

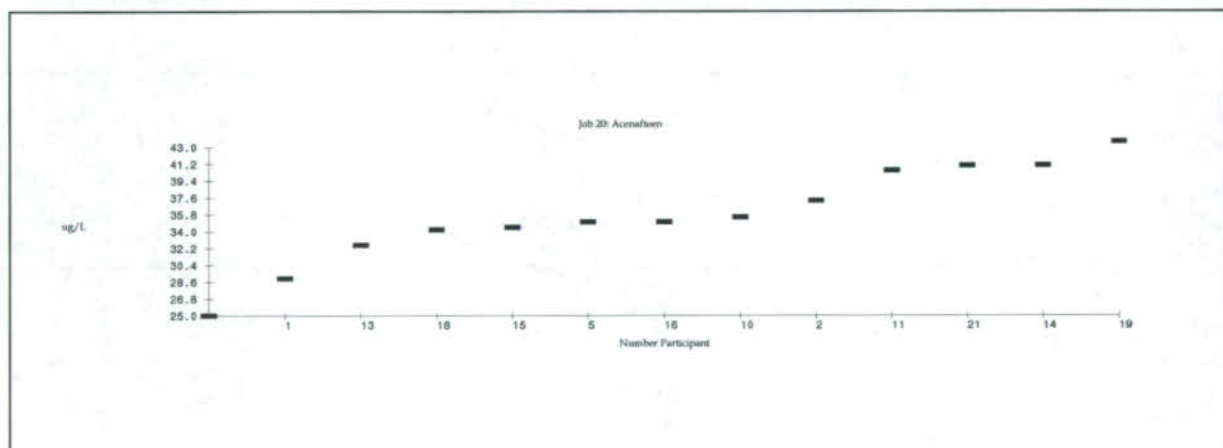
8.2 Standaard met identificatie 18105

Job 20 : 18105

Acenafteen, Ace in ug/L Standard Solution

Lab * X1 *

1 *	29.00000 *	
2 *	37.30000 *	
3 *	.35000 *	- N.V.
4 *		- N.V.
5 *	35.00000 *	
6 *	50.00000 *	< N.V.
7 *	.00000 *	- N.V.
8 *		- N.V.
9 *		- N.V.
10 *	35.54000 *	
11 *	40.50000 *	
12 *		- N.V.
13 *	32.56000 *	
14 *	41.04000 *	
15 *	34.45000 *	
16 *	35.00000 *	
17 *		- N.V.
18 *	34.20000 *	
19 *	43.60000 *	
20 *		- N.V.
21 *	41.00000 *	



Analysis

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution. 1 % unreliability;

12 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.18204. Critical value: 0.44900. KS-test passed

No outliers found

Summary

1. Eliminations due to

1.1 Repeatability = 0

1.2 Reproducibility = 0

1.3 Manual rejected = 0

2. General Mean = 36.59917

3. Repeatability

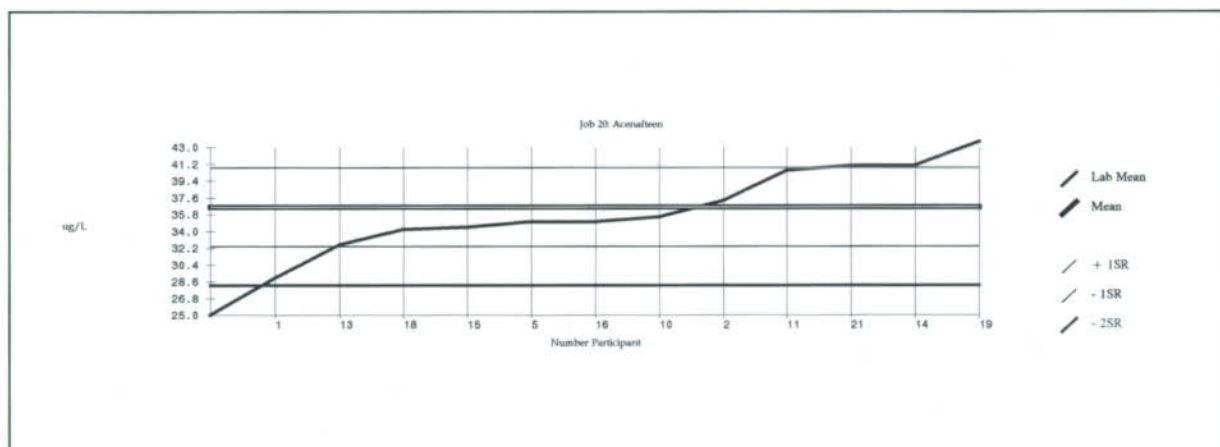
3.1 Standard deviation $S_r = .00000$

3.2 Coefficient of variation = 0 %

4. Reproducibility

4.1 Standard deviation $S_R = 4.20477$

4.2 Coefficient of variation = 11 %



Job Classification

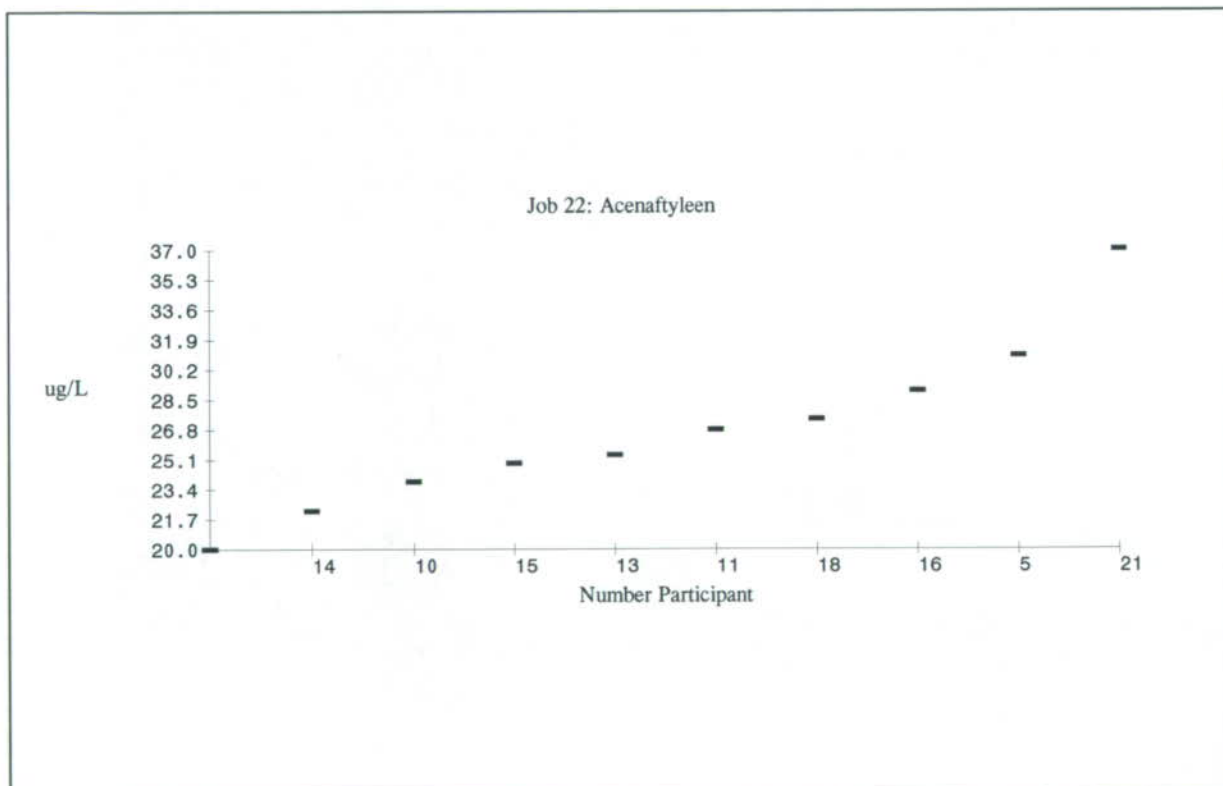
Lab *	Mean *	Clas *	Ext *	Clean *	Det *	Procedure *	
9 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	? *	*
6 *	.00000 *	G *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
20 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
7 *	.00000 *	G *	? *	? *	- *	? *	*
3 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
12 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
8 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
17 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
4 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
1 *	29.00000 *	B *	- *	- *	- *	- *	*
13 *	32.56000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
18 *	34.20000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
15 *	34.45000 *	A *	SO *	H *	LMC *	6524 *	*
5 *	35.00000 *	A *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
16 *	35.00000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
10 *	35.54000 *	A *	- *	GDE *	GDE *	Eigen *	*
2 *	37.30000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	C88-11 *	*
11 *	40.50000 *	A *	LE *	LMC *	LMC *	Anders *	*
21 *	41.00000 *	B *	LE *	Z *	LMC *	C88-11 *	*
14 *	41.04000 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
19 *	43.60000 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*

General Mean = 36.59917
Between lab standard deviation SL = 4.20477
Coefficient of variation = 11 %
Number of laboratories = 12

A: Number of laboratories with |Z|-scores between 0 and 1 ; 8
B: Number of laboratories with |Z|-scores between 1 and 2 ; 4
C: Number of laboratories with |Z|-scores between 2 and 3 ; 0
D: Number of laboratories with |Z|-scores larger than 3 ; 0

Job 22 : 18105
 Acenaftyleen, Acy in ug/L Standard Solution
 Lab * X1 *

1 *	25.00000 *	< N.V.
2 *		- N.V.
3 *	.27000 *	- N.V.
4 *		- N.V.
5 *	31.00000 *	
6 *	50.00000 *	< N.V.
7 *	.00000 *	- N.V.
8 *		- N.V.
9 *		- N.V.
10 *	23.85000 *	
11 *	26.80000 *	
12 *		- N.V.
13 *	25.37000 *	
14 *	22.18000 *	
15 *	24.90000 *	
16 *	29.00000 *	
17 *		- N.V.
18 *	27.40000 *	
19 *	5.00000 *	< N.V.
20 *		- N.V.
21 *	37.00000 *	



Analysis

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution. 1 % unreliability;

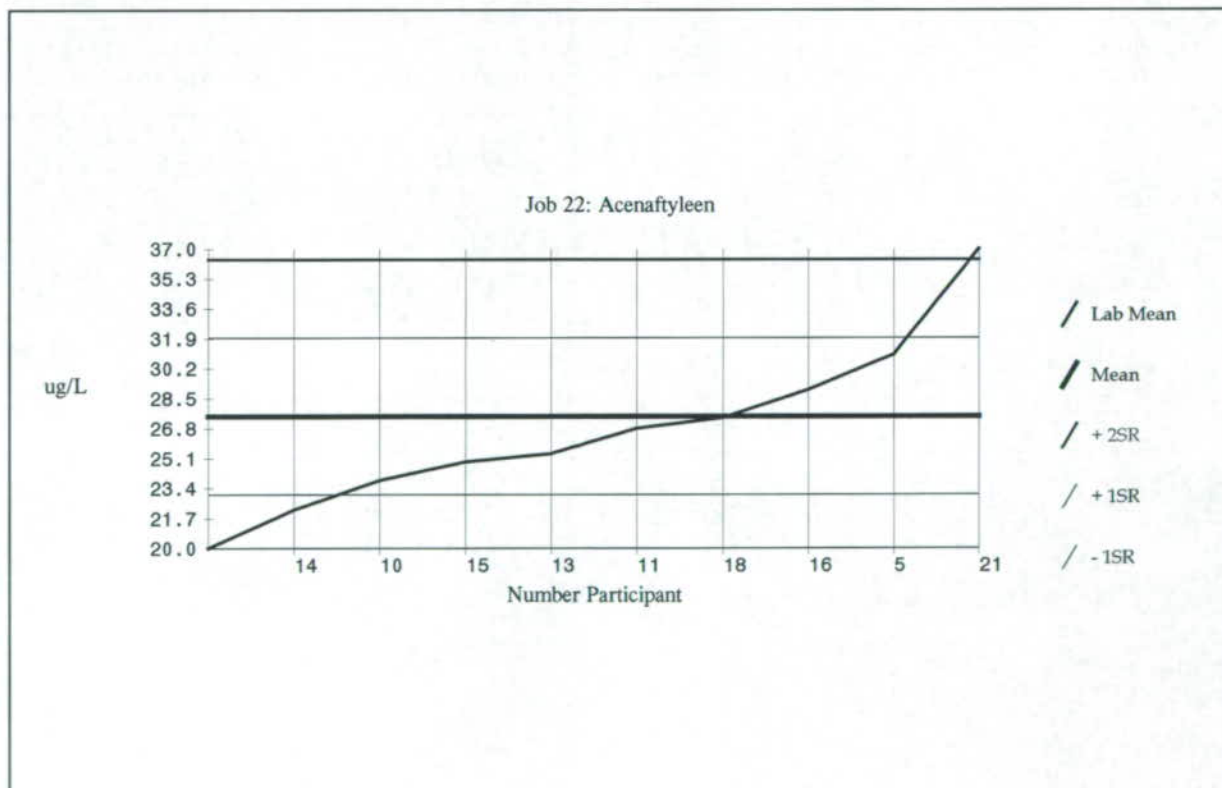
9 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.17465. Critical value: 0.51300. KS-test passed

No outliers found

Summary

1. Eliminations due to
 - 1.1 Repeatability = 0
 - 1.2 Reproducibility = 0
 - 1.3 Manual rejected = 0
2. General Mean = 27.50000
3. Repeatability
 - 3.1 Standard deviation $Sr = .00000$
 - 3.2 Coefficient of variation = 0 %
4. Reproducibility
 - 4.1 Standard deviation $SR = 4.44651$
 - 4.2 Coefficient of variation = 16 %



Job Classification

Lab *	Mean *	Clas *	Ext *	Clean *	Det *	Procedure *	
9 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	? *	*
1 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	- *	*
19 *	.00000 *	G *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
6 *	.00000 *	G *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
2 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
20 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
7 *	.00000 *	G *	? *	? *	- *	? *	*
3 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
12 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
8 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
17 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
4 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
14 *	22.18000 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
10 *	23.85000 *	A *	- *	GDE *	GDE *	Eigen *	*
15 *	24.90000 *	A *	SO *	H *	LMC *	6524 *	*
13 *	25.37000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
11 *	26.80000 *	A *	LE *	LMC *	LMC *	Anders *	*
18 *	27.40000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
16 *	29.00000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
5 *	31.00000 *	A *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
21 *	37.00000 *	C *	LE *	Z *	LMC *	C88-11 *	*

General Mean = 27.50000

Between lab standard deviation SL = 4.44651

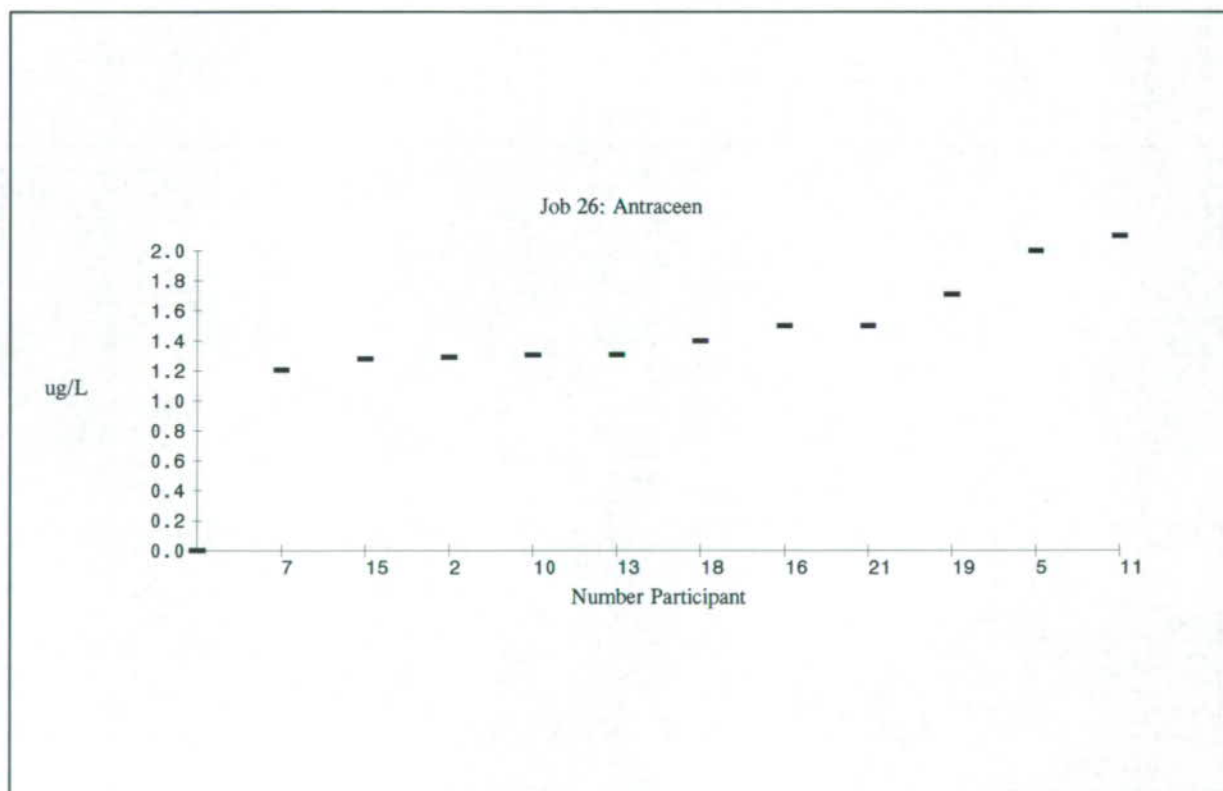
Coefficient of variation = 16 %

Number of laboratories = 9

A: Number of laboratories with |Z|-scores between 0 and 1 ; 7
 B: Number of laboratories with |Z|-scores between 1 and 2 ; 1
 C: Number of laboratories with |Z|-scores between 2 and 3 ; 1
 D: Number of laboratories with |Z|-scores larger than 3 ; 0

Job 26 : 18105
 Antraceen, Ant in ug/L Standard Solution
 Lab * X1 *

1 *	5.00000 *	< N.V.
2 *	1.29000 *	
3 *	.26000 *	- N.V.
4 *		- N.V.
5 *	2.00000 *	
6 *	20.00000 *	< N.V.
7 *	1.20400 *	
8 *		- N.V.
9 *		- N.V.
10 *	1.30500 *	
11 *	2.10000 *	
12 *		- N.V.
13 *	1.30700 *	
14 *	1.40000 *	< N.V.
15 *	1.28000 *	
16 *	1.50000 *	
17 *		- N.V.
18 *	1.40000 *	
19 *	1.71000 *	
20 *		- N.V.
21 *	1.50000 *	



