

ANALYSE AV LØSEMIDLER  
INTERKALIBRERING (IV)

PER E. FJELDSTAD    MERETE GJØLSTAD

HD 854/81

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

## 1. SAMMENDRAG

Det er foretatt en interkalibrering av kullrørsanalyser mellom et dansk, et finsk, et svensk og fem norske laboratorier som analyserer løsemidler i arbeidsatmosfære. Prøvene ble laget ved Yrkeshygienisk institutt, som også har bearbeidet resultatene. Kullrørene var påsatt white spirit, etylacetat, toluen, etylglykol, butylglykol og cykloheksanon i mengder svarende til 9-50 ppm, forutsatt en luftprøve på 2-5 liter.

Resultatene viser at laboratoriene analyserer komponentene (med unntak av cykloheksanon) med systematiske feil fra  $\pm 22 - +19$  %. Presisjonen varierer for hver komponent og for hvert laboratorium fra 2-20%.

## 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 siden av de norske laboratoriene deltok også Arbeidsmiljøinstituttet i København, Arbetarskyddstyrelsen i Stockholm og Institut för arbetshygien i Helsingfors.

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 analyse-svar kan gi grunnlag for offentlige pålegg.

Ved å anvende statistiske metoder og skjønn på analyseresultatene 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, d.v.s. utnytte erfaringer fra alle de deltagende laboratoriene.
5. Konkurransenmomentet kan være en spore til ekstra innsats.

Ved denne interkalibreringen ble prøver sendt ut den 8. oktober 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: Arbetarskyddstyrelsen, 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 - I, svar dato er ført opp i tabell 4.2.

### 3. EKSPERIMENTELT

#### 3.1 Preparering av prøvene

Resultatene av forrige interkalibrering viste at vi fremdeles ikke har full kontroll over standardgassgeneratoren. Prøvene ble derfor fremstilt på samme måte som ved tidligere interkalibreringer ved å tilføre kullrørene kjente mengder av løsemidler, noe som ikke helt tilsvarer reelle prøver.

De forskjellige komponentene ble påsatt ved å injisere direkte på kullet, 2  $\mu$ l av blandinger av følgende komponenter :

White spirit (Solvesso 100)  
Etylacetat  
toluen  
Etylglykol  
Butylglykol  
Cykloheksanon

Blandingen var ment å simulere prøver fra serigrafisk industri (silketrykk). For at analysebesvarelsene skulle få en form som tilsvarende rutineanalysene, skulle beregningen av resultatene gjøres som om det var gått 2 - 5 liter luft gjennom rørene. Facit er ført opp i tabell 3.1 sammen med prøvenes luftvolum.

Tabell 3.1

Oversikt over beregnede luftkonsentrasjoner (ppm) og luftvolum for de utsendte prøvene.

Prøve nr.	K O M P O N E N T I P P M						LUFTVOL.
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon	liter
1	21,3	9,98	18,7	19,4	7,63	9,62	5
2	23,8	17,10	46,7	16,0	12,8	30,5	3
3	18,4	49,6	23,6	24,9	37,7	69,5	2
4	14,0	30,3	13,7	10,1	7,61	13,9	5
5	23,4	50,5	22,8	17,2	12,7	23,2	3
6	9,2	24,8	11,8	12,5	18,8	34,7	4

### 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 er generelt oppfordret til å la prøvene gå inn i den normale analyserutinen. Både eluering av kullrørene og de gasskromatografiske betingelsene varierer en del. I tabell 3.2 finnes en oversikt over analysebetingelsene.

