.47      | 0.50                     | 0.51      | 5.41                     | 5.56      | 2           |
| 10           | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 11           | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 12           | 4.95                     | 3.08      | 1.27                     | 2.28      | 4.40                     | 4.30      | 1           |
| 13           | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 14           | 3.51                     | 3.57      | 1.01                     | 2.02      | 6.90                     | 6.84      | 1           |
| 15           | 4.70                     | 2.73      | 0.85                     | 1.53      | 4.15                     | 4.18      | 3           |
| 16           | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 17           | 2.82                     | 1.36 U    | 0.32                     | 2.40 U    | 2.95                     | 2.37 U    | 2           |
| 18           | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 19           | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 20           | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 21           | -                        | -         | -                        | -         | -                        | -         | -           |
| 22           | 4.95                     | 3.29      | 1.40                     | 2.33      | 5.12                     | 5.18      | 1           |

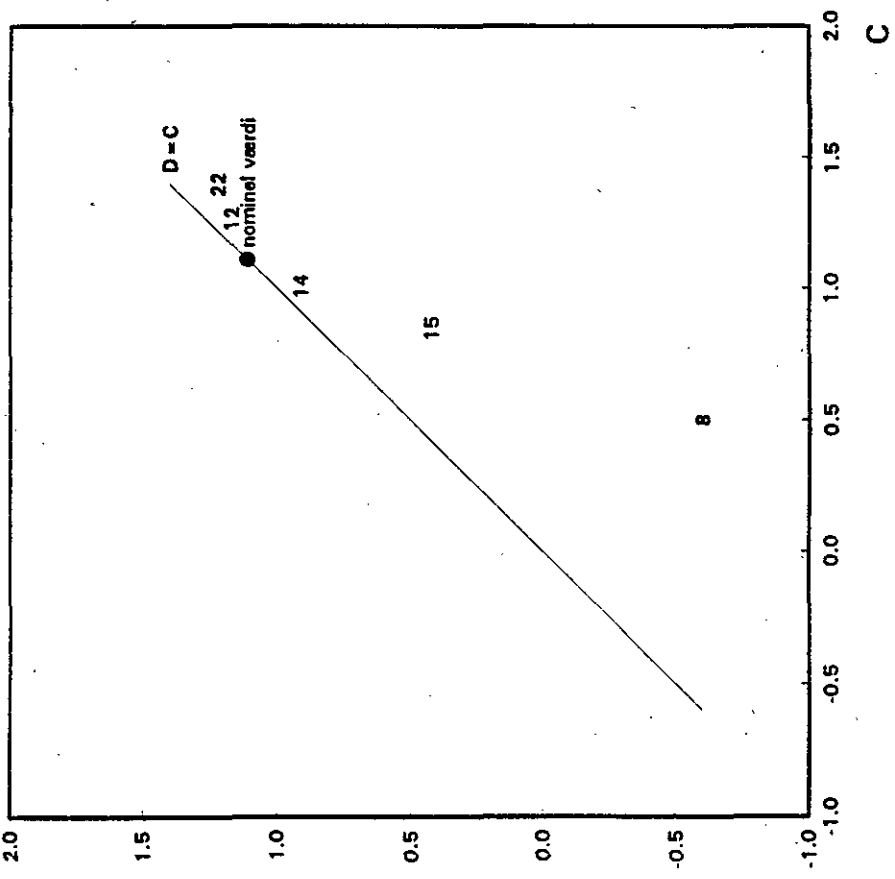
### Youden plot, VOX, µg/l Cl prøvepar AB

Split level korrektion 1.94 af A

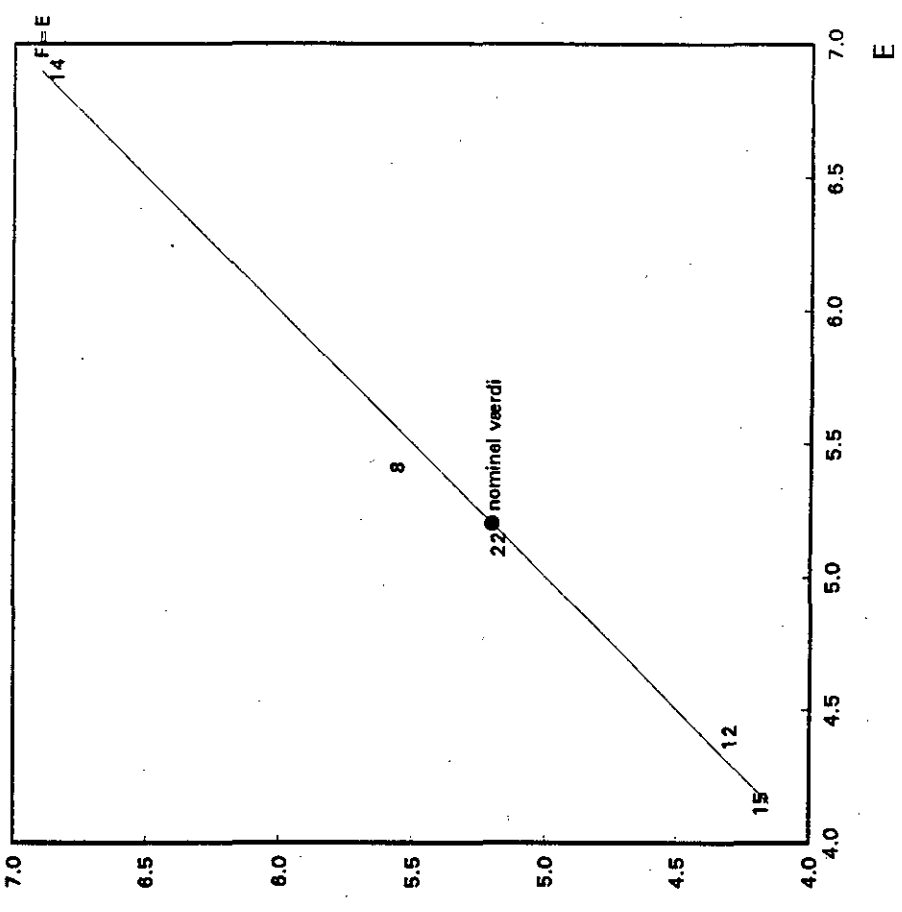


Laboratorier udenfor det afbildede område:

**D** Youden plot, VOX,  $\mu\text{g/l}$  CI prøver CD  
 Split level korrektion 1.11 af D



**F** Youden plot, VOX,  $\mu\text{g/l}$  CI prøver EF  
 Ingen split level korrektion





## 5.4 TOTAL CYANID

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.4.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.4.1 sammen med resultaterne fra præstationsprøvning i 1989.

| PRØVETYPE       | TOTAL CYANID (µg/l) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                 | T                   | N    | m    | Sr   | SL   | SR   | Cvr  | CVL  | CVR  | REF  |
| Syntetisk prøve | 10                  | 6    | 12   | 1    | 1    | 2    | 10   | 8    | 13   | 89SI |
|                 | 40                  | 9    | 34   | 4    | 6    | 7    | 10   | 19   | 21   | 89SI |
|                 | 9.00                | 10   | 8.91 | 1.01 | 1.69 | 1.97 | 11.2 | 18.8 | 21.9 | 92SI |
| Grundvand       | .                   | 4    | 7    | 0.7  | 1.0  | 1.2  | 9    | 14   | 17   | 89SI |
|                 | .                   | 2### | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | 89SI |
|                 | 7.67                | 12   | 7.61 | 1.96 | 3.90 | 4.37 | 25.5 | 50.8 | 56.9 | 92SI |
|                 | 7.66                | 12   | 6.87 | 1.58 | 2.63 | 3.07 | 20.6 | 34.3 | 40.1 | 92SI |

### : 8 ud af 10 laboratorier angiver, at indholdet er lavere end deres analysedetektionsgrænse.

Tabel 5.4.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - total cyanid i grundvand.

De opnåede resultater tyder ikke på en generel bedring af analysekvaliteten i forhold til præstationsprøvningen i 1989. For de to naturlige prøvepar konstateres en stærkt øget variation inden for og mellem laboratorierne.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium.

For det naturlige prøvepar NP er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien afviger signifikant fra nul (95 % niveau). Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar er svagt signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

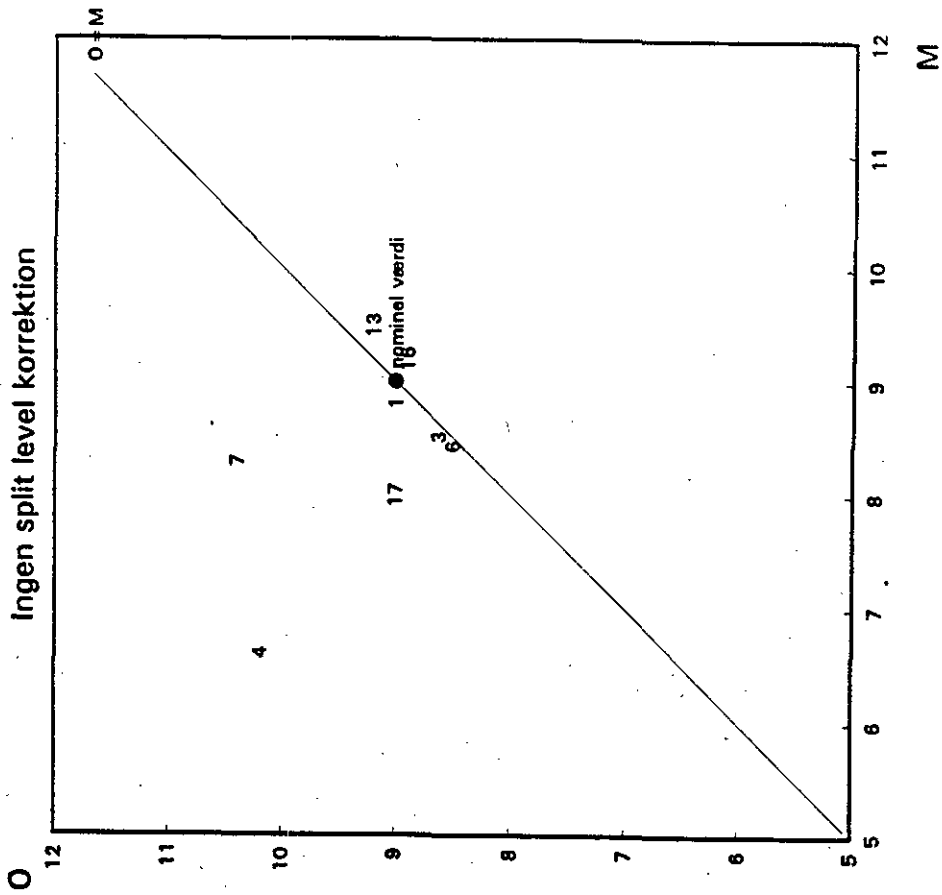
Laboratoriernes middelværdier afviger ikke signifikant fra de nominelle værdier. Genfindingen for de tre prøvepar MO, NP, QR er henholdsvis 99, 99 samt 90 %.

Tabel 5.4.2

Total Cyanid, µg/l CN  
ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

| Laboratorium | Prøvepar MO           |      | Prøvepar NP           |            | Prøvepar QR           |            | Metode |
|--------------|-----------------------|------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|--------|
|              | Nominal værdi µg/l CN | 9.00 | Nominal værdi µg/l CN | 7.67 21.95 | Nominal værdi µg/l CN | 21.94 7.66 |        |
| 1            | 8.8                   | 9.0  | 8.0                   | 21.7       | 24.0                  | 7.5        | 41     |
| 2            | -                     | -    | -                     | -          | -                     | -          | -      |
| 3            | 8.51                  | 8.63 | 7.98                  | 22.3       | 21.6                  | 7.91       | 41     |
| 4            | 6.6                   | 10.2 | 7.8                   | 15.4       | 17.3                  | 2.7        | 11     |
| 5            | -                     | -    | -                     | -          | -                     | -          | -      |
| 6            | 8.43                  | 8.51 | 7.60                  | 22.82      | 19.34                 | 7.62       | 41     |
| 7            | 8.3                   | 10.4 | 7.8                   | 21.9       | 19.6                  | 6.6        | 51     |
| 8            | 3.84                  | 12.6 | 9.20                  | 21.4       | 21.9                  | 1.96       | 34     |
| 10           | 7                     | 6    | 6                     | 12         | 12                    | 5          | 11     |
| 11           | -                     | -    | -                     | -          | -                     | -          | -      |
| 12           | 12.5                  | 13.6 | 19.5                  | 29.4       | 27.3                  | 12.3       | 12     |
| 13           | 9.5                   | 9.2  | 8.3                   | 23.3       | 22.7                  | 8.1        | 41     |
| 14           | 6.2                   | 4.7  | 2.1                   | 9.2        | 16                    | 2.0        | 41     |
| 15           | -                     | -    | -                     | -          | -                     | -          | -      |
| 16           | 9.2                   | 8.9  | 7.7                   | 21.8       | 21.8                  | 8.3        | 11     |
| 17           | 8                     | 9    | 8                     | 21         | 20                    | 8          | 72     |
| 18           | 7.7                   | 8.4  | 6.2                   | 17.7       | 18.4                  | 6.2        | U      |
| 19           | -                     | -    | -                     | -          | -                     | -          | -      |
| 20           | -                     | -    | -                     | -          | -                     | -          | -      |
| 21           | -                     | -    | -                     | -          | -                     | -          | -      |
| 22           | -                     | 9.6  | 8.4                   | 21.5       | 23.9                  | 7.7        | 12     |

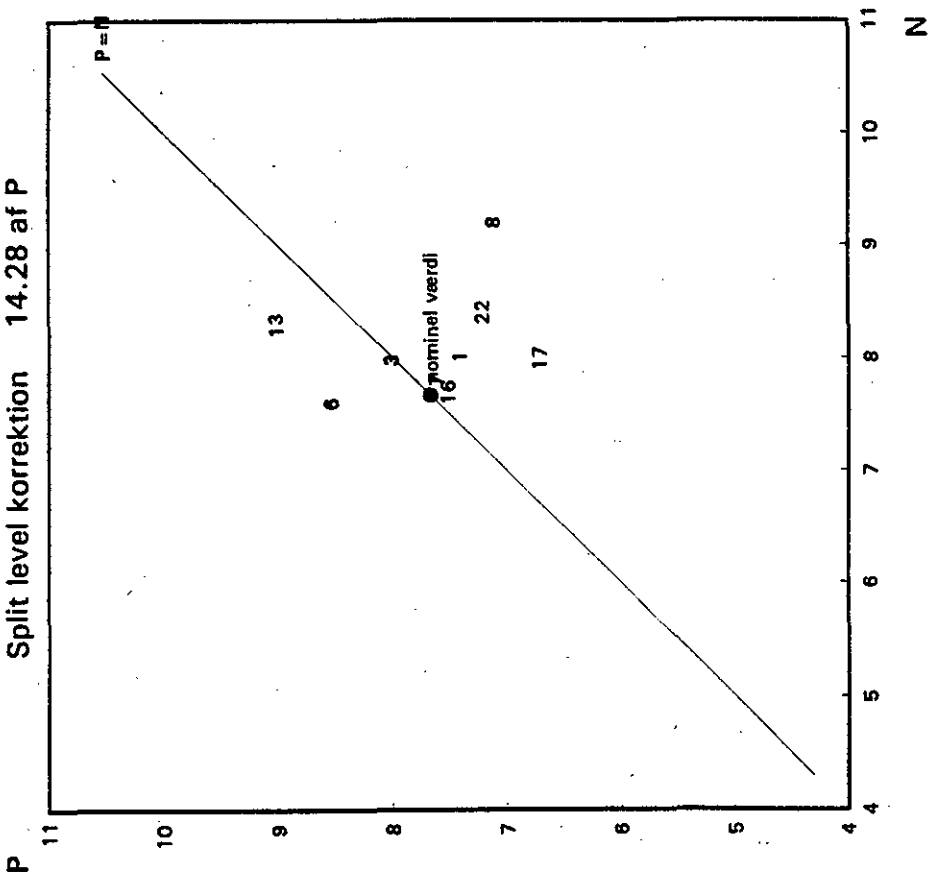
Youden plot, Total Cyanid, µg/l CN prøvepar MO  
Ingen split level korrektion



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
8 12 14

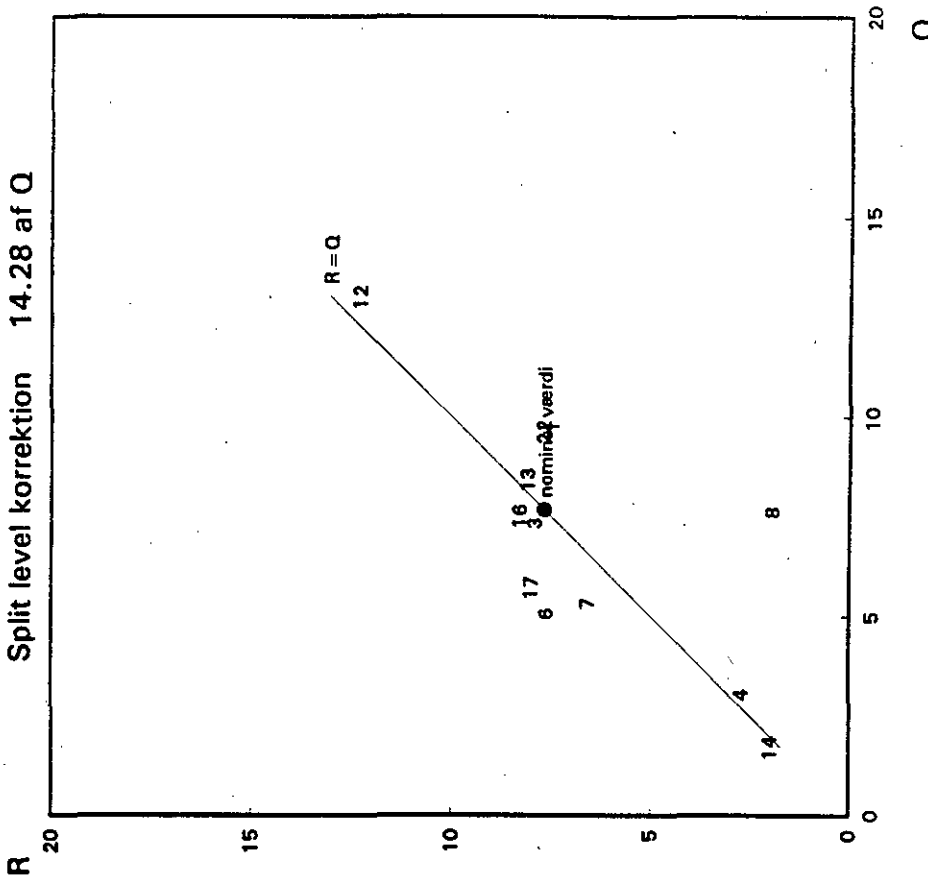
**Youden plot, Total Cyanid, µg/l CN prøvepar NP**

Split level korrektion 14.28 af P



**Youden plot, Total Cyanid, µg/l CN prøvepar QR**

Split level korrektion 14.28 af Q



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
4 12 14





## 5.5 BARIUM

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.5.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.5.1 sammen med resultaterne fra præstationsprøvning i 1989.

| PRØVETYPE       | BARIUM ( $\mu\text{g/l}$ ) |    |      |     |      |      |     |      |      |      |
|-----------------|----------------------------|----|------|-----|------|------|-----|------|------|------|
|                 | T                          | N  | m    | Sr  | SL   | SR   | CVr | CVL  | CVR  | REF  |
| Syntetisk prøve | 27.3                       | 10 | 30.8 | 1.5 | 14.5 | 14.6 | 4.9 | 47   | 47   | 89SI |
|                 | 114                        | 11 | 136  | 8   | 51   | 51   | 5.7 | 37   | 38   | 89SI |
|                 | 18.8                       | 13 | 17.4 | 1.1 | 2.5  | 2.7  | 5.7 | 13.2 | 14.4 | 92SI |
| Grundvand       | .                          | 11 | 101  | 8   | 48   | 49   | 8.0 | 48   | 49   | 89SI |
|                 | .                          | 10 | 37   | 2   | 21   | 21   | 6.3 | 57   | 57   | 89SI |
|                 | 11.9                       | 11 | 12.2 | 0.5 | 1.3  | 1.4  | 4.4 | 10.8 | 11.7 | 92SI |
|                 | 36.5                       | 12 | 38.4 | 2.4 | 5.7  | 6.2  | 6.6 | 15.7 | 17.0 | 92SI |

Tabel 5.5.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - barium i grundvand.

Der kan konstateres en forbedring af den opnåede variation mellem laboratorierne for alle prøver siden præstationsprøvningen i 1989, vurderet på prøver med sammenlignelige koncentrationer.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium.