Job Classification

Lab *	Mean *	Clas *	Ext *	Clean *	Det *	Procedure *	
9 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	? *	*
14 *	.00000 *	G *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
1 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	- *	*
6 *	.00000 *	G *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
20 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
3 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
12 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
8 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
17 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
4 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
7 *	1.20400 *	B *	LD *	LUF *	LUF *	Eigen *	*
15 *	1.28000 *	A *	SO *	H *	LMC *	6524 *	*
2 *	1.29000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	C88-11 *	*
10 *	1.30500 *	A *	- *	GDE *	GDE *	Eigen *	*
13 *	1.30700 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
18 *	1.40000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
16 *	1.50000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
21 *	1.50000 *	A *	LE *	Z *	LMC *	C88-11 *	*
19 *	1.71000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
5 *	2.00000 *	B *	LE *	LUF *	LUF *	Eigen *	*
11 *	2.10000 *	B *	LE *	LMC *	LMC *	Anders *	*

General Mean = 1.50873

Between lab standard deviation SL = .30309

Coefficient of variation = 20 %

Number of laboratories = 11

A: Number of laboratories with |Z|-scores between 0 and 1 ; 8

B: Number of laboratories with |Z|-scores between 1 and 2 ; 3

C: Number of laboratories with |Z|-scores between 2 and 3 ; 0

D: Number of laboratories with |Z|-scores larger than 3 ; 0

Analysis

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution. 1 % unreliability;

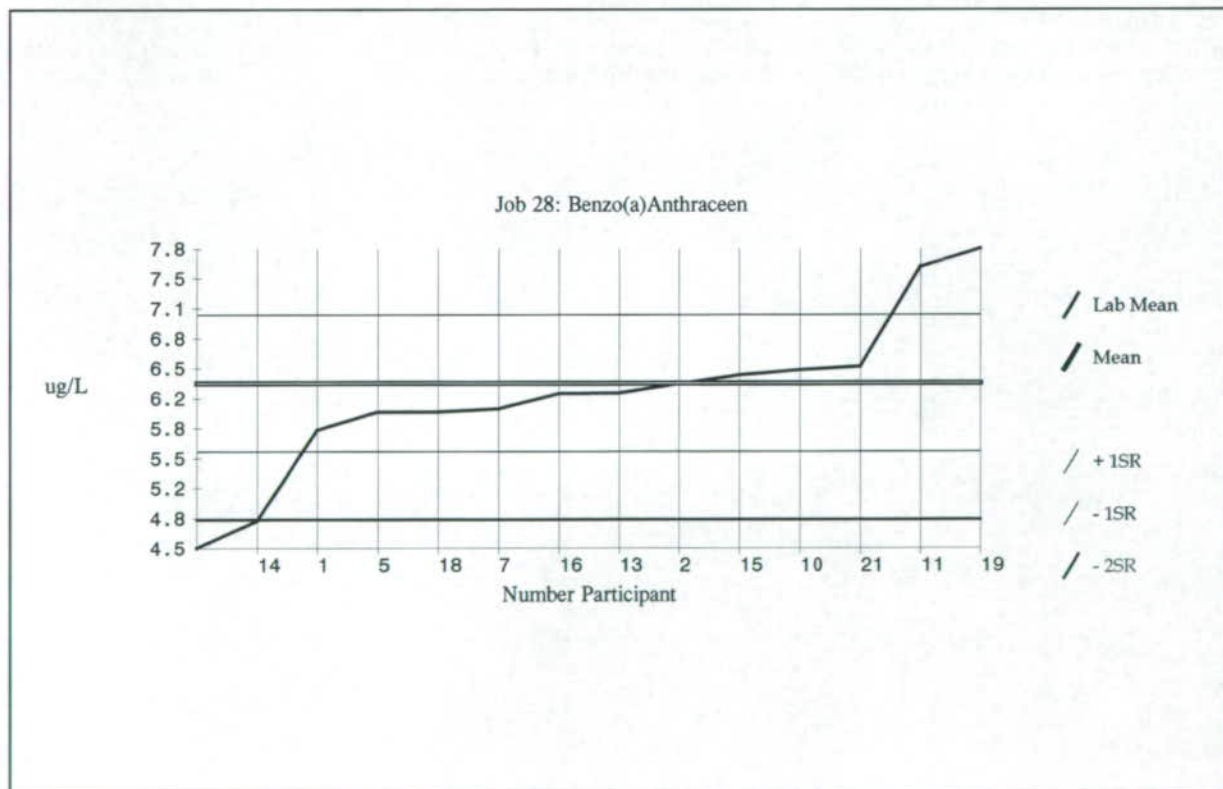
13 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.25131. Critical value: 0.43200. KS-test passed

No outliers found

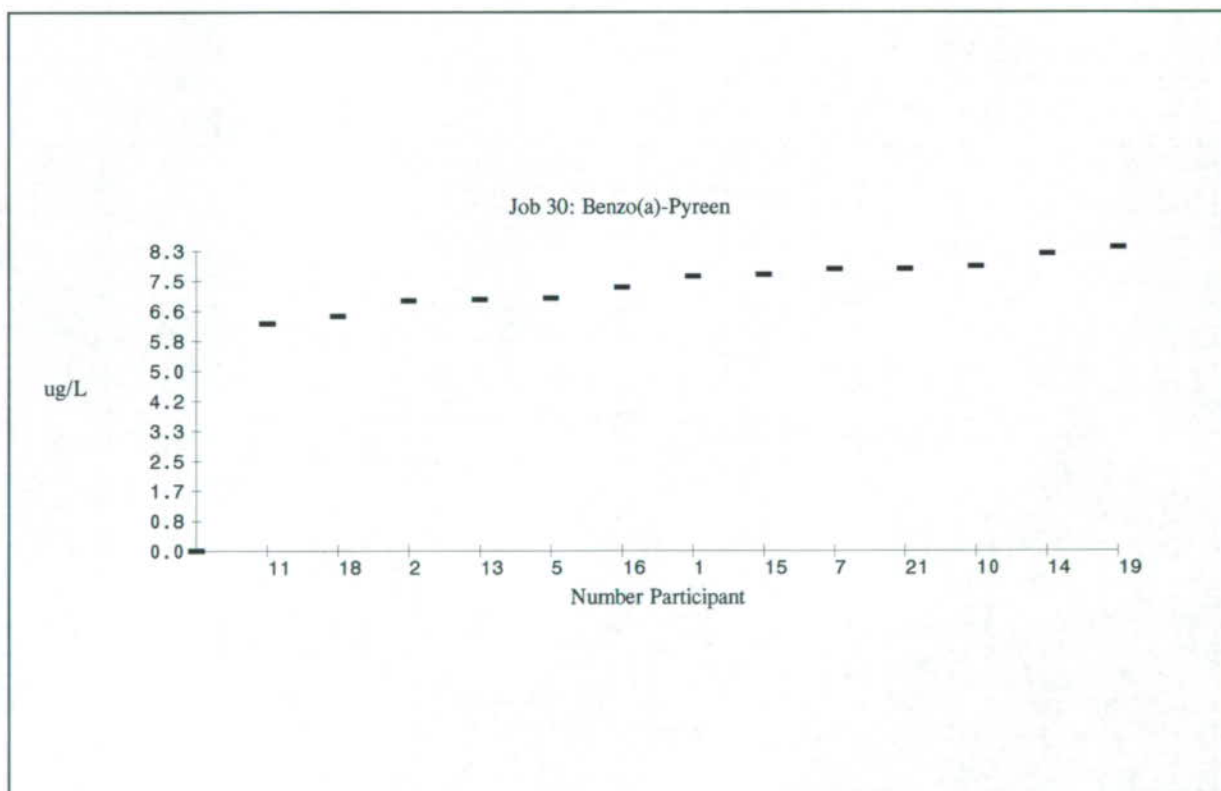
Summary

1. Eliminations due to
 - 1.1 Repeatability = 0
 - 1.2 Reproducibility = 0
 - 1.3 Manual rejected = 0
2. General Mean = 6.31700
3. Repeatability
 - 3.1 Standard deviation $Sr = .00000$
 - 3.2 Coefficient of variation = 0 %
4. Reproducibility
 - 4.1 Standard deviation $SR = .75184$
 - 4.2 Coefficient of variation = 12 %



Job 30 : 18105
 Benzo(a)-Pyreen, BaP in ug/L Standard Solution
 Lab * X1 *

1 *	7.60000 *	
2 *	6.93000 *	
3 *	15.27000 *	- N.V.
4 *		- N.V.
5 *	7.00000 *	
6 *	10.00000 *	< N.V.
7 *	7.79300 *	
8 *		- N.V.
9 *		- N.V.
10 *	7.87000 *	
11 *	6.30000 *	
12 *		- N.V.
13 *	6.95800 *	
14 *	8.23000 *	
15 *	7.64200 *	
16 *	7.30000 *	
17 *		- N.V.
18 *	6.50000 *	
19 *	8.40000 *	
20 *		- N.V.
21 *	7.80000 *	



Job Classification

Lab *	Mean *	Clas *	Ext *	Clean *	Det *	Procedure *	
9 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	? *	*
6 *	.00000 *	G *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen	*
20 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
3 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
12 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
8 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
17 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
4 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
11 *	6.30000 *	B *	LE *	LMC *	LMC *	Anders	*
18 *	6.50000 *	B *	? *	? *	? *	? *	*
2 *	6.93000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	C88-11	*
13 *	6.95800 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen	*
5 *	7.00000 *	A *	LE *	LUF *	LUF *	Eigen	*
16 *	7.30000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
1 *	7.60000 *	A *	- *	- *	- *	- *	*
15 *	7.64200 *	A *	SO *	H *	LMC *	6524	*
7 *	7.79300 *	A *	LD *	LUF *	LUF *	Eigen	*
21 *	7.80000 *	A *	LE *	Z *	LMC *	C88-11	*
10 *	7.87000 *	A *	- *	GDE *	GDE *	Eigen	*
14 *	8.23000 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen	*
19 *	8.40000 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen	*

General Mean = 7.40946
Between lab standard deviation SL = .64083
Coefficient of variation = 9 %
Number of laboratories = 13

A: Number of laboratories with |Z|-scores between 0 and 1 ; 9
B: Number of laboratories with |Z|-scores between 1 and 2 ; 4
C: Number of laboratories with |Z|-scores between 2 and 3 ; 0
D: Number of laboratories with |Z|-scores larger than 3 ; 0

Analysis

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution. 1 % unreliability;

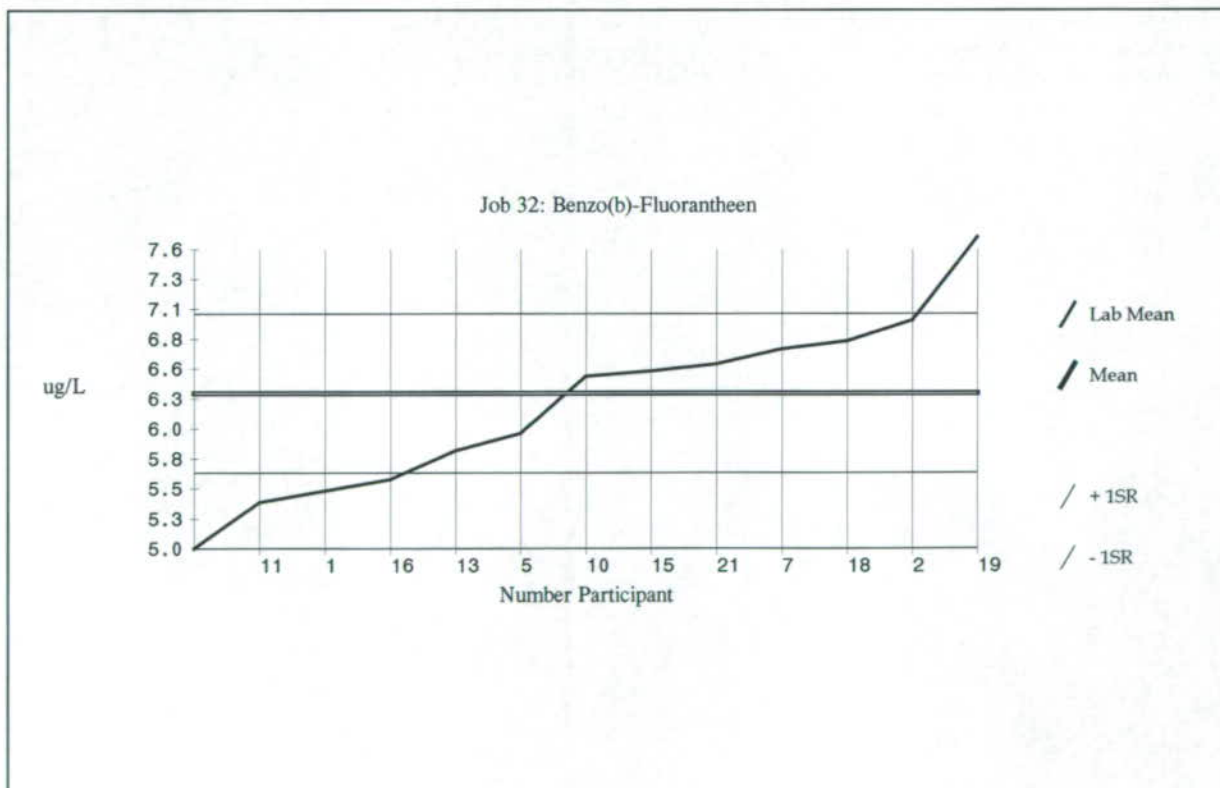
12 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.11215. Critical value: 0.44900. KS-test passed

No outliers found

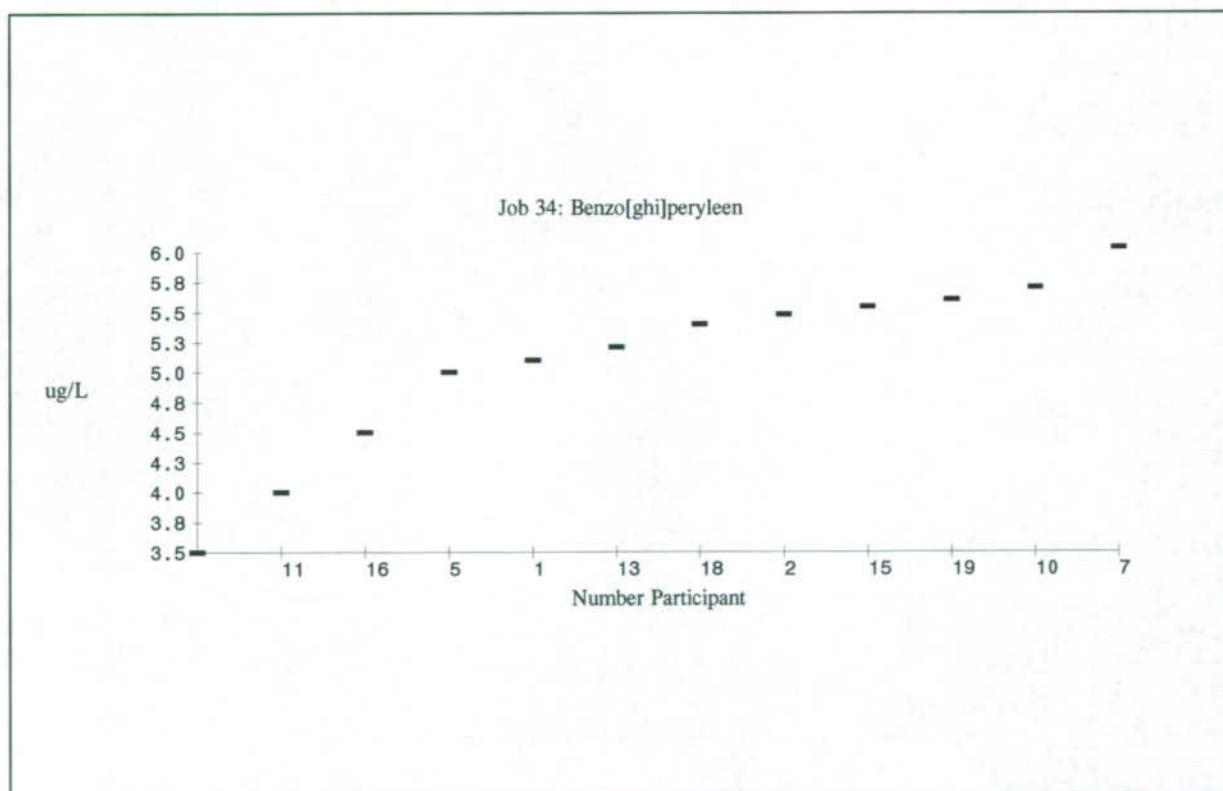
Summary

1. Eliminations due to
 - 1.1 Repeatability = 0
 - 1.2 Reproducibility = 0
 - 1.3 Manual rejected = 0
2. General Mean = 6.34942
3. Repeatability
 - 3.1 Standard deviation $S_r = .00000$
 - 3.2 Coefficient of variation = 0 %
4. Reproducibility
 - 4.1 Standard deviation $S_R = .69068$
 - 4.2 Coefficient of variation = 11 %



Job 34 : 18105
 Benzo[ghi]perylene, BghiP in ug/L Standard Solution
 Lab * X1 *

1 *	5.10000 *	
2 *	5.48000 *	
3 *	10.45000 *	- N.V.
4 *		- N.V.
5 *	5.00000 *	
6 *	20.00000 *	< N.V.
7 *	6.03400 *	
8 *		- N.V.
9 *		- N.V.
10 *	5.70200 *	
11 *	4.00000 *	
12 *		- N.V.
13 *	5.21000 *	
14 *	8.10000 *	< N.V.
15 *	5.54200 *	
16 *	4.50000 *	
17 *		- N.V.
18 *	5.40000 *	
19 *	5.60000 *	
20 *		- N.V.
21 *	14.00000 *	



