

ANALYSE AV LØSEMIDLER
INTERKALIBRERING (III)

PER EINAR FJELDSTAD OG MERETE GJØLSTAD

HD 826/80

AVDELING: AVD. FOR ORGANISK KJEMI
ANSVARSHAVENDE: CAND.REAL. PER E. FJELDSTAD
STIKKORD: INTERKALIBRERING, LØSEMIDLER, KULLRØR

INNHOLDSFORTEGNELSE

	SIDE
1. SAMMENDRAG	2
2. INNLEDNING	3
3. EKSPERIMENTELT	5
3.1. Preparering av prøvene	5
3.2. Analysebetingelser	8
4. VURDERING AV RESULTATENE	10
4.1. Standardgassgeneratorens ytelser	10
4.1.1. Sammenlikning mellom facit og snitt	12
4.2. Behandling av analyseresultatene	15
4.3. Samlet vurdering av resultatene	15
 Vedlegg:	
A.1 Analyseresultater	18
A.2 Variansanalyser	26
A.3 Statistikk - formler	36

1. SAMMENDRAG

Det er foretatt en interkalibrering av kullrørsanalyser mellom et dansk, et svensk og fem norske laboratorier som analyserer løsemidler i arbeidsatmosfære. Prøvene ble laget ved Yrkeshygienisk institutt, som også har bearbeidet resultatene. Kullrørene inneholdt ekstraksjonsbensin, aceton, etylacetat, metyletylketon og toluen. Gjennom kullrørene var det suget 1 - 2,6 l luft som inneholdt forurensningene i konsentrasjoner fra 20 - 180 PPM.

Resultatene viser at tillaging av prøver med standardgassgeneratoren ennå ikke er nøyaktig nok. Derfor har en ved vurderingen sammenliknet analysesvarene med et gjennomsnitt av flere prøver.

Med unntak av to laboratorier er presisjonen svært god, 3,5 - 7%.

Nøyaktigheten er det vanskeligere å få noe inntrykk av, men beregnet i forhold til et gjennomsnitt varierer den stort sett fra - 6 til + 7%.

2. INNLEDNING

Yrkeshygienisk institutt er ved siden av å være landsdelslaboratorium for Østlands-området, også referanselaboratorium for Arbeidstilsynets landsdelslaboratorier ellers i landet. Oppgaven som referanselaboratorium medfører blant annet gjennomføring av interkalibreringer og kontrollanalyser for de laboratoriene som utfører rutineanalyser for Arbeidstilsynet.

Ved de tidligere interkalibreringene har, i tillegg til de norske deltakerne, det danske Arbejdsmiljøinstituttet deltatt. På det 28. Nordiske Yrkeshygieniske møtet høsten 1979 i Stockholm ble man enige om at også Arbetarskyddsstyrelsen i Stockholm og Institut för Arbetshygien i Finland skulle delta. Landsdelslaboratoriet i Narvik er også ferdig med innkjøringsperioden siden siste interkalibrering.

Interkalibreringer utføres 1 gang pr. halvår med en viss progresjon i vanskelighetsgrad. Det blir sendt ut kullrørsprøver som inneholder forskjellige løsemidler i kjente mengder. Ved tillaging tilstrebes simulering av reelle prøver fra arbeidsatmosfærer.

For analyselaboratorier er det nødvendig å kjenne nøyaktighet og presisjon for analysemetoden som anvendes. Det er også viktig å oppdage systematiske feil eller feilidentifiseringer. Spesielt gjelder det laboratorier, hvis analysesvar kan gi grunnlag for offentlige pålegg.

Ved å anvende statistiske metoder og skjønn på analyse-resultatene vil man kunne finne ut:

1. Om metoden som anvendes er tilstrekkelig nøyaktig og presis.
2. Om et laboratorium analyserer en eller flere komponenter "galt".
3. Om et laboratorium analyserer mer eller mindre presist enn de andre.

4. Ved sammenlikninger finne ut hvor i analyseprosedyren man bør foreta forbedringer, dvs. utnytte erfaringer fra alle de deltagende laboratoriene.
5. Konkurransenmomentet kan være en spore til ekstra innsats.

Ved denne interkalibreringen ble prøver sendt ut den 25. januar 1980 til følgende laboratorier:

- A: Arbejdsmiljøinstituttet, Baunegårdsvej 73, 2900 Hellerup, Danmark.
- B: Telemark sentralsjukehus, Yrkesmedisinsk avdeling, Olavsgate 26, 3900 Porsgrunn.
- C: Arbeidstilsynet, 8. distrikt, Postboks 2362, 5012 Solheimsvik.
- D: Yrkeshygienisk institutt, Postboks 8149 Dep., Oslo 1.
- E: SINTEF, 7034 Trondheim - NTH.
- F: Arbeidstilsynet, 6. distrikt, Postboks 639, 4601 Kristiansand S.
- G: Arbetarskyddsstyrelsen, arbetsmedicinska avdelningen, 17 184 Solna, Sverige.
- H: Arbeidstilsynet, 11. distrikt, Postboks 214, 8501 Narvik.
- I: Institut för arbetshygien, Haartmaninkatu 1, SF-00290, Helsinki 29, Finland.

Resultater er mottatt fra laboratoriene A - G, svar dato er ført opp i tabell 4.2.

3. EKSPERIMENTELT

3.1 Preparering av prøvene

Ved tillaging av kullrørsprøvene ble det benyttet en standardgassgenerator. Den arbeider etter følgende prinsipp: En væskeblanding med kjent sammensetning blir ved hjelp av en motordreven sprøyte tilført et oppvarmet fordampningskammer. Gjennom fordampningskammeret går en luftstrøm med kjent hastighet. Luften blandet godt og går videre til en manifold der kullrør kan tilkobles. Prøver suges gjennom kullrørene med en belgpumpe med en hastighet på 50 - 75 ml/min. Gjennomsugningshastigheten blir målt for hvert rør før og etter prøvetaking.