For alle tre prøvepar er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien ikke afviger signifikant fra nul. Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar ikke er signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

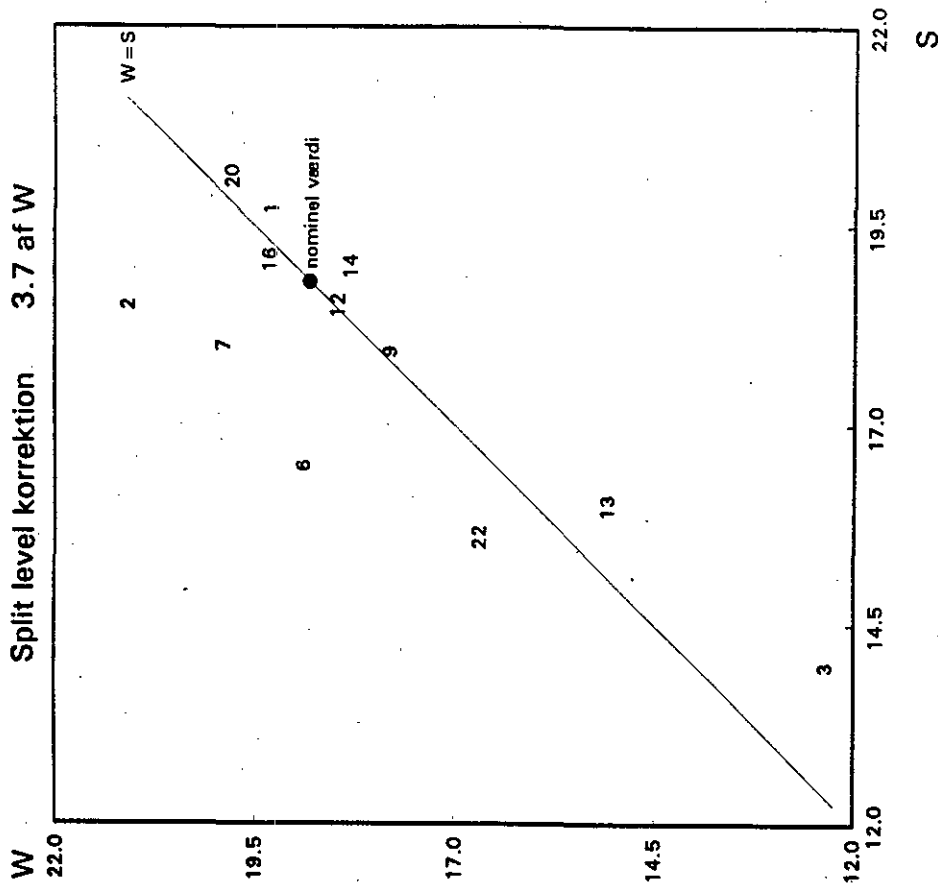
Laboratoriernes middelværdier afviger ikke signifikant fra de nominelle værdier. Genfindingen for de tre prøvepar SW, TZ, UX er henholdsvis 93, 102 samt 105 %.

Tabel 5.5.2

Barium, µg/l  
ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

| Laboratorium | Prøvepar SU        |       | Prøvepar TZ        |       | Prøvepar UX        |       | Methode |
|--------------|--------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|---------|
|              | Nominal værdi µg/l | 18.8  | Nominal værdi µg/l | 11.9  | Nominal værdi µg/l | 46.5  |         |
| 1            | 19.7               | 23.0  | 13.2               | 12.8  | 45.5               | 40.2  | 111     |
| 2            | 18.5               | 24.8  | 8.6                | 12.5  | 43.4               | 36.1  | 131     |
| 3            | 13.97              | 16.06 | 14.85              | 13.81 | 55.07              | 40.79 | 111     |
| 4            | -                  | -     | -                  | -     | -                  | -     | -       |
| 5            | -                  | -     | -                  | -     | -                  | -     | -       |
| 6            | 16.5               | 22.6  | 25.2               | 24.1  | 93.0               | 76.6  | 131     |
| 7            | 18.0               | 23.6  | 14.1               | 15.1  | 68.1               | 49.3  | 135     |
| 8            | 12.93              | 14.14 | 13.40              | 11.65 | 47.55              | 38.09 | 111     |
| 9            | 17.92              | 21.51 | 10.92              | 10.88 | 42.83              | 32.71 | 501     |
| 11           | -                  | -     | -                  | -     | -                  | -     | -       |
| 12           | 18.51              | 22.16 | 11.06              | 11.15 | 43.67              | 33.52 | 501     |
| 13           | 16.0               | 18.8  | 11.0               | 10.5  | 55.5               | 42.4  | 111     |
| 14           | 19                 | 22    | 11                 | 11    | 44                 | 33    | 501     |
| 15           | -                  | -     | -                  | -     | -                  | -     | -       |
| 16           | 19.08              | 23.02 | 11.78              | 11.82 | 47.44              | 36.50 | 521     |
| 17           | 23                 | 24    | 12                 | 12    | 48                 | 37    | U       |
| 18           | 20                 | 22    | 12                 | 11    | 47                 | 35    | U       |
| 19           | -                  | -     | -                  | -     | -                  | -     | -       |
| 20           | 20.12              | 23.50 | 12.27              | 12.30 | 47.53              | 37.39 | 521     |
| 21           | 19                 | 20    | 11                 | 12    | 40                 | 34    | U       |
| 22           | 15.6               | 20.4  | 11.3               | 11.9  | 45.2               | 34.7  | 121     |

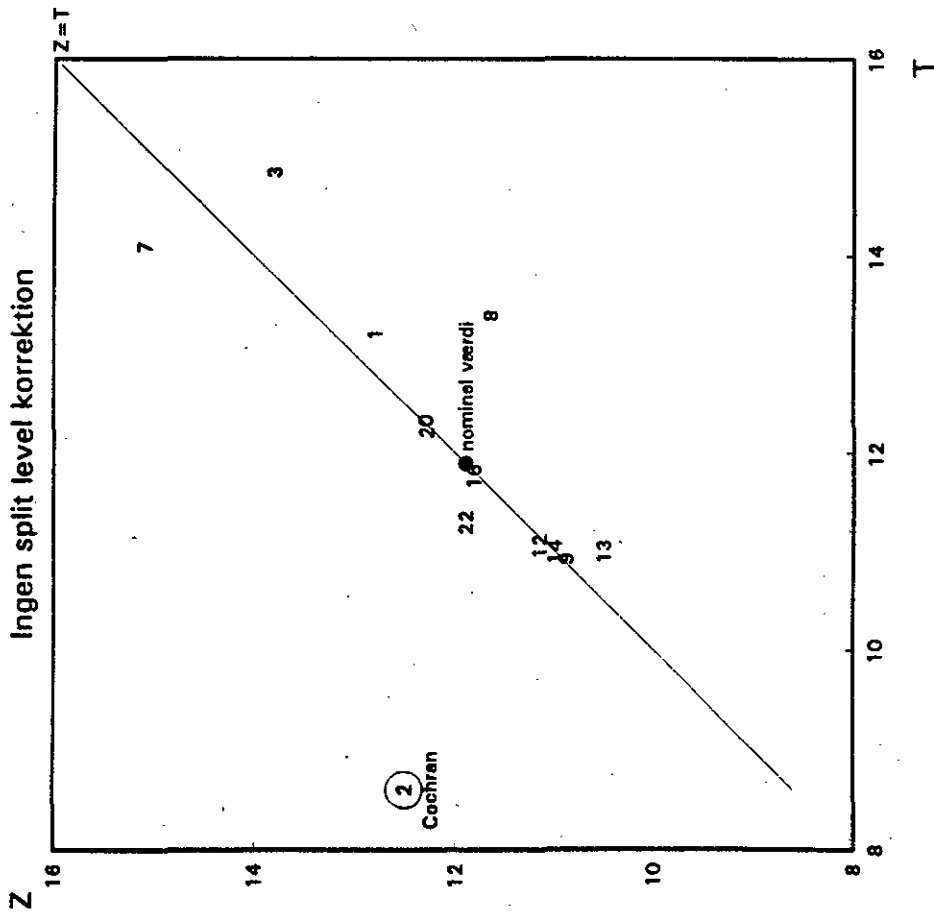
Youden plot, Barium, µg/l prøvepar SW  
Split level korrektion 3.7 af W



Laboratorier udenfor det afbildede område:

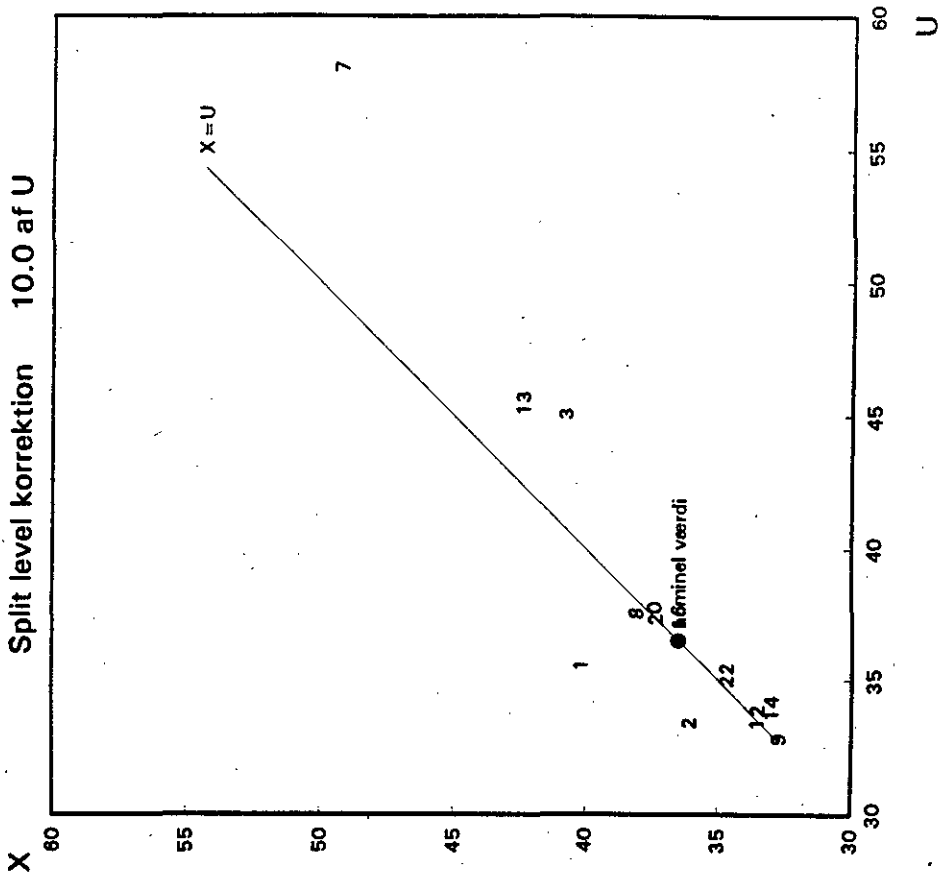
8

**Youden plot, Barium, µg/l prøvepar TZ**



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
6

**Youden plot, Barium, µg/l prøvepar UX**



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
6



## 5.6 BLY

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.6.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.6.1 sammen med resultaterne fra præstationsprøvning i 1989.

| PRØVETYPE       | BLY (µg/l) |    |      |      |      |      |      |       |       |      |  |
|-----------------|------------|----|------|------|------|------|------|-------|-------|------|--|
|                 | T          | N  | m    | Sr   | SL   | SR   | CVr  | CVL   | CVR   | REF  |  |
| Syntetisk prøve | 1.13       | 21 | 1.06 | 0.16 | 0.49 | 0.52 | 15.1 | 46.2  | 48.6  | 89SI |  |
|                 | 7.16       | 25 | 7.10 | 0.27 | 1.17 | 1.20 | 3.8  | 16.5  | 16.9  | 89SI |  |
|                 | 1.50       | 14 | 1.50 | 0.06 | 0.32 | 0.32 | 3.8  | 21.2  | 21.5  | 92SI |  |
| Grundvand       | .          | 24 | 1.17 | 0.42 | 1.28 | 1.35 | 35.9 | 109.4 | 115.1 | 89SI |  |
|                 | 0.41       | 13 | 0.27 | 0.08 | 0.12 | 0.14 | 19.8 | 28.5  | 34.8  | 92SI |  |
|                 | 0.93       | 14 | 0.73 | 0.03 | 0.28 | 0.28 | 3.4  | 29.8  | 29.9  | 92SI |  |

Tabel 5.6.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - bly i grundvand.

Der kan konstateres en forbedring af den generelle analysekvalitet siden præstationsprøvningen i 1989, vurderet ud fra variationskoefficienter på prøver med sammenlignelige koncentrationer.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium.

For alle tre prøvepar er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien ikke afviger signifikant fra nul. Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar ikke er signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

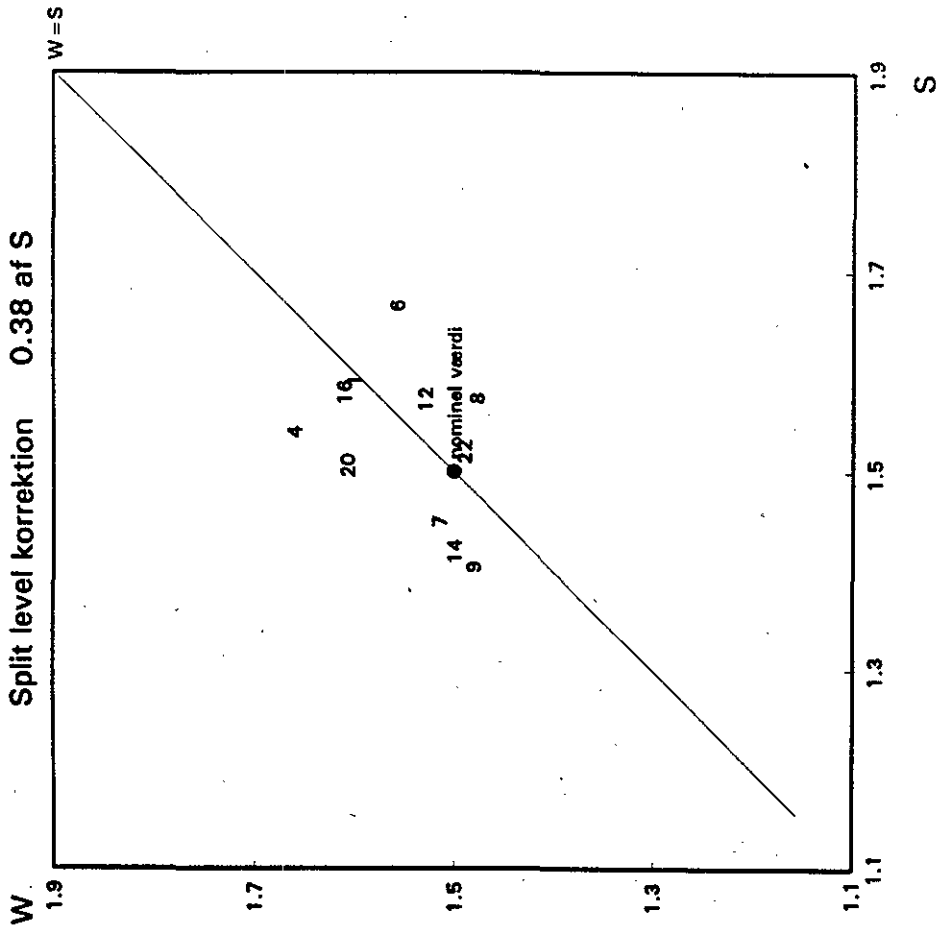
Laboratoriernes middelværdier afviger signifikant fra de nominelle værdier for prøveparrene TZ og UX (spiket naturlig prøve, signifikans henholdsvis på 99 % og 95 % niveau). Genfindingen for de tre prøvepar SW, TZ, UX er henholdsvis 100, 66 samt 79 %. Laboratorierne genfinder således ikke den mængde, der er tilsat prøverne, vurderet på laboratoriernes gennemsnit. Gennemsnittet er imidlertid påvirket af, at laboratoriernes resultater falder i to grupper, hvorfor forskellen næppe kan tilskrives prøvernes kvalitet.

Tabel 5.6.2

Bly, µg/l  
ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

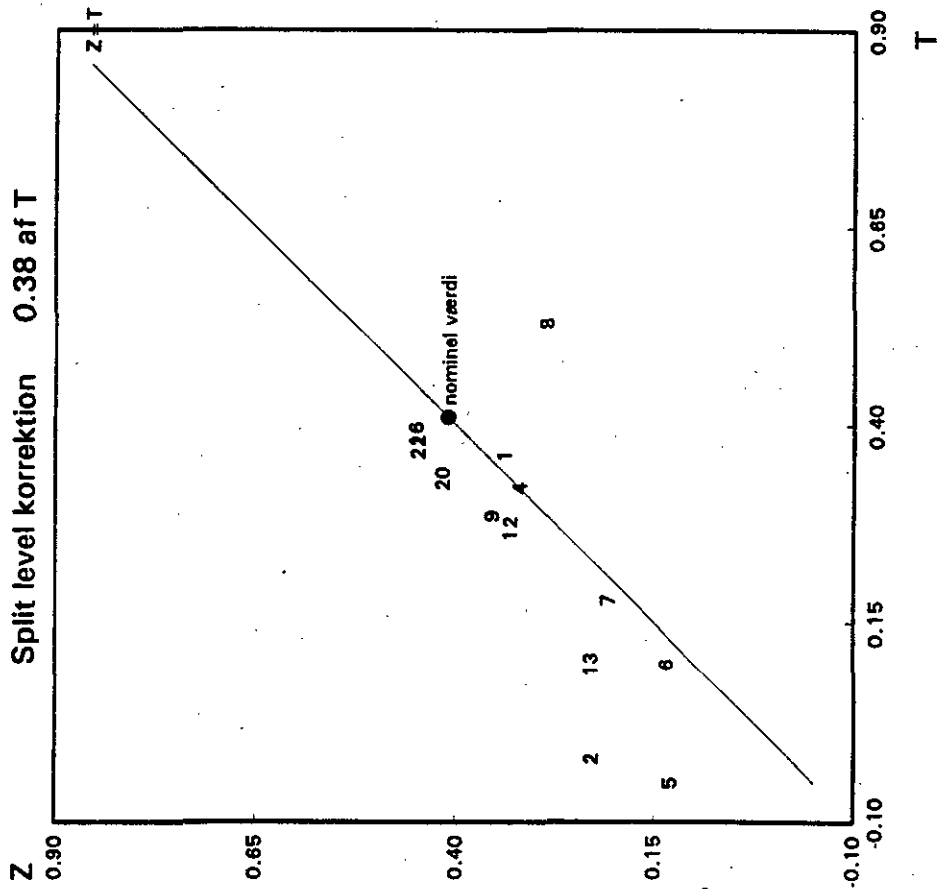
| Laboratorium | Prøvepar SW           |       | Prøvepar TZ           |       | Prøvepar UX           |       | Me-<br>tode |
|--------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-------------|
|              | Nominal værdi<br>µg/l |       | Nominal værdi<br>µg/l |       | Nominal værdi<br>µg/l |       |             |
| 1            | 1.88                  | 1.50  | 0.79                  | 0.41  | 0.93                  | 0.93  | 101         |
| 2            | 1.97                  | 1.60  | 0.74                  | 0.34  | 0.90                  | 0.88  | 135         |
| 3            | 1.37                  | 1.05  | 0.36                  | 0.23  | 0.41                  | 0.42  | 111         |
| 4            | 2.570                 | 2.260 | 1.345                 | 1.030 | 1.357                 | 1.356 | 135         |
| 5            | 1.92                  | 1.66  | 0.70                  | 0.32  | 0.48                  | 0.57  | 131         |
| 6            | 1.07                  | 0.86  | 0.33                  | 0.13  | 0.38                  | 0.41  | 131         |
| 7            | 2.046                 | 1.557 | 0.479                 | 0.134 | 0.562                 | 0.562 | 135         |
| 8            | 1.830                 | 1.515 | 0.557                 | 0.208 | 0.389                 | 0.332 | 131         |
| 9            | 1.953                 | 1.477 | 0.909                 | 0.287 | 0.813                 | 0.793 | 135         |
| 10           | 1.784                 | 1.481 | 0.665                 | 0.355 | 0.814                 | 0.813 | 135         |
| 11           | 2.529                 | 2.916 | 2.372                 | 1.422 | 1.032                 | 1.927 | 114         |
| 12           | 1.953                 | 1.529 | 0.650                 | 0.332 | 0.799                 | 0.803 | 101         |
| 13           | 1.87                  | 1.90  | 0.48                  | 0.23  | 0.51                  | 0.63  | 111         |
| 14           | 1.8                   | 1.5   | < 0.5                 | 0.6   | 1.5                   | 1.0   | 111         |
| 15           | -                     | -     | -                     | -     | -                     | -     | 521         |
| 16           | 1.96                  | 1.61  | 0.77                  | 0.45  | 0.96                  | 0.96  | 111         |
| 17           | 2                     | 1     | < 1                   | 2     | 1                     | < 1   | 131         |
| 18           | 2.2                   | 1.8   | 1.1                   | < 1   | 1.1                   | 1.0   | 521         |
| 19           | -                     | -     | -                     | -     | -                     | -     | 102         |
| 20           | 1.886                 | 1.607 | 0.712                 | 0.417 | 0.900                 | 0.918 | 102         |
| 21           | -                     | -     | -                     | -     | -                     | -     | 102         |
| 22           | 1.90                  | 1.49  | 0.752                 | 0.448 | 0.920                 | 0.930 | 102         |