Job Classification

Lab *	Mean *	Clas *	Ext *	Clean *	Det *	Procedure *	
9 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	? *	*
14 *	.00000 *	G *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
6 *	.00000 *	G *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
20 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
3 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
12 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
8 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
17 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
4 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
11 *	4.00000 *	C *	LE *	LMC *	LMC *	Anders *	*
16 *	4.50000 *	B *	? *	? *	? *	? *	*
5 *	5.00000 *	A *	LE *	LUF *	LUF *	Eigen *	*
1 *	5.10000 *	A *	- *	- *	- *	- *	*
13 *	5.21000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
18 *	5.40000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
2 *	5.48000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	C88-11 *	*
15 *	5.54200 *	A *	SO *	G *	LMC *	6524 *	*
19 *	5.60000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
10 *	5.70200 *	A *	- *	GDE *	GDE *	Eigen *	*
7 *	6.03400 *	B *	LD *	LUF *	LUF *	Eigen *	*
21 *	14.00000 *	R *	LE *	Z *	LMC *	C88-11 *	*

General Mean = 5.23345

Between lab standard deviation SL = .57539

Coefficient of variation = 11 %

Number of laboratories = 11

A: Number of laboratories with |Z|-scores between 0 and 1 ; 8

B: Number of laboratories with |Z|-scores between 1 and 2 ; 2

C: Number of laboratories with |Z|-scores between 2 and 3 ; 1

D: Number of laboratories with |Z|-scores larger than 3 ; 0

Analysis

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution. 1 % unreliability;

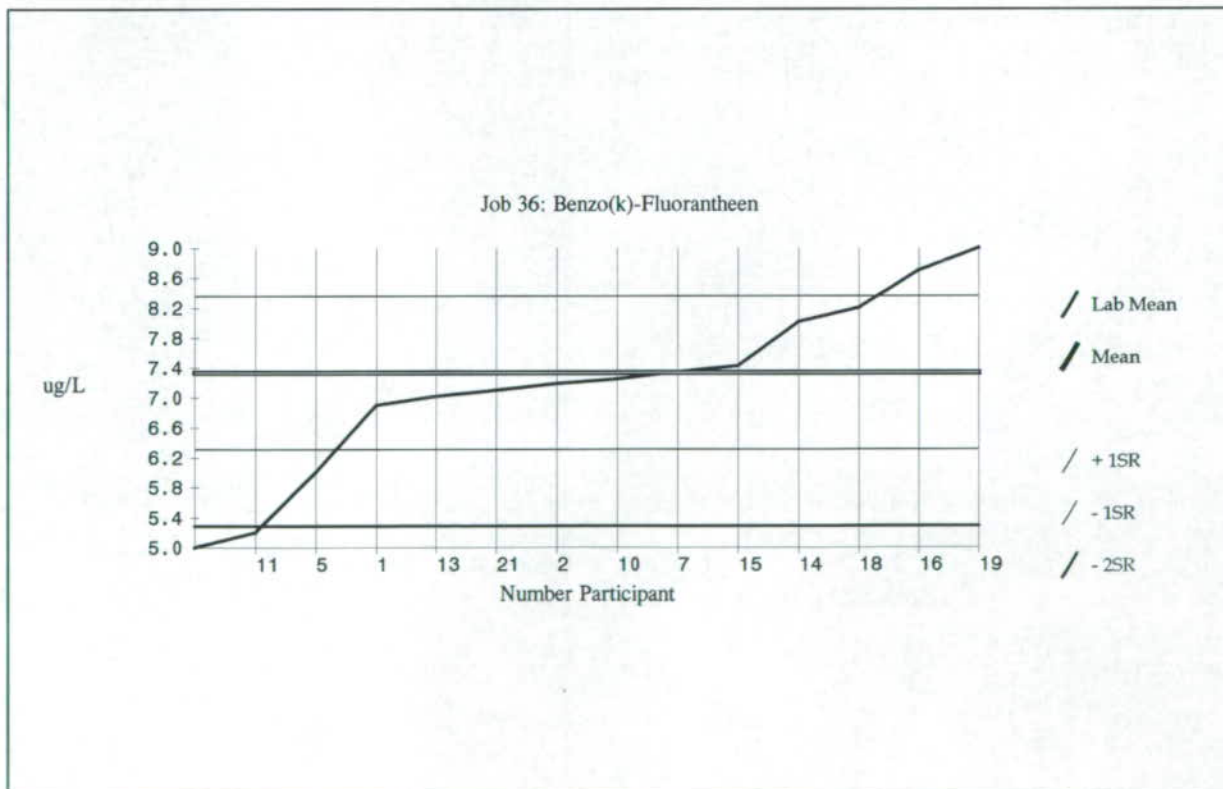
13 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.15645. Critical value: 0.43200. KS-test passed

No outliers found

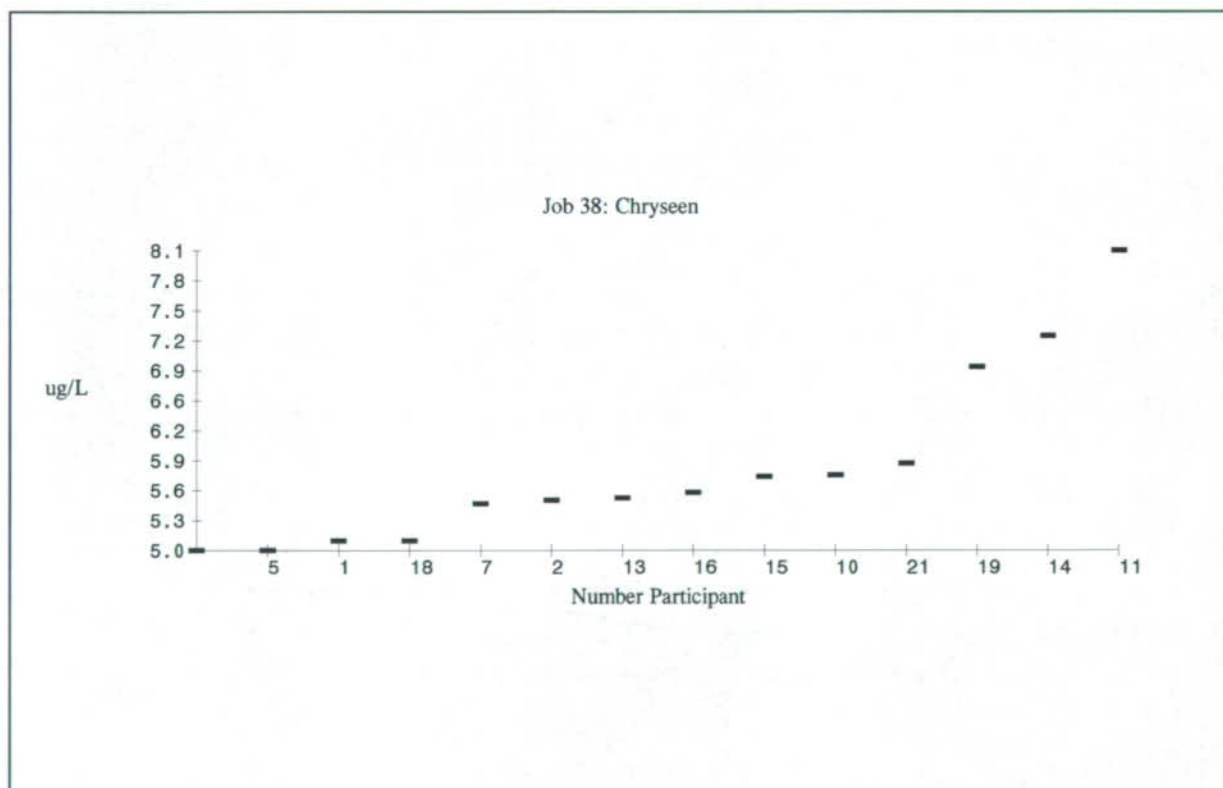
Summary

1. Eliminations due to
 - 1.1 Repeatability = 0
 - 1.2 Reproducibility = 0
 - 1.3 Manual rejected = 0
2. General Mean = 7.33362
3. Repeatability
 - 3.1 Standard deviation $Sr = .00000$
 - 3.2 Coefficient of variation = 0 %
4. Reproducibility
 - 4.1 Standard deviation $SR = 1.02316$
 - 4.2 Coefficient of variation = 14 %



Job 38 : 18105
 Chryseen, Chr in ug/L Standard Solution
 Lab * X1 *

1 *	5.10000 *	
2 *	5.52000 *	
3 *	10.60000 *	- N.V.
4 *		- N.V.
5 *	5.00000 *	
6 *	10.00000 *	< N.V.
7 *	5.48100 *	
8 *		- N.V.
9 *		- N.V.
10 *	5.77900 *	
11 *	8.10000 *	
12 *		- N.V.
13 *	5.54300 *	
14 *	7.22000 *	
15 *	5.76500 *	
16 *	5.60000 *	
17 *		- N.V.
18 *	5.10000 *	
19 *	6.90000 *	
20 *		- N.V.
21 *	5.90000 *	



Job Classification

Lab *	Mean *	Clas *	Ext *	Clean *	Det *	Procedure *	
9 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	? *	*
6 *	.00000 *	G *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
20 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
3 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
12 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
8 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
17 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
4 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
5 *	5.00000 *	B *	LE *	LUF *	LUF *	Eigen *	*
18 *	5.10000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
1 *	5.10000 *	A *	- *	- *	- *	- *	*
7 *	5.48100 *	A *	LD *	LUF *	LUF *	Eigen *	*
2 *	5.52000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	C88-11 *	*
13 *	5.54300 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
16 *	5.60000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
15 *	5.76500 *	A *	SO *	H *	LMC *	6524 *	*
10 *	5.77900 *	A *	- *	GDE *	GDE *	Eigen *	*
21 *	5.90000 *	A *	LE *	Z *	LMC *	C88-11 *	*
19 *	6.90000 *	B *	- *	- *	- *	Eigen *	*
14 *	7.22000 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
11 *	8.10000 *	C *	LE *	LMC *	LMC *	Anders *	*

General Mean = 5.92369
Between lab standard deviation SL = .92355
Coefficient of variation = 16 %
Number of laboratories = 13

A: Number of laboratories with |Z|-scores between 0 and 1 ; 9
B: Number of laboratories with |Z|-scores between 1 and 2 ; 3
C: Number of laboratories with |Z|-scores between 2 and 3 ; 1
D: Number of laboratories with |Z|-scores larger than 3 ; 0

Analysis

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution. 1 % unreliability;

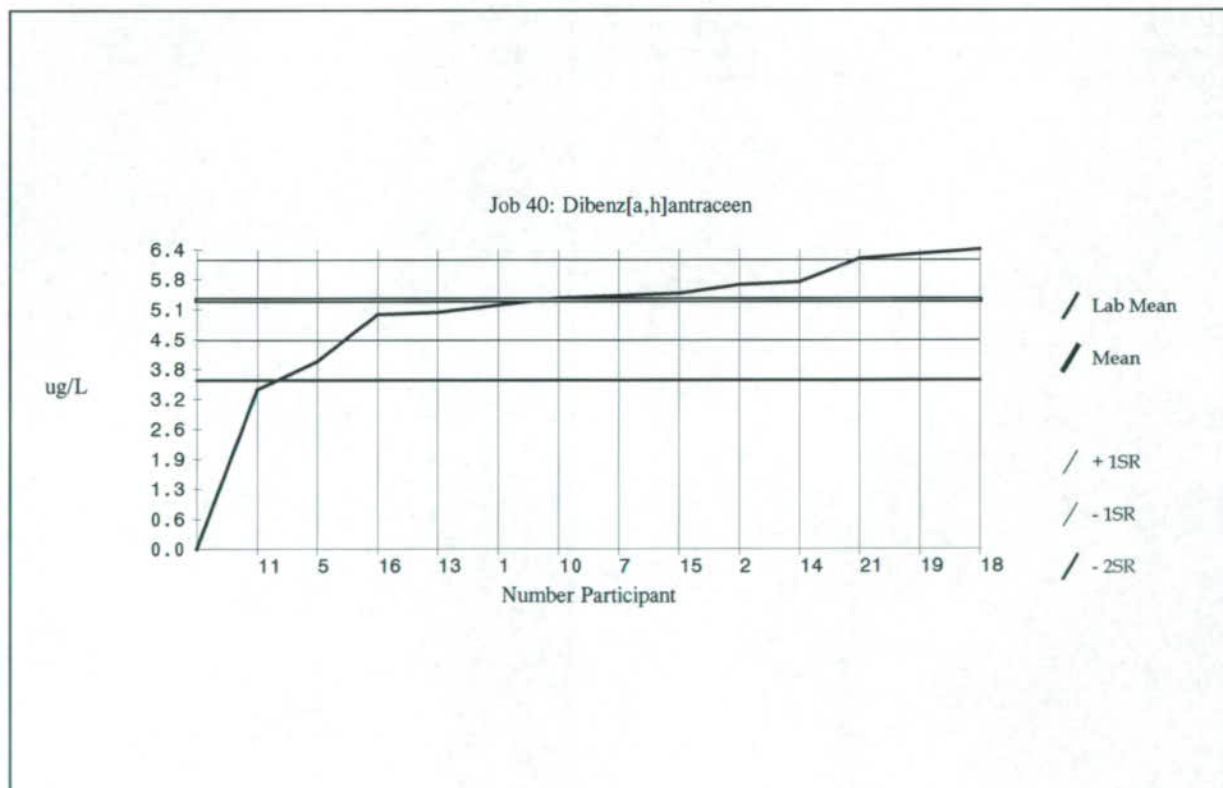
13 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.12492. Critical value: 0.43200. KS-test passed

No outliers found

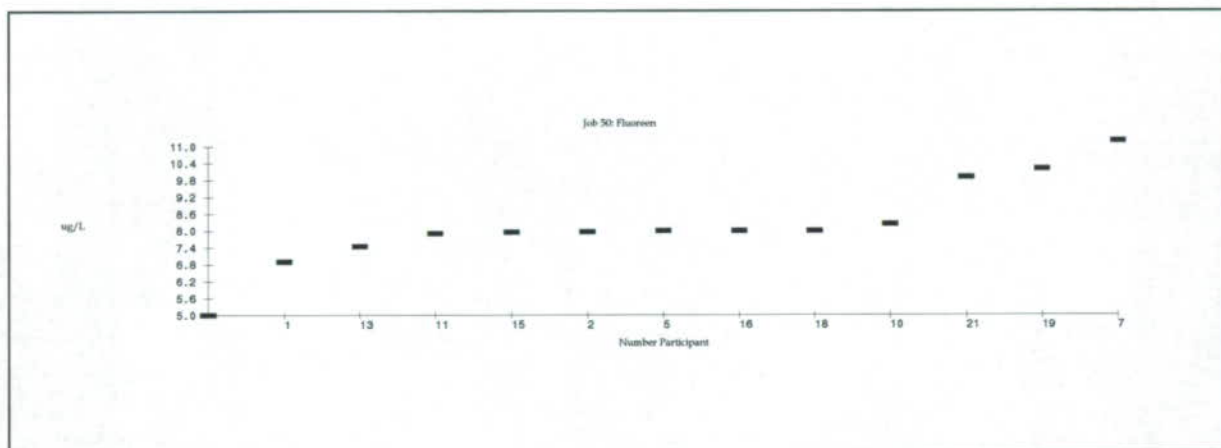
Summary

1. Eliminations due to
 - 1.1 Repeatability = 0
 - 1.2 Reproducibility = 0
 - 1.3 Manual rejected = 0
2. General Mean = 5.31638
3. Repeatability
 - 3.1 Standard deviation $Sr = .00000$
 - 3.2 Coefficient of variation = 0 %
4. Reproducibility
 - 4.1 Standard deviation $SR = .85613$
 - 4.2 Coefficient of variation = 16 %



Job 50 : 18105
 Fluoreen, Flur in ug/L Standard Solution
 Lab * X1 *

1 *	6.90000 *
2 *	7.96000 *
3 *	.24000 * - N.V.
4 *	* - N.V.
5 *	8.00000 *
6 *	50.00000 * < N.V.
7 *	11.19900 *
8 *	* - N.V.
9 *	* - N.V.
10 *	8.23800 *
11 *	7.90000 *
12 *	* - N.V.
13 *	7.45100 *
14 *	8.70000 * < N.V.
15 *	7.95500 *
16 *	8.00000 *
17 *	* - N.V.
18 *	8.00000 *
19 *	10.20000 *
20 *	* - N.V.
21 *	9.90000 *



Job Classification

Lab *	Mean *	Clas *	Ext *	Clean *	Det *	Procedure *	
9 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	? *	*
14 *	.00000 *	G *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
6 *	.00000 *	G *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
20 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
3 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
12 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
8 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
17 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
4 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
1 *	6.90000 *	B *	- *	- *	- *	- *	*
13 *	7.45100 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
11 *	7.90000 *	A *	LE *	LMC *	LMC *	Anders *	*
15 *	7.95500 *	A *	SO *	H *	LMC *	6524 *	*
2 *	7.96000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	C88-11 *	*
18 *	8.00000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
5 *	8.00000 *	A *	LE *	LUF *	LUF *	Eigen *	*
16 *	8.00000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
10 *	8.23800 *	A *	- *	GDE *	GDE *	Eigen *	*
21 *	9.90000 *	B *	LE *	Z *	LMC *	C88-11 *	*
19 *	10.20000 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
7 *	11.19900 *	C *	LD *	LUF *	LUF *	Eigen *	*

General Mean = 8.47525
Between lab standard deviation SL = 1.26329
Coefficient of variation = 15 %
Number of laboratories = 12

A: Number of laboratories with |Z|-scores between 0 and 1 ; 8
B: Number of laboratories with |Z|-scores between 1 and 2 ; 3
C: Number of laboratories with |Z|-scores between 2 and 3 ; 1
D: Number of laboratories with |Z|-scores larger than 3 ; 0

Analysis

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution. 1 % unreliability;