Ut fra ovenstående ble det regnet ut en "facit" som er ført opp i tabell 3.1. I tabell 3.2 er luftvolumene for rørene ført opp.

Rørene inneholdt forskjellige blandinger av komponentene ekstraksjonsbensin, aceton, etylacetat, metyletylketon og toluen. Prøvene var ment å simulere limarbeid.

Tabell 3.1

Beregnete konsentrasjoner ut fra væske- og lufthastigheter
i standardgassgeneratoren ("Facit"), enhet PPM

Prøve nr.	K O M P O N E N T				
	Ekstraksjons- bensin	Aceton	Etylacetat	Metyletyl- keton	Toluen
1	19.2	31.6	47.5	52.0	85.4
2	40.7	23.4	17.7	58.0	32.0
3	26.7	94.5	35.5	19.5	16.2
4	101.8	58.5	44.4	145.0	80.0
5	180.8	80.5	58.9	129.8	107.4
6	35.9	59.2	89.0	97.3	159.9

Tabell 3.2

Målte luftvolumer i liter ved 25°C, 760 torr for de utsendte kullrørene

PRØVE NR.	L A B O R A T O R I U M									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
1	1.85	2.63	1.85	1.85	2.64	2.63	2.63	1.85	1.85	
2	2.64	1.85	1.85	2.64	2.73	1.85	2.64	2.64	1.85	
3	1.39	1.39	1.39	1.98	1.98	1.97	1.98	1.39	2.01	
4	1.32	0.93	1.32	1.32	0.93	0.93	1.32	1.32	0.96	
5	1.32	0.93	1.32	1.32	1.32	0.93	1.32	0.93	0.93	
6	1.98	1.39	1.98	1.98	1.39	1.39	1.97	1.97	1.39	

3.2 Analysebetingelser

En av hensiktene med interkalibreringen var å sammenlikne analyseprosedyrene ved de forskjellige laboratoriene for å se om de ga samme resultat. Følgelig ble det ved utsendelsen av prøvene ikke anbefalt noen analysemetode, men laboratoriene ble oppfordret til å la prøvene gå inn i den normale analyserutinen. Både eluering av kullrørene og de gasskromatografiske betingelsene varierer en del. I tabell 3.3 finnes en oversikt over analysebetingelsene.

Tabell 3.3

Oversikt over eluerings- og analysebetingelser for de deltakende laboratorier

Laboratorium	GC	Detektor	Kolonner	Temp.	Eluerings- middel
A	HP 5840 A	FID FID	Forkolonne: 2 m 12% TCEP på Chrom P 60/80 mesh Analysekol.: 1,5m 20% DNP på Celite 100/120 mesh Forkolonne: 1,5 m 10% TCEP på Chrom P 60/80 mesh Analysekolonne: 2 m 10% TCEP på Chrom P 60/80 mesh	85°C 70°C	DMF
B	HP 5840 A	FID	0,1% SP-1000/Carbopac C	150°C-180°C 30°C/min	CS ₂
C	SIGMA 4	FID	10% FFAP Carbowax 400 Carbowax 20 M Silicone grease	80°C 80°C 70°C 75°C	CS ₂
D	PEE-30 Carlo Erba	FID	Carbowax 400 TCEP	80°C 90°C	DMF
E	Perkin El- mer 2930	FID	GP 5% SP 1200/1,75% Bentone 34 på Supelcoport 20% Carbowax 20 M på Chrom P 60/80 mesh	30°C-110°C 8°C/min	CS ₂
F	SIGMA 4	FID	15% Carbowax 20 M på Chrom W 80/100 mesh 10% Carbowax 400 " " " 15% Silicone grease på Chrom P 80/100 mesh 10% TCEP på Chrom P AW 100/120 mesh 20% SP-2100/0,1% CW 1500 på Supelcoport 100/120 mesh	60°C, 80°C 40°C, 60°C, 80°C 60°C 93°C 60°C	CS ₂

4. VURDERING AV RESULTATENE

4.1. Standardgassgeneratorens ytelser

Denne interkalibreringsrunden er den første der standardgassgeneratoren ved YHI er benyttet for prøvetillaging. Derfor var man ved utsendelsen av prøvene, tross temmelig grundig prøving av systemet, spente på om generatoren holdt mål. Særlig følte vi oss usikre på om nøyaktigheten i luftmålinger er god nok idet vi ikke har noe absolutt system å teste vårt våtgassmeter mot. Vår forbauselse ble imidlertid stor da det viste seg at en av komponentene (MEK) i blandingene systematisk ble lavere enn beregnet. Tatt i betraktning at tillaging av gassblandingen har skjedd ved dosering av innveide væskeblandinger hadde vi ventet at forholdet mellom komponentene var fastlåst. Det tydet også våre tidlige forsøk på. Ved en gjennomgåelse av utregningene har vi ikke kunnet påvise noen feil. Disse forhold må naturligvis undersøkes nøyere før neste interkalibrering.

I stedet for å bruke de beregnede verdier eller "faciten" som vurderingsgrunnlag for resultatet av testen, er det benyttet et gjennomsnitt. Gjennomsnittsverdiene framkom etter følgende resonnement: gjenfinning på grunnlag av "facit" ble regnet ut og spredningen ble bestemt for hver komponent og laboratorium. Laboratorium E ble ikke benyttet for beregning av gjennomsnitt p.g.a. stor spredning (>15%). Resultatene til laboratorium B ble heller ikke benyttet idet tre av komponentene systematisk var bestemt til høyere verdier enn for resten av laboratoriene. For laboratorium D og G ble henholdsvis metyletylketon (stor spredning) og bensin (for høye verdier) ekskludert. De resterende verdiene ble benyttet for beregning av et gjennomsnitt, heretter kalt snittet.

