

Bestemmelse usikkerhed ved prøvetagning af spildevand ved et variografisk eksperiment

Forord

Denne metode beskriver anvendelse af et variografisk eksperiment til bestemmelse af usikkerhed ved prøvetagning af spildevand. Princippet er alment anvendeligt og er beskrevet i detaljer i f.eks. /1/. Metoden er baseret på et arbejde udført af Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger. Arbejdet er beskrevet i /2/, /3/, /4/, /5/, /7/, herunder et samarbejde med Aalborg Universitet, Esbjerg /6/, og sammenfattet på dansk og engelsk i /8/.

Indhold

1. Orientering og anvendelsesområde	1
2. Reference	2
3. Definitioner	2
4. Princip	2
5. Planlægning	3
5.1 Prøveudtagning	3
5.2 Analyse	3
6. Gennemførelse af den praktiske del af eksperimentet	4
7. Databehandling	5
7.1 Manglende data	5
7.2 Stigende eller faldende trend	5
7.3 Variografisk analyse	5
7.4 Analyseusikkerhed	6
8. Resultater	6
8.1 Tolkning af resultat	6
8.2 Angivelse af prøvetagningsusikkerhed	6
9. Rapportering	7
10. Bibliografi	7
Bilag 1 Eksempel på forsøgsplan og beregning	8

1. Orientering og anvendelsesområde

Denne metode kan anvendes til at bestemme usikkerhed på udtagning og analyse af en spildevandsprøve. Metode til prøvetagning af spildevand kan være flowproportional og tidsproportional udtagning af sammensat spildevandsprøve, udtagning af stikprøve og udtagning af sammensat stikprøve. Den prøvetagningsusikkerhed, der bestemmes, er knyttet til den anvendte prøvetagningsmetode og den spildevandsstrøm og det prøvetagningssted, hvor usikkerheden er bestemt. Prøvetagningsusikkerheden er desuden afhængig af hvilken type analyseparameter, den er bestemt for, i særdeleshed om analyseparameteren er opløst eller om den er knyttet til suspenderet stof.

2. Reference

DS 3077:2013, Repræsentativ prøvetagning. Horisontal standard.

3. Definitioner

Spildevandsstrøm

Spildevand karakteriseret ved dels en geografisk placering (f.eks. adresse, navn på renseanlæg eller industri) og dels hvilken strøm på pågældende geografiske sted, der undersøges, f.eks. tilløbsvand, afløbsvand eller andre vandstrømme.

Prøvetagningssted

Det eksakte sted i spildevandsstrømmen, hvor prøvetagning foretages.

Usikkerhed (prøvetagning, analyse, måling)

En ikke-negativ parameter, der på grundlag af de benyttede oplysninger karakteriserer den spredning af de målte værdier, der kan tillægges måleresultatet.

Måleusikkerhed stammer fra prøvetagning (prøvetagningsusikkerhed) og analyse (analyseusikkerhed).

NOTE: De processer, der ligger mellem prøvetagning og analyse (f.eks. transport, konservering, neddeling), skal medtages i måleusikkerheden, og indgår typisk som en del af enten prøvetagnings- eller analyseusikkerheden.

Standardusikkerhed

Usikkerhed udtrykt som standardafvigelse.

Dækningsfaktor

En numerisk faktor, som multipliceres med en standardusikkerhed for at give en ekspanderet usikkerhed

NOTE: En dækningsfaktor er typisk mellem 2 og 3. På miljøområdet arbejdes med et konfidensniveau på 95% og en dækningsfaktor på 2.

Ekspanderet usikkerhed

Interval omkring resultatet af en måling, der kan forventes at omfatte en stor del af den fordeling af værdier, der med rimelighed (konfidens) kan tillægges måleresultatet.

Variografisk eksperiment

Til et variografisk eksperiment udtages N spildevandsprøver på systematisk vis på et givet prøvetagningssted, med anvendelse af samme prøvetagningsmetode for alle prøver. Hver spildevandsprøve analyseres individuelt, således at der fremkommer N analyseresultater. Analyseresultaterne behandles statistisk ved variografisk analyse.