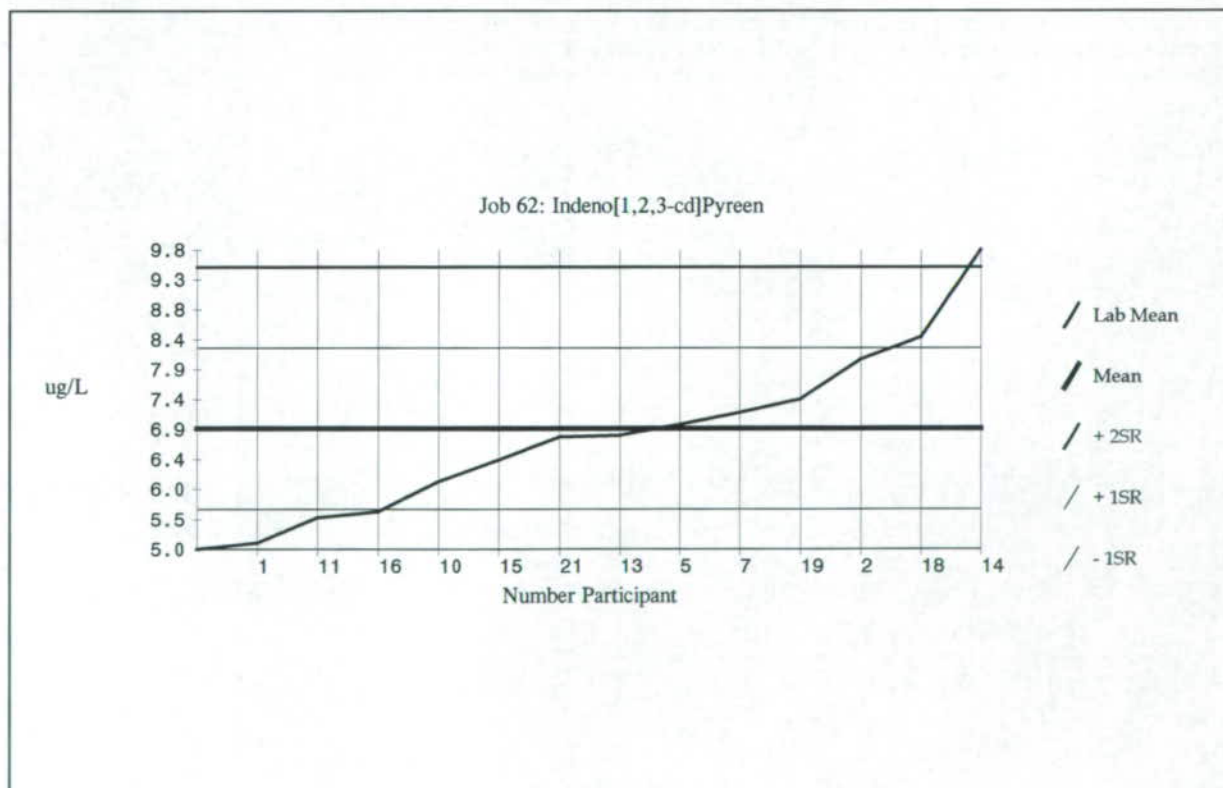
13 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.12865. Critical value: 0.43200. KS-test passed

No outliers found

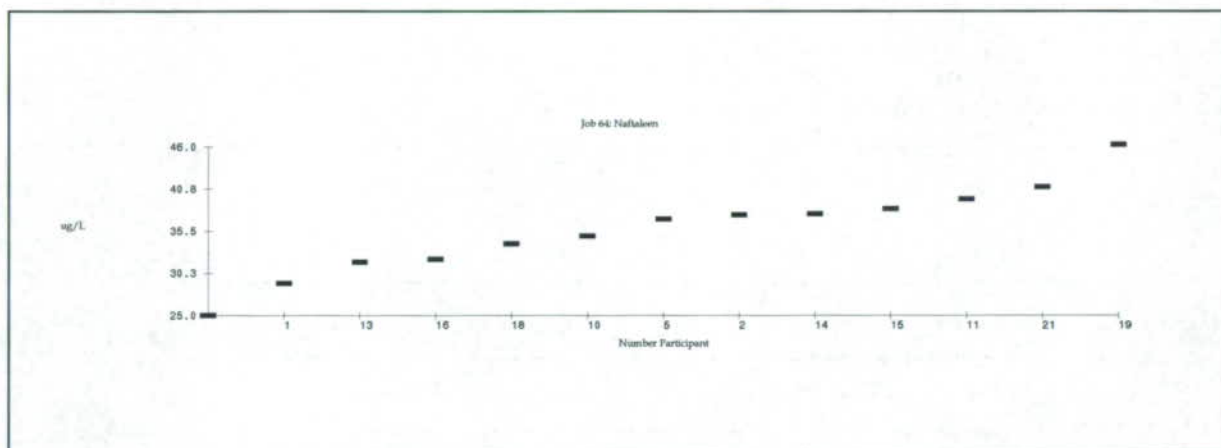
Summary

1. Eliminations due to
 - 1.1 Repeatability = 0
 - 1.2 Reproducibility = 0
 - 1.3 Manual rejected = 0
2. General Mean = 6.93515
3. Repeatability
 - 3.1 Standard deviation $Sr = .00000$
 - 3.2 Coefficient of variation = 0 %
4. Reproducibility
 - 4.1 Standard deviation $SR = 1.29376$
 - 4.2 Coefficient of variation = 19 %



Job 64 : 18105
 Naftaleen, Naf in ug/L Standard Solution
 Lab * X1 *

1 *	29.00000 *	
2 *	37.50000 *	
3 *	.62000 *	- N.V.
4 *		- N.V.
5 *	37.00000 *	
6 *	50.00000 *	< N.V.
7 *	.00000 *	- N.V.
8 *		- N.V.
9 *		- N.V.
10 *	34.90000 *	
11 *	39.50000 *	
12 *		- N.V.
13 *	31.63000 *	
14 *	37.64000 *	
15 *	38.29000 *	
16 *	32.00000 *	
17 *		- N.V.
18 *	33.95000 *	
19 *	46.30000 *	
20 *		- N.V.
21 *	41.00000 *	



Analysis

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution. 1 % unreliability;

12 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.10569. Critical value: 0.44900. KS-test passed

No outliers found

Summary

1. Eliminations due to

1.1 Repeatability = 0

1.2 Reproducibility = 0

1.3 Manual rejected = 0

2. General Mean = 36.55917

3. Repeatability

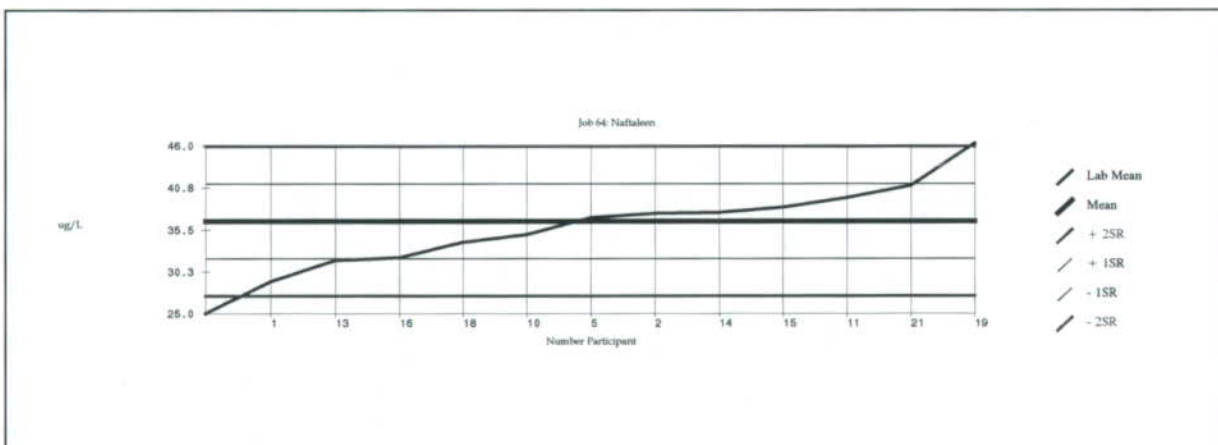
3.1 Standard deviation $S_r = .00000$

3.2 Coefficient of variation = 0 %

4. Reproducibility

4.1 Standard deviation $S_R = 4.67373$

4.2 Coefficient of variation = 13 %



Job Classification

Lab *	Mean *	Clas *	Ext *	Clean *	Det *	Procedure *	
9 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	? *	*
6 *	.00000 *	G *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
20 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
7 *	.00000 *	G *	LD *	LUF *	LUF *	Eigen *	*
3 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
12 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
8 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
17 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
4 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
1 *	29.00000 *	B *	- *	- *	- *	- *	*
13 *	31.63000 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
16 *	32.00000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
18 *	33.95000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
10 *	34.90000 *	A *	- *	GDE *	GDE *	Eigen *	*
5 *	37.00000 *	A *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
2 *	37.50000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	C88-11 *	*
14 *	37.64000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
15 *	38.29000 *	A *	SO *	H *	LMC *	6524 *	*
11 *	39.50000 *	A *	LE *	LMC *	LMC *	Anders *	*
21 *	41.00000 *	A *	LE *	Z *	LMC *	C88-11 *	*
19 *	46.30000 *	C *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*

General Mean = 36.55917

Between lab standard deviation SL = 4.67373

Coefficient of variation = 13 %

Number of laboratories = 12

A: Number of laboratories with |Z|-scores between 0 and 1 ; 9

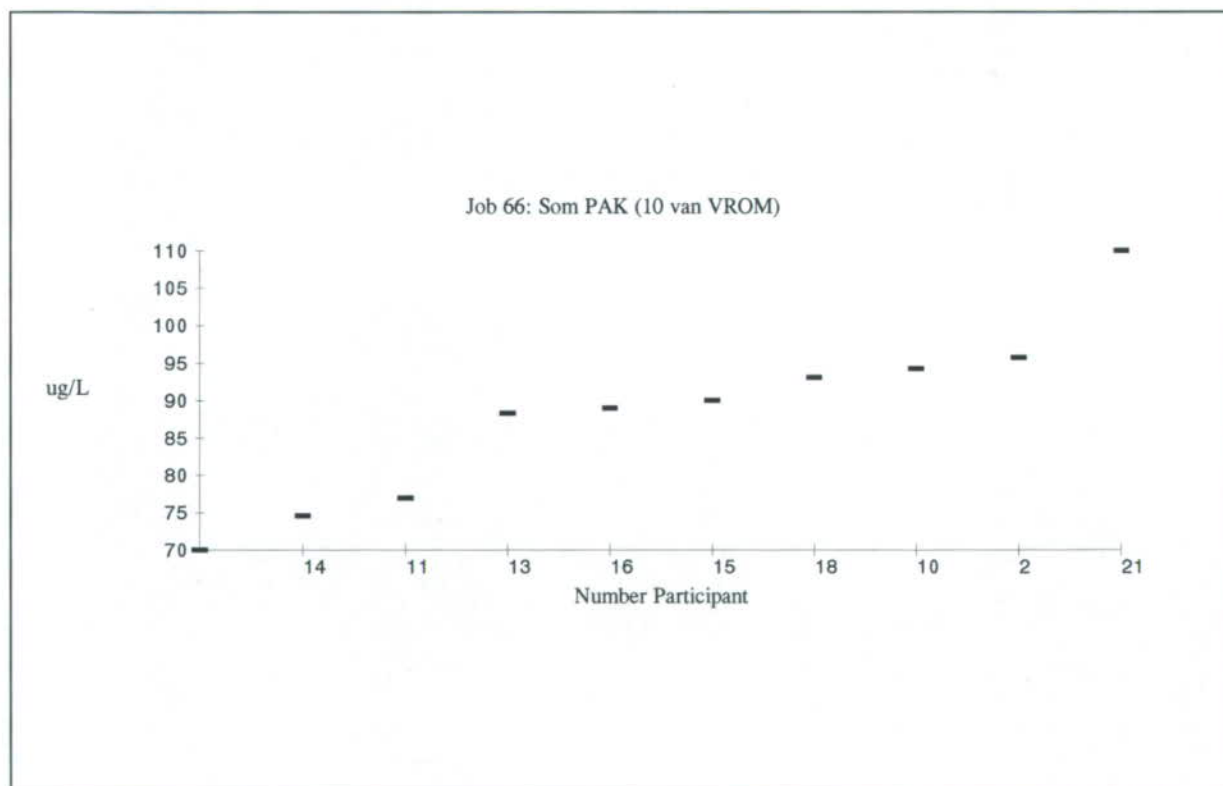
B: Number of laboratories with |Z|-scores between 1 and 2 ; 2

C: Number of laboratories with |Z|-scores between 2 and 3 ; 1

D: Number of laboratories with |Z|-scores larger than 3 ; 0

Job 66 : 18105
 Som PAK (10 van VROM), PAK10 in ug/L Standard Solution
 Lab * X1 *

1 *		*	- N.V.
2 *	95.71000	*	
3 *	84.53000	*	- N.V.
4 *		*	- N.V.
5 *		*	- N.V.
6 *	170.00000	*	< N.V.
7 *	.00000	*	- N.V.
8 *		*	- N.V.
9 *		*	- N.V.
10 *	94.26000	*	
11 *	77.00000	*	
12 *		*	- N.V.
13 *	88.34000	*	
14 *	74.54100	*	
15 *	90.01600	*	
16 *	89.00000	*	
17 *		*	- N.V.
18 *	93.05000	*	
19 *		*	- N.V.
20 *		*	- N.V.
21 *	110.00000	*	



Analysis

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution. 1 % unreliability;

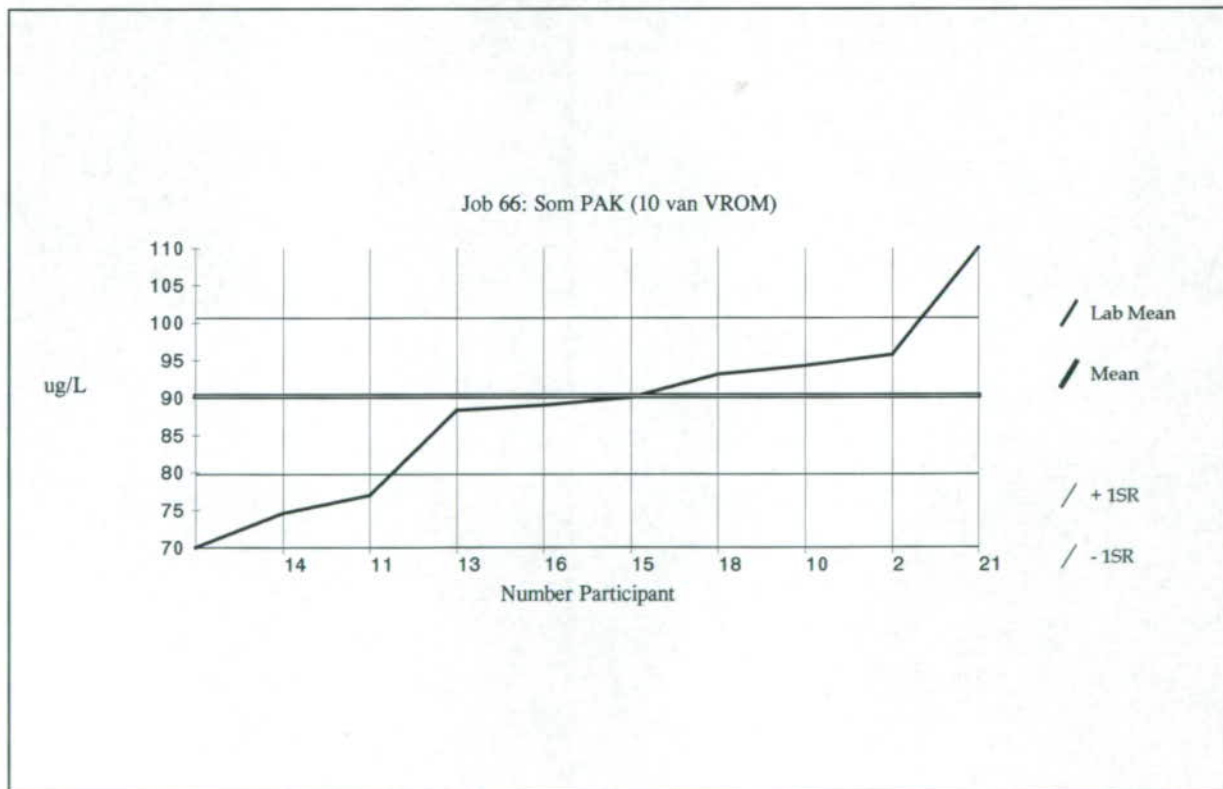
9 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.18694. Critical value: 0.51300. KS-test passed

No outliers found

Summary

1. Eliminations due to
 - 1.1 Repeatability = 0
 - 1.2 Reproducibility = 0
 - 1.3 Manual rejected = 0
2. General Mean = 90.21300
3. Repeatability
 - 3.1 Standard deviation $Sr = .00000$
 - 3.2 Coefficient of variation = 0 %
4. Reproducibility
 - 4.1 Standard deviation $SR = 10.43661$
 - 4.2 Coefficient of variation = 12 %



Job Classification

Lab *	Mean *	Clas *	Ext *	Clean *	Det *	Procedure *	
9 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	? *	*
5 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
1 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	- *	*
19 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	Eigen *	*
6 *	.00000 *	G *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
20 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
7 *	.00000 *	G *	LD *	GDE *	GDE *	Eigen *	*
3 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
12 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
8 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
17 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
4 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
14 *	74.54100 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
11 *	77.00000 *	B *	LE *	LMC *	LMC *	Anders *	*
13 *	88.34000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
16 *	89.00000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
15 *	90.01600 *	A *	SO *	H *	LMC *	6524 *	*
18 *	93.05000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
10 *	94.26000 *	A *	- *	GDE *	GDE *	Eigen *	*
2 *	95.71000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	C88-11 *	*
21 *	110.00000 *	B *	LE *	Z *	LMC *	C88-11 *	*