Youden plot, Bly, µg/l prøvepar SW  
Split level korrektion 0.38 af S

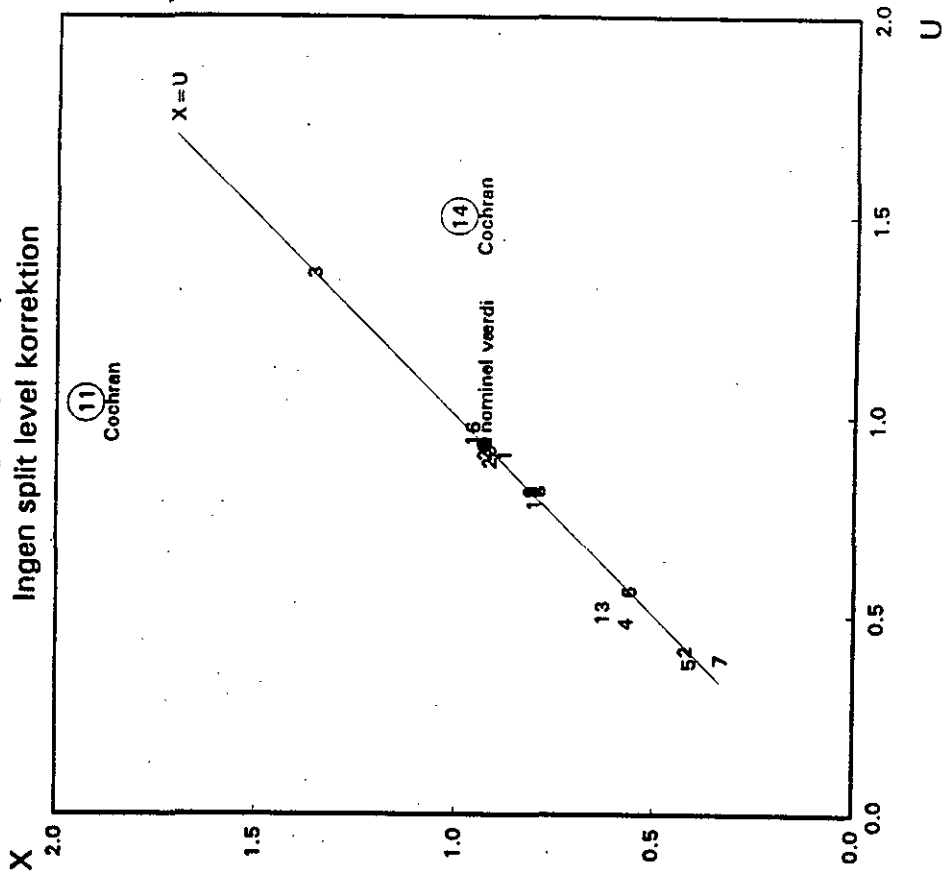


Laboratorier udenfor det afbildede område:  
2 3 5 11 13

**Youden plot, Bly,  $\mu\text{g/l}$  prøverpar TZ**  
 Split level korrektion 0.38 af T



**Youden plot, Bly,  $\mu\text{g/l}$  prøverpar UX**  
 Ingen split level korrektion



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
 3 11





## 5.7 BOR

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.7.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.7.1 sammen med resultaterne fra præstationsprøvning i 1989.

| PRØVETYPE       | BOR (µg/l) |    |      |     |      |      |     |     |     |      |
|-----------------|------------|----|------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|
|                 | T          | N  | m    | Sr  | SL   | SR   | CVr | CVL | CVR | REF  |
| Syntetisk prøve | 114        | 8  | 127  | 4   | 9    | 9    | 3.4 | 6.8 | 7.6 | 89SI |
|                 | 409        | 8  | 426  | 9   | 20   | 22   | 2.1 | 4.7 | 5.2 | 89SI |
|                 | 125        | 13 | 120  | 2.9 | 11.9 | 12.2 | 2.3 | 9.5 | 9.8 | 92SI |
| Grundvand       | .          | 9  | 170  | 7   | 20   | 22   | 4.4 | 12  | 13  | 89SI |
|                 | .          | 9  | 272  | 10  | 30   | 31   | 3.8 | 11  | 12  | 89SI |
|                 | -          | 12 | 26.3 | 2.2 | 20.0 | 20.2 | -   | -   | -   | 92SI |
|                 | -          | 13 | 51.3 | 3.1 | 29.9 | 30.0 | -   | -   | -   | 92SI |

Tabel 5.7.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - bor i grundvand.

Koncentrationsniveauet er 3 - 10 gange lavere i de naturlige prøver sammenlignet med præstationsprøvningen i 1989. Dette har givet anledning til en stigning i standardafvigelsen inden for og mellem laboratorier i forhold til de målte gennemsnit i de naturlige prøver.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium.

For det syntetiske prøvepar SW er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien afviger signifikant fra nul (99 % niveau). Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar er signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

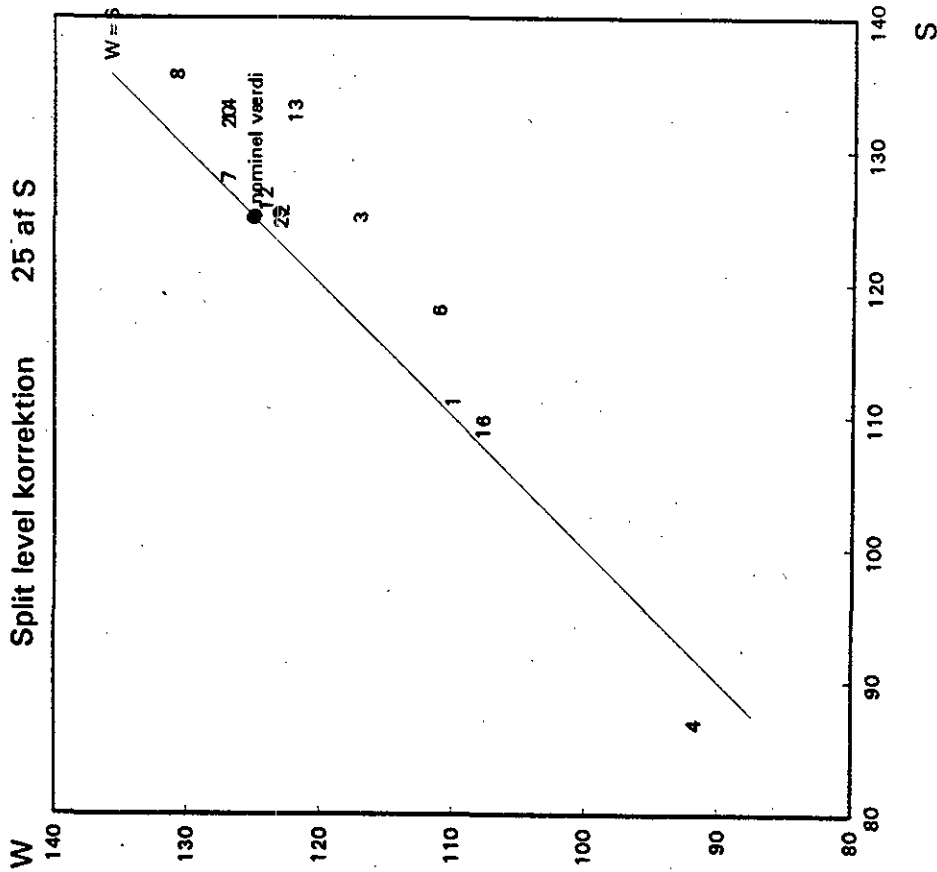
Resultaterne fra for-interkalibreringen og fra præstationsprøvningen indikerer, at resultaterne for de naturlige prøver er metodeafhængige. Laboratorier, der anvender ICP-MS, ICP-AES eller ETAAS får systematisk lavere resultater end de laboratorier, der anvender azomethin-H metoden. Nominelle værdier er derfor ikke fastsat for de naturlige prøver. Laboratoriernes middelværdi afviger ikke signifikant fra den nominelle værdi for det syntetiske prøvepar SW, og genfindingen for prøveparret er 96 %.

Tabel 5.7.2

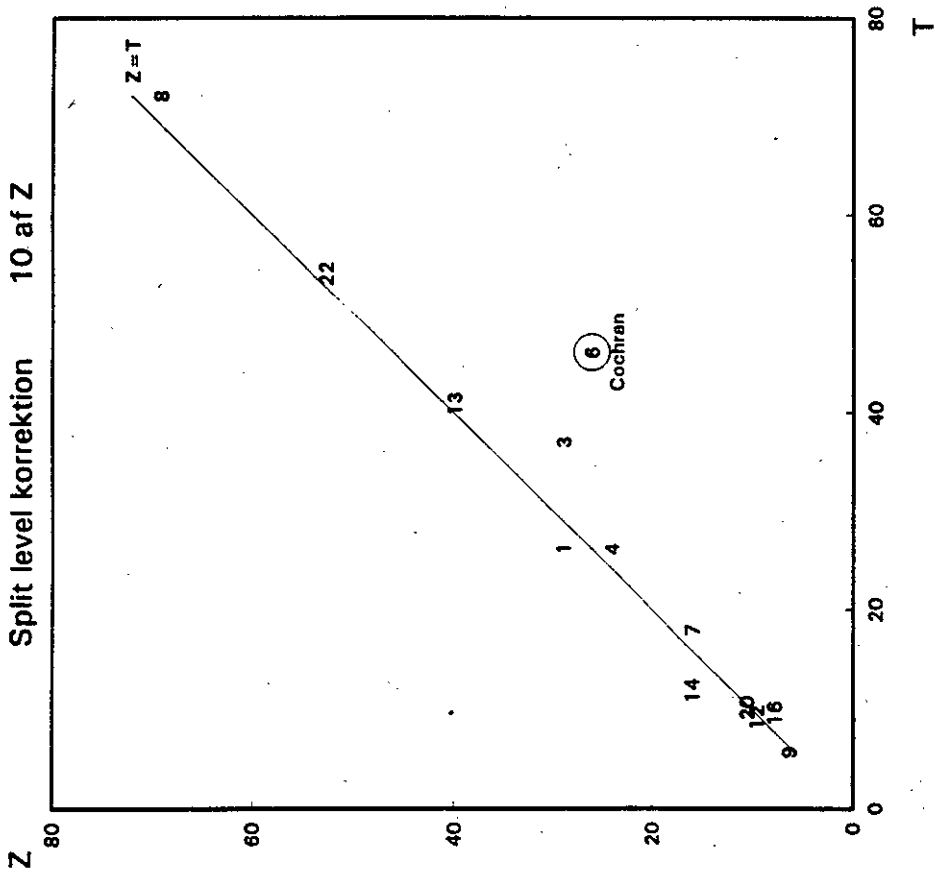
Bor, µg/l  
 ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

| Laboratorium | Prøvepar SW           |            | Prøvepar TZ           |            | Prøvepar UK           |            | Me-<br>tode |
|--------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|-------------|
|              | Nominal værdi<br>µg/l | 150<br>125 | Nominal værdi<br>µg/l | 150<br>125 | Nominal værdi<br>µg/l | 150<br>125 |             |
| 1            | 136                   | 110        | 26                    | 39         | 56                    | 70         | 701         |
| 2            | -                     | -          | -                     | -          | -                     | -          | -           |
| 3            | 150                   | 117        | 37                    | 39         | 67                    | 72         | 701         |
| 4            | 111.8                 | 91.8       | 26.1                  | 34.1       | 45.8                  | 57.0       | 701         |
| 5            | -                     | -          | -                     | -          | -                     | -          | -           |
| 6            | 143                   | 111        | 46.1                  | 36.2       | 64.6                  | 72.5       | 701         |
| 7            | 153                   | 127        | 18                    | 26         | 39.8                  | 56         | 701         |
| 8            | 160.7                 | 130.8      | 72.1                  | 79.2       | 121.4                 | 135.0      | 701         |
| 9            | 150.3                 | 123.2      | 5.78                  | 16.34      | 22.0                  | 37.1       | 501         |
| 11           | -                     | -          | -                     | -          | -                     | -          | -           |
| 12           | 151.4                 | 124.2      | 9.25                  | 19.58      | 25.99                 | 40.58      | 501         |
| 13           | 158                   | 122        | 41                    | 50         | 73                    | 84         | 701         |
| 14           | 158                   | 127        | 12                    | 26         | 22                    | 37         | 501         |
| 15           | -                     | -          | -                     | -          | -                     | -          | -           |
| 16           | 134.3                 | 107.7      | 9.68                  | 17.82      | 24.23                 | 40.04      | 521         |
| 17           | 0.15                  | 0.12 U     | < 0.01                | 0.01 U     | 0.02                  | 0.03 U     | 801         |
| 18           | 96                    | 74 U       | < 50                  | < 50 U     | < 50                  | < 50 U     | 131         |
| 19           | -                     | -          | -                     | -          | -                     | -          | -           |
| 20           | 157.5                 | 127.0      | 10.18                 | 20.56      | 26.45                 | 43.93      | 521         |
| 21           | -                     | -          | -                     | -          | -                     | -          | -           |
| 22           | 150                   | 123        | 54.1                  | 62.7       | 86.8                  | 109.1      | 701         |

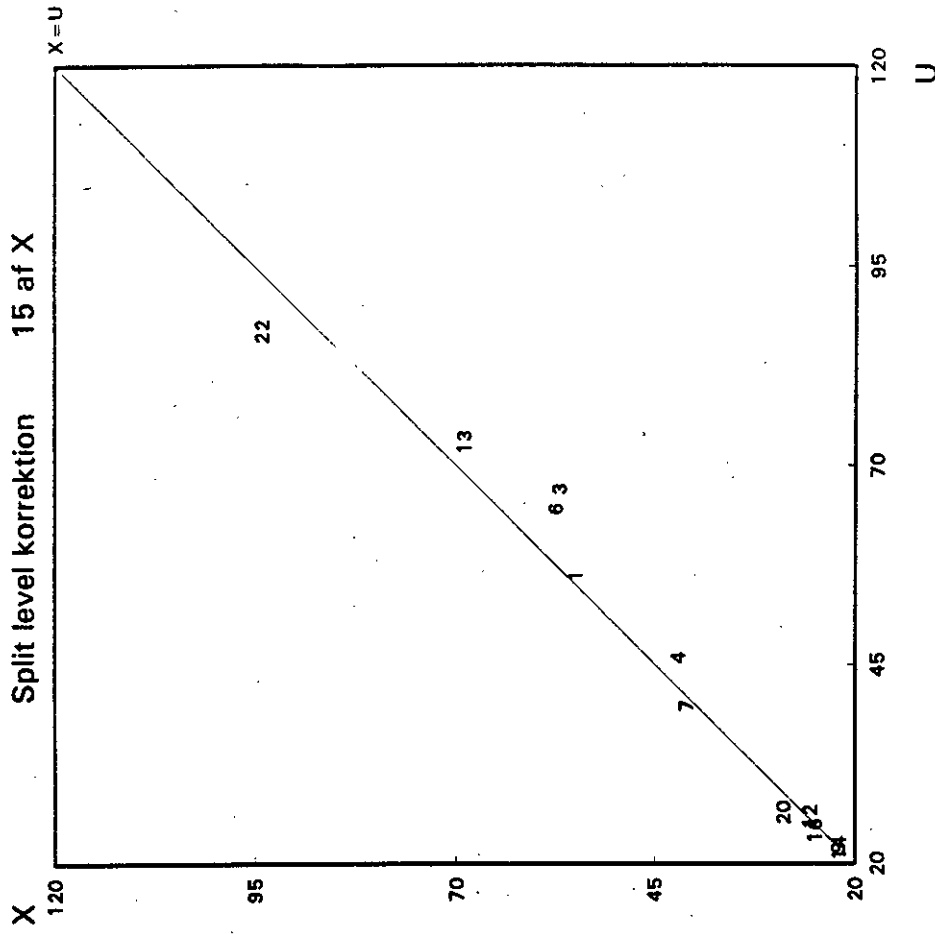
Youden plot, Bor, µg/l prøvepar SW  
 Split level korrektion 25 af S



Youden plot, Bor, µg/l prøverpar TZ  
Split level korrektion 10 af Z



Youden plot, Bor, µg/l prøverpar UX  
Split level korrektion 15 af X



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
8



## 5.8 CHROM

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.8.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.8.1 sammen med resultaterne fra præstationsprøvning i 1989.

| PRØVETYPE       | CHROM ( $\mu\text{g/l}$ ) |    |      |      |      |      |      |      |      |      |  |
|-----------------|---------------------------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
|                 | T                         | N  | m    | Sr   | SL   | SR   | CVr  | CVL  | CVR  | REF  |  |
| Syntetisk prøve | 0.46                      | 20 | 0.48 | 0.08 | 0.23 | 0.24 | 16.7 | 47.9 | 50.7 | 89SI |  |
|                 | 2.39                      | 25 | 2.40 | 0.09 | 0.71 | 0.72 | 3.7  | 29.6 | 29.8 | 89SI |  |
|                 | 0.94                      | 14 | 0.95 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 2.9  | 4.9  | 5.6  | 92SI |  |
| Grundvand       | .                         | 19 | 0.88 | 0.19 | 0.31 | 0.36 | 21.6 | 35.2 | 41.3 | 89SI |  |
|                 | 0.74                      | 14 | 0.78 | 0.03 | 0.09 | 0.10 | 4.4  | 12.2 | 12.9 | 92SI |  |
|                 | 0.41                      | 13 | 0.47 | 0.04 | 0.10 | 0.11 | 9.6  | 24.1 | 25.9 | 92SI |  |

Tabel 5.8.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - chrom i grundvand.

Der kan konstateres en forbedring af den generelle analysekvalitet siden præstationsprøvningen i 1989, vurderet ud fra variationskoefficienter på prøver med sammenlignelige koncentrationer.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium.

For alle tre prøvepar er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien ikke afviger signifikant fra nul. Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar ikke er signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

Laboratoriernes middelværdier afviger ikke signifikant fra de nominelle værdier. Genfindingen for de tre prøvepar SW, TZ, UX er henholdsvis 101, 105 samt 114 %.