Snittet er presentert i tabell 4.1.

Tabell 4.1

Snitt av resultater fra laboratoriene A, C, D(-metyletylketon),
F og G(-ekstraksjonsbensin)

PRØVE NR.	K O M P O N E N T											
	EKSTRAKSJONSBENSIN		ACETON		ETYLACETAT		METYLETYLKETON		TOLUEN			
	PPM	STD. AV SD%	PPM	SD%	PPM	SD%	PPM	SD%	PPM	SD%		
1	20,6	7,5	30,9	13,3	50,1	6,5	35,1	2,1	97,8	7,6		
2	44,7	8,6	24,0	12,1	19,5	3,2	42,0	2,4	37,8	9,8		
3	25,3	5,4	81,8	6,9	34,5	7,3	11,1	10,7	16,4	5,5		
4	100,7	6,5	53,8	2,5	44,2	6,2	97,8	4,1	85,8	3,0		
5	184,2	7,4	75,3	6,4	60,5	7,4	95,8	2,6	118,4	4,6		
6	37,5	4,9	55,8	8,5	92,1	5,8	68,5	4,5	179,9	7,2		

SD% = Spredningen (standardavvik) om snittverdien.

Snittets presisjon \approx 0,5 SD%.

4.1.1 Sammenlikning mellom facit og snitt

Forholdet mellom facit og snitt (i %) er ført opp i tabell A2.8 sammen med en toveis variansanalyse. Variansanalysen er forsøkt anskueliggjort i fig. 4.1. Av tabell A2.8 går det fram at spredningen for de forskjellige komponentene varierer fra 4 til 6% når unntas metyetylketon som har en spredning på 15%. Det skyldes hovedsakelig prøve 3, uten prøve 3 er spredningen for metyletylketon 5,8%.

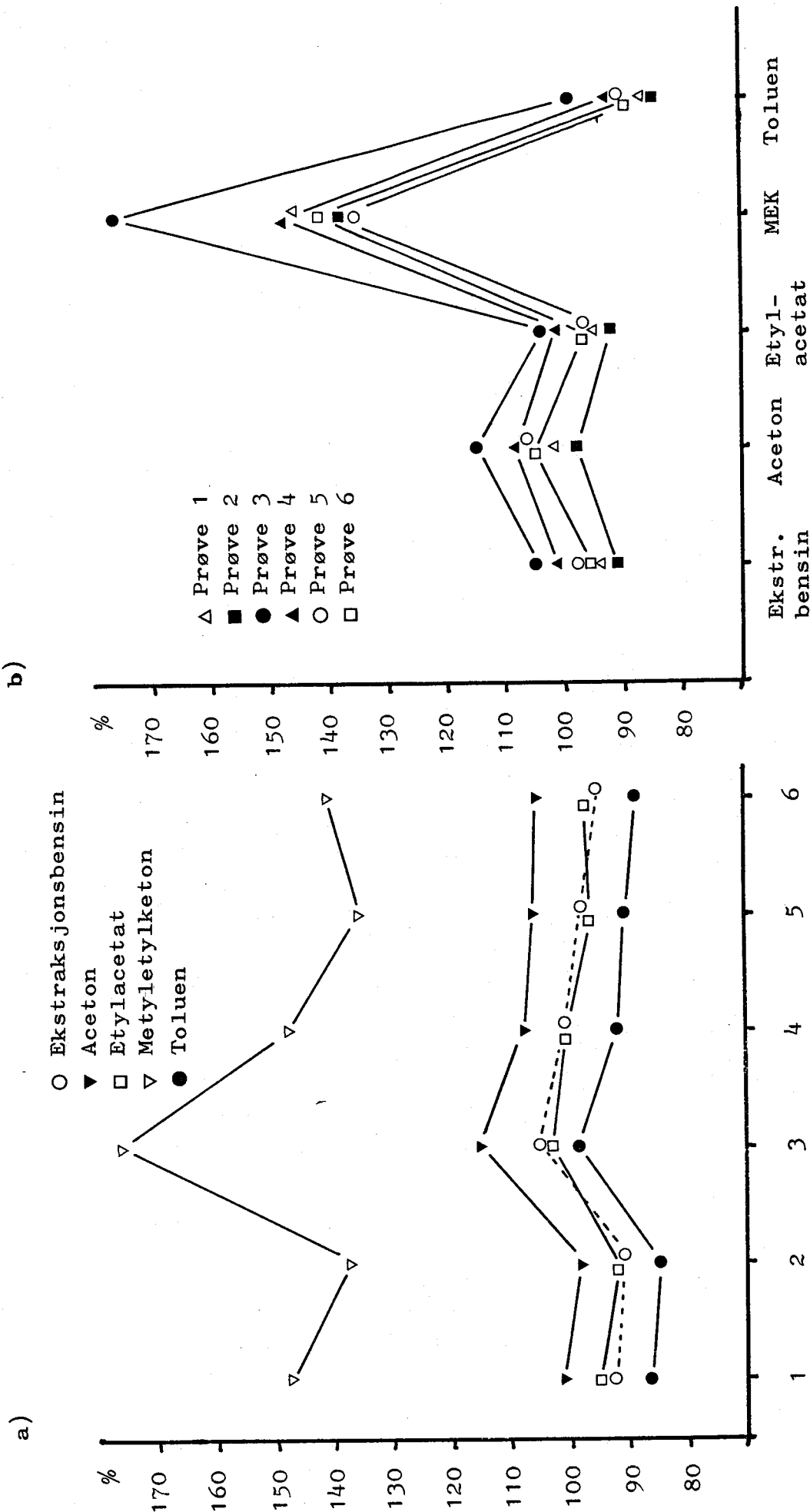
Spredningen mellom komponentene innen en prøve er ca. 20 - 30%, men det skyldes de høye metyletylketonverdiene, uten metyletylketon er spredningen 5 - 7%.