General Mean = 90.21300

Between lab standard deviation SL = 10.43661

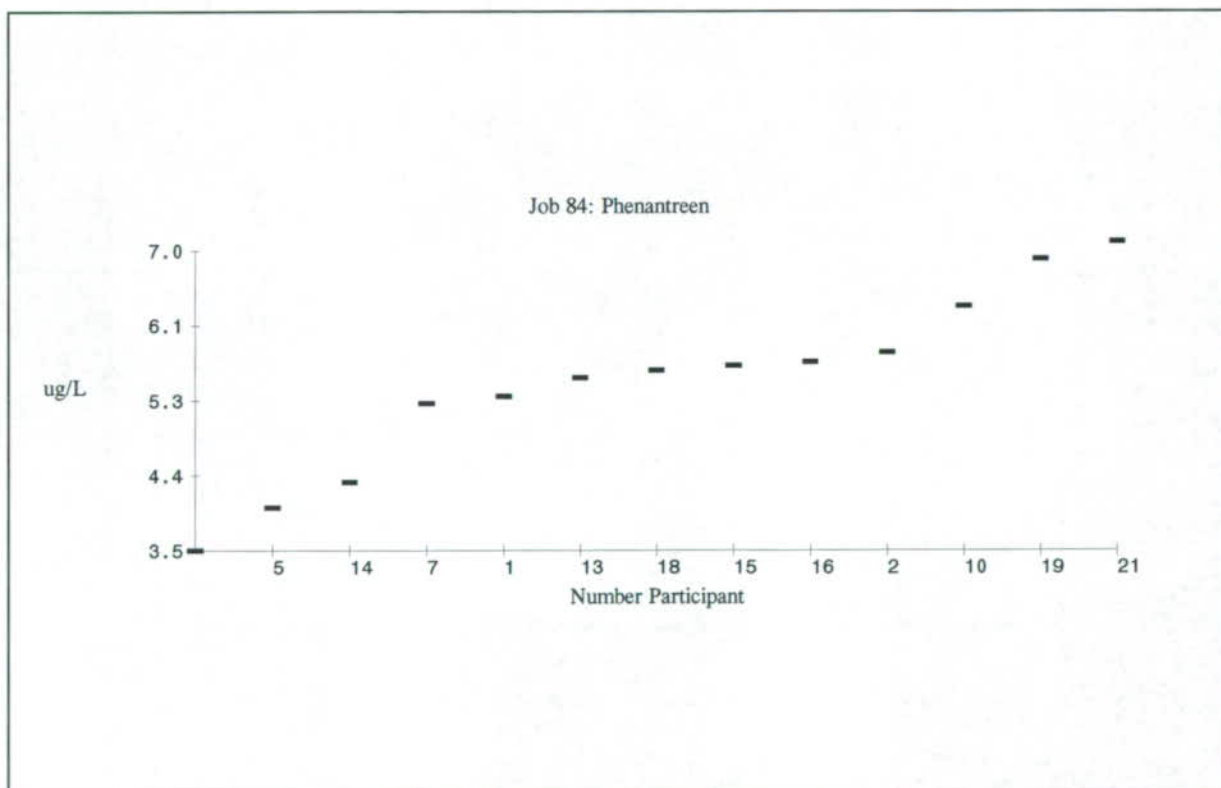
Coefficient of variation = 12 %

Number of laboratories = 9

A: Number of laboratories with |Z|-scores between 0 and 1 ; 6
 B: Number of laboratories with |Z|-scores between 1 and 2 ; 3
 C: Number of laboratories with |Z|-scores between 2 and 3 ; 0
 D: Number of laboratories with |Z|-scores larger than 3 ; 0

Job 84 : 18105
 Phenantreen, Phen in ug/L Standard Solution
 Lab * X1 *

1 *	5.30000 *	
2 *	5.81000 *	
3 *	.58000 *	- N.V.
4 *		
5 *	4.00000 *	
6 *	20.00000 *	< N.V.
7 *	5.21600 *	
8 *		- N.V.
9 *		- N.V.
10 *	6.34700 *	
11 *	12.90000 *	
12 *		- N.V.
13 *	5.51600 *	
14 *	4.30000 *	
15 *	5.65700 *	
16 *	5.70000 *	
17 *		- N.V.
18 *	5.60000 *	
19 *	6.90000 *	
20 *		- N.V.
21 *	7.10000 *	



Analysis

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution. 1 % unreliability;

13 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.26032. Critical value: 0.43200. KS-test passed

GRUBBS; 1 % ; replicas: 1

Cyc *	Lab *	D/S *	Average *	Variance *	Result *	Value
1 *	11 *	S *	12.90000 *	.00000 *	3.05750 *	2.69900

Summary

1. Eliminations due to

1.1 Repeatability = 0

1.2 Reproducibility = 1

1.3 Manual rejected = 0

2. General Mean = 5.62050

3. Repeatability

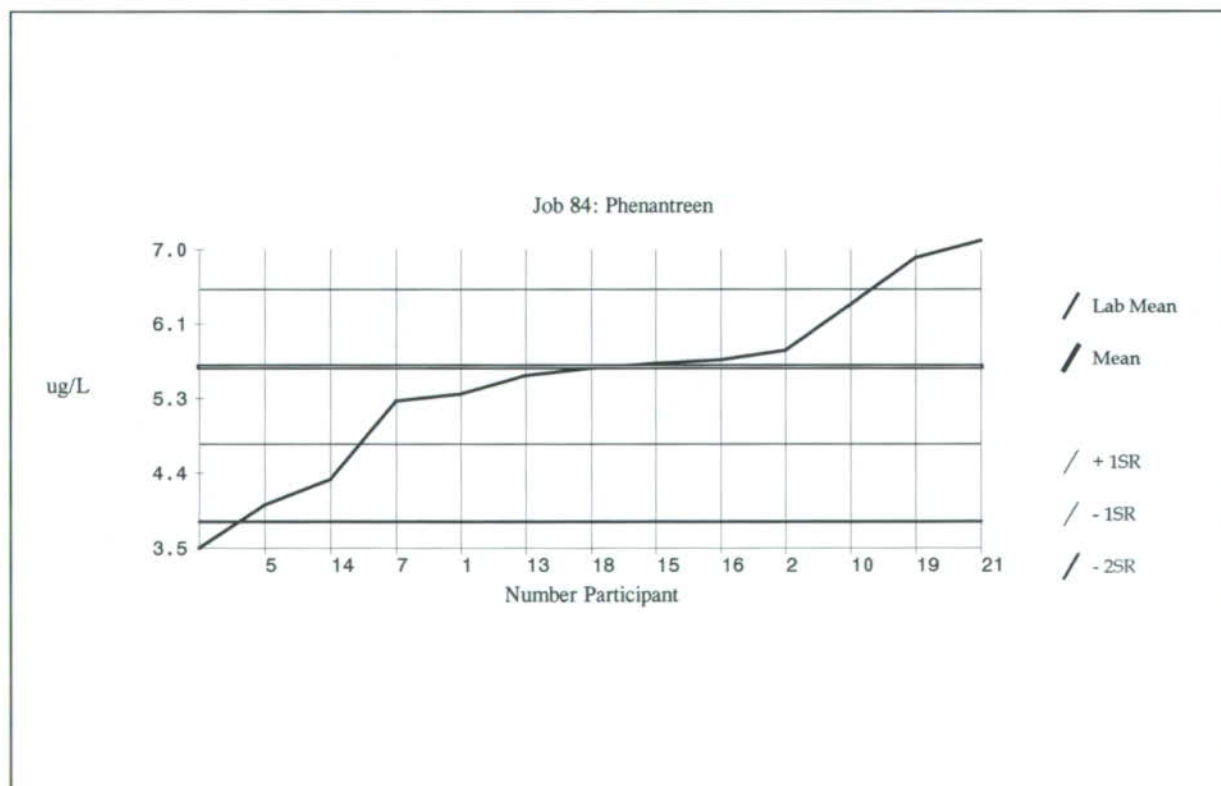
3.1 Standard deviation Sr = .00000

3.2 Coefficient of variation = 0 %

4. Reproducibility

4.1 Standard deviation SR = .90678

4.2 Coefficient of variation = 16 %



Job Classification

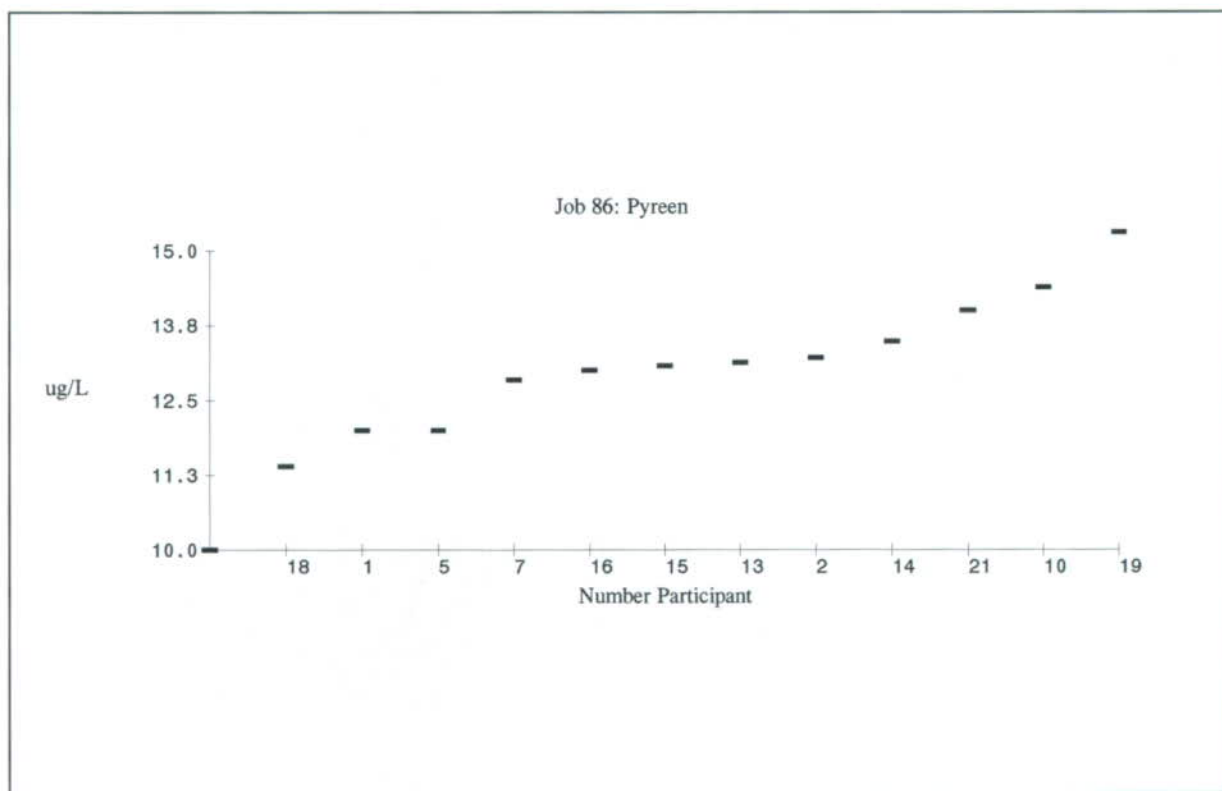
Lab *	Mean *	Clas *	Ext *	Clean *	Det *	Procedure *	
9 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	? *	*
6 *	.00000 *	G *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen	*
20 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
3 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
12 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
8 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
17 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
4 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
5 *	4.00000 *	B *	LE *	LUF *	LUF *	Eigen	*
14 *	4.30000 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen	*
7 *	5.21600 *	A *	LD *	LUF *	LUF *	Eigen	*
1 *	5.30000 *	A *	- *	- *	- *	- *	*
13 *	5.51600 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen	*
18 *	5.60000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
15 *	5.65700 *	A *	SO *	H *	LMC *	6524	*
16 *	5.70000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
2 *	5.81000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	C88-11	*
10 *	6.34700 *	A *	- *	GDE *	GDE *	Eigen	*
19 *	6.90000 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen	*
21 *	7.10000 *	B *	LE *	Z *	LMC *	C88-11	*
11 *	12.90000 *	R *	LE *	LMC *	LMC *	Anders	*

General Mean = 5.62050
Between lab standard deviation SL = .90678
Coefficient of variation = 16 %
Number of laboratories = 12

A: Number of laboratories with |Z|-scores between 0 and 1 ; 8
B: Number of laboratories with |Z|-scores between 1 and 2 ; 4
C: Number of laboratories with |Z|-scores between 2 and 3 ; 0
D: Number of laboratories with |Z|-scores larger than 3 ; 0

Job 86 : 18105
 Pyreen, Pyr in ug/L Standard Solution
 Lab * X1 *

1 *	12.00000 *	
2 *	13.21000 *	
3 *	12.15000 *	- N.V.
4 *		- N.V.
5 *	12.00000 *	
6 *	20.00000 *	< N.V.
7 *	12.84500 *	
8 *		- N.V.
9 *		- N.V.
10 *	14.38000 *	
11 *	24.30000 *	
12 *		- N.V.
13 *	13.13000 *	
14 *	13.48000 *	
15 *	13.08000 *	
16 *	13.00000 *	
17 *		- N.V.
18 *	11.40000 *	
19 *	15.30000 *	
20 *		- N.V.
21 *	14.00000 *	



Analysis

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution. 1 % unreliability;

13 laboratory observations

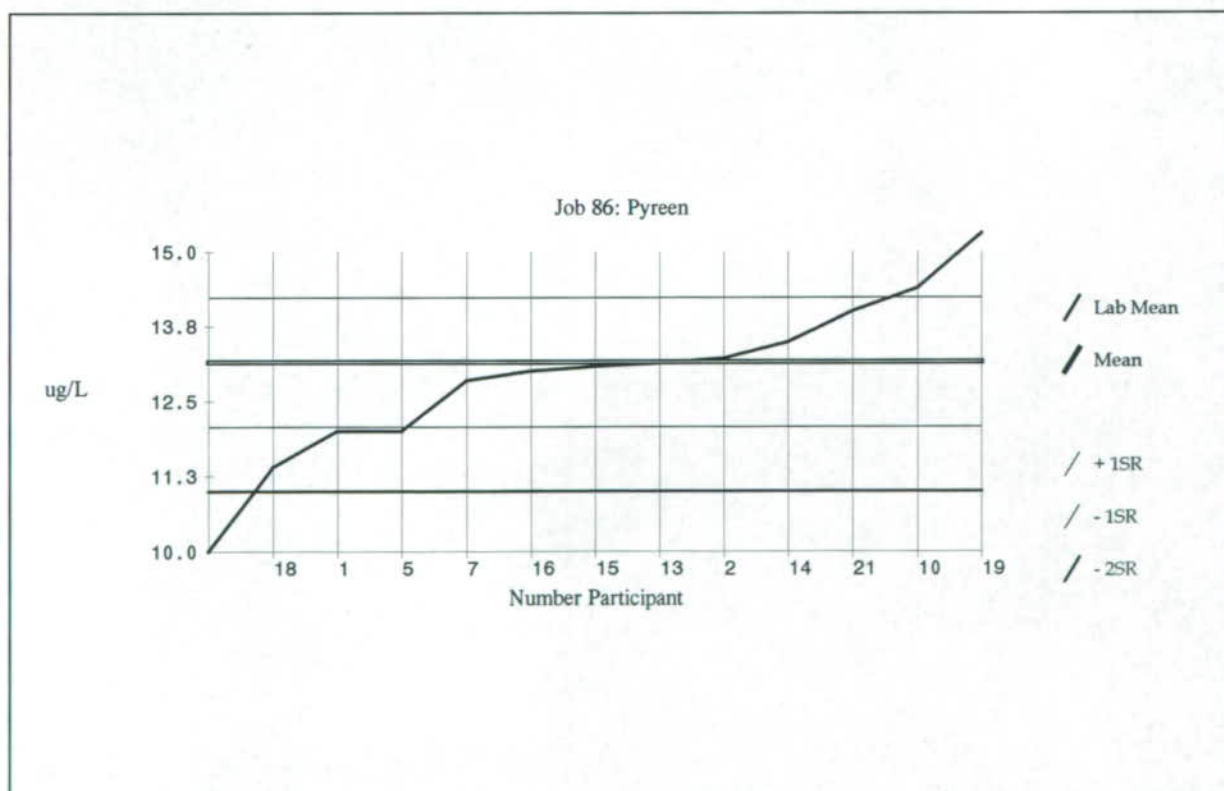
Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.30235. Critical value: 0.43200. KS-test passed

GRUBBS; 1 % ; replicas: 1

Cyc *	Lab *	D/S *	Average *	Variance *	Result *	Value
1 *	11 *	S *	24.30000 *	.00000 *	3.15676 *	2.69900

Summary

1. Eliminations due to
 - 1.1 Repeatability = 0
 - 1.2 Reproducibility = 1
 - 1.3 Manual rejected = 0
2. General Mean = 13.15208
3. Repeatability
 - 3.1 Standard deviation $S_r = .00000$
 - 3.2 Coefficient of variation = 0 %
4. Reproducibility
 - 4.1 Standard deviation $S_R = 1.07866$
 - 4.2 Coefficient of variation = 8 %



Job Classification

Lab *	Mean *	Clas *	Ext *	Clean *	Det *	Procedure *	
9 *	.00000 *	G *	- *	- *	- *	? *	*
6 *	.00000 *	G *	LE *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
20 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
3 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
12 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
8 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
17 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
4 *	.00000 *	G *	? *	? *	? *	? *	*
18 *	11.40000 *	B *	? *	? *	? *	? *	*
5 *	12.00000 *	B *	LE *	LUF *	LUF *	Eigen *	*
1 *	12.00000 *	B *	- *	- *	- *	- *	*
7 *	12.84500 *	A *	LD *	LUF *	LUF *	Eigen *	*
16 *	13.00000 *	A *	? *	? *	? *	? *	*
15 *	13.08000 *	A *	SO *	H *	LMC *	6524 *	*
13 *	13.13000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
2 *	13.21000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	C88-11 *	*
14 *	13.48000 *	A *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
21 *	14.00000 *	A *	LE *	Z *	LMC *	C88-11 *	*
10 *	14.38000 *	B *	- *	GDE *	GDE *	Eigen *	*
19 *	15.30000 *	B *	- *	LMC *	LMC *	Eigen *	*
11 *	24.30000 *	R *	LE *	LMC *	LMC *	Anders *	*

General Mean = 13.15208
Between lab standard deviation SL = 1.07866
Coefficient of variation = 8 %
Number of laboratories = 12

A: Number of laboratories with |Z|-scores between 0 and 1 ; 7
B: Number of laboratories with |Z|-scores between 1 and 2 ; 5
C: Number of laboratories with |Z|-scores between 2 and 3 ; 0
D: Number of laboratories with |Z|-scores larger than 3 ; 0

9. BEREIDING VAN DE ANALYSEMONSTERS.

Ten bate van het RIZA Interlaboratoriumonderzoek project 181, PAK, OCB en PCB in oppervlaktewater is gebruik gemaakt van oppervlaktewater uit het Ketelmeer. Aan dit water is middels gecertificeerde referentiematerialen een additie gedaan om een meetbaar niveau van de gevraagde parameters te krijgen.

Ook voor de bereiding van de standaarden voor het juistheids onderzoek is gebruik gemaakt van gecertificeerde referentiematerialen.

In tabel 9.1 wordt weergegeven welke gecertificeerde referentiematerialen er zijn gebruikt voor de bereiding van de monsters en standaarden.