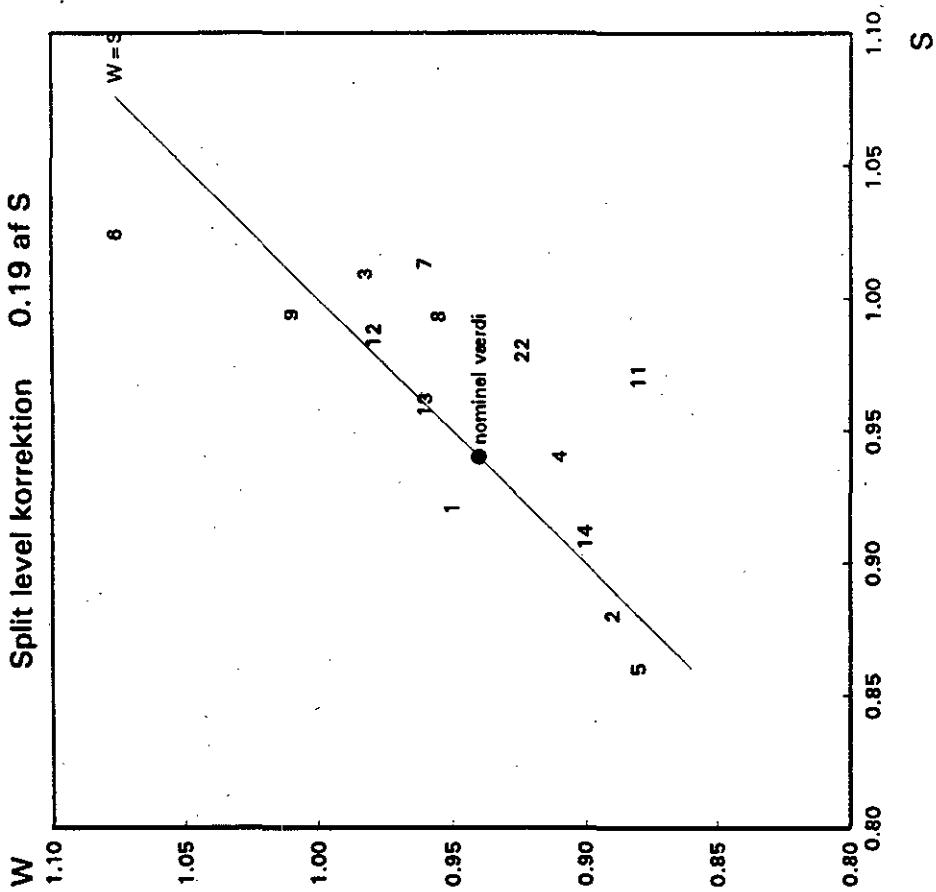
### Tabel 5.8.2

Chrom, µg/l  
ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

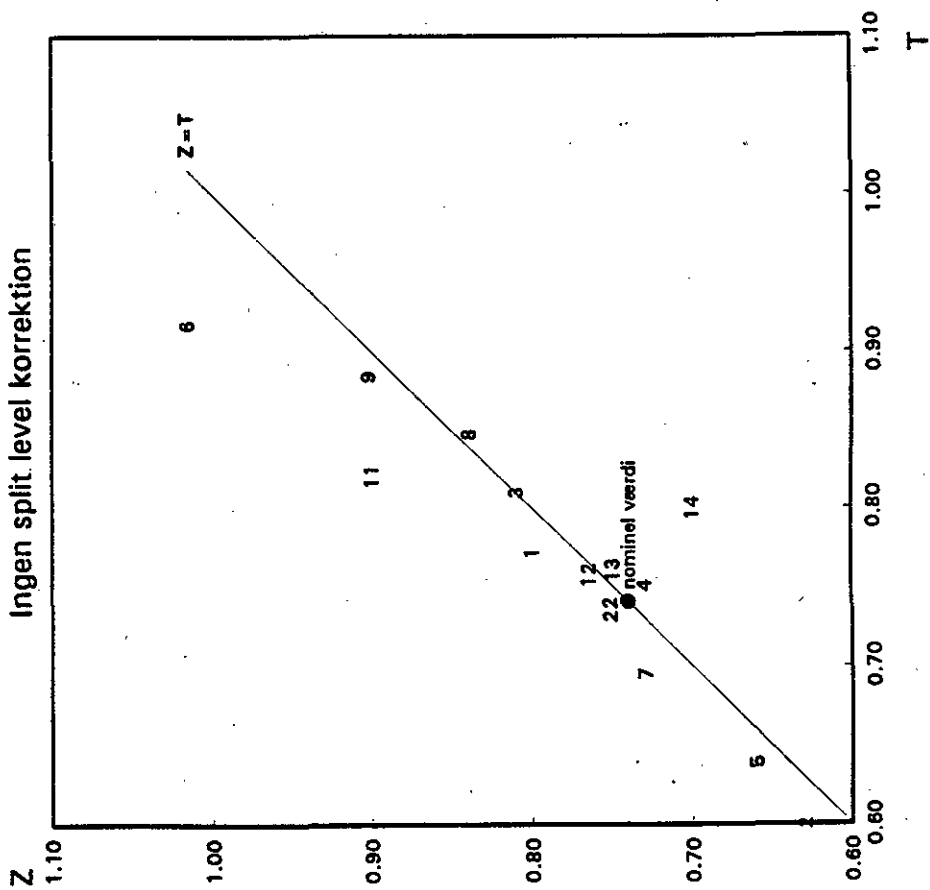
| Laboratorium | Prøvepar SW<br>Nominel værdi<br>µg/l | Prøvepar TZ<br>Nominel værdi<br>µg/l | Prøvepar UX<br>Nominel værdi<br>µg/l | Me-<br>tode |       |
|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------|-------|
| 1            | 1.13                                 | 0.94                                 | 0.60                                 | 0.41        | 111   |
| 2            | 1.11                                 | 0.95                                 | 0.69                                 | 0.46        | 111   |
| 3            | 1.07                                 | 0.89                                 | 0.51                                 | 0.40        | 135   |
| 4            | 1.199                                | 0.982                                | 0.810                                | 0.554       | 111   |
| 5            | 1.13                                 | 0.91                                 | 0.63                                 | 0.47        | 135   |
| 6            | 1.05                                 | 0.88                                 | 0.54                                 | 0.38        | 131   |
| 7            | 1.214                                | 1.076                                | 0.997                                | 0.674       | 131   |
| 8            | 1.203                                | 0.96                                 | 0.60                                 | 0.47        | 135   |
| 9            | 1.183                                | 0.955                                | 0.741                                | 0.513       | 131   |
| 10           | 1.184                                | 1.010                                | 0.664                                | 0.457       | 135   |
| 11           | 1.16                                 | 0.88                                 | 0.60                                 | 0.43        | 135   |
| 12           | 1.176                                | 0.979                                | 0.619                                | 0.422       | 115   |
| 13           | 1.15                                 | 0.96                                 | 0.62                                 | 0.41        | 101   |
| 14           | 1.1                                  | 0.9                                  | 1.3                                  | 1.0         | 111   |
| 15           | -                                    | -                                    | -                                    | -           | -     |
| 16           | 1.17                                 | 0.83                                 | 3.85                                 | 3.09        | U 521 |
| 17           | 1.1                                  | 0.9                                  | 0.4                                  | 0.6         | U 111 |
| 18           | 1.1                                  | 1.0                                  | < 1                                  | < 1         | U 131 |
| 19           | -                                    | -                                    | -                                    | -           | -     |
| 20           | 1.232                                | 0.968                                | 1.075                                | 0.850       | U 521 |
| 21           | < 1                                  | < 1                                  | 2.3                                  | 2.1         | U 131 |
| 22           | 1.17                                 | 0.924                                | 0.610                                | 0.392       | 101   |

### Youden plot, Chrom, µg/l prøvepar SW

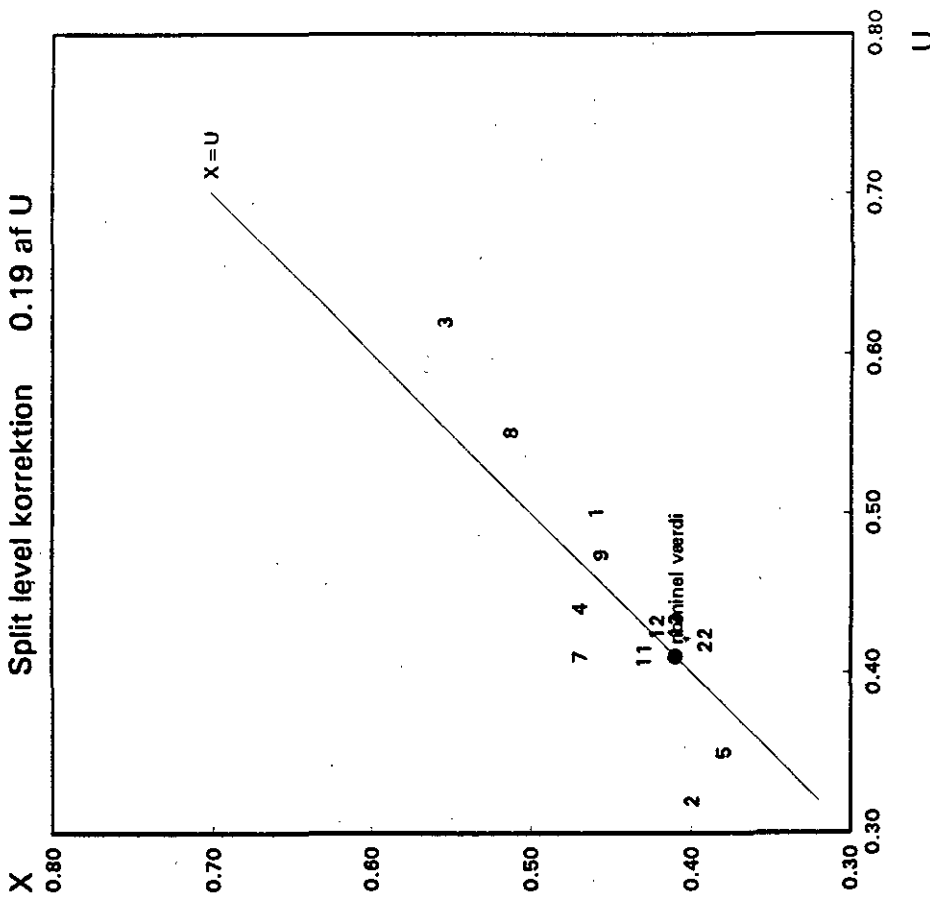
Split level korrektion 0.19 af S



**Youden plot, Chrom, µg/l prøvepar TZ**  
 Ingen split level korrektion



**Youden plot, Chrom, µg/l prøvepar UX**  
 Split level korrektion 0.19 af U



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
 6 14





## 5.9 KOBBER

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.9.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.9.1 sammen med resultaterne fra præstationsprøvning i 1989.

| PRØVETYPE       | KOBBER ( $\mu\text{g/l}$ ) |    |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|----------------------------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                 | T                          | N  | m    | Sr   | SL   | SR   | CVr  | CVL  | CVR  | REF  |
| Syntetisk prøve | 1.13                       | 21 | 1.12 | 0.14 | 0.37 | 0.40 | 12.5 | 33.0 | 35.3 | 89SI |
|                 | 7.16                       | 26 | 6.88 | 0.18 | 0.96 | 0.98 | 2.6  | 14.0 | 14.2 | 89SI |
|                 | 1.35                       | 14 | 1.23 | 0.09 | 0.10 | 0.14 | 6.7  | 7.4  | 10.0 | 92SI |
| Grundvand       | .                          | 22 | 2.16 | 0.22 | 0.57 | 0.61 | 10.2 | 26.4 | 28.3 | 89SI |
|                 | 1.00                       | 14 | 0.89 | 0.06 | 0.14 | 0.15 | 5.5  | 13.7 | 14.7 | 92SI |
|                 | 0.52                       | 14 | 0.50 | 0.05 | 0.15 | 0.16 | 10.4 | 28.8 | 30.8 | 92SI |

Tabel 5.9.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - kobber i grundvand.

Der kan konstateres en forbedring af den generelle analysekvalitet siden præstationsprøvningen i 1989, vurderet ud fra variationskoefficienter på prøver med sammenlignelige koncentrationer.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium.

For de naturlige prøvepar TZ og UX er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien afviger signifikant fra nul (95 % niveau for begge prøvepar). Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar er svagt signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

Laboratoriernes middelværdier afviger signifikant fra de nominelle værdier for prøveparrene SW (syntetiske prøve) og TZ (spiket naturlig prøve) (99 % niveau for begge prøvepar). Genfindingen for de tre prøvepar SW, TZ, UX er henholdsvis 91, 89 samt 96 %.

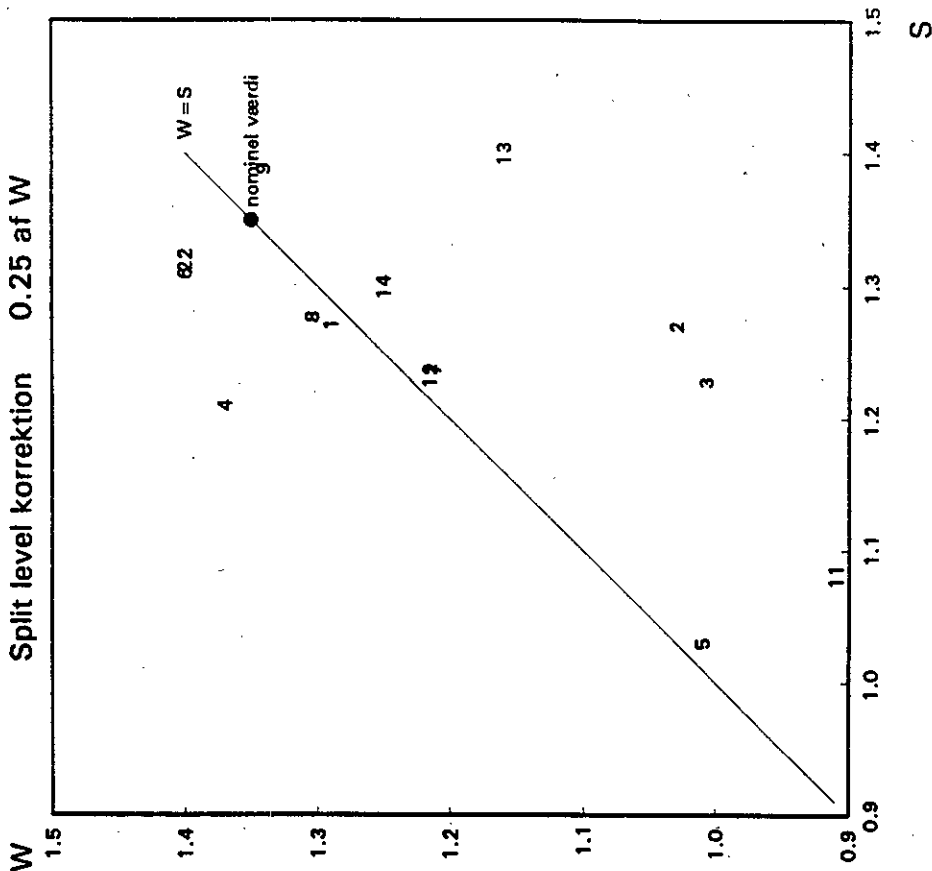
**Tabel 5.9.2**

Kobber, µg/l  
ISO725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

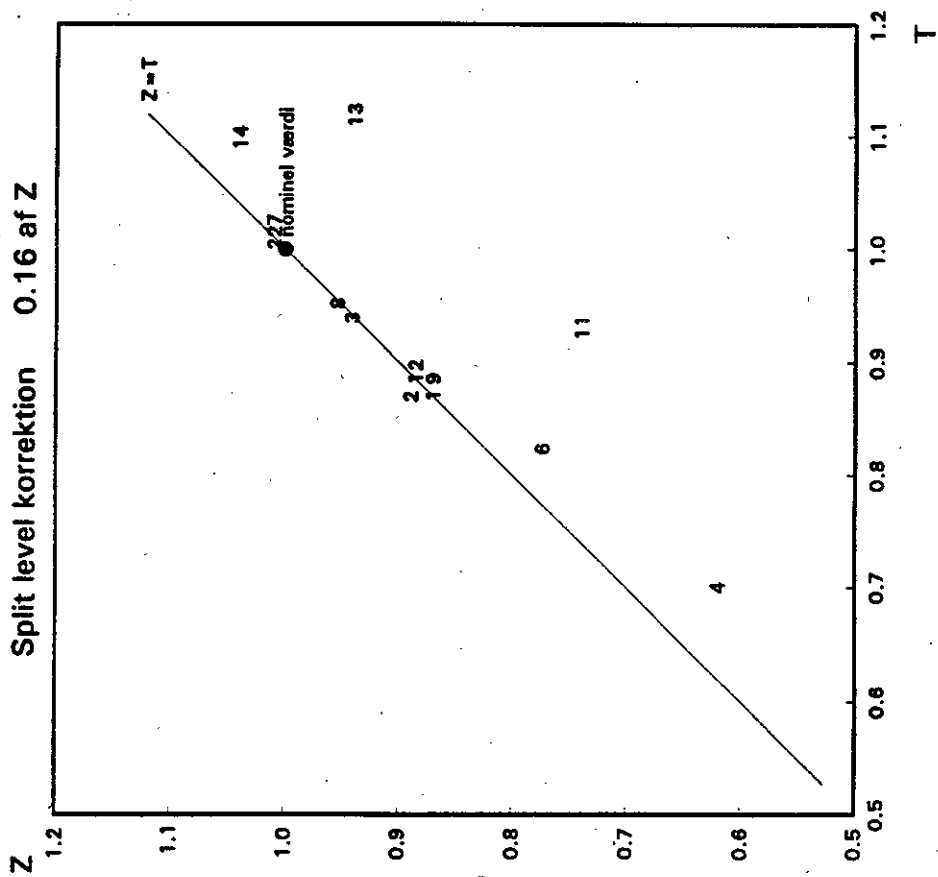
| Laboratorium | Prøvepar SH<br>Nominel værdi<br>µg/l | Prøvepar TZ<br>Nominel værdi<br>µg/l | Prøvepar UX<br>Nominel værdi<br>µg/l | Me-<br>tode |
|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------|
|              | 1.35 1.60                            | 1.00 1.16                            | 0.77 0.52                            |             |
| 1            | 1.27 1.54                            | 0.87 1.03                            | 0.67 0.44                            | 111         |
| 2            | 1.27 1.28                            | 0.87 1.05                            | 0.66 0.58                            | 135         |
| 3            | 1.228 1.257                          | 0.939 1.192                          | 0.991 0.427                          | 111         |
| 4            | 1.21 1.62                            | 0.70 0.78                            | 0.49 0.33                            | 135         |
| 5            | 1.03 1.26                            | 0.66 0.62                            | 0.38 0.22                            | 131         |
| 6            | 1.31 1.65                            | 0.824 0.934                          | 0.641 0.442                          | 131         |
| 7            | 1.238 1.462                          | 1.026 1.170                          | 0.923 0.689                          | 135         |
| 8            | 1.277 1.534                          | 0.952 1.115                          | 0.738 0.577                          | 111         |
| 9            | 1.388 1.591                          | 0.886 1.030                          | 0.690 0.604                          | 135         |
| 11           | 1.08 1.16                            | 0.93 0.90                            | 0.63 0.47                            | 135         |
| 12           | 1.233 1.465                          | 0.893 1.046                          | 0.677 0.466                          | 111         |
| 13           | 1.40 1.41                            | 1.12 1.10                            | 0.88 0.66                            | 101         |
| 14           | 1.3 1.5                              | 1.1 1.2                              | 0.9 0.8                              | 111         |
| 15           | -                                    | -                                    | -                                    | -           |
| 16           | 1.56 1.38 U                          | 1.09 1.10 U                          | 1.06 0.81 U                          | 521         |
| 17           | <5 7 U                               | 12 <5 U                              | 9 6 U                                | 201         |
| 18           | <10 U                                | 10 U                                 | <10 U                                | 201         |
| 19           | -                                    | -                                    | -                                    | -           |
| 20           | 1.313 1.593 U                        | 1.026 1.177 U                        | 0.931 0.706 U                        | 521         |
| 21           | <1 1.2 U                             | <1 <1 U                              | <1 <1 U                              | 131         |
| 22           | 1.32 1.65                            | 1.01 1.17                            | 0.799 0.526                          | 101         |

**Youden plot, Kobber, µg/l prøvepar SW**

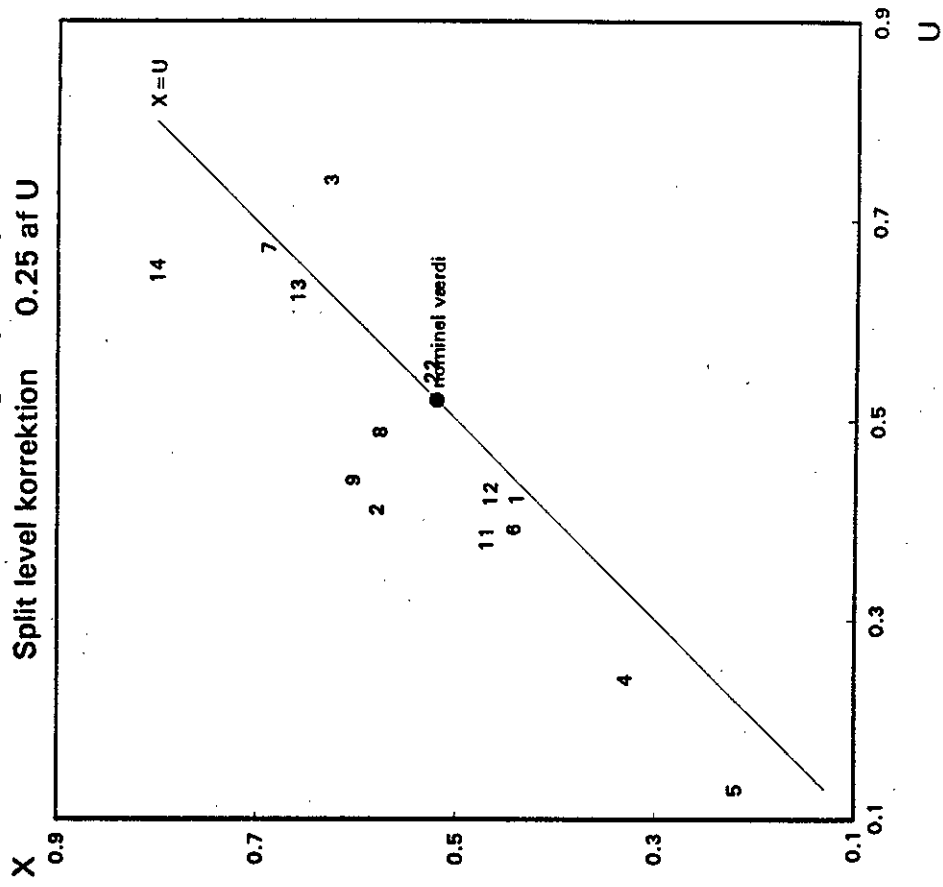
Split level korrektion 0.25 af W



**Youden plot, Kobber,  $\mu\text{g/l}$  prøverpar TZ**  
 Split level korrektion 0.16 af Z



**Youden plot, Kobber,  $\mu\text{g/l}$  prøverpar UX**  
 Split level korrektion 0.25 af U



Laboratorier udenfor det afbildede område:



## 5.10 SELEN

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.10.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre fra denne præstationsprøvning er vist i tabel 5.10.1.

| PRØVETYPE       | SELEN ( $\mu\text{g/l}$ ) |    |      |      |      |      |      |      |      |      |  |
|-----------------|---------------------------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
|                 | T                         | N  | m    | Sr   | SL   | SR   | CVr  | CVL  | CVR  | REF  |  |
| Syntetisk prøve | 1.38                      | 10 | 1.39 | 0.05 | 0.13 | 0.14 | 3.5  | 9.2  | 9.9  | 92SI |  |
| Grundvand       | 0.79                      | 10 | 0.79 | 0.05 | 0.13 | 0.14 | 6.0  | 16.2 | 17.3 | 92SI |  |
|                 | 0.40                      | 10 | 0.46 | 0.06 | 0.27 | 0.27 | 13.9 | 66.3 | 67.8 | 92SI |  |

Tabel 5.10.1 Oversigt over den hidtil gennemførte præstationsprøvning - selen i grundvand.