4. Princip

Denne metode beskriver bestemmelse af usikkerhed for prøvetagning og analyse af en spildevandsprøve i en spildevandsstrøm fra et givet prøvetagningssted på basis af et variografisk eksperiment. Det variografiske eksperiment består af gentagen prøvetagning med anvendelse af den prøvetagningsmetode, hvis bidrag til måleusikkerheden ønskes undersøgt, og analyse af hver af de udtagne prøver for en eller flere udvalgte analyseparametre. Analyseresultaterne behandles statistisk ved variografisk analyse, og resultatet af denne dataanalyse giver et estimat for måleusikkerheden for den valgte kombination af prøvetagningsmetode og analyseparameter på det pågældende prøvetagningssted.

5. Planlægning

5.1 Prøveudtagning

5.1.1 **Prøvetagningslokalitet** skal identificeres éntydigt. Det omfatter identifikation af såvel spildevandsstrøm (adresse eller anden geografisk lokalisering og vandstrøm) som placering af prøvetagningsstedet i spildevandsstrømmen på lokaliteten. De fysiske forhold på prøvetagningsstedet vil i større eller mindre grad have indflydelse på prøvetagningsusikkerheden, hvorfor den prøvetagningsusikkerhed, der bestemmes, vil være knyttet til det præcise prøvetagningssted.

5.1.2 **Prøvetagningsmetode** skal identificeres. Samme metode skal anvendes under hele eksperimentet.

5.1.3 **Antal gentagelser** af prøvetagningen med tilhørende analyser skal besluttes. Prøvetagning skal ske mindst 20 gange med ensartet mellemrum. Mellemrummet kan være i tid eller i spildevandsmængde, der er passeret forbi prøvetagningsstedet. Mellemrummet skal være kortest muligt, dog mindst så langt, at normal prøvetagningsprocedure kan følges.

Det er en forudsætning for den statistiske analyse, at der er ensartet mellemrum mellem de gentagne prøvetagninger.

NOTE: Gentagelse 20 gange er et absolut minimum, som vil medføre nogen usikkerhed på bestemmelse af måleusikkerheden, fordi der er risiko for, at enkelthændelser, som f.eks. kraftigt regnvejr, og periodisk variation ikke i fuldt omfang udjævnes i den statistiske dataanalyse. Antallet er ikke tilstrækkeligt som redskab til optimering af prøvetagningen. For en sikker bestemmelse og optimering iht. DS 3077 anbefales det at anvende 40 - 60 gange prøvetagning.

5.2 Analyse

5.2.1 Valg af analyseparameter

Til det variografiske eksperiment skal udvælges en eller flere analyseparametre, der både er repræsentative for den problemstilling, der ønskes belyst med undersøgelsen, og har bedst mulig analysekvalitet, således at usikkerhed på analysen i mindst mulig grad påvirker den samlede måleusikkerhed.

Valget påvirkes også af koncentrationen af pågældende parameter i det pågældende spildevand, idet det skal undgås at anvende en parameter, hvis koncentration er tæt på analysemetodens detektionsgrænse. Grunden er dels, at analyseusikkerheden relativt set er størst tæt på detektionsgrænsen og dels, at der er risiko for at koncentrationen i enkelte prøver er under detektionsgrænsen, hvilket medfører at pågældende prøve er tabt for den statistiske dataanalyse.

Usikkerhed på prøvetagning er større for parametre, der er knyttet til suspenderet stof, end for parametre, der er fuldt opløst i spildevandet. Det variografiske eksperiment skal som minimum omfatte en parameter, der er knyttet til suspenderet stof, med mindre den problemstilling, der ønskes belyst med eksperimentet, alene omfatter opløst stoffer. Til belysning af måleusikkerheden for parametre knyttet til suspenderet stof i spildevand ved renseanlæg, er total phosphor ofte et hensigtsmæssigt valg.

5.2.2 Analyse

Tidspunkt for analyse skal planlægges fra eksperimentets start under hensyntagen til den samlede længde af det variografiske eksperiment og stabiliteten af de analyseparametre, der er valgt. Prøverne til eksperimentet må ikke opbevares i længere tid eller under andre forhold, end det er normal procedure for de valgte parametre.

Det variografiske eksperiment varer ofte så lang tid, at det er mest hensigtsmæssigt at analysere spildevandsprøverne løbende, efterhånden som de leveres til laboratoriet. Herved sikres, at

eventuel ustabilitet af prøverne ikke påvirker resultatet. Desuden medtages usikkerhed på analysen i fuldt omfang, inklusive dag-til-dag variation.