Tabel 9.1, Overzicht gebruikte referentiematerialen

Monstergroep	PAK			OCB/PCB		
Monsternummers	18101	18102	18105	18103	18104	18106
CRM	SRM 1647d			NC-309-01 en CRM 365		

Op basis van het gewenste concentratieniveau zijn met behulp van bovenstaande gecertificeerde referentiematerialen monsters en standaarden gemaakt door additie of verdunning. In tabel 9.2, voor de PAK, en 9.3, voor de OCB en PCB, worden de concentratie weergegeven zoals geaddeerd c.q. verkregen door verdunning.

Tabel 9.2, Concentraties van PAK in de monsters 18101 en 18102 en standaard 18105.

Parameter	Concentraties in monsters (µg/l)	Concentraties in standaard (µg/l)
Ace	2.055	41.1
Acy	1.543	30.86
Ant	0.079	1.58
BaA	0.408	8.16
BaP	0.492	9.84
BbF	0.419	8.38
BghiP	0.369	7.38
BkF	0.468	9.36
Chr	0.37	7.4
DBahA	0.36	7.2
Phen	0.347	6.94
Flur	0.475	9.5
Inp	0.43	8.6
Naf	1.996	39.92
Pyr	0.852	17.04

Tabel 9.3, Concentraties van OCB en PCB in de monsters 18103 en 18104 en standaard 18106.

Parameter	Concentraties in monsters (µg/l)	Concentraties in standaard (µg/l)
aHCH	0.999	99.9
bHCH	0.996	99.6
cHCH	0.995	99.5
dHCH	0.997	99.7
HepC	1.018	101.8
HepO	0.994	99.4
Ald	0.995	99.5
Diel	0.998	99.8
End	0.994	99.4
44DDE	0.999	99.9
44DDD	0.996	99.6
44DDT	0.997	99.7
aEnd	0.995	99.5
PCB28	0.8208	34.2
PCB52	0.4896	20.4
PCB101	0.4752	19.8
PCB118	0.4944	20.6
PCB138	0.2832	11.8
PCB153	0.4704	19.6
PCB180	0.4992	20.8

Zoals uit tabel 9.3 blijkt is niet voor alle gevraagde parameters een additie gedaan. Dit is een gevolg van de beschikbare referentiematerialen. Er is bewust niet gekozen voor een additie van de andere parameters aan de monsters en standaarden om mogelijke verontreinigingen te voorkomen. De additie voor de monsters is uitgevoerd door met behulp van een microliter syringe een bepaalde hoeveelheid aan de monsters toe te voegen

10. HOMOGENITEITS- EN STABILITEITS-ONDERZOEK

10.1.1 HOMOGENITEITSONDERZOEK

Ten bate van het interlaboratoriumonderzoek dient gegarandeerd en daarom aangetoond te worden dat de aangeboden monsters voldoende homogeen zijn. Indien de aangeboden monsters niet voldoende homogeen zijn kan dit invloed hebben op de klassering van de deelnemende laboratoria.

Voor het toetsen van de homogeniteit van de monsters aangeboden aan de deelnemende laboratoria wordt de volgende werkwijze gehanteerd:

1. Toetsen RSDr aan criteria;
2. Toetsen verhouding RSDR/RSDr;
3. Toetsen resultaten homogeniteit controlemonsters

In de hierna volgende paragrafen wordt deze toetsing verder toegelicht en uitgewerkt voor de in de titel genoemde project

10.1.1 Toetsen RSDr aan criteria

Allereerst wordt de relatieve standaarddeviatie voor de herhaalbaarheidsspreiding S_r getoetst aan de gestelde criteria. Deze criteria zijn:

Anorganische parameters:	RSDr	=	5%;
Organische/Biologische parameters:	RSDr	=	10%.

De in dit project behaalde prestaties voor RSDr staan weergegeven in bijlage 10.1. De vetgedrukte parameters voldoen niet aan het bovenstaande criterium.

10.1.2 Toetsen verhouding RSDR/RSDr

Indien niet aan de criteria onder 1 voldaan wordt dient toetsing plaats te vinden op basis van de verhouding tussen de standaarddeviaties van de reproduceerbaarheidsspreiding en de herhaalbaarheidsspreiding. De opgestelde criteria zijn:

		RSDR/RSDr	>	4,12	Uitstekend
3,16	<	RSDR/RSDr	<	4,12	Goed
2,23	<	RSDR/RSDr	<	3,16	Acceptabel
		RSDR/RSDr	<	2,23	Mogelijk niet acceptabel

Indien $RSDR/RSDr < 2,23$ dient de variantieanalyse op basis van de resultaten van de controlemonsters uitspraak te doen over de homogeniteit van de monsters.

De in dit project behaalde prestaties voor de RSDR, RSDr en de verhouding hiertussen worden weergegeven in bijlage 10.1. De onderstreepte parameters voldoen niet aan het gestelde criterium.

10.1.3 Homogeniteit-controlemonsters

Tijdens het afvullen en verpakken van de monsters wordt op equidistante afstand een monster uitgelicht en gekenmerkt als homogeniteit-controlemonster. Op deze wijze worden per monsterpartij acht monsters verzameld. Deze acht monsters worden geanalyseerd op een kritische parameter. Het laboratorium wordt expliciet geïnstrueerd om ieder monster in twee fracties te verdelen en de op deze wijze verkregen zestien monsters in random volgorde onder herhaalbaarheidscondities voor te behandelen en te meten.

Opmerking:

Omdat het homogeniteits onderzoek wordt gecombineerd met het stabiliteits onderzoek (zie 10.2) worden er twee keer 8 monsters uitgelicht en aangeboden. De eerste serie op dag 0, de dag dat de monsters worden aangeboden aan de deelnemende laboratoria, en een keer zeven dagen na het aanbieden van de monsters.

Op zestien, twee aan twee gepaarde, analyseresultaten wordt een variantie-analyse uitgevoerd. Middels deze variantie-analyse wordt een tweetal gepoolde standaard deviaties bepaald:

- St pooled = gepoolde standaard deviatie van standaard deviaties "tussen de flessen"; Deze gepoolde standaard deviatie bevat de analysefout, de fout door de inhomogeniteit binnen een monster en de fout door de inhomogeniteit tussen de monsters.

- $S_b \text{ pooled} =$ gepoolde standaard deviatie van standaard deviaties "binnen de flessen"; Deze gepoolde standaard deviatie bevat de analysefout en de fout door de inhomogeniteit binnen een monster.

Het verschil van de kwadraten van $S_t \text{ pooled}$ en $S_b \text{ pooled}$ geeft de inhomogeniteit veroorzaakt door de inhomogeniteit tussen de monsters, de monsterongelijkheid S_i .

Voor de verhouding tussen S_i en S_r en S_i en S_L zijn criteria opgesteld, nl.:

- $S_i/S_r < 0.71$; Indien de verhouding groter is dan is de mogelijkheid aanwezig dat resultaten van deelnemende laboratoria onrechtmatig door de Cochran toets worden uitgesloten van evaluatie.
- $S_i/S_L < 0.3$; Indien de verhouding groter is dan is de mogelijkheid aanwezig dat resultaten op basis van de Grubs toets onrechtmatig worden uitgesloten van evaluatie.

10.2 STABILITEITSONDERZOEK

Ten bate van het interlaboratoriumonderzoek dient gegarandeerd en daarom aangetoond te worden dat de aangeboden monsters voldoende stabiel (houdbaar) zijn. Indien de aangeboden monsters niet voldoende houdbaar zijn kan dit invloed hebben op de klassering van de deelnemende laboratoria.

10.2.1 Voorwaarden voor het stabiliteitsonderzoek

Om de stabiliteit van de aangeboden monsters te garanderen zijn de volgende voorwaarden van belang:

1. De monsters dienen volgens de geldende normen te zijn geconserveerd. Deze conservering is een verantwoordelijkheid van de organiserende instelling;
2. De monsters dienen, tot het in bewerking nemen van het monster voor analyse, bij 2 - 5 °C in het donker bewaard te worden. Dit is een verantwoordelijkheid voor zowel de organiserende instelling als het deelnemende laboratorium;
3. Voor een aantal parameters, zoals BZV5, kan geen garantie gegeven worden over de stabiliteit. Voor dergelijke parameters zal in het analyseprotocol een startdatum gegeven worden die minimaal 1 dag na het aanbieden van de monsters ligt.

10.2.2 Criteria voor het stabiliteitsonderzoek

Om te kunnen garanderen dat de aangeboden monsters voldoende stabiel zijn dient dit aangetoond te worden. Hiervoor zijn een aantal criteria opgesteld:

1. Een aangeboden monster is voldoende stabiel wanneer gedurende de tijd, tot het in bewerking nemen voor analyse, de concentratie niet meer afwijkt van de nulsituatie als één keer de standaard deviatie van de binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid.
Omdat de preparatie van de monsters in de meeste gevallen vlak voor het weekend gebeurd is het nagenoeg onmogelijk om op dat moment de nulsituatie te bepalen. Daarom wordt de nulsituatie bepaald op het moment dat de monsters worden aangeboden. Dit is in de onderstaande tijdsbalk $t = 3$.
2. De tijd tussen het transport/aanbieden van de monsters ($t = 3$) en het in bewerking nemen van de monsters door de deelnemers ($t = 5$), dient maximaal zeven dagen te zijn.

$t = 0$	$t = 2$	$t = 3$	$t = 4$	$t = 5$
Preparatie	Opslag	Transport	Opslag	Bewerking
RIZA			Deelnemer	

Opmerking:

Het stabiliteitsonderzoek wordt gecombineerd met het homogeniteitsonderzoek.

10.2.3 Uitvoering van het stabiliteitsonderzoek

Het zou wenselijk zijn dat voor het stabiliteitsonderzoek in de periode van $t = 3$ tot $t = 5$ op meerdere dagen een gehaltebepaling van de gewenste parameter wordt uitgevoerd. Als gevolg van het te kleine aanbod aan de eigen laboratoria is dit irreëel. Er wordt daarom gekozen voor een gehaltebepaling aan het begin ($t = 3$) en na 7 dagen.

Voor de gehaltebepaling op $t = 3$ en na 7 dagen worden tijdens het afvullen en verpakken van de monsters op equidistante afstand monsters uitgelicht. Deze monsters worden gekenmerkt als stabiliteits controle-monsters. (Opmerking: Deze monsters zullen ook gebruikt worden als homogeniteits-controlemonsters, in het vervolg van dit verhaal zullen deze monster daarom als controlemonsters aangemerkt worden.) Op deze wijze worden 2 keer 8 controlemonsters verzameld. Het laboratorium wordt expliciet geïnstrueerd om een eerste serie van acht controlemonsters op de dag van aanbieden in behandeling te nemen voor de analyse van een vastgestelde kritische parameter. De tweede serie van acht controlemonsters wordt een week later aangeboden.

10.2.4 Toetsing van de resultaten van het stabiliteitsonderzoek.

Omdat het homogeniteits en stabiliteitsonderzoek gezamenlijk wordt uitgevoerd worden voor de twee series van acht monsters voor elke serie 16 resultaten verkregen. Van deze twee datasets wordt het gemiddelde en de standaard deviatie berekend, respectievelijk dataset 1 en dataset 2. Vervolgens vindt toetsing plaats aan het gestelde hypothese:

Nulhypothese: H_0 = Monster na 7 dagen na aanbod niet veranderd, dwz het concentratieniveau ligt binnen één keer de binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid van het analyserend laboratorium voor de betreffende parameter.

Om de nulhypothese te toetsen wordt het betrouwbaarheidsinterval rond het gemiddelde van dataset 1 bepaald, volgens:

$$\text{gemiddelde} \pm \text{standaard deviatie} * t / \sqrt{n}$$

Daarbij wordt de standaard deviatie bepaald uit de binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid en het gemiddelde van dataset 1, volgens:

$$\text{standaard deviatie} = S_{br} * \text{gemiddelde dataset 1}$$

Vervolgens wordt dataset 2 getoetst aan de bepaalde grenzen, waarbij er drie conclusies mogelijk zijn:

1. Dataset 2 valt buiten de gestelde grenzen, waarbij het gemiddelde van dataset 2 kleiner is dan de ondergrens. Er is zeer waarschijnlijk sprake van instabiliteit;
2. Dataset 2 valt binnen de gestelde grenzen. In de periode tussen aanbod en aanbod plus 7 dagen is de te bepalen parameter niet verlopen;
3. Dataset 2 valt buiten de gestelde grenzen, waarbij het gemiddelde van dataset 2 groter is dan de ondergrens. Er kan sprake zijn van instabiliteit en/of een systematische of toevallige fout in de analysebepaling.

Opmerking:

Voordat toetsing aan de nulhypothese plaatsvindt worden dataset 1 en 2 ook ten opzichte van elkaar vergeleken. Daartoe wordt eerst statistisch getoetst of de varianties vergelijkbaar zijn, waarna getoetst wordt of de gemiddelden vergelijkbaar zijn. Het resultaat van deze toetsing geeft ook informatie over de stabiliteit van kritische parameter.

10.3 Resultaten en uitwerkingen homogeniteitsonderzoek

Het homogeniteitsonderzoek is uitgevoerd met behulp van de gidsparemetergroep PAK. Uit deze groep zijn de parameters benzo (k) – fluorantheen en naftaleen getoetst ten bate van het homogeniteitsonderzoek.

10.3.1 Resultaten dag 0 voor parameter benzo (k)-fluorantheen

In de onderstaande tabel 10.1 worden de resultaten weergegeven van de gidsparemeter. Tevens wordt de uitwerking van de resultaten in de tabel weergegeven.

Tabel 10.1, Resultaten gidsparemeter

fles	I	II	Xb	Sb	Sb ²
1	0.377	0.357	0.367	0.014	0.000
2	0.372	0.369	0.371	0.002	0.000
3	0.345	0.341	0.343	0.003	0.000
4	0.366	0.363	0.365	0.002	0.000
5	0.355	0.353	0.354	0.001	0.000
6	0.357	0.364	0.361	0.005	0.000
7	0.360	0.358	0.359	0.001	0.000
8	0.339	0.350	0.345	0.008	0.000
9					
10					
Xt	0.359	0.357			
St	0.013	0.009			
Xt gem		0.358		Xb gem	0.358
St pooled		0.011051018		Sb pooled	0.0061847

Waarin,

Xt = Gemiddelde "tussen de flessen" van serie I of II
 St = Standaard deviatie "tussen de flessen" van serie I of II
 Xt gem = Gemiddelde van Xt,I en Xt,II
 St pooled = Gepoolde standaard deviatie St,I en St,II
 Xb = Gemiddelde "binnen de flessen"
 Sb = Standaard deviatie "binnen de flessen"
 Xb gem = Gemiddelde van kolom Xb
 Sb pooled = Gepoolde standaard deviatie kolom Sb

De St pooled bevat de analysefout, de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen en de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen. Sb pooled bevat de analysefout en de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen. Op basis van de verkregen St pooled en Sb pooled kan dan de Si, de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen, de monsterongelijkheid, worden berekend.

Si² = (St pooled)² - (Sb pooled)²
 Si² = 0.000122125 - 3.825E-05
 Si² = 8.3875E-05
 Si = 0.009158330

In onderstaande tabel 10.2 wordt een finaal oordeel gegeven over de vastgestelde monsterongelijkheid aan de hand van de in dit project verkregen Sr en SL.

Tabel 10.2, Finaal oordeel

	Sr	SL	Waarde	criterium	oordeel
Si/Sr =	0.0202		0.45338265	< 0.71	voldoet
Si/SL =		0.11064	0.082775936	< 0.3	voldoet

10.3.2. Resultaten dag 7 voor parameter benzo (k)-fluorantheen

In de onderstaande tabel 10.3 worden de resultaten weergegeven van de gidsparameter. Tevens wordt de uitwerking van de resultaten in de tabel weergegeven.

Tabel 10.3, Resultaten gidsparameter

fles	I	II	Xb	Sb	Sb ²
1	0.322	0.314	0.318	0.006	0.000
2	0.325	0.323	0.324	0.001	0.000
3	0.334	0.334	0.334	0.000	0.000
4	0.301	0.304	0.303	0.002	0.000
5	0.307	0.313	0.310	0.004	0.000
6	0.314	0.314	0.314	0.000	0.000
7	0.332	0.324	0.328	0.006	0.000
8	0.332	0.327	0.330	0.004	0.000
9					
10					
Xt	0.321	0.319			
St	0.012	0.010			
Xt gem		0.320	Xb gem		0.320
St pooled		0.011063938	Sb pooled		0.00355317

Waarin,

Xt = Gemiddelde "tussen de flessen" van serie I of II
 St = Standaard deviatie "tussen de flessen" van serie I of II
 Xt gem = Gemiddelde van Xt,I en Xt,II
 St pooled = Gepoolde standaard deviatie St,I en St,II
 Xb = Gemiddelde "binnen de flessen"
 Sb = Standaard deviatie "binnen de flessen"
 Xb gem = Gemiddelde van kolom Xb
 Sb pooled = Gepoolde standaard deviatie kolom Sb

De St pooled bevat de analysefout, de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen en de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen. Sb pooled bevat de analysefout en de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen. Op basis van de verkregen St pooled en Sb pooled kan dan de Si, de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen, de monsterongelijkheid, worden berekend.

$Si^2 = (St \text{ pooled})^2 - (Sb \text{ pooled})^2$
 $Si^2 = 0.000122411 - 1.2625E-05$
 $Si^2 = 0.000109786$
 $Si = 0.010477868$

In onderstaande tabel 10.4 wordt een finaal oordeel gegeven over de vastgestelde monsterongelijkheid aan de hand van de in dit project verkregen Sr en SL.

Tabel 10.4, Finaal oordeel

	Sr	SL	Waarde	criterium	oordeel
Si/Sr =	0.0202		0.51870633	< 0.71	voldoet
Si/SL =		0.11064	0.094702348	< 0.3	voldoet

10.3.3 Resultaten dag 0 voor parameter naftaleen

In de onderstaande tabel 10.5 worden de resultaten weergegeven van de gidsparemeter. Tevens wordt de uitwerking van de resultaten in de tabel weergegeven.