Da selen ikke tidligere er blevet interkalibreret, kan udviklingen i analysekvaliteten ikke vurderes.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium.

For alle tre prøvepar er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien ikke afviger signifikant fra nul. Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar ikke er signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

Laboratoriernes middelværdier afviger ikke signifikant fra de nominelle værdier. Genfindingen for de tre prøvepar SW, TZ, UX er henholdsvis 101, 100 samt 114 %.

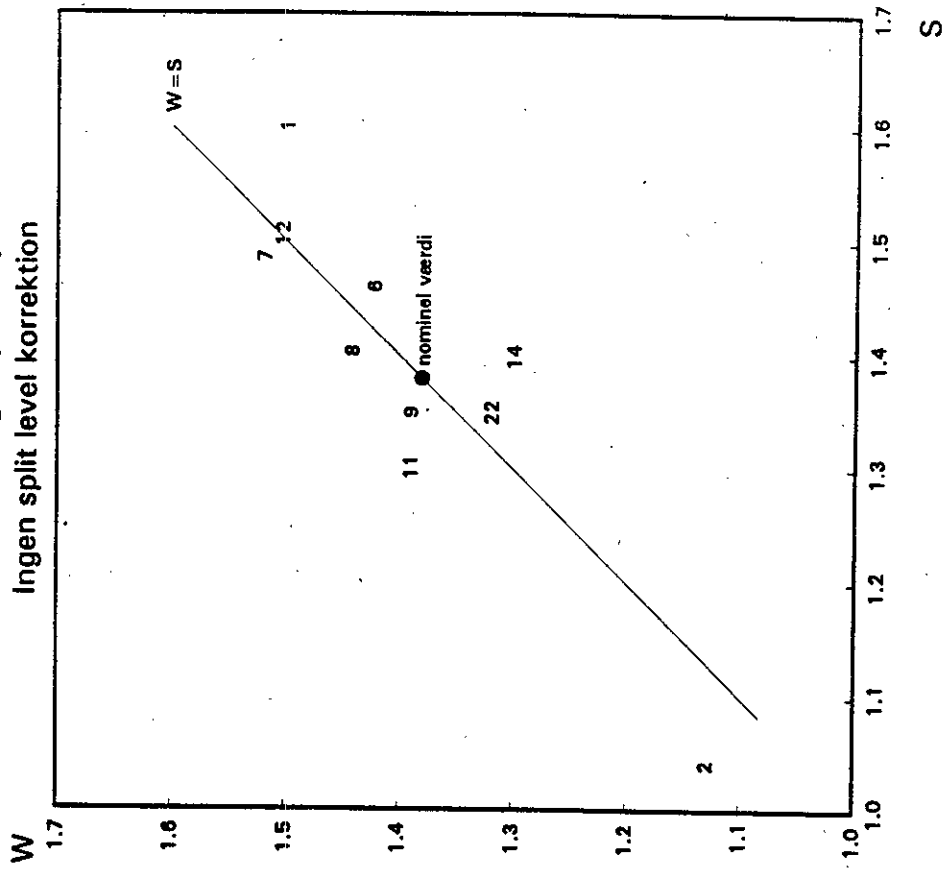
Tabel 5.10.2

Selen, µg/l  
ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

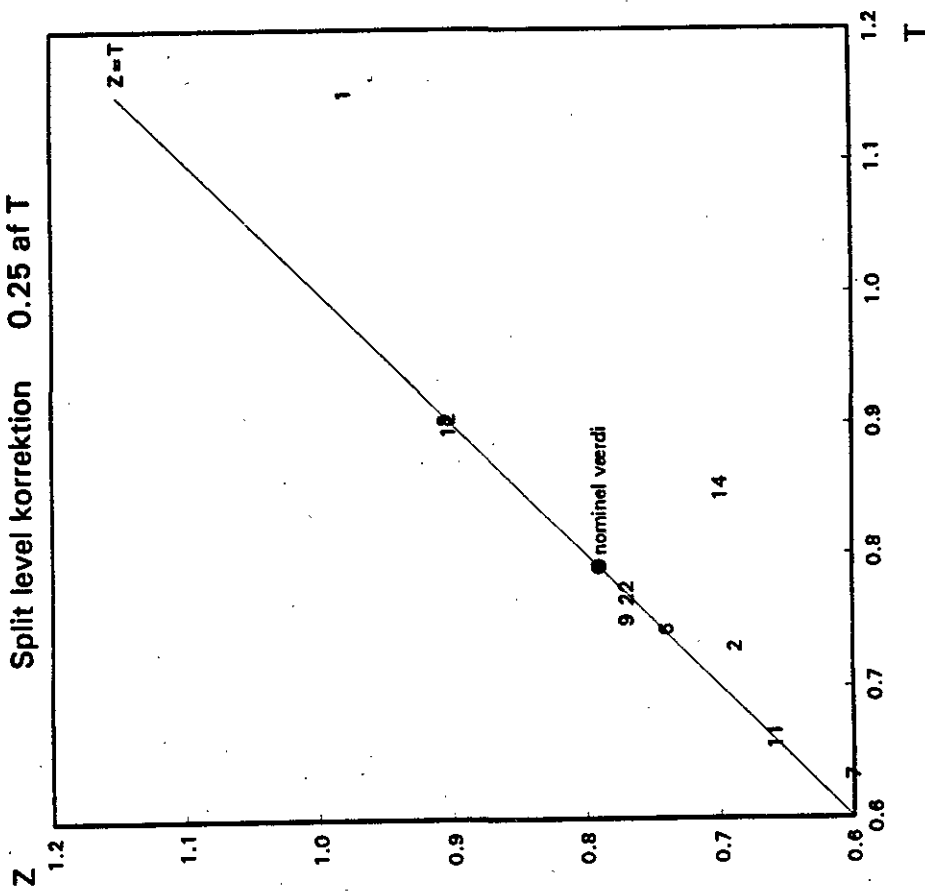
| Laboratorium | Prøvepar SW        |       | Prøvepar TZ        |       | Prøvepar UX        |       | Metode |
|--------------|--------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|--------|
|              | Nominal værdi µg/l |       | Nominal værdi µg/l |       | Nominal værdi µg/l |       |        |
| 1            | 1.38               | 1.38  | 1.04               | 0.79  | 0.59               | 0.40  | 318    |
| 2            | 1.6                | 1.5   | 1.4                | 0.98  | 1.0                | 0.81  | 135    |
| 3            | 1.04               | 1.13  | 0.98               | 0.69  | 1.12               | 1.15  |        |
| 4            | -                  | -     | -                  | -     | -                  | -     |        |
| 5            | -                  | -     | -                  | -     | -                  | -     |        |
| 6            | 1.461              | 1.422 | 0.993              | 0.741 | 0.496              | 0.330 | 318    |
| 7            | 1.487              | 1.520 | 0.883              | 0.601 | 0.387              | 0.312 | 135    |
| 8            | 1.404              | 1.442 | 1.153              | 0.906 | 0.722              | 0.545 | 131    |
| 9            | 1.35               | 1.39  | 1.00               | 0.77  | 0.50               | 0.36  | 135    |
| 11           | 1.30               | 1.39  | 0.91               | 0.66  | 0.49               | 0.26  | 135    |
| 12           | 1.507              | 1.504 | 1.150              | 0.903 | 0.603              | 0.377 | 318    |
| 13           | -                  | -     | -                  | -     | -                  | -     |        |
| 14           | 1.4                | 1.3   | 1.1                | 0.7   | 0.4                | 0.2   | 318    |
| 15           | -                  | -     | -                  | -     | -                  | -     |        |
| 16           | 1.44               | 1.32  | 1.28               | 0.82  | 1.08               | 0.87  | 521    |
| 17           | < 0.5              | 3.7   | 1.4                | 1.4   | 1.0                | 1.9   | 111    |
| 18           | 1.08               | 1.08  | 0.84               | 0.64  | 0.47               | 0.28  | 311    |
| 19           | -                  | -     | -                  | -     | -                  | -     |        |
| 20           | 1.63               | 1.45  | 1.39               | 1.03  | 1.05               | 0.73  | 521    |
| 21           | < 2                | < 2   | < 2                | < 2   | < 2                | < 2   | 131    |
| 22           | 1.35               | 1.32  | 1.02               | 0.77  | 0.58               | 0.41  | 308    |

Youden plot, Selen, µg/l prøvepar SW

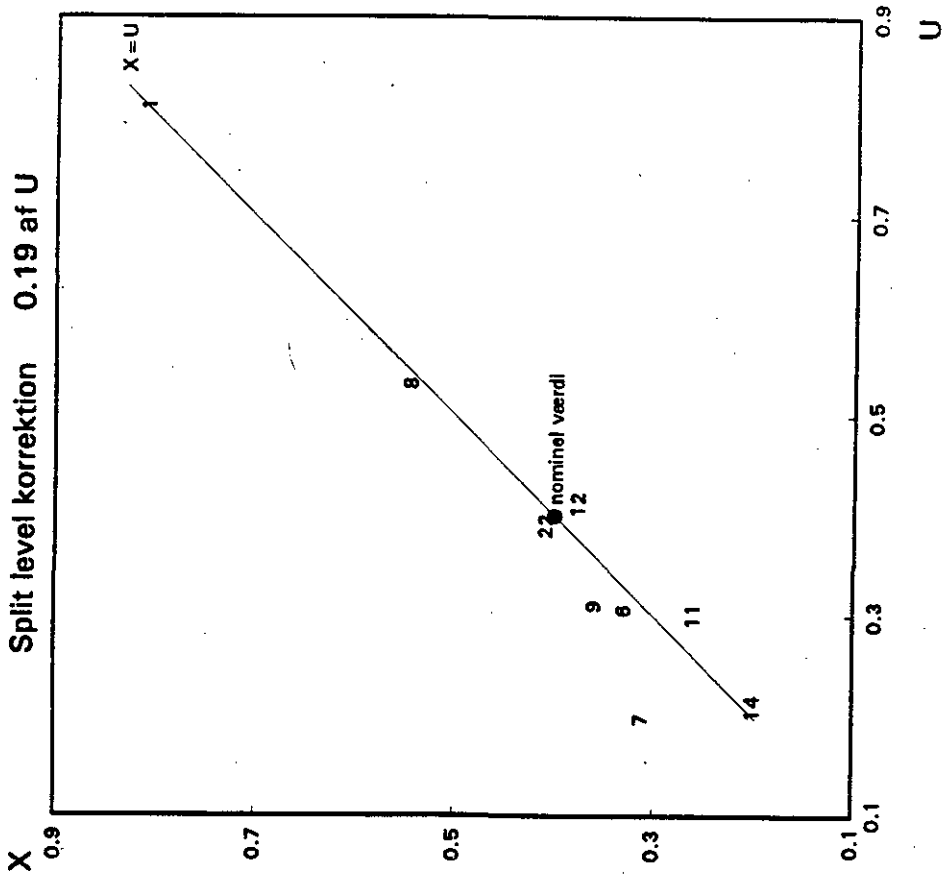
Ingen split level korrektion



**Youden plot, Selen, µg/l prøvepar TZ**  
 Split level korrektion 0.25 af T



**Youden plot, Selen, µg/l prøvepar UX**  
 Split level korrektion 0.19 af U



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
 2





## 5.11 VANADIUM

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.11.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.11.1 sammen med resultaterne fra præstationsprøvning i 1989.

| PRØVETYPE       | VANADIUM (µg/l) |     |      |      |      |      |     |      |      |      |
|-----------------|-----------------|-----|------|------|------|------|-----|------|------|------|
|                 | T               | N   | m    | Sr   | SL   | SR   | CVr | CVL  | CVR  | REF  |
| Syntetisk prøve | 1.36            | 9   | 1.28 | 0.14 | 0.25 | 0.29 | 11  | 19   | 22   | 89SI |
|                 | 6.82            | 11  | 7.03 | 0.35 | 1.23 | 1.28 | 5.0 | 18   | 19   | 89SI |
|                 | 1.63            | 12  | 1.60 | 0.09 | 0.21 | 0.23 | 5.3 | 12.8 | 13.8 | 92SI |
| Grundvand       |                 | ii  | -    | -    | -    | -    | -   | -    | -    | 89SI |
|                 |                 | iii | -    | -    | -    | -    | -   | -    | -    | 89SI |
|                 | 6.74            | 12  | 6.50 | 0.17 | 0.84 | 0.85 | 2.5 | 12.5 | 12.7 | 92SI |
|                 | 2.92            | 10  | 2.91 | 0.18 | 0.26 | 0.32 | 6.2 | 8.9  | 10.9 | 92SI |

ii : 10 ud af 11 laboratorier angiver, at indholdet er lavere end deres analysedetektionsgrænse.  
 iii : 9 ud af 11 laboratorier angiver, at indholdet er lavere end deres analysedetektionsgrænse.

Tabel 5.11.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - vanadium i grundvand.

Der kan konstateres en forbedring af den generelle analysekvalitet siden præstationsprøvningen i 1989, vurderet ud fra variationskoefficienter på prøver med sammenlignelige koncentrationer. Der er dog sammenlignet med analysekvaliteten opnået i 1989 for syntetiske prøver, da det ikke er muligt at foretage en sammenligning mellem naturlige prøver.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium.

For de naturlige prøvepar TZ og UX er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien afviger signifikant fra nul (95 % niveau). Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar er svagt signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

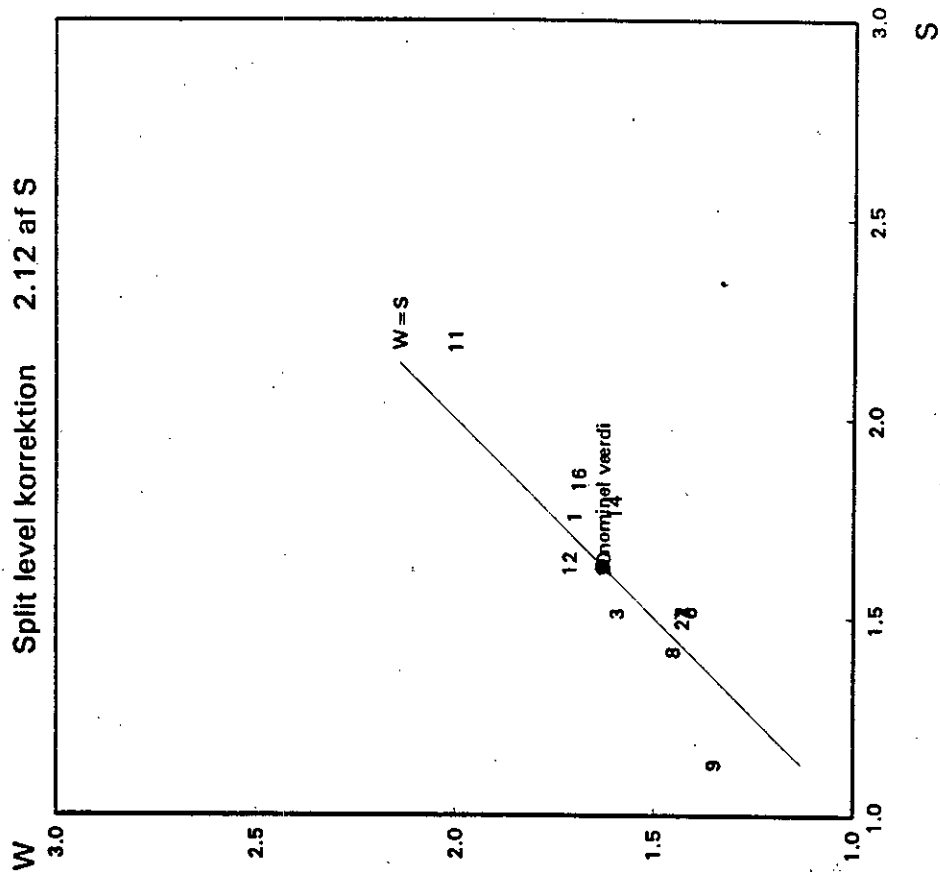
Laboratoriernes middelværdier afviger ikke signifikant fra de nominelle værdier. Genfindingen for de tre prøvepar SW, TZ, UX er henholdsvis 98, 96 samt 100 %.