Tabell 3.2 OVERSIKT OVER ELUERINGS- OG ANALYSEBETINGELSER FOR DE DELTAKENDE LABORATORIER

Laboratorium	GC	Detektor	Kolonner	Temp.	Elueringsmiddel
A	HP 5840 A	FID	Forkolonne: 1,5 m 12% TCEP på Chrom P 60/80 mesh Analysekolonne: 2 m 10% TCEP på Chrom P 60/80 mesh	92° C	DMF
B	HP 5840 A	FID	0,1% SP-1000/Carbopac C	150°C-180°C 30°C/min	CS <sub>2</sub>
C	SIGMA 4	FID	10% FFAP Chromosorb 101 Carbowax 20 M TRIS	80°C 150°C 100°C, 130°C 90°C	CS <sub>2</sub>
D	HP 5880 Carlo Erba	FID	TCEP 10% TCEP +10% DNP	90°C 90°C	DMF
E	Perkin Elmer 3930	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 <sub>2</sub>
F	SIGMA 4	FID	15% Carbowax 20 M på Chrom W 80/100 mesh 10% TCEP på Chrom P AW 100/120 mesh 20% SP-2100/0,1% CW 1500 på Supelcoport 100/120 mesh	80°C 93°C 100°C	CS <sub>2</sub>
G	-	FID	Carbowax 400 Carbowax 20 M FFAP	-	CS <sub>2</sub>
H	-	FID	PEG 400 SP 1000 SP 2100 FFAP TCEP Kvalitativt	90°C	CS <sub>2</sub>
I	Perkin Elmer F 11	FID	Carbowax 20 M, 10% på Chromosorb P	80°C 140°C	

#### 4. VURDERING AV RESULTATENE

##### 4.1 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 outsider influere på vurderingen av resultatene.

Falske positive resultater (d.v.s. 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.)

##### 4.2 Samlet vurdering av resultatene

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

De fleste laboratoriene har analysert white spirit, etylacetat og toluen tilfredsstillende.

Etylglykol og butylglykol derimot har falt noe vanskeligere. Enkelte laboratorier har åpenbart ikke klart å skille disse forbindelsene fra komponentene i white spirit, eller har ikke funnet dem. Gjenfinningen er også lav for enkelte laboratorier.

Cyklohexanon har falt uheldigst ut for alle laboratoriene, med enten lav gjenfinning eller stor usikkerhet. Det skyldes antagelig vansker med desorbsjon, men det er også mulig at arealberegning faller vanskeligere p.g.a. lave og brede topper.

I tabell 4.1 er ført opp besvarelsesdato for hvert laboratorium. Her finnes også presisjonen slik den kommer fram ved toveis variansanalyse (A2). Den varierer fra 3,3% til 10,8%.

Fig. 4.1 viser 95% konfidensgrenser for forholdet mellom resultater og facit. De fleste verdiene overlapper med facit.