ANOVA-tabellene A2.8 b og c viser at beregnede konsentrasjoner er systematisk forskjellig både med hensyn på prøver og komponenter. Restusikkerheten (metyetylketon unntatt) er 1,1% av snittet. Det gir et mål for spredningen når systematiske forskjeller er fjernet. De systematiske forskjellene går enkelt fram i fig. 4.1.

Fig. 4.2 viser gjennomsnittlig gjenfinning med hensyn på snittet for de forskjellige laboratoriene og tilsvarende for facit. Det går her tydelig fram at stort sett er spredningen for laboratoriene mindre enn for facit. Det tilsier at det er bedre å bruke snitt enn facit ved vurdering av resultater.

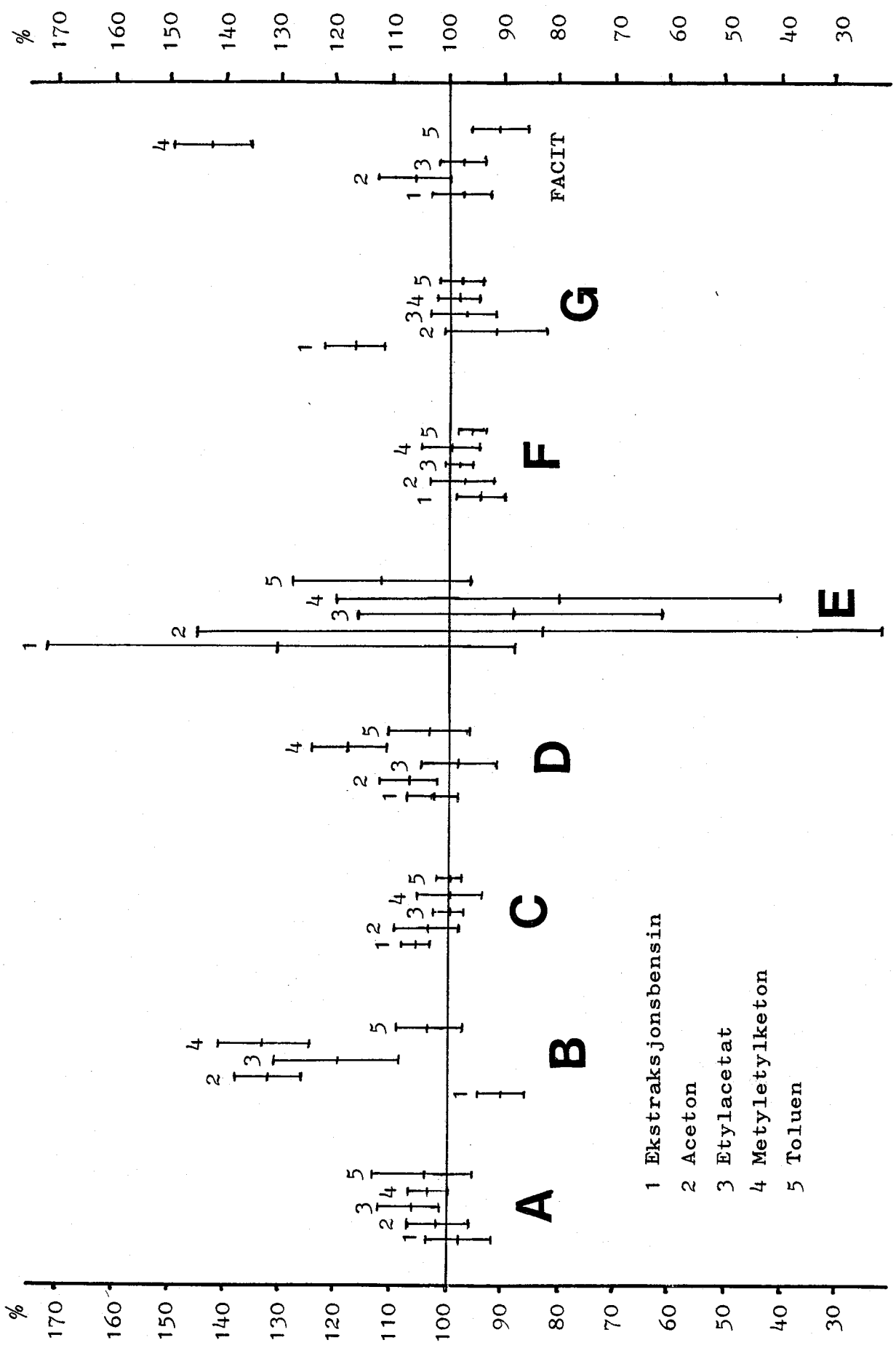
Figur 4.1

Forholdet facit/snitt som funksjon av prøve (a) og komponent (b). Linjer er trukket mellom samhørende verdier. Prøve 1 og 5 er ikke streket opp i fig b for ikke å gjøre billedet uoversiktlig.



Figur 4.2

Middelverdi av resultater/snitt med 95% konfidensgrenser, snitt= 100%



- 1 Ekstraksjonsbensin
- 2 Aceton
- 3 Etylacetat
- 4 Metyletylketon
- 5 Toluen

4.2 Om behandling av analyseresultatene

Analyseresultatene for de enkelte laboratoriene finnes i vedlegg A1.

Ved vurderingen av resultatene har man først benyttet skjønn og deretter statistiske beregninger for eventuelt å kunne bekrefte den skjønnsmessige vurderingen.