Tabel 5.11.2

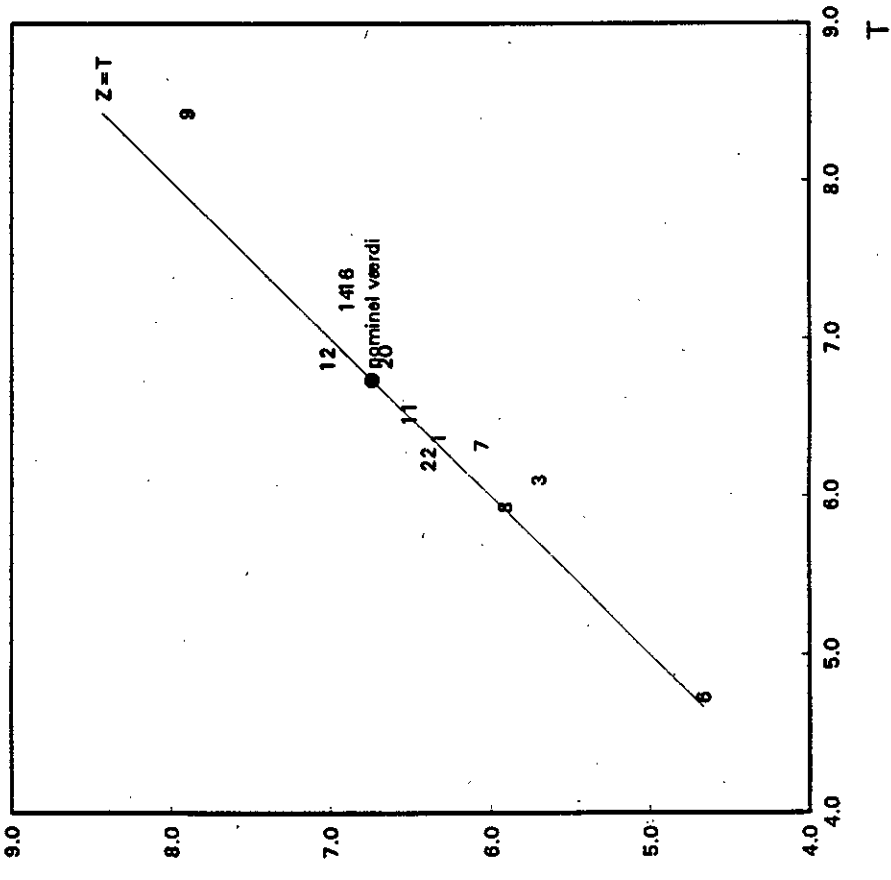
Vanadium, µg/l  
ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

| Laboratorium | Prøvepar SW           |       | Prøvepar TZ           |       | Prøvepar UX           |       | Re-<br>tode |
|--------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-------------|
|              | Nominal værdi<br>µg/l |       | Nominal værdi<br>µg/l |       | Nominal værdi<br>µg/l |       |             |
| 1            | 3.87                  | 1.70  | 7.61                  | 6.33  | 3.01                  | 4.23  | 111         |
| 2            | -                     | -     | -                     | -     | -                     | -     | -           |
| 3            | 3.630                 | 1.593 | 7.353                 | 5.700 | 2.635                 | 3.753 | 111         |
| 4            | -                     | -     | -                     | -     | -                     | -     | -           |
| 5            | -                     | -     | -                     | -     | -                     | -     | -           |
| 6            | 3.635                 | 1.410 | 5.980                 | 4.671 | 1.326                 | 2.253 | 131         |
| 7            | 3.63                  | 1.43  | 7.57                  | 6.06  | 3.21                  | 4.50  | 135         |
| 8            | 3.534                 | 1.453 | 7.175                 | 5.915 | 2.501                 | 4.390 | 111         |
| 9            | 3.25                  | 1.35  | 9.68                  | 7.90  | 2.31                  | 4.20  | 511         |
| 11           | 4.31                  | 2.00  | 7.77                  | 6.51  | 2.73                  | 4.16  | 131         |
| 12           | 3.758                 | 1.713 | 8.127                 | 7.021 | 3.213                 | 4.702 | 115         |
| 13           | -                     | -     | -                     | -     | -                     | -     | -           |
| 14           | 3.9                   | 1.6   | 8.5                   | 6.9   | 6.7                   | 8.4   | 111         |
| 15           | -                     | -     | -                     | -     | -                     | -     | -           |
| 16           | 3.97                  | 1.69  | 8.63                  | 6.90  | 3.14                  | 4.60  | 521         |
| 17           | 2.8                   | 1.2   | 7.2                   | 6.2   | 4.4                   | 6.0   | 111         |
| 18           | -                     | -     | -                     | -     | -                     | -     | -           |
| 19           | -                     | -     | -                     | -     | -                     | -     | -           |
| 20           | 3.755                 | 1.628 | 8.139                 | 6.661 | 2.869                 | 4.303 | 521         |
| 21           | 3.6                   | 1.1   | 7.5                   | 5.9   | 2.0                   | 3.1   | 131         |
| 22           | 3.62                  | 1.43  | 7.49                  | 6.59  | 2.46                  | 3.83  | 101         |

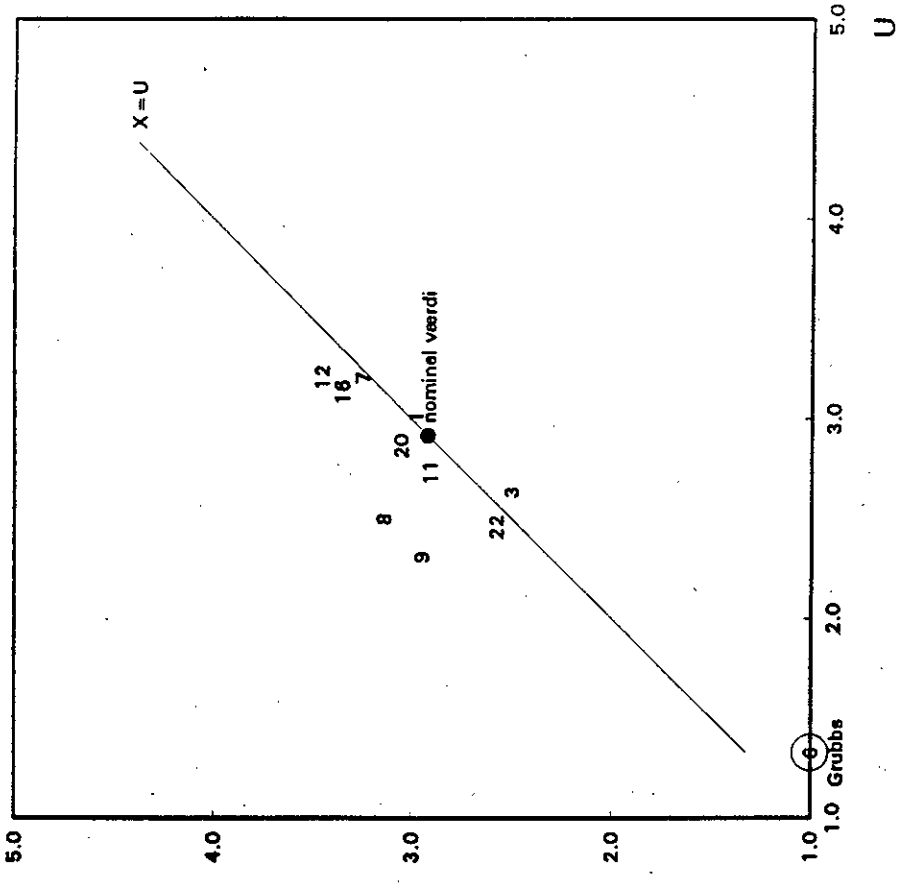
Youden plot, Vanadium, µg/l prøvepar SW  
Split level korrektion 2.12 af S



Youden plot, Vanadium,  $\mu\text{g/l}$  prøvepar TZ  
 Split level korrektion 1.25 af T



Youden plot, Vanadium,  $\mu\text{g/l}$  prøvepar UX  
 Split level korrektion 1.25 af X



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
 14



## 5.12 ZINK

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.12.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.12.1 sammen med resultaterne fra præstationsprøvning i 1989.

| PRØVETYPE       | ZINK ( $\mu\text{g/l}$ ) |    |       |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|--------------------------|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|
|                 | T                        | N  | m     | Sr   | SL   | SR   | CVr  | CVL  | CVR  | REF  |
| Syntetisk prøve | 2.73                     | 21 | 4.08  | 0.38 | 1.72 | 1.76 | 9.3  | 42.2 | 43.2 | 89SI |
|                 | 17.00                    | 22 | 19.00 | 1.14 | 4.90 | 5.03 | 6.0  | 25.8 | 26.5 | 89SI |
|                 | 4.80                     | 14 | 4.50  | 0.16 | 0.91 | 0.92 | 3.4  | 19.0 | 19.2 | 92SI |
| Grundvand       | .                        | 21 | 5.83  | 1.07 | 3.18 | 3.36 | 18.4 | 54.5 | 57.6 | 89SI |
|                 | 2.07                     | 15 | 1.94  | 0.25 | 0.94 | 0.98 | 12.3 | 45.4 | 47.2 | 92SI |
|                 | 3.20                     | 15 | 2.83  | 0.08 | 1.04 | 1.04 | 2.5  | 32.4 | 32.5 | 92SI |

Tabel 5.12.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - zink i grundvand.

Der kan konstateres en forbedring af den generelle analysekvalitet siden præstationsprøvningen i 1989, vurderet ud fra variationskoefficienter på prøver med sammenlignelige koncentrationer.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium.

For alle tre prøvepar er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien ikke afviger signifikant fra nul. Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar ikke er signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne.

Laboratoriernes middelværdier afviger ikke signifikant fra de nominelle værdier. Genfindingen for de tre prøvepar SW, TZ, UX er henholdsvis 94, 94 samt 88 %.

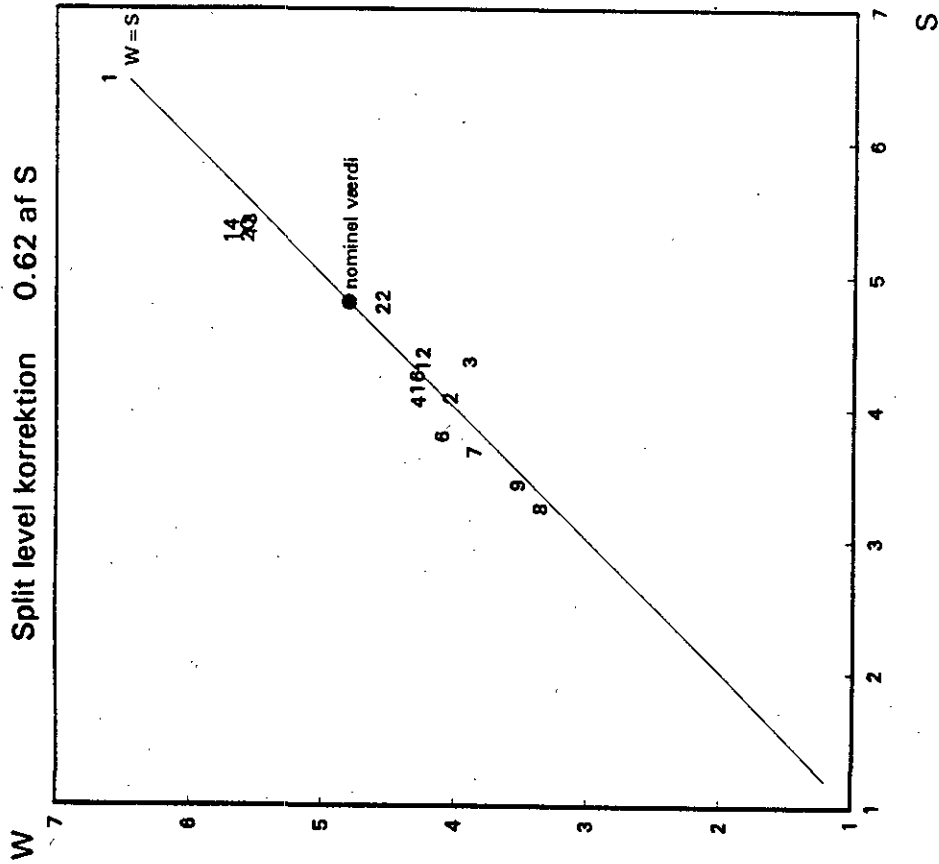
Tabel 5.12.2

Zink, µg/l  
ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

| Laboratorium | Prøvepar SW        |                     | Prøvepar TZ        |                     | Prøvepar UX        |                     | Metode |
|--------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------|
|              | Nominal værdi µg/l | Prøvepar værdi µg/l | Nominal værdi µg/l | Prøvepar værdi µg/l | Nominal værdi µg/l | Prøvepar værdi µg/l |        |
| 1            | 5.42               | 4.80                | 2.07               | 2.95                | 3.20               | 3.20                | 111    |
| 2            | 7.07               | 6.62                | 2.08               | 2.64                | 3.03               | 3.11                | 111    |
| 3            | 4.70               | 4.04                | 1.63               | 2.55                | 2.45               | 2.50                | 131    |
| 4            | 4.968              | 3.896               | 1.396              | 2.173               | 2.212              | 2.510               | 111    |
| 5            | 4.67               | 4.28                | 1.78               | 2.92                | 2.78               | 2.84                | 135    |
| 6            | 0.180              | 0.183               | 0.068              | 0.112               | 0.098              | 0.102               | 131    |
| 7            | 4.41               | 4.10                | 1.53               | 2.61                | 2.27               | 2.13                | 131    |
| 8            | 6.29               | 3.86                | 1.41               | 2.36                | 2.05               | 2.03                | 135    |
| 9            | 3.864              | 3.361               | 1.826              | 2.248               | 2.437              | 2.542               | 111    |
| 10           | 4.04               | 3.53                | 1.94               | 3.28                | 3.44               | 3.45                | 511    |
| 11           | -                  | -                   | -                  | -                   | -                  | -                   | -      |
| 12           | 4.997              | 4.249               | 1.881              | 2.909               | 2.949              | 2.932               | 111    |
| 13           | 5.99               | 5.56                | 3.82               | 4.81                | 4.56               | 4.42                | 111    |
| 14           | 5.95               | 5.70                | 3.40               | 4.65                | 4.40               | 4.45                | 111    |
| 15           | -                  | -                   | -                  | -                   | -                  | -                   | -      |
| 16           | 4.82               | 4.29                | 1.93               | 3.12                | 3.23               | 3.27                | 521    |
| 17           | 6                  | 8                   | <5                 | <5                  | <5                 | <5                  | U 201  |
| 18           | 10                 | 10                  | <10                | 10                  | 10                 | 10                  | U 201  |
| 19           | -                  | -                   | -                  | -                   | -                  | -                   | -      |
| 20           | 5.95               | 5.58                | 2.16               | 3.53                | 3.29               | 3.12                | 521    |
| 21           | <10                | <10                 | <10                | <10                 | <10                | <10                 | U 201  |
| 22           | 5.42               | 4.55                | 1.79               | 2.77                | 3.08               | 3.13                | 101    |

Youden plot, Zink, µg/l prøvepar SW

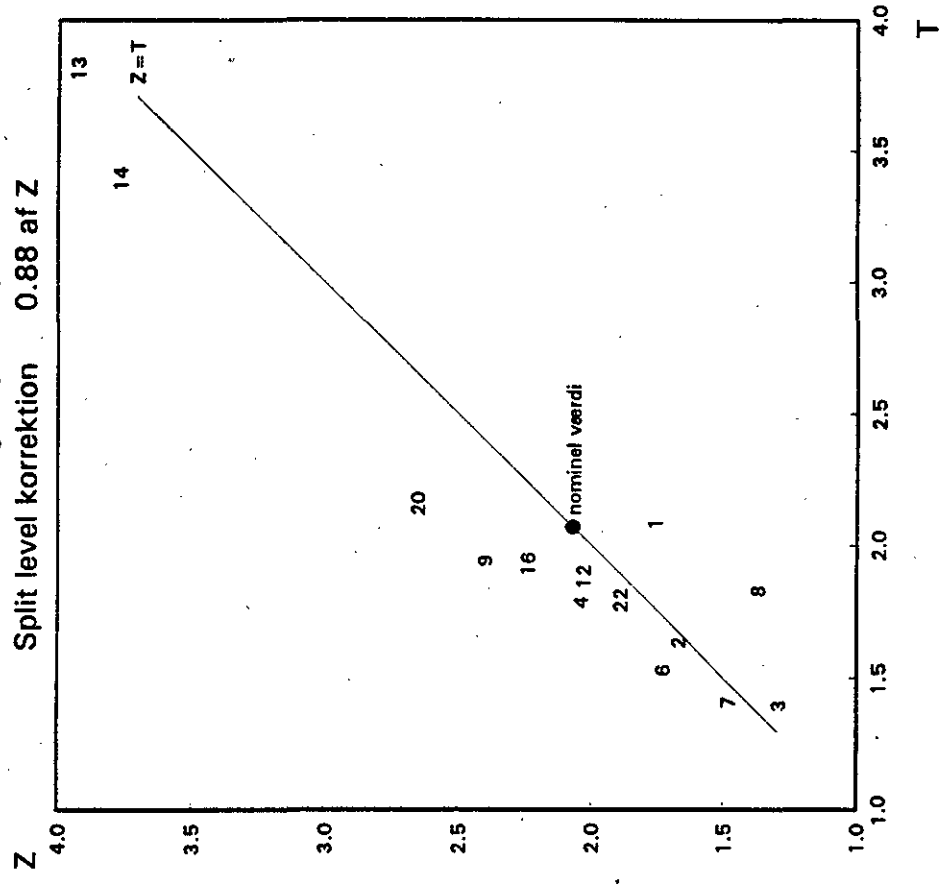
Split level korrektion 0.62 af S



Laboratorier udenfor det afbildede område:

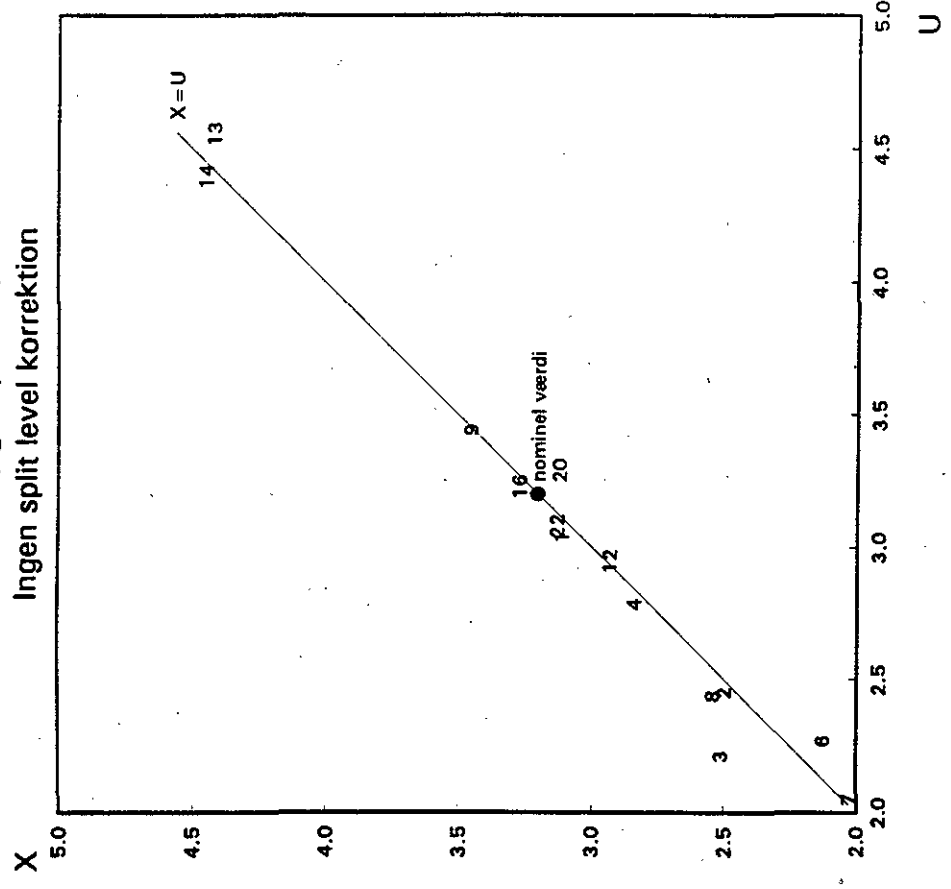
5

Youden plot, Zink, µg/l prøvepar TZ  
 Split level korrektion 0.88 af Z



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
 5

Youden plot, Zink, µg/l prøvepar UX  
 Ingen split level korrektion



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
 5





## 6. DISKUSSION OG KONKLUSION

De anvendte prøvefremstillingsprocedurer herunder syrerengøring af prøveflasker og den anvendte syrekvalitet anvendt til fremstilling af prøver til sporelementbestemmelse er fundet tilfredsstillende. Der dog er påvist et mindre bidrag af kobber og zink fra prøvefremstillingsproceduren til de syntetiske prøver, men der er taget højde for dette ved fastsættelsen af de nominelle værdier. De fremsendte prøver er for alle variabler vurderet til at være tilstrækkelig stabile og homogene. En eventuel variation mellem prøveflasker for kobber og zink har kun været af beskedent omfang vurderet på homogenitetsundersøgelser og den generelle analysekvalitet. Tilstedeværelse af enkelte flasker med et let forhøjet indhold af kobber eller zink kan imidlertid ikke udelukkes.

Prøvematerialets indhold er kontrolleret ved for-interkalibrering og ved præstationsprøvningen af danske og udenlandske referencelaboratorier og forskningslaboratorier. De nominelle værdier er fastlagt på baggrund af disse laboratoriers resultater. De fastlagte nominelle værdier og split er fundet i rimelig overensstemmelse med laboratoriernes resultater efter udelukkelse af outliers.

Der er konstateret en generel bedring af analysekvaliteten i forhold til tilsvarende interkalibreringer afholdt i 1989 for barium, bly, chrom, kobber, vanadium og zink, hvilket vil sige alle de i præstationsprøvningen medtagne spormetaller.

Ud fra den generelle analysekvalitet opnået i præstationsprøvningen GRUMO II kan det på baggrund af repeterbarheden for prøveparret med lavest koncentrationsniveau vurderes, at de opnåelige generelle detektionsgrænser for bor og vanadium er overensstemmende med de opstillede detektionsgrænsekrav, se bilag 6 og /9/. For de øvrige analysevariabler i præstationsprøvningen GRUMO II (AOX, NVOC, VOX, total cyanid, barium, bly, chrom, kobber, selen, zink) er de tilsvarende estimerede generelle detektionsgrænser af en størrelsesorden på 2 - 5 gange de ønskede detektionsgrænsekrav i følge /9/. Niveaueet for den generelle analysekvalitet udelukker ikke, at der kan være enkelte laboratorier, der er i stand til at honorere de stillede krav. Det må imidlertid forventes, at de detektionsgrænser, som laboratorierne har opgivet (bilag 6), er at betragte som gennemsnitsdetektionsgrænser over en kort periode, og at de næppe kan overholdes hver eneste analysedag fremover.