5.2.3 Analyseusikkerhed

Et variografisk eksperiment kan gennemføres uden kendskab til usikkerheden på de analyser, der udføres. Eksperimentet vil derved give information om den samlede måleusikkerhed, men det vil ikke være muligt at skille måleusikkerheden op i bidrag fra analyse og bidrag fra prøvetagning. Hvis det ønskes at kende usikkerheden på prøvetagning uafhængigt af usikkerheden på analysen, må analyseusikkerheden bestemmes. Det er ikke tilrådeligt at anvende laboratoriets specifikation af egen analyseusikkerhed, fordi denne oftest er en generel specifikation, og derfor ikke er egnet til den statistiske dataanalyse for et specifikt prøvetagningssted.

Analyseusikkerheden for den aktuelle analyseparameter i det aktuelle spildevand bestemmes ved gentagen analyse af en af de udtagne spildevandsprøver og beregning af standardafvigelsen for analyseresultaterne.

Målingerne til bestemmelse af analyseusikkerhed skal planlægges således at alle trin, der indgår i selve det variografiske eksperiment, også indgår i bestemmelsen af analyseusikkerhed. Det kan f.eks. omfatte neddeling af spildevandsprøven, konservering, opbevaringstemperatur og gennemsnitlig opbevaringstid. Hver analyse udføres med det antal målinger, som anvendes normalt, lige som beskrevet for det variografiske eksperiment i punkt 6.1.3. Planlægningen skal også omfatte fordeling af de enkelte analyser i en eller flere analyseserier, sådan at de bedst muligt svarer til den måde, prøverne i det variografiske eksperiment analyseres.

Hvis analyserne udføres i flere serier, skal antal og tidsmellemlum mellem serier planlægges under hensyntagen til stabiliteten af den parameter, der analyseres, idet der ikke må ske ændring i koncentration i prøven i løbet af undersøgelsen.

Prøven skal analyseres mindst seks gange og helst flere for at opnå en sikker bestemmelse af spredningen på analysen.

6. Gennemførelse af den praktiske del af eksperimentet

6.1.1 **Prøveudtagning** skal ske efter normal procedure for den valgte type af prøve (flowproportional sammensat prøve (fast spildevandsmængde mellem hver delprøve i den sammensatte prøve), tidsproportional sammensat prøve (fast tidsmellemlum mellem hver delprøve i den sammensatte prøve), stikprøve, sammensat stikprøve). Reference til den anvendte procedure registreres.

6.1.2 Der skal føres normal **prøvetagningsjournal**, sådan at eventuelle fejl under prøvetagningen kan udelukkes fra databehandling. Prøvetagningsjournalen skal mindst indeholde reference til den anvendte prøvetagningsprocedure, registrering af det anvendte interval mellem de enkelte prøvetagninger og eventuelle utilsigtede hændelser under prøvetagningen.

Prøvetagningsjournalen skal følges løbende, og ekstra prøver om nødvendigt tilføjes til slut i forløbet, hvis det viser sig, at der tabes prøver under vejs (se nærmere om tabte prøver under punkt 7.1).

6.1.3 **Analyse** foretages løbende efterhånden som prøverne fra hver prøvetagning afleveres i laboratoriet, eller de opbevares og analyseres samlet ved eksperimentets afslutning, sådan som det er planlagt, jf. punkt 5.2.2.

Hver spildevandsprøve skal neddeles (hvor det er relevant) og analyseres efter normal procedure for den eller de valgte analyseparametre. Der skal udføres det samme antal målinger på hver spildevandsprøve, som beskrevet i normal procedure. Hvis analyseproceduren f.eks. angi-

ver, at analyseresultater opgives som gennemsnit af to bestemmelser, skal hvert resultat til det variografiske eksperiment ligeledes rapporteres som gennemsnit af to bestemmelser.

7. Databehandling

Når undersøgelsen er afsluttet, opstilles analyseresultaterne for de enkelte prøver i tidsfølge i et regneark, som fungerer som input til den variografiske dataanalyse.

7.1 Manglende data

Det er en forudsætning for den statistiske analyse, at der er ensartet afstand mellem prøverne enten i tid eller spildevandsmængde. Hvis en prøve er faldet ud, f.eks. som følge af analysefejl, skal den erstattes i tidsfølgen af gennemsnittet af de to prøver, der ligger på hver sin side af den manglende prøve.

Det kan højst tillades at erstatte resultatet for ¼ af prøverne som beskrevet. Mangler mere end ¼ af resultaterne, er eksperimentet mislykket og må gentages.