Dersom noen enkeltverdier skjønnsmessig så ut til å avvike vesentlig for mønsteret til de andre målingene av samme komponent, ble den forkastet som outsider. Outsidere kan skyldes analyseuhell, men det er like sannsynlig at feil i preparering av prøvene kan være årsaken. Derfor har man valgt ikke å la outsiders influere på vurderingen av resultatene.

Falske positive resultater (dvs. at man fant komponenter som ikke var påsatt prøven) ble heller ikke tatt med i videre beregninger. Hvis analyseresultatene for en komponent så ut til systematisk å avvike fra de andre komponentene, ble den behandlet for seg.

Det er gjennomført 2-veis variansanalyse for hvert laboratorium (vedlegg A2, A3).

4.3 Samlet vurdering av resultatene

Det er ikke skrevet noen vurdering spesielt for hvert laboratorium utover det som går fram av vedlegg A2.

Blant komponentene var ekstraksjonsbensinen (60° - 80°) ment å være en nøtt. Det fungerte bare måtelig etter hensikten, idet alle laboratoriene som har sendt svar tilsynelatende greit har løst dette kvalitativt. Enkelte laboratorier har sågar løst opp bensinene i flere komponenter. Det siste var imidlertid ikke meningen; idet interkalibreringen skal teste rutineanalyser. Ved rutineanalyse

antas at de fleste deltakende laboratorier vil rapportere en slik alkanblanding som f.eks. ekstraksjonsbensin eller petroleter.

I tabell 4.2 er ført opp besvarelsesdato (28 dager er max svartid!) for hvert laboratorium. Her finnes også presisjonen slik den kommer fram ved toveis variansanalyse (A2). Den varierer fra 3,4% til 7%, untatt laboratorium B og E som har presisjon på 18,7% og 41,7%.

Tabell 4.3 og fig. 4.2 viser 95% konfidensgrenser for forholdet mellom resultater og snitt. De fleste verdiene overlapper både med snittet og med facit. I og med at vi ikke kjenner den nøyaktige verdien, er det ikke mulig å gi svar på hvor stor gjenfinningen virkelig har vært. Hvert laboratorium må se seg selv i forhold til snittet, facit og til andre laboratorier. Tabell 4.3 og fig. 4.2 er ikke korrigert for forskjeller som følge av spredningen i til-laging av prøver (luftvolummålinger, væskedoseringshastighet).

Tabell 4.2

Oversikt over besvarelsesdato og presisjon (ref. tabell A2.1-7).

Prøvene ble sendt fra YHI 25.1.80.

Laboratorium	besvart dato	presisjon %
A	14.2	3.4
B	6.2	18.7
C	5.2	3.5
D	8.2	7.0
E	19.2	41.7
F	11.2	3.8
G	13.2	4.0
H	-	-
I	-	-

Tabell 4.3

95% konfidensgrenser for gjennomsnittet av forholdet
resultater/snitt (snitt = 100).

	K O M P O N E N T				
	Ekstraksjons- bensin	Aceton	Etylacetat	Metyyletyl- keton	Toluen
A	91.7-103.3	95.5-106.9	101.0-111.8	99.3-106.9	94.7-112.7
B ¹⁾	85.9-94.5	126.1-137.9	108.5-130.3	124.5-140.7	96.9-108.9
C	103.3-107.7	97.5-109.7	96.8-103.0	93.3-105.3	97.2-102.0
D ¹⁾	98.1-107.7	102.2-112.4	91.1-105.3	111.1-124.5	96.1-110.7
E	88.0-173.0	20.6-145.2	60.5-115.9	40.3-119.9	96.2-128.4
F	89.7-98.5	90.5-103.3	95.5-100.3	93.9-105.1	93.0-98.2
G	111.3-122.1	81.7-100.5	91.4-103.6	94.4-101.8	93.7-101.7
Facit ¹⁾	91.8-103.0	99.9-112.5	92.9-101.5	135.3-149.7	85.5-95.7

1) METYLETYLKETON i prøve 3 unntatt.

VEDLEGG A1
ANALYSERESULTATER

Tabell A1.1

Analyseresultater fra laboratorium A, datert 14/2-80

Prøve Nr.	Komponent i PPM				
	Bensin 60/80	Aceton	Etylacetat	METYL- ETYLKETON	TOLUEN
1	19.3	31.3	54.2	35.8	105
2	40.4	21.8	18.8	41.1	32.8
3	23.7	86.2	38.0	12.0	17.9
4	104	54.2	46.9	100	89.5
5	188	77.3	65.3	97.8	124
6	38.2	59.0	101	72.3	198

Tabell A1.2

Analyseresultater fra laboratorium B, datert 6/2-80

Prøve	Komponent i PPM				
Nr.	ACETON	METYL- ETYLKETON	ETYLACETAT	PETROLEUM- ETER 60-80	TOLUEN
1	39.1	47.2	54.1	62.7	96.7
2	32.2	57.3	25.1	141	38.8
3	108	26.3	42.4	85.6	18.2
4	73.5	133	57.5	329	90.9
5	104	129	73.3	594	124
6	69.3	82.9	97.1	112	170

* Angitt: mg/m³

Tabell Al.3

Analyseresultater fra laboratorium c, datert 5/2-80

Prøve Nr.	Komponent i PPM				
	EKSTRAKSJONS- BENSIN	ACETON	ETYL- ACETAT	METYLETYL- KETON	TOLUEN
1	21.6	33.8	50.5	35.4	96.6
2	47.2	26.6	19.7	42.6	38.6
3	26.9	83.6	32.6	9.71	16.0
4	107	51.8	43.9	100	84.6
5	199	78.0	62.6	98.2	122
6	38.1	55.1	92.4	69.0	176