## 7. REFERENCER

- /1/ Spliid, H. (1993): Procedurer og analyse af data ved parallelprøvninger af miljøanalyser. Miljøstyrelsen. Rapport version 4. januar 1993. (udkast)
- /2/ ISO/DIS 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
- /3/ Interkalibrering - Metal I - 1989  
Aluminium, arsen, bly, cadmium, chrom, kobber, nikkel og zink.  
Rapport fra Vandkvalitetsinstituttet, ATV, 23. februar 1990.
- /4/ Interkalibrering - Metal II - 1989  
Barium, bor, litium, molybdæn, strontium og vanadium.  
Rapport fra Vandkvalitetsinstituttet, ATV, 28. februar 1990.
- /5/ Interkalibrering 39 : 1989 - Anioniske overfladeaktive stoffer, NVOC, VOC, AOX og VOX i grundvand.  
Rapport fra Vandkvalitetsinstituttet, ATV, 28. december 1989.
- /6/ Interkalibrering af total cyanid, bromid og iodid - 1989.  
Rapport fra Vandkvalitetsinstituttet, ATV, 28. december 1989.
- /7/ Præstationsprøvning GRUMO I - statistisk rapport - Aluminium, arsen, cadmium, litium, molybdæn, nikkel, strontium, bromid, iodid, anioniske overfladeaktive stoffer i grundvand.  
Rapport fra Vandkvalitetsinstituttet, ATV, 2. august 1993.
- /8/ Præstationsprøvning GRUMO II - statistisk rapport - AOX, NVOC, VOX, total cyanid, barium, bly, bor, chrom, kobber, selen, vanadium, zink i grundvand.  
Rapport fra Vandkvalitetsinstituttet, ATV, 3. august 1993.
- /9/ Information om Miljøstyrelsens krav til analysekvalitet for organiske mikroforureninger og uorganiske sporstoffer i grundvandsovervågningsprogrammet. Miljøstyrelsen journal nr. M 213-0002, JF/12. Informationsmateriale udsendt til danske miljølaboratorier.



**LABORATORIER TILSENDT PRØVER I PRÆSTATIONSPRØVNING**

**GRUMO II**

## LABORATORIER TILSENDT PRØVER I PRÆSTATIONSPRØVNING GRUMO II

### MILJØ- OG LEVNEDSMIDDELKONTROLLABORATORIER:

Fredericia  
Helsingør  
Holbæk  
Holstebro  
Horsens  
Næstved  
Silkeborg  
Varde  
Aalborg

### AKKREDITEREDE LABORATORIER:

Dansk Teknologisk Institut, Tåstrup  
Dansk Teknologisk Institut, Århus  
FORCE Institutterne  
Hedeselskabet, Laboratoriet, Viborg  
Steins Laboratorium A/S, Brørup

### ANDRE:

Institut for Geologi og Geoteknik DTH  
Sjælsø Vandværks Laboratorium  
Vatten- och Miljöstyrelsen, Finland  
Institut för Tillämpad Miljöforskning, Sverige  
KIWA, Holland  
NV PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland  
(Provinciaal Laboratorium), Holland  
N.V. Waterleidingbedrijf Midden-Nederland, Holland

**PLAN FOR PRÆSTATIONSPRØVNING GRUMO II**



1. Samtlige prøver til interkalibreringen afsendes fra VKI tirsdag den 8. december 1992.
2. Prøverne A-F, G-L, samt M-R skal analyseres torsdag den 10. december 1992 ifølge det analyseprogram, der er skitseret i vedlagte oversigtsskema.

De øvrige prøver S-Z skal analyseres i tidsrummet 10. december 1992 til 12. januar 1993. Prøverne skal analyseres så hurtigt som muligt ifølge det analyseprogram, der er skitseret i vedlagte oversigtsskema.

I tidsrummet mellem modtagelsen af prøverne og analyseringen skal disse opbevares mørkt og køligt (0 - 4°C).

Laboratorier, der ikke har modtaget prøver den 9. december 1992, bedes venligst kontakte Lis Rasmussen på telefon 42 86 52 11.

3. Oplysninger om omtrentlige koncentrationsniveauer fremgår af vedlagte oversigtsskema.
4. De tilsendte prøver har følgende voluminer:

|                       |   |                                |
|-----------------------|---|--------------------------------|
| A, B, C, D (ampuller) | = | 1 ml koncentrat                |
| C, D, E, F (flasker)  | = | 1000 ml                        |
| G, H, I, J, K, L      | = | 500 ml eller 100 ml (kun NVOC) |
| M, N, O, P, Q, R      | = | 1000 ml                        |
| S, T, U, W, X, Z      | = | 500 ml                         |

Såfremt laboratoriet ved interkalibreringen forventer at forbruge større prøvemængder til gennemførelsen af analyseprogrammet, bedes dette meddelt VKI med skriftlig begrundelse inden den 4. december 1992.

5. Prøvefremstilling, VOX

|        |   |
|--------|---|
| A og B | Ampullerne fortyndes 1 : 10.000 med VOX frit vand fra laboratoriet. Ved måleligt indhold i vandet trækkes vandets blindværdi fra. |
| C og D | Ampullerne fortyndes 1 : 10.000 med vandet fra den tilsvarende mærket flaske. F.eks. anvendes ampul C til flaske C.               |
| E og F | Ingen forbehandling   |

6. Oplysninger om prøvernes eventuelle konservering er anført i vedlagte oversigtsskema.

7. Der skal kun foretages én bestemmelse af hver analysevariabel pr. prøve. Det er vigtigt, at alle prøver til en given analysevariabel bliver analyseret, jvf. Miljøstyrelsens skrivelse af den 28. juli 1992.
8. Analyserne for en given analysevariabel skal foretages under repeterbarhedsbetingelser. Hermed forstås:
  - målinger for samtlige prøver foretages med samme måleudstyr.
  - måleudstyret benyttes uden at ændre indstilling af apparatkonstanter under måleforløbet (samme analysedag).
  - målingerne foretages af det samme personel.
  - ydre omstændigheder (temperatur, luftfugtighed o. lign.) holdes så konstante som muligt.
9. Den metode for hver analysevariabel, som laboratoriet agter at anvende til analyse af prøver til grundvandsovervågningen, skal anvendes ved interkalibreringen.
10. Det er vigtigt, at de anvendte metoder specificeres ved hjælp af vedlagte metodeskemaer. Metodenummer for den anvendte analysemetode (målemetode og forbehandling for sporelementernes vedkommende samt destillationsprincip og slutbestemmelse for cyanids vedkommende) anføres for samtlige analyserede variabler på resultatskemaet. Metodenummer fremgår af metodeskemaer.
11. Resultatskemaer er vedlagt. Bemærk venligst, at hvert resultatskema har tekst på bagsiden.

Resultaterne skal afsendes fra laboratoriet, så de er poststemplet/telefaxet senest den 21. januar 1993, og de fremsendes til nedenstående adresse:

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV  
Agern Allé 11  
2970 Hørsholm

att.: Lis Rasmussen

11. Det samlede resultat af interkalibreringen præsenteres for laboratorierne i form af en rapport, i hvilken det enkelte laboratoriums resultater vil blive angivet med et kodenummer, der kun meddeles laboratoriet selv samt Referencelaboratoriets styringsgruppe. Dog meddeles akkrediterede laboratoriers kodenumre også til Dansk Institut for Fundamental Metrologi. EDB-udskrifter vil blive udsendt til korrekturlæsning og orientering, så snart de foreligger.

## BILAG 2.2 OVERSIGTSSKEMA

| ANALYSEVARIABLER   | PRØVEMÆRKNING | PRØVEVOLUMEN<br>OG FLASKETYPE       | KONSERVERING                                   | KONCENTRATIONSNIVEAU   |
|--|---------------|-------------------------------------|--|--|
| AOX<br>NVOC  | G - L         | 500 ml eller<br>100 ml glasflaske   | 2 ml salpetersyre pr. liter<br>prøve           | 0 - 20 µg/l Cl<br>0 - 10 mg/l C  |
| VOX  | A - F *       | 1000 ml glasflaske<br>og 1 ml ampul | Ingen  | 0 - 10 µg/l Cl   |
| Cyanid (CN)  | M - R         | 1000 plastflaske                    | Ingen  | 0 - 50 µg/l  |
| Barium (Ba)<br>Bly (Pb)<br>Bor (B)<br>Chrom (Cr)<br>Kobber (Cu)<br>Selen (Se)<br>Vanadium (V)<br>Zink (Zn) | S - Z         | 500 ml plast-<br>flaske (LDPE)      | 3 ml suprapur salpetersyre<br>pr. liter prøve. | 0 - 100 µg/l<br>0 - 5 µg/l<br>0 - 200 µg/l<br>0 - 2 µg/l<br>0 - 2 µg/l<br>0 - 2 µg/l<br>0 - 20 µg/l<br>0 - 20 µg/l |

For samtlige analysevariable udsendes både syntetiske prøver og naturlige grundvandsprøver. Sammenhørende prøver frengår ikke af prøvemærknings.

Hver prøveflaske er mærket med et bogstav, der angiver prøvens navn, samt et tal, der angiver hvor i tapperækkefølgen prøven er produceret. Laboratoriet skal selv i resultatskemaerne angive tallet (flaskenummer) i prøvemærknings.

\*: NB: Vedrørende prøvefremstilling, se punkt 5 i notatet.

**FREMSTILLING AF PRØVEMATERIALE OG STAMOPLØSNINGER**

FREMSTILLING AF STAMOPLØSNINGER

| STAMOPLØSNING/<br>VARIABEL      | FREMSTILLET AF  | KONCENTRATION                 |
|---------------------------------|---|-------------------------------|
| II <sub>VOX</sub> / VOX         | 1,00 ml dichlormethan<br>ethanol til 100 ml   | 11.075 mg/l Cl                |
| III <sub>VOX</sub> / VOX        | 10 ml stamopløsning (11075 mg/l Cl) II <sub>VOX</sub><br>methanol til 100 ml                    | 1.107,5 mg/l Cl               |
| I <sub>AOX</sub> / AOX          | 0,0251 g 2,4-dichlorphenol<br>2,00 ml salpetersyre<br>milliporevand til 1000 ml                 | 10,92 mg/l Cl<br>11,10 mg/l C |
| I <sub>NVOC</sub> / NVOC        | 2,0001 kaliumhydrogenphthalat<br>milliporevand til 1000 ml                                      | 941 mg/l C                    |
| I <sub>CN</sub> / Cyanid        | 1218 mg K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> · 3 H <sub>2</sub> O<br>milliporevand til 100,0 ml   | 4.500 mg/l                    |
| II <sub>CN</sub> / Cyanid       | 2,00 ml stamopløsning I <sub>CN</sub><br>milliporevand til 1000 ml                              | 9 mg/l                        |
| III <sub>CN</sub> / Cyanid      | 1054 mg K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub><br>milliporevand til 100,0 ml                        | 5.000 mg/l                    |
| IV <sub>CN</sub> / Cyanid       | 2,00 ml stamopløsning III <sub>CN</sub><br>milliporevand til 1000 ml                            | 10 mg/l                       |
| I <sub>Fe(II)</sub> / Jern(II)  | 1000,0 mg FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O<br>milliporevand til 100,0 ml                   | 10.000 mg/l                   |
| II <sub>Fe(II)</sub> / Jern(II) | 2,00 ml stamopløsning I <sub>Fe(II)</sub><br>milliporevand til 1000 ml                          | 20 mg/l                       |
| II <sub>Pb</sub> / Pb           | 5000 µl stamopløsning (1000 mg/l*)<br>300 µl salpetersyre, suprapur<br>milliporevand til 100 ml | 50 mg/l                       |
| II <sub>Cr</sub> / Cr           | 5000 µl stamopløsning (1000 mg/l*)<br>300 µl salpetersyre, suprapur<br>milliporevand til 100 ml | 50 mg/l                       |
| II <sub>Cu</sub> / Cu           | 5000 µl stamopløsning (1000 mg/l*)<br>300 µl salpetersyre, suprapur<br>milliporevand til 100 ml | 50 mg/l                       |
| II <sub>Se</sub> / Se           | 5000 µl stamopløsning (1000 mg/l*)<br>300 µl salpetersyre, suprapur<br>milliporevand til 100 ml | 50 mg/l                       |
| II <sub>V</sub> / V             | 5000 µl stamopløsning (1000 mg/l*)<br>300 µl salpetersyre, suprapur<br>milliporevand til 100 ml | 50 mg/l                       |
| II <sub>Zn</sub> / Zn           | 5000 µl stamopløsning (1000 mg/l*)<br>300 µl salpetersyre, suprapur<br>milliporevand til 100 ml | 50 mg/l                       |

\* : BDH - chemicals

**FREMSTILLING AF PRØVEMATERIALE TIL  
NVOC og AOX**

| PRØVE | PRØVETYPE | FREMSTILLET AF  | BEREGNEDE<br>KONCENTRATIONER      |
|-------|-----------|---|-----------------------------------|
| H     | Syntetisk | 10 ml AOX stamopløsning I <sub>AOX</sub><br>40 ml NVOC stamopløsning I <sub>NVOC</sub><br>40 ml salpetersyre<br>syntetisk grundvand til 20,00 kg  | 5,46 µg/l Cl<br>1,89 mg/l C       |
| L     | Syntetisk | 8 ml AOX stamopløsning I <sub>AOX</sub><br>50 ml NVOC stamopløsning I <sub>NVOC</sub><br>40 ml salpetersyre<br>syntetisk grundvand til 20,00 kg   | 4,37 µg/l Cl<br>2,36 mg/l C       |
| G     | Naturlig  | 11,24 g grundvand fra boringen<br>"Skuldelev VVN" i Frederiksborg Amt<br>2,25 ml AOX stamopløsning I <sub>AOX</sub><br>2 ml salpetersyre pr. liter prøve  | g+2,19 µg/l Cl<br>g+0,0022 mg/l C |
| I     | Naturlig  | 11,24 kg grundvand fra boringen "Skulde-<br>lev VVN" i Frederiksborg Amt<br>1,125 ml NVOC stamopløsning I <sub>NVOC</sub><br>2 ml salpetersyre pr. liter prøve  | g µg/l Cl<br>g+0,0942 mg/l C      |
| J     | Naturlig  | 11,10 kg grundvand fra boringen "Asserbo<br>VVN" i Frederiksborg Amt<br>1,11 ml AOX stamopløsning I <sub>AOX</sub><br>2,22 ml NVOC stamopløsning I <sub>NVOC</sub><br>2 ml salpetersyre pr. liter prøve | k+1,09 µg/l Cl<br>k+0,189 mg/l C  |
| K     | Naturlig  | Grundvand fra boringen "Asserbo VVN" i<br>Frederiksborg Amt<br>2 ml salpetersyre pr. liter prøve  | k µg/l Cl<br>k mg/l C             |

**FREMSTILLING AF SYNTETISK GRUNDVAND**

| FREMSTILLET AF                                     |
|--|
| 2,00 g CaCO <sub>3</sub>                           |
| 0,45 g CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O      |
| 0,76 g MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O      |
| milliporevand til 10,00 kg                         |
| pH justeres til pH 2 med koncentreret salpetersyre |

**FREMSTILLING AF PRØVEMATERIALE TIL  
VOX**

| PRØVE | PRØVETYPE                          | FREMSTILLET AF  | BEREGNEDE<br>KONCENTRATIONER<br>µg/l Cl |
|-------|------------------------------------|---|---|
| A     | Syntetisk<br>(ampul +<br>lab.vand) | 5 ml stamopløsning III <sub>VOX</sub> (1107,5 mg/l Cl)<br>methanol til 100 ml<br>Koncentrationen i ampul A: 55,4 mg/l Cl<br>Laboratorierne fremstiller prøve A ved at<br>fortynde ampullen 1:10.000 med rent vand.  | 5,54                                    |
| B     | Syntetisk<br>(ampul +<br>lab.vand) | 3,25 ml stamopløsning III <sub>VOX</sub><br>(1107,5 mg/l Cl)<br>methanol til 100 ml<br>Koncentrationen i ampul B: 36,0 mg/l Cl<br>Laboratorierne fremstiller prøve B ved at<br>fortynde ampullen 1:10.000 med rent vand.  | 3,60                                    |
| C     | Naturlig<br>(ampul +<br>grundvand) | 2,50 ml stamopløsning III <sub>VOX</sub><br>(1107,5 mg/l Cl)<br>methanol til 250 ml<br>Koncentrationen i ampul C: 11,1 mg/l Cl<br>Laboratorierne fremstiller prøve C ved at<br>fortynde ampullen 1:10.000 med grundvand fra<br>boringen "Skuldelev VVN" i Frederiksborg<br>Amt. | c + 1,11                                |
| D     | Naturlig<br>(ampul +<br>grundvand) | 2,00 ml stamopløsning III <sub>VOX</sub><br>(1107,5 mg/l Cl)<br>methanol til 100 ml<br>Koncentrationen i ampul D: 22,2 mg/l Cl<br>Laboratorierne fremstiller prøve D ved at<br>fortynde ampullen 1:10.000 med grundvand fra<br>boringen "Skuldelev VVN" i Frederiksborg<br>Amt. | c + 2,22                                |
| E     | Naturlig                           | Grundvand fra boringen "Nærum nr. 1" i Sø-<br>lerød kommune er påfyldt direkte i glas-<br>flasker i felten.   | e                                       |
| F     | Naturlig                           | Prøve E   | e                                       |

**FREMSTILLING AF PRØVEMATERIALE TIL  
Cyanid**

| PRØVE | PRØVETYPE | FREMSTILLET AF  | BEREGNEDE<br>KONCENTRATIONER<br>$\mu\text{g/l}$ |
|-------|-----------|---|---|
| M     | Syntetisk | 100,00 ml cyanidstamopløsning $\text{II}_{\text{CN}}$<br>milliporevand til 100,00 kg  | 9,00  |
| O     | Syntetisk | Prøve M   | 9,00  |
| N     | Naturlig  | 120,0 ml cyanidstamopløsning $\text{IV}_{\text{CN}}$<br>drikkevand fra Sjælsø Vandværk til<br>150,0 kg  | n + 8,00  |
| P     | Naturlig  | 114,28 ml cyanid stamopløsning $\text{IV}_{\text{CN}}$<br>Prøve N til 80,00 kg  | n + 22,28                                       |
| Q     | Naturlig  | 114,28 ml cyanid stamopløsning $\text{IV}_{\text{CN}}$<br>114,28 ml jern(II) stamopløsning $\text{II}_{\text{Fe}}$<br>Prøve R til 80,00 kg              | n + 22,28                                       |
| R     | Naturlig  | 120,0 ml cyanid stamopløsning $\text{IV}_{\text{CN}}$<br>120,0 ml jern(II)stamopløsning $\text{II}_{\text{FeII}}$<br>drikkevand fra Sjælsø til 150,0 kg | n + 8,00  |