Tabel 10.5, Resultaten gidsparemeter

fles	I	II	Xb	Sb	Sb ²
1	0.620	0.620	0.620	0.000	0.000
2	0.700	0.770	0.735	0.049	0.002
3	0.550	0.530	0.540	0.014	0.000
4	0.650	0.610	0.630	0.028	0.001
5	0.530	0.540	0.535	0.007	0.000
6	0.540	0.580	0.560	0.028	0.001
7	0.520	0.520	0.520	0.000	0.000
8	0.550	0.520	0.535	0.021	0.000
9					
10					
Xt	0.583	0.586			
St	0.066	0.084			
Xt gem		0.584	Xb gem		0.584
St pooled		0.07556336	Sb pooled		0.02436699

Waarin,

Xt = Gemiddelde "tussen de flessen" van serie I of II
 St = Standaard deviatie "tussen de flessen" van serie I of II
 Xt gem = Gemiddelde van Xt,I en Xt,II
 St pooled = Gepoolde standaard deviatie St,I en St,II
 Xb = Gemiddelde "binnen de flessen"
 Sb = Standaard deviatie "binnen de flessen"
 Xb gem = Gemiddelde van kolom Xb
 Sb pooled = Gepoolde standaard deviatie kolom Sb

De St pooled bevat de analysefout, de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen en de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen. Sb pooled bevat de analysefout en de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen. Op basis van de verkregen St pooled en Sb pooled kan dan de Si, de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen, de monsterongelijkheid, worden berekend.

Si² = (St pooled)² - (Sb pooled)²
 Si² = 0.005709821 - 0.00059375
 Si² = 0.005116071
 Si = 0.071526718

In onderstaande tabel 10.6 wordt een finaal oordeel gegeven over de vastgestelde monsterongelijkheid aan de hand van de in dit project verkregen Sr en SL.

Tabel 10.6, Finaal oordeel

	Sr	SL	waarde	criterium	oordeel
Si/Sr =	0.0527		1.357243231	< 0.71	voldoet niet
Si/SL =		0.47802	0.149631225	< 0.3	voldoet

10.3.2. Resultaten dag 7 voor parameter naftaleen

In de onderstaande tabel 10.7 worden de resultaten weergegeven van de gidsparameter. Tevens wordt de uitwerking van de resultaten in de tabel weergegeven.

Tabel 10.7, Resultaten gidsparameter

fles	I	II	Xb	Sb	Sb ²
1	0.370	0.410	0.390	0.028	0.001
2	0.400	0.400	0.400	0.000	0.000
3	0.440	0.430	0.435	0.007	0.000
4	0.400	0.410	0.405	0.007	0.000
5	0.410	0.400	0.405	0.007	0.000
6	0.410	0.430	0.420	0.014	0.000
7	0.380	0.410	0.395	0.021	0.000
8	0.430	0.460	0.445	0.021	0.000
9					
10					
Xt	0.405	0.419			
St	0.023	0.020			
Xt gem		0.412	Xb gem		0.412
St pooled		0.021855859	Sb pooled		0.0160078

Waarin,

Xt = Gemiddelde "tussen de flessen" van serie I of II
 St = Standaard deviatie "tussen de flessen" van serie I of II
 Xt gem = Gemiddelde van Xt,I en Xt,II
 St pooled = Gepoolde standaard deviatie St,I en St,II
 Xb = Gemiddelde "binnen de flessen"
 Sb = Standaard deviatie "binnen de flessen"
 Xb gem = Gemiddelde van kolom Xb
 Sb pooled = Gepoolde standaard deviatie kolom Sb

De St pooled bevat de analysefout, de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen en de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen. Sb pooled bevat de analysefout en de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen. Op basis van de verkregen St pooled en Sb pooled kan dan de Si, de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen, de monsterongelijkheid, worden berekend.

$Si^2 = (St \text{ pooled})^2 - (Sb \text{ pooled})^2$
 $Si^2 = 0.000477679 - 0.00025625$
 $Si^2 = 0.000221429$
 $Si = 0.014880476$

In onderstaande tabel 10.8 wordt een finaal oordeel gegeven over de vastgestelde monsterongelijkheid aan de hand van de in dit project verkregen Sr en SL.

Tabel 10.8, Finaal oordeel

	Sr	SL	waarde	criterium	oordeel
Si/Sr =	0.0527		0.282361977	< 0.71	voldoet
Si/SL =		0.47802	0.031129401	< 0.3	voldoet

10.4 Resultaten stabiliteitsonderzoek

Ten bate van het stabiliteitsonderzoek wordt gebruik gemaakt van de resultaten van de zelfde parameters als het homogeniteitsonderzoek, dus benzo (k) – fluorantheen en naftaleen.

10.4.1 Parameter benzo (k) – fluorantheen

In tabel 10.9 worden de kenmerken gegeven van de dataset zoals gegeven in paragraaf 10.3.1 en 10.3.2, respectievelijk de resultaten van de analyses op dag 0 en 7.

Tabel 10.9, Kenmerken datasets dag 0 en dag 7

Kenmerken dataset 1			
X	0.358		
S	0.0107	=	2.99 %
N	8		
Kenmerken dataset 2			
X	0.320		
S	0.0107	=	3.35 %
N	16		

De in tabel 10.9 vermelde datasets zijn statistisch getoetst op vergelijkbaarheid. Daartoe is eerst een F-toets uitgevoerd om te bepalen of de varianties vergelijkbaar zijn. Afhankelijk van de uitslag van de F-toets zijn de gemiddelden vergeleken volgens de geldende statistische regels. Het resultaat van de vergelijking van de variantie en de daarop volgende vergelijking van de gemiddelden wordt weergegeven in respectievelijk tabel 10.10 en 10.11.

Tabel 10.10, Vergelijking varianties datasets

Variantie datasets vergelijkbaar?			
F	1.000		
F _k	2.862	n=15,15	95%
Oordeel:	Varianties vergelijkbaar, Sp =		0.0107

Tabel 10.11, Vergelijking gemiddelden datasets (bij gelijke variantie)

Gemiddelden vergelijkbaar? (bij gelijke variantie)			
T	9.99		
T _k	2.04	n=30	95%
Oordeel:	Gemiddelden niet vergelijkbaar		

Zoals in paragraaf 10.2.3 is aangegeven vindt de toetsing van de datasets niet ten opzichte van elkaar plaats, maar dient het bepaalde concentratieniveau van dag 7 binnen 1 keer de binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid, van het analyserend laboratorium voor de parameter, te liggen van het bepaalde concentratieniveau van dag 0. In tabel 10.12 worden de relevante gegevens voor de toetsing van dit criterium, en het daaruit volgende criterium weergegeven.

Tabel 10.12, Toetsings gegevens

Gegevens tbv analyse			
S _{blr}	7 %		
T	2.13	(95% betr., n=16)	
Interval	min	max	
	0.345	0.371	
Oordeel over stabiliteit			
Onder interval; Er is reden tot twijfel aan de stabiliteit			

10.4.1 Parameter Naftaleen

In tabel 10.13 worden de kenmerken gegeven van de dataset zoals gegeven in paragraaf 10.3.3 en 10.3.4, respectievelijk de resultaten van de analyses op dag 0 en 7.

Tabel 10.13, Kenmerken datasets dag 0 en dag 7

Kenmerken dataset 1				
x	0.584			
s	0.0730	=		12.5 %
n	16			
Kenmerken dataset 2				
x	0.412			
s	0.0223	=		5.41 %
n	16			

De in tabel 10.13 vermelde datasets zijn statistisch getoetst op vergelijkbaarheid. Daartoe is eerst een F-toets uitgevoerd om te bepalen of de varianties vergelijkbaar zijn. Afhankelijk van de uitslag van de F-toets zijn de gemiddelden vergeleken volgens de geldende statistische regels. Het resultaat van de vergelijking van de variantie en de daarop volgende vergelijking van de gemiddelden wordt weergegeven in respectievelijk tabel 10.14 en 10.15.

Tabel 10.14, Vergelijking varianties datasets

Variantie datasets vergelijkbaar?			
F	10.75		
F _k	2.862	n=15,15	95%
Oordeel: Varianties niet vergelijkbaar			

Tabel 10.15, Vergelijking gemiddelden datasets (bij ongelijke variantie)

Gemiddelden vergelijkbaar? (bij ongelijke variantie)			
T	9.04		
T _k	2.1	n=	18 95%
Oordeel: Gemiddelden niet vergelijkbaar			

Zoals in paragraaf 10.2.3 is aangegeven vindt de toetsing van de datasets niet ten opzichte van elkaar plaats, maar dient het bepaalde concentratieniveau van dag 7 binnen 1 keer de binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid, van het analyserend laboratorium voor de parameter, te liggen van het bepaalde concentratieniveau van dag 0. In tabel 10.16 worden de relevante gegevens voor de toetsing van dit criterium, en het daaruit volgende criterium weergegeven.

Tabel 10.16, Toetsings gegevens

Gegevens tbv analyse		
Sblr	10 %	
T	2.13	(95% betr., n=16)

Interval	min	max
	0.553	0.615

Oordeel over stabiliteit	
Onder interval; Er is reden tot twijfel aan de stabiliteit	

10.5 Discussie

10.5.1 Homogeniteitsonderzoek

Voor dit interlaboratoriumonderzoek is de additie van de parameter per fles gedaan. Het homogeniteitsonderzoek heeft daardoor minder betekenis. Het zou alleen eventuele foutieve addities bij toeval kunnen aantonen. Volgens het door ons gedefinieerde homogeniteitsonderzoek zou op basis van de S_r en verhouding S_r/S_r bij de parameters Endosulphan, Heptachloorepoxide en PCB 28 sprake kunnen zijn van inhomogeniteit en dus mogelijke onterechte verwijderingen uit de datasets. Alleen voor de parameter endosulphan geldt dat er een Grubbs uitbijter is. Deze Grubbs uitbijter is echter terecht gezien het resultaat niveau ten opzichte van het gemiddelde.

10.5.2 Stabiliteitsonderzoek

Voor het stabiliteitsonderzoek is bewust gekozen voor parameters uit de parametergroep PAK omdat deze van alle gevraagde parameters het minst stabiel zijn. Voor de parameter naftaleen geldt dat binnen 7 dagen het concentratieniveau zodanig terugloopt dat dit zeker van invloed is op het resultaat van het interlaboratoriumonderzoek. Dit blijkt onder andere uit de reproduceerbaarheidsspreiding die groter is dan 50%. Ook de parameter benzo(k)fluorantheen blijkt niet te voldoen aan de gestelde criteria, hoewel hier het verschil van het concentratieniveau ten opzichte van de ondergrens van het interval veel kleiner is. Het stabiliteitsonderzoek toont aan dat het zeer belangrijk is dat watermonsters die aangeboden worden voor de groepparameter PAK zo spoedig mogelijk ingezet dienen te worden. Binnen een week verloopt, op basis van het voor dit interlaboratoriumonderzoek uitgevoerd stabiliteitsonderzoek, het concentratieniveau significant

De parameters uit de parametergroep OCB/PCB hebben een grotere stabiliteit dan de parameters uit de groep PAK. Aangezien de stabiliteit van de parameter benzo(k)fluorantheen net niet voldoet aan de gestelde criteria, wordt aangenomen dat de stabiliteit van de parameters uit de parametergroep OCB/PCB voldoende is geweest.

10.6 Conclusie

10.6.1 Homogeniteitsonderzoek

Er is geen reden om aan te nemen dat mogelijke inhomogeniteit in de aangeboden monsters van invloed is op het onterecht verwijderen van analyseresultaten van deelnemers.

10.6.2 Stabiliteitsonderzoek

Met name de stabiliteit van de parameters uit de parametergroep PAK kan van invloed zijn geweest op het resultaat van het interlaboratoriumonderzoek. Dit verklaart ook de zeer hoge reproduceerbaarheidsspreidingen die binnen dit interlaboratoriumonderzoek worden gevonden.

Bijlage 10.1, Samenvatting van de resultaten van project 181

Samenvatting van de resultaten van project 181, Maandag, 13 maart 2000.
PAK, OCB en PCB in oppervlaktewater

Opmerking: Dit betreft alleen een overzicht van de monsters

Monsters met identificatie 18101 en 18102

Job	Param	Man	W	R	N	Value	Mean	Sr	%	SR	%	SR/Sr
19	Ace	0	1	0	16		1.3653	.0740	5.42	.3318	24.30	4.48
21	Acy	0	0	0	14		.8826	.0516	5.84	.3059	34.67	5.94
25	Ant	0	0	0	15		.0397	.0045	11.21	.0137	34.37	3.07
27	BaA	0	0	0	18		.2543	.0147	5.78	.0727	28.60	4.95
29	BaP	0	0	0	18		.2814	.0221	7.87	.1098	39.01	4.96
31	BbF	0	0	0	18		.2728	.0176	6.45	.1044	38.29	5.94
33	BghiP	0	0	0	18		.2140	.0160	7.47	.0879	41.07	5.50
35	BkF	0	0	0	18		.2938	.0202	6.89	.1125	38.28	5.56
37	Chr	0	0	0	18		.2376	.0148	6.23	.0666	28.04	4.50
39	DBahA	0	0	0	17		.2089	.0112	5.38	.0829	39.69	7.38
49	Flur	0	0	0	18		.2810	.0177	6.31	.1121	39.87	6.32
61	InP	0	0	0	18		.2383	.0251	10.52	.1035	43.43	4.13
63	Naf	0	0	0	17		.9016	.0527	5.84	.4809	53.34	9.13
65	PAK10	0	1	0	11		2.6928	.2219	8.24	1.2358	45.89	5.57
83	Phen	0	2	0	14		.1543	.0064	4.14	.0758	49.11	11.86
85	Pyr	0	1	0	17		.5884	.0359	6.10	.1213	20.61	3.38

Monsters met identificatie 18103 en 18104

Job	Param	Man	W	R	N	Value	Mean	Sr	%	SR	%	SR/Sr
1	1234TC	*	*	*	*		****	****	****	****	****	****
3	1235TC	*	*	*	*		****	****	****	****	****	****
5	1245TC	*	*	*	*		****	****	****	****	****	****
7	24DDD	*	*	*	*		****	****	****	****	****	****
9	24DDE	*	*	*	*		****	****	****	****	****	****
11	24DDT	*	*	*	*		****	****	****	****	****	****
13	44DDD	0	0	0	17		.5028	.0623	12.38	.1516	30.14	2.43
15	44DDE	0	0	0	17		.4293	.0597	13.90	.1534	35.74	2.57
17	44DDT	0	0	0	17		.4450	.0728	16.36	.1870	42.10	2.57
23	Ald	0	0	0	17		.3947	.0583	14.76	.1507	38.17	2.59
41	Diel	0	1	0	16		.5236	.0446	8.52	.1444	27.57	3.24
43	End	0	0	1	16		.4941	.0549	11.10	.1404	28.42	2.56
45	Endosu	0	0	1	16		.4820	.0740	15.36	.1270	26.43	1.72
51	HCb	*	*	*	*		****	****	****	****	****	****
53	HCbD	*	*	*	*		****	****	****	****	****	****
55	HCEa	*	*	*	*		****	****	****	****	****	****
57	HepC	0	0	0	16		.4211	.0598	14.20	.1536	36.47	2.57
59	HepO	0	0	0	9		.5092	.0598	11.74	.1297	25.48	2.17
67	PCB101	0	0	0	17		.2640	.0361	13.67	.1018	38.58	2.82
69	PCB118	0	0	0	17		.2774	.0409	14.73	.1119	40.33	2.74
71	PCB138	0	0	0	16		.1523	.0217	14.24	.0555	36.46	2.56
73	PCB153	0	0	0	17		.2640	.0391	14.82	.0996	37.72	2.55
75	PCB180	0	0	0	17		.2798	.0382	13.65	.1073	38.35	2.81
79	PCB28	0	0	0	17		.4388	.0648	14.76	.1380	31.45	2.13
81	PCB52	0	0	0	16		.2574	.0327	12.69	.0841	32.66	2.57
87	QCB	*	*	*	*		****	****	****	****	****	****
89	Tot PC	0	0	0	5		1.9317	.1860	9.63	.7671	39.71	4.12
91	aHCH	0	0	0	17		.6239	.0515	8.25	.1196	19.17	2.32
93	bHCH	0	0	0	17		.6557	.0350	5.34	.0954	14.55	2.72
95	cHCH	0	0	1	16		.6300	.0393	6.24	.1110	17.55	2.81
97	dHCH	0	0	0	9		.6128	.0360	5.87	.1715	28.00	4.77

11. SAMENVATTING RESULTATEN PROJECT 162

Samenvatting van de resultaten van project 162, 15 maart 1999;
PAK, PCB en OCB in oppervlaktewater.