Tabell Al.4

Analyseresultater fra laboratorium D, datert 8/2-80

Prøve Nr.	Komponent i PPM				
	EKSTRAK- SJONSBENSIN	ACETON	ETYLACETAT	METYLETYL- KETON	TOLUEN
1	22.2	33.6	51.3	43.1	106
2	48.6	27.1	20.3	51.9	43.1
3	24.8	87.1	36.3	16.5	15.5
4	99.9	53.6	40.0	109	86.4
5	184	78.6	54.6	109	117
6	38.9	62.1	89.0	80.1	188

Tabell A1.5

Analyseresultater fra laboratorium E, datert 19/2-80

Prøve Nr.	Komponent i PPM							
	N-HEXAN	METYL CYCLOPENTAN	ACETON	CYCLOHEXAN	ETYLACETAT	METYLETYL- KETON	TOLUEN	UKJENT
1	15.3	2.8	50.2	2.0	53.1	36.7	96.8	Ca 50
2	52.9	7.0	10.8	4.7	23.4	47.8	39.1	Ca 5
3	23.5	1.7	127.7	0.6	21.1	1.7	15.6	Ca 2
4	106.5	11.3	27.5	4.8	25.4	92.9	101.8	Ca 20
5	252.4	114.5	33.9	12.1	47.0	51.5	154.5	Ca 50
6	38.3	2.6	21.0	0.78	98.3	66.9	229.6	Ca 1

Tabell A.1.6

Analyseresultater fra laboratorium F, datert 11/2-80

Prøve Nr.	Komponent				
	SUM* ALKANER	ACETON	ETYLACETAT	ETYLMETYL- KETON	TOLJEN
1	19.2	31.8	48.9	34.9	91.2
2	42.5	23.8	19.7	41.1	36.8
3	25.8	78.7	33.4	12.1	16.3
4	92.0	55.5	43.8	91.8	82.6
5	166	66.8	57.1	93.3	110
6	34.8	50.7	90.6	67.8	170

*SUM av n-hexan, 2-metylpentan (evt. 2,3-dimetylbutan),
3-metylpentan, 2,4-dimetylpentan, Cyklohexan.

Tabell Al.7

Analyseresultater fra laboratorium G, datert 13/2-80

Prøve Nr.	Komponent i PPM				
	INDUSTRI-BENSIN HEXANTYPE 63/80	ACETON	ETYL- ACETAT	METYL- ETYLKENTON	TOLUEN
1	22.8	23.8	45.4	34.1	90.4
2	50.9	20.5	18.9	43.1	37.9
3	30.3	73.6	32.3	10.4	16.4
4	121.2	53.7	46.3	99.3	86.0
5	227.3	75.8	63.1	94.0	118.8
6	42.1	52.1	87.4	64.8	167.4

VEDLEGG A.2

VARIANSANALYSER

TABELL A2.1

VARIANSANALYSE FOR LABORATORIUM A

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %

Prøve nr.	K O M P O N E N T					Middel	Std.avvik
	Ekstraksjonsbensin	Aceton	Etylacetat	Metyletylketon	Toluen		
1	93.8	101.4	108.3	102.1	107.3	102.6	5.8
2	90.4	91.0	96.5	97.9	86.7	92.5	4.6
3	93.7	105.3	110.1	108.6	109.0	105.3	6.8
4	103.3	100.8	106.2	102.3	104.3	103.4	2.0
5	102.0	102.7	107.9	102.1	104.8	103.9	2.5
6	101.9	105.7	109.7	105.6	110.1	106.6	3.4
Middel	97.5	101.2	106.4	103.1	103.7		
Std.avvik	5.5	5.4	5.1	3.6	8.6		

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P(%)
Komponenter	4	8.1	5.8	99.9
Prøver	5	11.3	11.3	100.0
Feil	20	3.4		
Total	29			

TABELL A2.2

VARIANSANALYSE FOR LABORATORIUM B

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %

Prøve nr.	K O M P O N E N T					Middel	Std.avvik
	Ekstraksjonsbensin	Aceton	Etylacetat	Metyletylketon	Toluen		
1	86.5	126.7	108.1	134.7	98.8	111.0	19.8
2	89.5	134.4	128.9	136.5	102.5	118.4	21.1
3	96.1	132.0	122.8	238.0	110.8	139.9	56.4
4	92.7	136.7	130.1	136.0	105.9	120.3	19.9
5	91.5	138.1	121.1	134.6	104.8	118.0	19.8
6	84.8	124.2	105.5	121.1	94.5	106.0	16.9
Middel	90.2	132.0	119.4	150.1	102.9		
Std.avvik	4.1	5.6	10.4	43.4	5.7		
Middel*				132.6			
Std.avvik*				6.5			

* Prøve 3 unntatt

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P(%)
Komponenter	4	57.8	9.6	100.0
Prøver	5	26.0	1.93	88.0
Feil	20	18.7		
Total	29			

Tabell A2.3

VARIANSANALYSE FOR LABORATORIUM C

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %

Prøve nr.	K O M P O N E N T					Middel	Std.avvik
	Ekstraksjons- bensin	Aceton	Etylacetat	Metyletyl- keton	Toluen		
1	105.0	109.5	100.9	101.0	98.7	103.0	4.3
2	105.7	111.0	101.1	101.5	102.0	104.3	4.2
3	106.3	102.2	94.4	87.9	97.4	97.6	7.1
4	106.2	96.4	99.4	102.3	98.6	100.6	3.8
5	108.0	103.6	103.4	102.5	103.1	104.1	2.2
6	101.6	98.8	100.3	100.8	97.8	99.9	1.5
Middel	105.5	103.6	99.9	99.3	99.6		
Std.avvik	2.1	5.8	3.0	5.7	2.3		

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P(%)
Komponenter	4	6.8	3.7	95.6
Prøver	5	5.9	2.8	96.7
Feil	20	3.5		
Total	29			