**FREMSTILLING AF PRØVEMATERIALE TIL  
BARIUM, BLY, BOR, CHROM, KOBBER, SELEN, VANADIUM OG ZINK**

| PRØVE | PRØVETYPE | FREMSTILLET AF  | BEREGNEDE<br>KONCENTRATIONER<br>$\mu\text{g/l}$  |
|-------|-----------|---|--|
| S     | Syntetisk | 120 ml $\text{HNO}_3$ , suprapur<br>stamopløsning:<br>Ba: 750 $\mu\text{l}$ 1000 mg/l*<br>Pb: 1500 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>B: 6000 $\mu\text{l}$ 1000 mg/l*<br>Cr: 900 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>Cu: 900 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>Se: 1100 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>V: 150 $\mu\text{l}$ 1000 mg/l*<br>Zn: 200 $\mu\text{l}$ 1000 mg/l*<br>milliporevand til 40,00<br>kg  | 18,75<br>1,875<br>150<br>1,125<br>1,125<br>1,375<br>3,750<br>5,000                       |
| W     | Syntetisk | 120 ml $\text{HNO}_3$ , suprapur<br>stamopløsning:<br>Ba: 900 $\mu\text{l}$ 1000 mg/l*<br>Pb: 1200 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>B: 5000 $\mu\text{l}$ 1000 mg/l*<br>Cr: 750 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>Cu: 1100 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>Se: 1100 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>V: 1300 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>Zn: 175 $\mu\text{l}$ 1000 mg/l*<br>milliporevand til 40,00<br>kg   | 22,50<br>1,500<br>125<br>0,9375<br>1,375<br>1,375<br>1,625<br>4,375                      |
| T     | Naturlig  | 120 ml $\text{HNO}_3$ , suprapur<br>13,30 kg grundvand ud-<br>taget fra boringen<br>"Skuldelev VVS" i Fre-<br>deriksborg Amt<br>stamopløsning:<br>Ba: 0 $\mu\text{l}$<br>Pb: 600 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>B: 0 $\mu\text{l}$<br>Cr: 600 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>Cu: 750 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>Se: 850 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>V: 300 $\mu\text{l}$ 1000 mg/l*<br>Zn: 1300 $\mu\text{l}$ 50 mg/l<br>milliporevand til 40,00<br>kg | t<br>t + 0,7500<br>t<br>t + 0,7500<br>t + 0,9375<br>t + 1,0625<br>t + 7,500<br>t + 1,625 |

| PRØVE | PRØVETYPE | FREMSTILLET AF   | BEREGNEDE<br>KONCENTRATIONER<br>µg/l   |
|-------|-----------|--|--|
| Z     | Naturlig  | 120 ml HNO <sub>3</sub> , suprapur<br>13,30 kg grundvand ud-<br>taget fra boringen<br>"Skuldelev VVS" i Fre-<br>deriksborg Amt<br>stamopløsning:<br>Ba: 0 µl<br>Pb: 300 µl 50 mg/l<br>B: 400 µl 1000 mg/l*<br>Cr: 600 µl 50 mg/l<br>Cu: 750 µl 50 mg/l<br>Se: 650 µl 50 mg/l<br>V: 250 µl 1000 mg/l*<br>Zn: 2000 µl 50 mg/l<br>milliporevand til 40,00<br>kg | t<br>t + 0,3750<br>t + 10,00<br>t + 0,7500<br>t + 0,9375<br>t + 0,8125<br>t + 6,250<br>t + 2,500 |
| U     | Naturlig  | 120 ml HNO <sub>3</sub> , suprapur<br>stamopløsning:<br>Ba: 400 µl 1000 mg/l*<br>Pb: 750 µl 50 mg/l<br>B: 0 µl<br>Cr: 500 µl 50 mg/l<br>Cu: 500 µl 50 mg/l<br>Se: 450 µl 50 mg/l<br>V: 2000 µl 50 mg/l<br>Zn: 2000 µl 50 mg/l<br>grundvand udtaget fra<br>boringen "Skuldelev<br>VVS" i Frederiksborg<br>Amt til 40,00 kg                                    | u + 10,00<br>u + 0,9375<br>u<br>u + 0,6250<br>u + 0,6250<br>u + 0,5625<br>u + 2,500<br>u + 2,500 |
| X     | Naturlig  | 120 ml HNO <sub>3</sub> , suprapur<br>stamopløsning:<br>Ba: 0 µl<br>Pb: 750 µl 50 mg/l<br>B: 600 µl 1000 mg/l*<br>Cr: 350 µl 50 mg/l<br>Cu: 300 µl 50 mg/l<br>Se: 300 µl 50 mg/l<br>V: 150 µl 1000 mg/l*<br>Zn: 2000 µl 50 mg/l<br>grundvand udtaget fra<br>boringen "Skuldelev<br>VVS" i Frederiksborg<br>Amt til 40,00 kg                                  | u<br>u + 0,9375<br>u + 15,00<br>u + 0,4375<br>u + 0,3750<br>u + 0,3750<br>u + 3,750<br>u + 2,500 |

\* : BDH-chemicals

Fremstillingsdato for prøverne S - Z er den 5. og 6. november  
1992.



**ANALYSEMETODER**

## METODER TIL BESTEMMELSE AF AOX I GRUNDTVAND

| METODE-<br>NUMMER | PRINCIP   |
|-------------------|---|
| 1                 | Prøven tilsættes HNO <sub>3</sub> til pH < 2 og Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , hvorefter den passerer igennem aktivt kul under N <sub>2</sub> -overtryk. Eventuelt chlorid vaskes af adsorbenten med en kaliumnitratopløsning. Adsorbenten forbrændes ved 800 - 1000°C og dannet hydrogenhalogenid bestemmes mikroculometrisk. |
| 2                 | Prøven tilsættes HNO <sub>3</sub> til pH < 2, Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> og aktivt kul, hvorefter den rystes i mindst 1 time. Prøven filtreres og eventuelt chlorid vaskes af adsorbenten med en kaliumnitratopløsning. Adsorbenten forbrændes ved 800 - 1000°C og dannet hydrogenhalogenid bestemmes mikroculometrisk.      |
| 3                 | Andet:  |

## METODER TIL BESTEMMELSE AF NVOC I GRUNDTVAND

| METODE-<br>NUMMER | PRINCIP  |
|-------------------|--|
| 1                 | Den surgjorte prøve blæses fri for CO <sub>2</sub> . Organiske forbindelser i prøven oxideres med K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> under UV-belysning til CO <sub>2</sub> , der kvantificeres ved IR-spektrofotometri.     |
| 2                 | Den surgjorte prøve blæses fri for CO <sub>2</sub> . Organiske forbindelser i prøven oxideres katalytisk ved temperatur ≥ 680°C til CO <sub>2</sub> , der kvantificeres ved IR-spektrofotometri.                                       |
| 3                 | Den surgjorte prøve blæses fri for CO <sub>2</sub> . Organiske forbindelser i prøven oxideres med K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ved temperatur ≥ 100°C til CO <sub>2</sub> , der kvantificeres ved IR-spektrofotometri. |
| 4                 | Andet:   |

## METODER TIL BESTEMMELSE AF VOX I GRUNDTVAND

| METODE-<br>NUMMER | PRINCIP   |
|-------------------|---|
| 1                 | On-line stripping ved 60°C i 15 min. af 100 ml prøve. Adsorbenten forbrændes ved 800 - 1000°C og dannet hydrogenhalogenid bestemmes mikroculometrisk. |
| 2                 | Stripping ved 95°C, opsamling på adsorbent. Adsorbenten forbrændes ved 800 - 1000°C og dannet hydrogenhalogenid bestemmes mikroculometrisk.           |
| 3                 | Andet:  |

METODER TIL BESTEMMELSE AF CYANID I GRUNDEVAND

| METODE-NUMMER | DESTILLATIONSPRINCIP  | REFERENCER  |
|---------------|---|---|
| 1             | Frit cyanid og kompleksbundet cyanid uddrives i svovlsur væske ved tilstedeværelse af kobber(I)-ioner. Den frigjorte cyanbrinte afdestilleres og absorberes i alkali.                 | Standard Methods<br>14 : 1975 Part 413 B<br>SS 028176<br>ISO 6703/1 |
| 2             | Frit cyanid og kompleksbundet cyanid uddrives i stærk sur væske i tilstedeværelse af en kraftig kompleksdanner. Den frigjorte cyanbrinte afdestilleres og absorberes i alkali.        | DS 279<br>Det skal bemærkes, at standarden er udgået.               |
| 3             | Frit cyanid og kompleksbundet cyanid uddrives i svovlsur væske i tilstedeværelse af kviksølv(II)-ioner. Den frigjorte cyanbrinte afdestilleres og absorberes i alkali.                | Standard Methods<br>13 : 1971 Part 207 A                            |
| 4             | Frit cyanid og kompleksbundet cyanid uddrives i svovlsur væske ved tilstedeværelse af magnesiumchlorid. Den frigjorte cyanbrinte afdestilleres og absorberes i alkali.                | Standard Methods<br>15 : 1980 Part 412 B                            |
| 5             | Frit cyanid og kompleksbundet cyanid uddrives i svovlsur væske ved tilstedeværelse af magnesiumchlorid + sulfaminsyre. Den frigjorte cyanbrinte afdestilleres og absorberes i alkali. | Standard Methods<br>17 : 1989 og 18 : 1992<br>4500-CN, part C       |

| METODE-NUMMER | CYANID SLUTBESTEMMELSE  | REFERENCER  |
|---------------|---|---|
| 1             | Absorptionsopløsningen til sættes chloramin-T og pyridinbarbiturat reagens. Farvemåling ved 578 eller 582 nm.                                 | SS 028176<br>Standard Methods<br>17 : 1989 og 18 : 1992<br>4500-CN E  |
| 2             | Cyanidindholdet i absorptionsopløsningen måles med ionselektiv elektrode.   | ISO 6703/1<br>Standard Methods<br>17 : 1989 og 18 : 1992<br>4500-CN F |
| 3             | Absorptionsopløsningen til sættes brom, der med pyridin og p-phenyl-diamin danner et rødt farvestof, som måles spektrofotometrisk ved 515 nm. | DS 279<br>Det skal bemærkes, at standarden er udgået.                 |

METODER TIL BESTEMMELSE AF SPORELEMENTER I GRUNDEVAND

| METODE-NUMMER | ANALYSEMETODER   |
|---------------|--|
| 10            | AAS - grafitovn - standardaddition                                   |
| 11            | AAS - grafitovn - kalibreringskurve                                  |
| 12            | AAS - Zeeman grafitovn - standardaddition                            |
| 13            | AAS - Zeeman grafitovn - kalibreringskurve                           |
| 20            | AAS - flamme   |
| 30            | AAS - hydrid - standardaddition                                      |
| 31            | AAS - hydrid - kalibreringskurve                                     |
| 50            | ICP - AES  |
| 51            | ICP - AES m/ ultrasonisk nebulizer                                   |
| 52            | ICP - MS   |
| 60            | Potentiometrisk stripping analyse                                    |
| 70            | Spektrofotometrisk metode, reaktion med azomethin-H (DIN 38405-D 17) |
| 80            | Colorimetrisk metode   |
| 90            | Andet:   |

| METODE-NUMMER | FORBEHANDLING AF PRØVERNE  |
|---------------|--|
| 1             | Ingen forbehandling  |
| 2             | Ekstraktion  |
| 3             | Opkoncentrering ved inddampning  |
| 4             | Opkoncentrering ved ionbytning   |
| 5             | Opkoncentrering ved multipel injektion   |
| 6             | Destruktion med HNO <sub>3</sub> (DS 259) eller varmebehandling af prøven (30 min., 120°C) |
| 7             | Destruktion med kaliumpersulfat  |
| 8             | Reduktion med HCl ved varmebehandling  |
| 9             | Autoklavereduktion med HCl   |
| 10            | Andet:   |

**LABORATORIERNES BEMÆRKNINGER  
OG  
ANALYSEDETEKTIONSGRÆNSER OPGIVET AF  
LABORATORIERNE**



| LABORATORIUM NR. | ANALYSE-VARIABEL     | BEMÆRKNINGER  |
|------------------|----------------------|---|
| 1                | CN                   | Der var 5-10 minutters strømafbrydelse under destillationen af prøverne.  |
| 2                | V<br><br>Alle        | Pga. interferensproblemer er der ikke afleveret resultater til interkalibreringen. Efterfølgende er der fundet:<br>S = 4.3      W = 2.4<br>T = 10.2      Z = 5.6<br>Detektionsgrænser er bestemt ved anvendelse af syntetiske opløsninger. Der må forventes højere detektionsgrænser i naturlige prøver, hvor der forekommer interferens. |
| 3                | NVOC                 | Analysen er først udført 11/1 1993 pga. defekte pumpe-slang.  |
| 4                | CN                   | Analysen er udført af et andet navngivet laboratorium.  |
| 7                | CN                   | Der er analyseret den 11/12 1992. Resultaterne er korrigeret for genfindelse.   |
| 8                | VOX<br><br>CN        | Flaskerne var ikke fyldte ved modtagelsen.<br>Metoden er efter en applikation fra Tecator til FIA-star.   |
| 9                | B<br><br>Se<br><br>V | Prøve T er under kvantiseringsgrænse.<br>Prøve X er under kvantiseringsgrænsen og prøve U er i omegnen heraf.<br>Prøve W er under kvantiseringsgrænsen og prøve U er i omegnen heraf.   |
| 10               | CN                   | Analysen er udført den 21/12 1992 pga. problemer med destillationsudstyr.   |

| LABORATORIUM NR. | ANALYSE-VARIABEL                                | BEMÆRKNINGER  |
|------------------|---|---|
| 12               | VOX   | Prøve C og D er ikke korrigeret for blindværdi fra fortyndingsvæsken.   |
| 13               | NVOC  | Der var luftbobler i alle prøver ved modtagelsen.   |
| 14               | VOX   | Analysen er kørt over flere dage i december og januar pga. manglende kapacitet.   |
| 15               | AOX   | Der er ikke tilsat $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Ved større prøvevolumen (400 ml) er der en dokumenteret detektionsgrænse på $0.32 \mu\text{g/l Cl}$ . |
| 16               | AOX, NVOC<br>Ba, Pb, B,<br>Cr, Cu,<br>Se, V, Zn | Flaske L var itu ved modtagelsen. Laboratoriet har endnu ikke fastlagt analysedetektionsgrænserne ved den anvendte metode.                          |
| 18               | NVOC  | Pga. analytiske problemer er prøverne analyseret 2 uger efter modtagelsen.  |
| 19               | NVOC  | Pga. apparatnedbrud i december er prøverne analyseret 14-15/1 1993.   |
| 20               | Ba<br><br>Alle                                  | Der er korrigeret for La138 og Ce138.<br>Detektionsgrænserne er beregnet som 3 gange standardafvigelsen på gentagne målinger af en blank.           |

**ANALYSEDETEKTIONSGRENSER OPGIVET AF LABORATORIERNE  
ANALYTICAL DETECTION LIMITS STATED BY THE LABORATORIES**

| ANALYSEVARIALABEL<br>(ANALYTICAL PARAMETER)       | AOX            | NVOC   | NOX     | CH      | Ba    | Pb    | B     | Cr    | Cu    | Se    | V      | Zn    |
|---|----------------|--------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| ENHED (UNIT)                                      | MG/L CL        | MG/L C | MG/L CL | MG/L CH | MG/L  | MG/L  | MG/L  | MG/L  | MG/L  | MG/L  | MG/L   | MG/L  |
| DETEKTIONSGRENSKRAV<br>(REQUIRED DETECTION LIMIT) | 1              | 0,1    | 0,5     | 2       | 1     | 0,05  | 10    | 0,04  | 0,05  | 0,1   | 0,5    | 0,5   |
| LABORATORIENUMMER<br>(LABORATORY NUMBER)          |                |        |         |         |       |       |       |       |       |       |        |       |
| 1   | -              | -      | -       | 1,0     | 1,0   | 0,05  | 10    | 0,04  | 0,05  | 0,1   | 0,50   | 0,5   |
| 2   | -              | ?      | -       | -       | 0,5   | 0,1   | -     | 0,02  | 0,05  | 0,1   | -      | 0,2   |
| 3   | -              | 0,5    | -       | 0,2     | 0,25  | 0,05  | 10    | 0,05  | 0,02  | -     | 0,25   | 0,05  |
| 4   | -              | 0,05   | -       | 3,0     | -     | 0,05  | 2,3   | 0,04  | 0,04  | -     | -      | 0,4   |
| 5   | -              | 0,01   | -       | -       | -     | 0,1   | -     | 0,05  | 0,1   | -     | -      | 0,03  |
| 6   | -              | 0,07   | -       | 1,3     | 0,9   | 0,05  | 7,2   | 0,03  | 0,05  | 0,1   | 0,35   | 0,8   |
| 7   | -              | -      | -       | 2,2     | 1,0   | 0,052 | 14,4  | 0,038 | 0,068 | 0,10  | 0,26   | 0,086 |
| 8   | 1              | 0,1    | 0,5     | 2       | 1     | 0,05  | 10    | 0,04  | 0,05  | 0,1   | 0,5    | 0,5   |
| 9   | -              | -      | -       | -       | 0,32  | 0,039 | 2,6   | 0,029 | 0,039 | 0,091 | 0,38   | 0,23  |
| 10  | -              | 0,1    | -       | 2       | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -     |
| 11  | -              | -      | -       | -       | -     | 0,07  | -     | 0,1   | 0,1   | 0,2   | 1      | -     |
| 12  | 0,9            | 0,1    | 0,5     | 5,0     | 0,85  | 0,050 | 4,7   | 0,025 | 0,036 | 0,10  | 0,20   | 0,09  |
| 13  | -              | 0,05   | -       | 1       | 2     | 0,5   | 10    | 0,2   | 0,3   | -     | -      | 2     |
| 14  | 1              | 0,1    | 0,5     | 1       | 1     | 0,5   | 7     | 0,2   | 0,1   | 0,1   | 0,2    | 0,2   |
| 15  | 3,3<br>(0,32)* | 0,046  | 1,0     | -       | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -     |
| 16  | 2              | 0,2    | -       | 4       | 7     | 7     | 7     | 7     | 7     | 7     | 7      | 7     |
| 17  | 5              | 0,1    | 0,5     | 5       | 3     | 1     | 0,01  | 0,3   | 5     | 0,5   | 1      | 5     |
| 18  | -              | 1,0    | -       | -       | 10    | 1,0   | 50    | 1,0   | 10    | 0,2   | -      | 10    |
| 19  | -              | 0,2    | -       | -       | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -     |
| 20  | -              | -      | -       | -       | 0,014 | 0,032 | 0,062 | 0,030 | 0,029 | 0,21  | 0,0061 | 0,48  |
| 21  | 5              | -      | -       | -       | 2,5   | -     | -     | 1     | 1     | 2     | 1      | 10    |
| 22  | 1,0            | 0,1    | 0,5     | 3       | 1     | 0,1   | 7     | 0,04  | 0,06  | 0,1   | 0,2    | 0,2   |

\* : Ikke analyseret (not analyzed)

? : Detektionsgrænse er ikke opgivet, men prøver er analyseret (detection limits not indicated, but analyses performed)

**SYMBOLFORKLARING**

## TABELLER

|    |  |
|----|--|
| <  | "Mindre end" er ikke medtaget i beregningerne.                               |
| U  | Forhåndsudelukkede resultater er ikke medtaget i de statistiske beregninger. |
| UC | Cochran outlier. Resultaterne er ikke medtaget i de statistiske beregninger. |
| UG | Grubbs outlier. Resultaterne er ikke medtaget i de statistiske beregninger.  |

## YOU DEN PLOT

|   |  |
|---|--|
| < | "Mindre end" er ikke medtaget i plottene.                  |
| U | Forhåndsudelukkede resultater er ikke medtaget i plottene. |
| • | Nominal værdi.   |

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

Resultater, som er udelukket ved Cochrans test eller ved Grubb's test, er i selve plottet markeret med en ring omkring laboratorienummeret og med angivelse af outlier type.

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

## SYMBOLER

|              |   |
|--------------|---|
| $T, \mu$     | Nominal værdi.                                  |
| $N$          | Antal laboratorier medtaget i beregningerne.    |
| $n$          | Antal resultater.                               |
| $m, \bar{y}$ | Gennemsnit.                                     |
| $d$          | Den gennemsnitlige differens.                   |
| $t$          | Teststørrelse ved t-test.                       |
| $p$          | Et sandsynlighedsniveau for en statistisk test. |
| $s$          | Standardafvigelse.                              |
| $s_0$        | Analyseusikkerhed.                              |
| $s_H$        | Fejlbidrag fra homogeniteten.                   |

|                    |   |
|--------------------|---|
| $SAK_{total,1}$    | Den totale variation for den første prøve i et prøvepar med p laboratorier i prøveparret.   |
| $SAK_{total,2}$    | Den totale variation for den anden prøve i et prøvepar med p laboratorier i prøveparret.  |
| $s_L^2/s_{rest}^2$ | F-teststørrelse, som i variansanalysekemaet er angivet øverst i kolonnen for F-værdi.   |
| $s_P^2/s_{rest}^2$ | F-teststørrelse, som i variansanalysekemaet er angivet i anden linie i kolonnen for F-værdi.  |
| $s_r$              | Standardafvigelse inden for ét laboratorium. I forbindelse med intern kvalitetskontrol er det standardafvigelse estimeret ved hjælp af variation inden for dagen. |
| $s_r^2$            | Repeterbarhed.  |
| $s_L$              | Standardafvigelse mellem laboratorierne.  |
| $s_L^2$            | Laboratorievarians.   |
| $s_R$              | Standardafvigelse på reproducerbarheden.  |
| $s_R^2$            | Reproducerbarhed. $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$   |
| $s_P$              | Variation mellem halvdele inden for prøvepar.   |
| $s_{rest}$         | Restvariation = $s_r$ .   |
| $s_b$              | Standardafvigelse estimeret ved hjælp af variation mellem dagene.   |
| $r$                | Repeterbarhedsgrænse.   |
| $R$                | Reproducerbarhedsgrænse.  |
| $CV_r$             | Variationskoefficient inden for ét laboratorium   |

$$\frac{s_r \cdot 100}{\mu}$$

$CV_L$  Variationskoefficient mellem laboratorierne

$$\frac{s_L \cdot 100}{\mu}$$

CV<sub>R</sub>

Total variationskoefficient

$$\frac{s_R \cdot 100}{\mu}$$

CV<sub>b</sub>

Variationskoefficient mellem dage

$$\frac{s_b \cdot 100}{m}$$

REF

År + interkalibreringsnummer.