Job	Param	Man	W	R	N	Value	Mean	Sr	%	SR	%	SR/Sr
1	24DDD	0	0	0	22		.3820	.0605	15.85	.1774	46.45	2.93
3	24DDE	0	0	0	22		.3432	.0681	19.84	.1769	51.55	2.60
5	24DDT	0	1	0	21		.3468	.0486	14.02	.1725	49.75	3.55
7	44DDD	0	1	0	22		.3766	.0486	12.90	.1749	46.45	3.60
9	44DDE	0	0	0	24		.3236	.0818	25.28	.1791	55.35	2.19
11	44DDT	0	0	0	23		.3491	.0904	25.90	.1881	53.89	2.08
13	Ace	0	0	0	30		.4779	.0409	8.56	.1368	28.62	3.34
15	Ald	0	0	0	25		.2970	.0762	25.66	.1722	57.97	2.26
17	Ant	0	1	0	31		.3628	.0262	7.23	.0952	26.23	3.63
19	BaA	0	0	0	32		.4080	.0328	8.05	.1068	26.17	3.25
21	BaP	0	0	0	32		.3619	.0293	8.11	.1103	30.47	3.76
23	BbF	0	0	0	32		.4336	.0367	8.47	.1267	29.22	3.45
25	BghiP	0	0	0	31		.3463	.0344	9.92	.1067	30.80	3.10
27	BkF	0	0	0	32		.4113	.0364	8.86	.1192	28.97	3.27
29	Chr	0	0	0	32		.4782	.0349	7.31	.1323	27.66	3.78
31	DBahA	0	0	0	31		.3005	.0226	7.51	.0894	29.75	3.96
33	Diel	0	1	0	25		.3967	.0493	12.43	.1711	43.14	3.47
35	End	0	1	0	24		.4433	.0516	11.63	.1832	41.33	3.55
37	Endosu	0	0	0	25		.3633	.0692	19.04	.1532	42.17	2.21
39	Flu	2	0	0	30		.5868	.0498	8.49	.1686	28.74	3.39
41	Flur	0	0	0	31		.4909	.0420	8.57	.1338	27.26	3.18
43	HCb	0	0	1	25		.2677	.0561	20.94	.1298	48.49	2.32
45	HCbd	0	0	0	18		.1851	.0314	16.93	.0757	40.88	2.41
47	HCEa	*	*	*	*		****	****	****	****	****	****
49	InP	0	3	0	28		.3143	.0121	3.86	.0941	29.95	7.76
51	Isd	0	0	0	22		.3235	.0618	19.10	.1854	57.33	3.00
53	Naf	0	0	1	31		.4529	.0400	8.82	.1272	28.08	3.18
55	PAK10	0	1	0	22		4.4698	.2800	6.26	1.1384	25.47	4.07
57	PCB101	0	0	0	24		.3373	.0806	23.90	.1837	54.45	2.28
59	PCB118	0	0	0	24		.3475	.0832	23.93	.1978	56.93	2.38
61	PCB138	0	0	0	24		.3278	.0840	25.62	.1866	56.92	2.22
63	PCB153	0	0	0	24		.3196	.0827	25.88	.1784	55.80	2.16
65	PCB180	0	0	0	24		.3220	.0877	27.24	.1880	58.41	2.14
67	PCB28	0	1	0	23		.3524	.0584	16.57	.1911	54.23	3.27
69	PCB52	0	0	0	24		.3444	.0721	20.93	.1901	55.19	2.64
71	Phen	0	0	0	32		.5125	.0376	7.35	.1377	26.86	3.65
73	Pyr	0	0	0	31		.5044	.0443	8.78	.1236	24.52	2.79
75	QCB	0	0	1	12		.2966	.0417	14.06	.0930	31.34	2.23
77	Tot PCB	0	0	0	17		2.4513	.5179	21.13	1.2334	50.32	2.38
79	aHCH	0	1	0	23		.4344	.0371	8.55	.1159	26.69	3.12
81	bHCH	0	1	0	23		.4627	.0317	6.85	.1128	24.38	3.56
83	cHCH	0	1	0	25		.4457	.0403	9.05	.1113	24.97	2.76
85	dHCH	0	1	0	14		.4366	.0371	8.50	.1373	31.44	3.70

12. TOELICHTING OP HET ONDERZOEK

Onderzoeksprotocol project 181

PAK, PCB en OCB in oppervlaktewater

Pagina 1 van 3

Startdatum: 13 - 03 - 2000
Sluitingsdatum: 21 - 04 - 2000

Geachte deelnemer,

Naar aanleiding van uw inschrijving ontvangt u hierbij de monsters voor interlaboratoriumonderzoek project 181 "PAK, PCB en OCB in oppervlaktewater". Controleer of het pakket compleet en in goede conditie is. Mocht er een monster ontbreken of beschadigd zijn, of heeft u te weinig analysemonster, laat ons dat dan binnen een werkdag weten.

Doelstelling van het onderzoek.

Dit type ILO is prestatie-evaluerend. De resultaten van de deelnemende laboratoria worden ten opzichte van elkaar beoordeeld. Tevens wordt op basis van de ware waarde van de standaarden een uitspraak gedaan over de juistheid van de resultaten. De methode van analyse staat vrij ter keuze van het deelnemende laboratorium.

Beschrijving van de monsters.

De zending bestaat uit 4 monsters oppervlaktewater en 2 standaarden met RIZA-identificatienummers 18101 tot en met 18106. Het gebruikte oppervlaktewater is afkomstig uit het Ketelmeer.

U wordt verzocht de monsters met identificatienummers 18101, 18102 en 18105 (standaard) in enkelvoud te analyseren op de volgende parameters:

Parameter	Hoedanigheid	Eenheid	Beschrijving
Ace	Ace	ug/L	Acenafteen
Acy	Acy	ug/l	Acenafteleen
Ant	Ant	ug/L	Antraceen
BaA	BaA	ug/L	Benzo(a)-Antraceen
BaP	BaP	ug/L	Benzo(a)-Pyreen
BbF	BbF	ug/L	Benzo(b)-Fluoranteen
BghiP	BghiP	ug/L	Benzo(ghi)-Peryleen
BkF	BkF	ug/L	Benzo(k)-Fluoranteen
Chr	Chr	ug/L	Chryseen
DbahA	DbahA	ug/L	Dibenz(a,h)-Antraceen
Flur	Flur	ug/L	Fluoreen
InP	InP	ug/L	Indeno(1,2,3-cd)-Pyreen
Naf	Naf	ug/L	Naftaleen
Phen	Phen	ug/L	Phenantreen
Pyr	Pyr	ug/L	Pyreen
PAK10	PAK10	ug/L	som PAK (10 van VROM)

Monstervolume ca. 500 mL, glazen fles.

U wordt verzocht de monsters met identificatienummers 18103, 18104, en 18106 (standaard) in enkelvoud te analyseren op de volgende parameters:

Parameter	Hoedanigheid	Eenheid	Beschrijving
HCb	HCb	ug/L	Hexachloorbenzeen
HCbd	HCbd	ug/L	Hexachloorbutadieen
HCEa	HCEa	ug/L	Hexachloorethaan
PCB101	PCB101	ug/L	2,2',4,5,5'-Pentachloorbifenyl
PCB118	PCB118	ug/L	2,3',4,4',5'-Pentachloorbifenyl
PCB138	PCB138	ug/L	2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyl
PCB153	PCB153	ug/L	2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyl
PCB180	PCB180	ug/L	2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyl
PCB28	PCB28	ug/L	2,4,4'-trichloorbifenyl
PCB52	PCB52	ug/L	2,2',5,5'-tetrachloorbifenyl
Tot PCB	Tot PCB	ug/L	totaal gehalte PCB
Ald	Ald	ug/L	Aldrin
Diel	Diel	ug/L	Dieldrin
End	End	ug/L	Endrin
QCB	QCB	ug/L	Pentachloorbenzeen
1234TCB	1234TCB	ug/L	1,2,3,4 Tetrachloorbenzeen
1235TCB	1235TCB	ug/l	1,2,3,5 Tetrachloorbenzeen
1245TCB	1245TCB	ug/l	1,2,4,5 Tetrachloorbenzeen
aHCH	aHCH	ug/L	alpha-Hexachloorcyclohexaan
bHCH	bHCH	ug/L	beta-Hexachloorcyclohexaan
chCH	chCH	ug/L	gamma-Hexachloorcyclohexaan
dHCH	dHCH	ug/L	delta-Hexachloorcyclohexaan
HepC	HepC	ug/l	Heptachloor
Hepo	Hepo	ug/l	Heptachloorepoxide (isomeer b)
Endosul	Endosul	ug/L	alpha-Endosulfan
24DDD	24DDD	ug/L	24'DDD (o,p=-DDD)
24DDE	24DDE	ug/L	24'DDE (o,p=-DDE)
24DDT	24DDT	ug/L	24'DDT (o,p=-DDT)
44DDD	44DDD	ug/L	44'DDD (p,p=-DDD)
44DDE	44DDE	ug/L	44'DDE (p,p=-DDE)
44DDT	44DDT	ug/L	44'DDT (p,p=-DDT)

Monstervolume ca. 1000 mL, glazen fles.

Nadere instructies

- Van de individuele parameters worden enkelvoudige resultaten van het totaalgehalte gevraagd.
- Met het onderzoek dient zo spoedig mogelijk te worden begonnen. De monsters moeten tot aan het begin van het onderzoek bij 2-5 °C in het donker worden opgeslagen.
- De monsters die worden aangeboden voor gelijke parameters dienen onder herhaalbaarheidscondities te worden gemeten (dezelfde analist, apparatuur, etcetera, zonder dat hercalibratie plaatsvindt, tenzij dit een integraal onderdeel van de analysemethode is).

Rapportage

- Voor de rapportage van de resultaten van dit onderzoek dient u gebruik te maken van de bijgeleverde datadiskette. Stuur u s.v.p. een door u gevalideerde uitvoer (print) van de op de diskette vastgelegde resultaten mee.
- Het rapportageblad, dat u aantreft bij dit protocol, dient u alleen in te vullen in het geval u er onverhoopt niet in slaagt de diskette te gebruiken. Ten behoeve van deze noodsituatie is bij het rapportageblad een overzicht van methode-informatiecodes gevoegd.
- Wanneer u resultaten middels Deelapp gaat invoeren krijgt u drie invoervelden, "Resultaat", "Onderste analysegrens", "Werkelijk gemeten waarde". In het 1^e veld "Resultaat" kunt u, eventueel onder toevoeging van de codering "<" of ">" uw analyseresultaat invoeren. Indien het analyseresultaat kleiner of groter dan is, wordt u verzocht in het 3^e veld "Werkelijk gemeten waarde" de werkelijke gemeten waarde in te vullen ook al is het kleiner of groter dan. Met name voor de bepaling van de juistheid is deze informatie van belang!
- Indien u bij defaultmethodecodes huidig ringonderzoek de onderste analysegrens heeft ingevuld hoeft u dat in het 2^e veld "Onderste analysegrens" niet meer te doen. Anders zult u, uw onderste analysegrens, hier alsnog moeten invullen.
- Indien u geen resultaten voor een bepaalde analysemethode wilt rapporteren verzoeken wij u gebruik te maken van de codering "-".
- Om een goede indruk te kunnen krijgen van de prestatiekenmerken van de groep deelnemende laboratoria vragen wij u om de analyseresultaten met vier significante cijfers te rapporteren, dus: 0,1234; 1,234; 12,34; enz.
- Het is de gewoonte dat wij om aanvullende informatie vragen bij de verschillende interlaboratoriumonderzoeken. Het is de bedoeling dat enkel gebruik wordt gemaakt van de methode-informatiecodes, zoals die aanwezig zijn in het programma Deelapp van ROOS. Deze kunt u invullen via het keuzemenu beheer > defaultmethodecodes > huidig ringonderzoek. Het is niet mogelijk zelf keuzes toe te voegen.
- Indien u constateert dat de door u gebruikte methodiek niet te selecteren is, verzoeken wij u dit aan te geven op het meegeleverde rapportageblad. Wij zullen er dan zorg voor dragen dat deze informatie in de rapportage wordt opgenomen.

Opmerking: Er werd u in het verleden gevraagd om aan te geven of uw methode conform of gelijkwaardig aan een normvoorschrift is, middels de toevoeging "C" of "G". Aangezien in de beide gevallen gelijke prestaties van de methoden worden verwacht (Zie document RvA-T1, "Toepassing van de begrippen conform, gelijkwaardig aan en eigen methode"), is deze aanvullende informatie van minder belang. Om de lijst met mogelijke voorschriften zo kort mogelijk te houden is er daarom voor gekozen deze toevoeging achterwege te laten.

Insturen van resultaten.

De resultaten van dit onderzoek moeten worden opgestuurd naar:

RIZA,

t.a.v. mevr. H. Postma, IMLK

Postbus 17,

8200 AA Lelystad.

Wilt u alstublieft op de envelop "project 181" vermelden? De uiterste datum dat de resultaten binnen dienen te zijn is voor dit onderzoek 21 april 2000.

13. GEBRUIKTE STATISTIEK EN SYMBOLEN

Symbolen:

p	= het aantal overblijvende laboratoria
m	= het rekenkundig gemiddelde per laboratorium
M	= het rekenkundig gemiddelde van de overblijvende laboratoria
n	= het aantal resultaten per laboratorium (replicaten)
S	= standaarddeviatie
S_r	= standaarddeviatie binnen een laboratorium (herhaalbaarheid)
S_L	= standaarddeviatie tussen de laboratoria
S_R	= standaarddeviatie van de reproduceerbaarheid

De samenhang tussen S_r , S_L en S_R is als volgt:

$$S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2}$$

De variatie coëfficiënt, genoemd bij de diverse standaarddeviaties per job wordt als volgt berekend:

$$\frac{S}{M} \times 100\%$$

De voor de klassering gebruikte standaarddeviatie (S_K gecorrigeerd voor het aantal replicaten) is:
Bij $n=1$ is S_K gelijk aan S_R .

$$S_K = \sqrt{S_R^2 - \left(\frac{n-1}{n}\right) \times S_r^2} = \sqrt{S_L^2 + \frac{1}{n} \times S_r^2}$$

De klassering komt dan als volgt tot stand:

- A: $|m - M| \leq 1 \times S_K$
- B: $1 \times S_K < |m - M| \leq 2 \times S_K$
- C: $2 \times S_K < |m - M| \leq 3 \times S_K$
- D: $|m - M| > 3 \times S_K$

Deze klassering is analoog aan de berekening van een z-score, zoals aangegeven op elke derde pagina van de beschrijving van een job.

De berekening van de z-score voor het juistheidsonderzoek is in formule:

$$z = \frac{TW - TC}{TW * P}$$

Waarin:

TW	=	Toetsingresultaat
TC	=	Theoretische concentratie
P	=	Percentage voor bepaling standaard deviatie

De klassering komt dan als volgt tot stand:

- a: $z \leq 1$
- b: $1 < z \leq 2$
- c: $2 < z \leq 3$
- d: $z > 3$

14. METHODE-INFORMATIECODES

Clean-Up coderingen.

-	No clean-up
A	Removal of Polar compounds using Florisil.
C	Column chromatography
CGPC	Gel Permeation Chromatography.
F	Filtration
G	Gel Permeation Chromatography.
H	SPE, following heart-cut.
L	Liquid-liquid partitioning.
LLSC	Liquid-liquid partition, sulphur removal, column chromatogr.
LS	Liquid liquid partitioning, sulphur removal.
LSC	Liquid-liquid partitioning, sulphur removal, column chromato
S	Sulphur removal.
SC	Sulphur removal, column chromatography.
Z	Other method.

Extractie/Destructie coderingen.

-	none specified
B	Real Total X-Ray Fluorescence with material melted.
F	Real Total Acid dig. with HF and final medium H ₂ SO ₄ .
G	Real Total Acid dig. with HF and final medium HNO ₃ .
I	"Total Analysis" mixture of conc. HNO ₃ /conc.HCl./ not in use
J	"Total Analysis" mixture others, specify./not in use
K	"Total Analysis" mixture of conc. H ₂ SO ₄ + conc. HNO ₃ ./not in
L	Liquid (Liquid) Extraction.
LA	LLE using Acetone.
LAT	LLE using a mixture of Acetone and Toluene.
LD	LLE using DichloroMethane
LE	LLE using PetroleumEther.
LF	LLE using Freon.
LH	LLE using Hexane.
LP	LLE using Pentane.
LT	LLE using Toluene.
M	Extraction with 1M NH ₄ NO ₃ 1:2.5(w/v).
P	Purge and Trap.
S	Solid Phase Extraction.
SC	SPE using a cyanide bonded phase.
SD	SPE using a C18 bonded phase.
SO	SPE using a C8 bonded phase.
SP	SPE using a Phenyl bonded phase,
TA	"Total Analysis" mixture of conc. HNO ₃ /conc. HCl.
TAM	as TA, using a Microwave.
TB	"Total Analysis" mixture of conc. H ₂ SO ₄ + conc. HNO ₃ .
TBM	as TB, using a Microwave.
TC	"Total Analysis" conc. HNO ₃ .
TCM	as TC, using a Microwave.
TD	"Total Analysis" conc. H ₂ SO ₄ + catalyst(s).
TDM	as TD, using a Microwave.
U	as I using a microwave./not in use.
Z	Others.

Detectie coderingen.

-	none specified
AA	AAS-Flame without preconcentration
AAA	- without background correction using air-acetylene.
AAB	- without background correction using NO ₂ -acetylene.
AAC	- with deuterium background correction using air-acetylene.
AAD	- with deuterium background correction using NO ₂ -acetylene.
AAE	- with Zeeman background correction using air-acetylene.
AAF	- with Zeeman background correction using NO ₂ -acetylene.

Detectie coderingen (vervolg)

AAG	- with pulsed hollow cathode lamp b.c. using air-acetylene.
AAH	- with pulsed hollow cathode lamp b.c. using NO ₂ -acetylene.
AB	AAS-Flame with preconcentration.
ABA	- without background correction using air-acetylene.
ABB	- without background correction using NO ₂ -acetylene.
ABC	- with deuterium background correction using air-acetylene.
ABD	- with deuterium background correction using NO ₂ -acetylene.
ABE	- with Zeeman background correction using air-acetylene.
ABF	- with Zeeman background correction using NO ₂ -acetylene.
ABG	- with pulsed hollow cathode lamp b.c. using air-acetylene.
ABH	- with pulsed hollow cathode lamp b.c. using NO ₂ -acetylene.
BA	AAS-ETA without preconcentration.
BAA	- without background correction without chemical modifier.
BAB	- without background correction with chemical modifier.
BAC	- with deuterium background correction without chem. modif.
BAD	- with deuterium background correction with chem. modif.
BAE	- with Zeeman background correction without chem. modif.
BAF	- with Zeeman background correction with chem. modif.
BAG	- with pulsed hollow cathode lamp without chem. modif.
BAH	- with pulsed hollow cathode lamp with chem. modif.
CA	Flame emission.
CB	ICP-AES.
CC	Other excitation source.
CVA	Cold Vapour Atomic absorption method
D	ICP-MS.
E	Spectrophotometry.
F	Flow injection system (FIA).
FM	FIA using a multivariate detection method.
FMD	FIA using a (UV-VIS) photodiode array detector.
FMM	FIA using a mass spectrometer as detector.
FU	FIA using a univariate detection method:
FUF	FIA using a fluorescent detector.
FUU	FIA using a single wavelength UV detector.
G	Gas Chromatography (GC).
GD.	GC using a double column identification system.
GDE	GC dual column, Electron capture detector.
GDF	GC dual column, Flame ionisation detector.
GDM	GC dual column, Mass Spectrometric detection technique.
GDN	GC dual column, Nitrogen-Phosphor selective detector.
GS.	GC using a single column identification system.
GSE	GC single column, Electron capture detector.
GSF	GC single column, Flame Ionisation Detector.
GSM	GC single column, Mass Spectrometric Technique.
GSN	GC single column, Nitrogen-Phosphor selective detector.
HGA	Hydride Generation Atomic absorption method
IR	Infrared Spectrometry
L	Liquid Column chromatography.
LM	LC using a multivariate detection method.
LMC	LC using an UV- and Fluorescent detector in tandem.
LMD	LC using a (UV-VIS) photodiode array detector.
LMM	LC using a Mass Spectrometric Detection Technique
LU	LC using a univariate detection method.
LUF	LC using a Fluorescent detector.
LUU	LC using a single wavelength UV detector.
Z	Other method.