Tabell 4.1

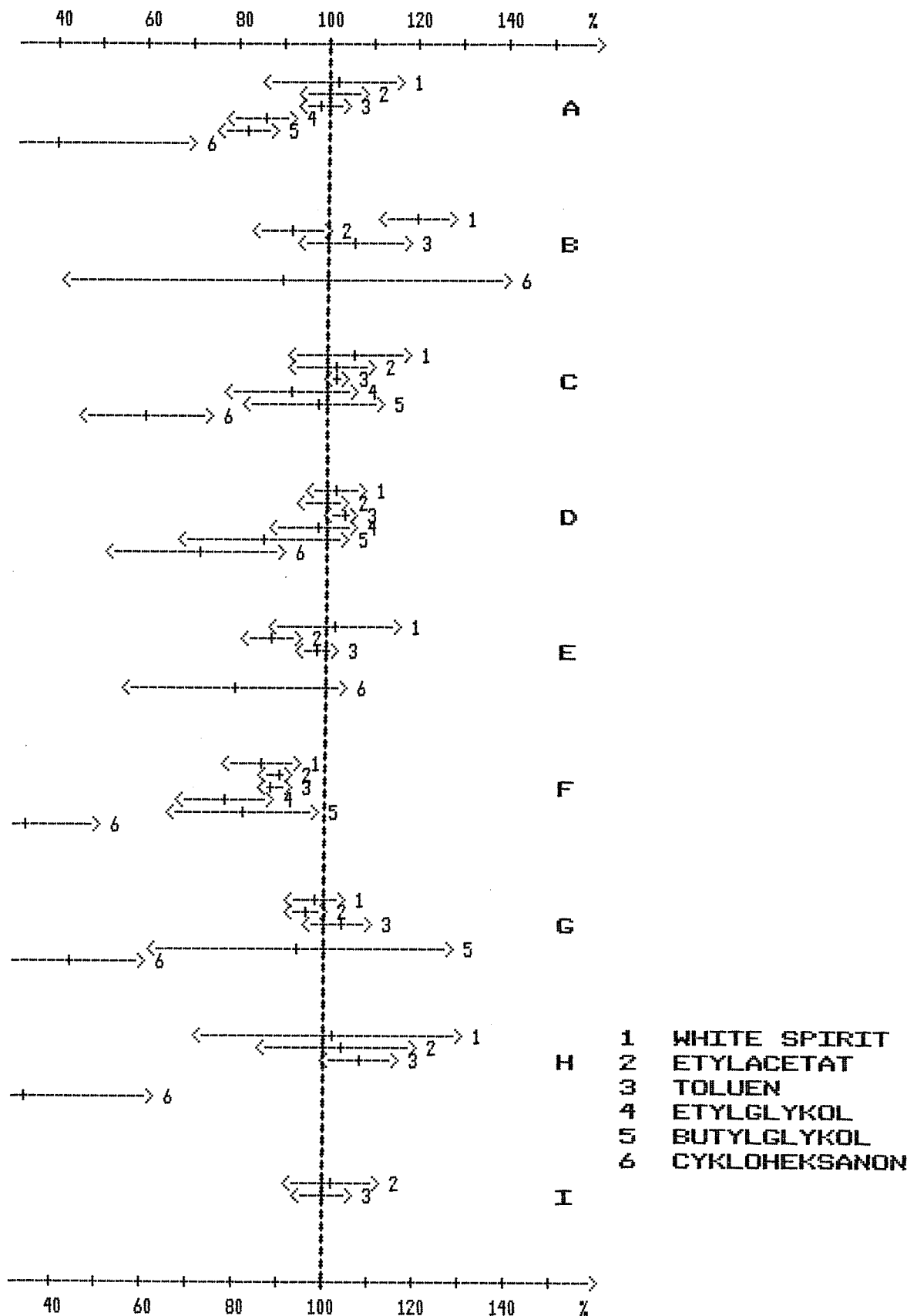
Oversikt over besvarelsesdato og presisjon (ref. tabell A2.1-9).

Prøvene ble sendt fra Yrkeshygienisk institutt 8.10.1980.

Laboratorium	Besvart dato	Presisjon %
A	11.11.	5,6
B	20.11.	10,8
C	24.10.	8,1
D	20.10.	4,7
E	21.11.	5,0
F	6.11.	5,1
G	12.11.	7,3
H	11.11.	10,1
I	12.11.	3,3

FIGUR 4.1

MIDLERE GJENFINNING MED 95% KONFIDENSGRENSER





VEDLEGG A1

ANALYSERESULTATER

Tabell A1.1

Analyseresultater for laboratorium A, datert 11.11.80.

Prøve nr.	KOMPONENT I PPM					
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon
1	20,1	10,2	18,6	16,8	6,39	2,13
2	23,3	16,9	45,8	13,7	10,3	11,3
3	20,1	50,0	23,5	21,3	30,7	35,6
4	14,7	32,2	14,1	9,15	6,68	5,71
5	21,9	49,9	22,2	14,4	10,5	8,95
6	9,72	24,4	11,3	10,1	15,1	19,4

Tabell A 1.2

Analyseresultater for laboratorium B, datert 20.11.80.

Prøve nr.	K O M P O N E N T I P P M					
	White-spirit*)	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklohexanon**)
1	25,9	9,44	20,5	-	-	11,9
2	28,8	14,6	50,4	-	-	28,8
3	21,6	44,8	25,3	-	-	54,0
4	15,8	28,7	13,3	-	-	14,1
5	28,8	47,6	25,3	-	-	16,3
6	10,9	22,6	12,1	-	-	25,5

\*) For whitespirit har vi beregnet  $1 \text{ mg/m}^3 = 4,90 \text{ PPM}$

\*\*) Antatt at cyklohexanon er feilidentifisert som o-xylen. Verdiene er korrigert for molvekt av YHI.

Det er identifisert trikløretylen i flere av prøvene.

Tabell A 1.3

Analyseresultater for laboratorium C, datert 24.10.80.