Tabell A2.4

VARIANSANALYSE FOR LABORATORIUM D

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %

Prøve nr.	K O M P O N E N T						Toluen	A L L E		UNNTATT METYLETYLKETON	
	Ekstraksjonsbensin	Aceton	Etylacetat	Metyletylketon	Middel	Std.avvik		Middel	Std.avvik		
1	107.9	108.9	102.5	123.0	110.1	7.6	108.3	110.1	7.6		
2	108.8	113.1	104.2	123.6	112.7	7.2	113.9	112.7	7.2		
3	98.0	106.4	105.2	149.3	110.7	22.2	94.4	110.7	22.2	101.0	5.8
4	99.2	99.7	90.5	111.5	100.3	7.5	100.7	100.3	7.5		
5	99.9	104.4	90.2	113.7	101.4	8.6	98.9	101.4	8.6		
6	103.7	111.3	96.7	117.0	106.6	7.8	104.5	106.6	7.8		
Middel	102.9	107.3	98.2	123.0	103.4		103.4				
Std.avvik	4.6	4.9	6.8	13.8	7.0		7.0				
Middel*				117.8							
Std.avvik*				5.4							

* Unntatt prøve 3

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	(P%)
Komponenter	4	23.4	11.1	100.0
Prøver	5	11.5	2.7	95.9
Feil	20	7.0		
Total	29			

Tabell A2.5

VARIANSANALYSE FOR LABORATORIUM E

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %

Prøve nr.	K O M P O N E N T					Middel	Std.avvik
	Ekstraskjons- bensin	Aceton	Etylacetat	Metyletyl- keton	Toluen		
1	97.7	162.7	106.1	104.7	98.9	114.0	27.4
2	144.6	45.1	120.1	113.9	103.3	105.4	37.0
3	102.0	156.0	61.1	15.4	95.0	85.9	52.1
4	121.7	51.2	57.5	95.0	118.6	88.8	33.2
5	205.7	45.0	77.6	53.7	130.5	102.5	66.6
6	111.1	37.6	106.8	97.7	127.6	96.2	34.5
Middel	130.5	82.9	88.2	80.1	112.3		
Std.avvik	40.5	59.4	26.4	37.9	15.3		

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P.(%)
Komponenter	4	53.4	1.64	80.9
Prøver	5	23.7	0.32	10.5
Feil	20	41.7		
Total	29			

Tabell A2.6

VARIANSANALYSE FOR LABORATORIUM E

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %

Prøve nr.	K O M P O N E N T					Middel	Std.avvik
	Ekstraksjons- bensin	Aceton	Etylacetat	Metyletyl- keton	Toluen		
1	93.3	103.0	97.7	99.6	93.2	97.4	4.2
2	95.1	99.3	101.1	97.9	97.3	98.2	2.3
3	102.0	96.2	96.8	109.5	99.3	100.7	5.4
4	91.3	103.2	99.1	93.9	96.3	96.8	4.6
5	90.1	88.7	94.3	97.4	92.9	92.7	3.4
6	92.8	90.9	98.4	99.0	94.5	95.1	3.5
Middel	94.1	96.9	97.9	99.5	95.6		
Std.avvik	4.2	6.1	2.3	5.3	2.5		

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	4	5.1	1.8	85.1
Prøver	5	6.1	2.6	95.5
Feil	20	3.8		
Total	29			

Tabell A2.7

VARIANSANALYSE FOR LABORATORIUM G

b) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %

Prøve nr.	K O M P O N E N T					Middel	Std.avvik
	Ekstraksjonsbensin	Aceton	Etylacetat	Metyletylketon	Toluen		
1	110.8	77.1	90.7	97.3	92.4	93.7	12.2
2	113.9	85.6	97.0	102.7	100.2	99.9	10.2
3	119.8	89.9	93.6	94.1	99.9	99.5	11.9
4	120.3	99.9	104.8	101.6	100.2	105.4	8.6
5	123.4	100.7	104.2	98.1	100.4	105.3	10.3
6	112.3	93.4	94.9	94.6	93.1	97.7	8.2
Middel	116.7	91.1	97.5	98.1	97.7		
Std.avvik	5.1	9.0	5.8	3.5	3.8		

a) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P(%)
Komponenter	4	23.7	35.4	100.0
Prøver	5	10.2	6.5	100.0
Feil	20	4.0		
Total	29			

Tabell A2.8

VARIANSANALYSE FOR FACIT

a) Forholdet mellom facit og snitt (%)

Prøve nr.	K O M P O N E N T						A L L E		M E T Y L E T Y L K E T O N	
	Ekstraksjonsbensin	Aceton	Etylacetat	Metyletylketon	Toluen	Middel	Std.avvik	Middel	Std.avvik	
	1	93.1	102.4	95.0	148.3	87.3	105.2	24.7	94.4	6.2
2	91.2	97.6	91.0	138.2	84.6	100.5	21.6	91.1	5.3	
3	105.4	115.5	102.7	176.7	98.6	119.8	32.4	105.5	7.2	
4	101.1	108.7	100.4	148.3	93.2	110.8	22.0	100.9	6.3	
5	98.1	106.9	97.2	135.5	90.7	105.7	17.6	98.3	6.6	
6	95.6	106.0	96.6	142.1	88.9	105.8	21.1	96.8	7.1	
Middell	97.4	106.2	97.2	148.2	90.6					
Std.avvik	5.3	6.0	4.1	14.9	4.9					
				142.5*						
				5.8*						

* uten prøve 3

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	4	56.8	117.9	100.0
Prøver	5	14.8	8.0	100.0
Rest	20	5.2		
Total	29			

Tabellen forts. på neste side.

c) ANOVA-tabell (unntatt metyletylketon)

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	3	15.7	209.5	100.0
Prøver	5	10.1	86.2	100.0
Rest	15	1.1		
Total	23			

VEDLEGG A.3

STATISTIKK, FORMLER

Feil-kvadratsum: $ESS = TSS - RSS$

eller x): $ESS = TSS - RSS - CSS$

Frihetsgrader (df):

Rekker: $df_1 = r - 1$

x)
Kolonner : $df_2 = c - 1$

Total: $df_4 = \sum_{i=1}^r c_i - 1$

Feil: $df_3 = df_4 - df_1 - df_2$

Varianser beregnes som $MS = SS/df$

Spredninger (standard avvik): $S = \sqrt{MS}$

F-verdier:

Rekker: RMS/EMS

Kolonner: CMS/EMS

Sannsynligheten beregnes ut fra F-fordeling med df_1 , henholdsvis df_2 og df_3 frihetsgrader (tabellverdi eller regnemaskinprogram) som gir P, eventuelt P%, som angir sannsynligheten for at rekker eller kolonner er forskjellige.

x) ved 2-veis variansanalyse

Feil-kvadratsum: $ESS = TSS - RSS$

eller x): $ESS = TSS - RSS - CSS$

Frihetsgrader (df):

Rekker: $df_1 = r - 1$

x)
Kolonner: $df_2 = c - 1$

Total: $df_4 = \sum_{i=1}^r c_i - 1$

Feil: $df_3 = df_4 - df_1 - df_2$

Varianser beregnes som $MS = SS/df$

Spredninger (standard avvik): $S = \sqrt{MS}$

F-verdier:

Rekker: RMS/EMS

Kolonner: CMS/EMS

Sannsynligheten beregnes ut fra F-fordeling med df_1 , henholdsvis df_2 og df_3 frihetsgrader (tabellverdi eller regnemaskinprogram) som gir P, eventuelt P%, som angir sannsynligheten for at rekker eller kolonner er forskjellig

x) ved 2-veis variansanalyse

A4. STATISTIKK, FORMLER.

Nedenstående formler er benyttet for utregning av statistiske parametre. Formlene finnes i de fleste elementære lærebøker om emnet.

A4.1 Variansanalyse

Forutsetning: Data er ordnet i r-rekker med c_i i data i den i-te rekke. Ved 2-veis variansanalyse må alle c_i være like (=c). Dataelement nr. j i i-te rekke er x_{ij} .

Forutsetter også normalfordelte data.

$$\text{Middelverdi for i-te rekke: } \bar{x}_i = \frac{1}{c_i} \sum_{j=1}^{c_i} x_{ij}$$

$$\text{Middelverdi for j-te kolonne}^x): \bar{x}_j = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r x_{ij}$$

$$\text{Standard avvik i i-te rekke: } S_i = \left\{ \left(\sum_{j=1}^{c_i} x_{ij}^2 - c_i \bar{x}_i^2 \right) / (c_i - 1) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Standard avvik i j-te kolonne}^x): S_j = \left\{ \left(\sum_{i=1}^r x_{ij}^2 - r \bar{x}_j^2 \right) / (r - 1) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Kvadratsummer:

$$\text{Total kvadratsum: } TTS = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{c_i} x_{ij}^2 - \left(\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{c_i} x_{ij} \right)^2 / \sum_{i=1}^r c_i$$

$$\text{Rekke-kvadratsum: } RSS = \sum_{i=1}^r \left(\sum_{j=1}^{c_i} x_{ij} \right)^2 / n_i - \left(\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{c_i} x_{ij} \right)^2 / \sum_{i=1}^r c_i$$

$$\text{Kolonne-kvadratsum}^x): CSS = \sum_{j=1}^c \left(\sum_{i=1}^r x_{ij} \right)^2 / r - \left(\sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^r x_{ij} \right)^2 / rc$$

x) Ved 2-veis variansanalyse.

A4. STATISTIKK, FORMLER.

Nedenstående formler er benyttet for utregning av statistiske parametre. Formlene finnes i de fleste elementære lærebøker om emnet.

A4.1 Variansanalyse

Forutsetning: Data er ordnet i r-rekker med c_i i data i den i-te rekke. Ved 2-veis variansanalyse må alle c_i være like (=c). Dataelement nr. j i i-te rekke er x_{ij} .

Forutsetter også normalfordelte data.

$$\text{Middelverdi for i-te rekke: } \bar{x}_i = \frac{1}{c_i} \sum_{j=1}^{c_i} x_{ij}$$

$$\text{Middelverdi for j-te kolonne}^{x)} : \bar{x}_j = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r x_{ij}$$

$$\text{Standard avvik i i-te rekke: } S_i = \left\{ \left(\sum_{j=1}^{c_i} x_{ij}^2 - c_i \bar{x}_i^2 \right) / (c_i - 1) \right\}^{1/2}$$

$$\text{Standard avvik i j-te kolonne}^{x)} : S_j = \left\{ \left(\sum_{i=1}^r x_{ij}^2 - r \bar{x}_j^2 \right) / (r - 1) \right\}^{1/2}$$

Kvadratsummer:

$$\text{Total kvadratsum: } TTS = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{c_i} x_{ij}^2 - \left(\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{c_i} x_{ij} \right)^2 / \sum_{i=1}^r c_i$$

$$\text{Rekke-kvadratsum: } RSS = \sum_{i=1}^r \left(\sum_{j=1}^{c_i} x_{ij} \right)^2 / c_i - \left(\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{c_i} x_{ij} \right)^2 / \sum_{i=1}^r c_i$$

$$\text{Kolonne-kvadratsum}^{x)} : CSS = \sum_{j=1}^r \left(\sum_{i=1}^r x_{ij} \right)^2 / r - \left(\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{c_i} x_{ij} \right)^2 / rc$$

x) Ved 2-veis variansanalyse.