Prøve nr.	K O M P O N E N T I P P M					
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cykloheksanon
1	23,5	10,6	19,3	19,8	10,4	4,73
2	25,3	17,7	47,3	13,9	11,7	17,9
3	18,5	49,8	23,9	22,0	39,0	44,7
4	14,7	31,1	13,9	8,96	7,06	8,34
5	20,0	47,2	23,9	16,6	11,9	13,4
6	8,91	24,9	11,9	11,1	19,6	23,0

Tabell A 1.4

Analyseresultater for laboratorium D, datert 20.10.80.

Prøve nr.	K O M P O N E N T I P P M					
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon
1	22,9	10,1	19,7	19,5	6,66	5,95
2	24,6	17,5	49,0	16,3	11,9	22,3
3	18,6	48,7	24,2	23,4	32,5	55,8
4	14,5	30,4	14,3	10,1	7,42	9,77
5	23,9	48,2	23,0	16,4	9,62	14,5
6	9,10	25,0	12,3	11,3	15,3	27,3

Tabell A 1.5

Analyseresultater for laboratorium E, datert 21.11.80.

Prøve nr.	K O M P O N E N T I P P M					
	White-spirit*)	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon
1	21,4	8,97	18,2			7,80
2	23,4	14,4	45,9			23,1
3	20,4	44,7	22,7			65,6
4	13,2	27,1	13,1			9,80
5	23,6	42,6	22,9			16,0
6	9,80	22,2	11,7			30,4

\*) Sum av komponenter angitt som: Solvesso 100, O-xylen, etylbenzen, p-m-xylen.

I prøve 3 og 6 er angitt å inneholde en ukjent komponent i konsentrasjoner på h.h.v. 10,0 og 3,50 mg/m<sup>3</sup>.

Omregningsfaktor for Solvesso 100: 1 mg/m<sup>3</sup> = 4,90 ppm.

Tabell A 1.6

Analyseresultater for laboratorium F, datert 6.11.80.

Prøve nr	K O M P O N E N T I P P M					
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon
1	18,8	9,02	16,4	16,7	7,20	2,26
2	21,0	15,5	41,8	12,0	10,4	9,47
3	15,2	45,3	21,5	19,6	28,7	30,3
4	12,3	26,4	11,9	7,48	6,18	4,40
5	21,1	44,8	20,3	12,8	10,6	7,83
6	7,46	22,3	10,3	9,70	14,0	14,0

Tabell A 1.7

Analyseresultater for laboratorium G, datert 12.11.80.

Prøve nr.	K O M P O N E N T I P P M					
	White spirit*)	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon
1	20,3	9,50	18,9	-	9,00	3,50
2	24,0	16,5	47,7	-	10,3	14,6
3	18,6	46,9	23,8	-	37,8	36,3
4	13,7	29,8	14,9	-	7,20	6,00
5	21,9	47,4	23,2	-	10,1	7,50
6	9,00	24,7	12,4	-	18,2	16,3

\*) Sum av komponenter angitt som Solvesso 100 og xylen.

Tabell A 1.8

Analyseresultater for laboratorium H, datert 11.11.80.

Prøve nr.	K O M P O N E N T I P P M					
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon
1	25,2	11,1	20,2	-	-	1,45
2	25,7	16,2	49,6	-	-	10,1
3	16,8	53,5	25,7	-	-	29,3
4	13,3	29,5	14,2	-	-	4,47
5	10,0	32,9	20,5	-	-	4,60
6	8,52	26,2	13,3	-	-	15,5

Tabell A 1.9

Analyseresultater for laboratorium I, datert 12.11.80.

Prøve nr.	K O M P O N E N T I P P M					
	H B A	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon
1	35,9	10,0	18,3	-	-	-
2	30,0	18,4	45,2	-	-	-
3	30,5	51,3	24,2	-	-	-
4	16,5	28,5	13,2	-	-	-
5	30,5	52,6	23,2	-	-	-
6	13,5	25,0	12,1	-	-	-

HBA = "High boiling aromat" M = ca 120 d = 0,88.

VEDLEGG A2

VARIANSANALYSER

Tabell A 2.1

Variansanalyse for laboratorium A.

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %.

Prøve nr.	K O M P O N E N T						Middel	St.avvik
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon		
1	94,4	102,2	99,5	86,6	83,8	22,1	81,4	29,9
2	97,9	98,8	98,1	85,6	80,5	37,1	83,0	23,8
3	109,2	100,8	99,6	85,5	81,4	51,2	87,8	20,7
4	105,0	106,3	102,9	90,6	87,8	41,1	88,9	24,7
5	93,6	98,8	97,4	83,7	82,7	38,6	82,5	22,5
6	105,7	98,4	95,8	80,8	80,3	55,9	86,1	17,9
Middel	101,0	100,9	98,9	85,5	82,7	41,0		
Std. avvik	6,5	3,0	2,4	3,2	2,8	11,9		

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	5	56,3	100,1	100
Prøver	5	7,7	1,86	87,3
Feil	25	5,6		
TOTAL	35			



Tabell. A 2.2

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
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon		
1	121,6	94,6	109,6	-	-	123,7	112,4	13,4
2	121,0	85,4	107,9	-	-	94,4	102,2	15,6
3	117,4	90,3	107,2	-	-	77,7	98,2	17,6
4	112,9	94,7	97,1	-	-	101,4	101,5	8,1
5	123,1	94,3	111,0	-	-	70,3	99,6	22,9
6	118,5	91,1	102,5	-	-	73,5	96,4	19,0
Middel	119,1	91,7	105,9			90,2		
Std. avvik	3,5	3,6	5,2			20,5		

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	3	33,2	9,55	99,9
Prøver	5	11,3	1,10	61,4
Feil	15	10,8		
TOTAL	23			

Tabell A 2.3

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
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon		
1	110,3	106,2	103,2	102,1	136,3 *)	49,2	94,2	25,4
2	106,3	103,5	101,3	86,9	91,4	58,7	91,3	17,7
3	100,5	100,4	101,3	88,4	103,4	64,3	93,1	15,1
4	105,0	102,6	101,5	88,7	92,8	60,0	91,8	16,8
5	111,1	93,5	104,8	96,5	93,7	57,8	92,9	18,6
6	96,9	100,4	100,8	88,8	104,3	66,3	92,9	14,1
Middel	105,0	101,1	102,1	91,9	97,0	59,4		
Std. avvik	5,6	4,3	1,6	6,0	6,2	6,0		

\*) Tatt ut ved beregning av middelvei og standard avvik, men ikke i variansanalysen.

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	5	42,9	27,9	100
Prøver	5	9,0	1,22	68,1
Feil	25	8,1		
TOTAL	35			

Tabell A 2.4

Variansanalyse for laboratorium D.

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %.

Prøve nr.	K O M P O N E N T						Middel	Std avvik
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon		
1	107,5	101,2	105,3	100,5	87,3	61,9	94,0	17,2
2	103,4	102,3	104,9	101,9	93,0	73,1	96,4	12,2
3	101,1	98,2	102,5	94,0	86,2	80,3	93,7	8,8
4	103,6	100,3	104,4	100,0	97,5	70,3	96,0	12,9
5	102,1	95,5	100,9	95,4	75,8	62,5	88,7	16,0
6	98,9	100,8	104,2	90,4	81,4	78,7	92,4	10,7
Middel	102,8	99,7	103,7	97,0	86,9	71,1		
Std. avvik	2,9	2,5	1,7	4,5	7,8	7,8		

b) ANOVA -tabell

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	5	30,9	42,1	100
Prøver	5	6,9	2,12	91,4
Feil	25	4,7		
TOTAL	35			

Tabell A 2.5

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
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon		
1	100,5	89,9	97,3	-	-	81,1	92,2	8,6
2	98,3	84,2	98,3	-	-	75,7	89,1	11,1
3	110,7	90,1	96,2	-	-	94,4	97,9	8,9
4	94,4	89,4	95,6	-	-	70,5	87,5	11,6
5	100,9	84,4	100,4	-	-	69,0	88,7	15,2
6	106,5	89,5	99,2	-	-	87,6	95,7	8,8
Middel	101,9	87,9	97,8	-	-	79,7		
Std. avvik	5,9	2,8	1,8	-	-	10,0		

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	3	24,5	24,0	100
Prøver	5	8,4	2,81	96
Feil	15	5,0		
TOTAL	23			

Tabell A 2.6

Variansanalyse for laboratorium F.

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %.

Prøve nr.	K O M P O N E N T						Middel	Std. avvik
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon		
1	88,3	90,4	87,7	86,1	94,4	23,5	78,4	27,0
2	88,2	90,6	89,5	75,0	81,3	31,1	76,0	22,8
3	82,6	91,3	91,1	78,7	76,1	43,6	77,3	17,6
4	87,9	87,1	86,9	74,1	81,2	31,7	74,8	21,8
5	90,2	88,7	89,0	74,4	83,5	33,8	76,6	21,8
6	81,1	89,9	87,3	77,6	74,5	40,4	75,1	18,0
Middel	86,4	89,7	88,6	77,7	81,8	34,0		
Std. avvik	3,6	1,5	1,6	4,5	7,0	7,2		

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	5	52,0	105,3	100
Prøver	5	3,3	0,42	17,1
Feil	25	5,1		
TOTAL	35			

Tabell A 2.7

Variansanalyse for laboratorium G.

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %.

Prøve nr.	K O M P O N E N T						Middel	Std. avvik
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon		
1	95,3	95,2	101,1	-	118,0	36,4	89,2	31,0
2	100,8	96,5	102,1	-	80,5	47,9	85,6	22,8
3	101,1	94,6	100,8	-	100,3	52,2	89,8	21,2
4	97,9	98,4	108,8	-	94,6	43,2	88,6	25,9
5	93,6	93,9	101,8	-	79,5	32,3	80,2	27,9
6	97,8	99,6	105,1	-	96,8	47,0	89,3	23,9
Middel	97,8	96,3	103,3	-	94,9	43,2		
Std. avvik	3,0	2,3	3,1	-	14,2	7,5		

b) ANOVA -tabell

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	4	60,7	69,0	100
Prøver	5	8,3	1,28	70,0
Feil	20	7,3		
TOTAL	29			

Tabell A 2.8

Variansanalyse for laboratorium H.

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %.

Prøve nr.	K O M P O N E N T						Middel	Std avvik
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon		
1	118,3	111,2	108,0	-	-	15,1	88,2	48,9
2	108,0	94,7	106,2	-	-	33,1	85,5	35,4
3	91,3	107,9	108,9	-	-	42,2	87,6	31,3
4	95,0	97,4	103,6	-	-	34,1	82,5	32,5
5	42,7	65,2	89,9	-	-	19,8	54,4	30,0
6	92,6	105,6	112,7	-	-	44,7	88,9	30,7
Middel*	101,0	103,4	107,9	-	-	33,8		
Std. avvik *	11,7	7,0	3,4	-	-	11,6		

\*Prøve 5 unntatt.

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	3	82,3	44,8	100
Prøver	5	26,6	4,69	99,6
Feil	15	12,3		
TOTAL	23			

c) ANOVA-tabell, Prøve 5 unntatt.

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	3	78,8	60,9	100
Prøver	4	5,1	0,259	9,9
Feil	12	10,1		
TOTAL	19			

Tabell A 2.9

Variansanalyse for laboratorium I.

a) Forholdet mellom analyseresultat og snitt i %.

Prøve nr.	K O M P O N E N T						Middel	Std. avvik
	White-spirit	Etyl-acetat	Toluen	Etyl-glykol	Butyl-glykol	Cyklo-heksanon		
1.		100,2	97,9				99,0	1,7
2		107,6	96,8				102,2	7,7
3		103,4	102,5				103,0	0,6
4		94,1	96,4				95,2	1,6
5		104,2	101,8				103,0	1,7
6		100,8	102,5				101,7	1,2
Middel		101,7	99,6					
Std. avvik		4,6	3,0					

b) ANOVA-tabell

	df	S	F-verdi	P (%)
Komponenter	1	3,6	1,15	69,4
Prøver	5	4,3	1,67	77,7
Feil	5	3,3		
TOTAL	11			



## VEDLEGG A3

STATISTIKK, FORMLER

A3. STATISTIKK, FORMLER.

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

A3.1 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.

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.