7.2 Stigende eller faldende trend

Hvis der er stigende eller faldende trend i koncentration over den periode, der er omfattet af undersøgelsen, vil det styrke den statistiske databehandling, hvis trenden "glattes ud" inden databehandlingen. Det gøres som følger:

Når eventuelt manglende data er indsat, beregnes gennemsnittet for alle prøver, \bar{y} .

Dernæst beregnes trenden ved lineær regression på de samme data. Det giver en hældning, α , og en afskæring på y-aksen, β .

Sluttelig beregnes for hver måling i serien, y , en "detrendet" måling, y' , ved hjælp af denne formel:

$$y' = \bar{y} - (y - (\alpha \cdot x + \beta))$$

De detrendede målinger anvendes i den variografiske analyse.

7.3 Variografisk analyse

Ved den variografiske analyse beregnes den samlede relative varians, V , mellem prøver, der er adskilt af et fast interval, j – eksempelvis naboprøver ($j = 1$), prøver adskilt af 2 ($j = 2$), 3 ($j = 3$) eller flere intervaller. De enkelte varianser, $V(j)$, plottes mod antallet af intervaller, j , i et variogram. $V(j)$ beregnes i henhold til Formel 1:

$$V(j) = \frac{\left[\sum_{i=1}^{n-j} (y'_{i+j} - y'_i)^2 \right]}{[2 \cdot (n-j) \cdot A^2]} \quad \text{Formel 1}$$

Hvor $V(j)$ er den relative varians

y'_i er koncentrationen i prøve nr. i efter eventuel detrending,

A er den gennemsnitlige koncentration for alle prøver,

n er det totale antal målinger og

j er det antal intervaller, variansen $V(j)$ beregnes for.

Beregningen kan alternativt splittes op i to dele med samme slutresultat:

$$h_i = \frac{y_i' - \bar{y}'}{\bar{y}'}$$

Formel 2

$$V(j) = \frac{\left[\sum_{i=1}^{n-j} (h_{i+j} - h_i)^2 \right]}{[2 \cdot (n - j)]}$$

Formel 3

Hvor h_i er heterogenitetsbidraget fra prøve i og de øvrige symboler er som angivet for formel 1.

$V(j)$ beregnes for et antal intervaller, j , der højst må være halvdelen (nedrundet) af det totale antal målinger, n .

Variogrammets første fem punkter ekstrapoleres til intervalafstanden $j = 0$, hvilket svarer til den relative varians, $V(0)$, i det tænkte tilfælde, at spildevandsstrømmen var stoppet, og det var muligt at foretage mange gentagne prøvetagninger i løbet af et uendeligt kort tidsrum. $V(0)$ er således et estimat for den relative varians på prøvetagning og analyse.

Databehandlingen kan udføres i regneark. Her kan med fordel anvendes et færdigt ark som f.eks. leveres sammen med DS 3077. Et eksempel på manuel beregning er vist i Bilag 1.

7.4 Analyseusikkerhed

Der beregnes et gennemsnit (\bar{x}) og en standardafvigelse (s_{analyse}) for resultaterne af alle gentagne analyser. Hertil kan f.eks. anvendes standardfunktioner, som findes i regneark fra alle producenter, Excel, Lotus 1-2-3 eller andre. Ud fra disse beregnes variationskoefficienten (CV_{analyse}), dvs. den relative standardafvigelse udregnet i procent af gennemsnitskoncentrationen:

$$CV_{\text{analyse}} = \frac{s_{\text{analyse}} \cdot 100}{\bar{x}}$$

CV_{analyse} er usikkerhedsbidraget fra analyse til den samlede måleusikkerhed.

8. Resultater

8.1 Tolkning af resultat

Den variografiske analyse giver en række statistiske estimater, hvoraf særlig $V(0)$ er af interesse i denne sammenhæng. $V(0)$ anvendes til beregning af variationskoefficienten for målingen, $CV_{\text{måling}}$, dvs. en samlet variationskoefficient for prøvetagning og analyse.

$$CV_{\text{måling}} = \sqrt{V(0)}$$

Formel 4

Hvis der skaffes information om analysekvaliteten, CV_{analyse} , jf. punkt 5.2.3, er det muligt at udskille variationskoefficienten for prøvetagning, $CV_{\text{prøvetagning}}$:

$$CV_{\text{prøvetagning}} = \sqrt{CV_{\text{måling}}^2 - CV_{\text{analyse}}^2}$$

Formel 5

8.2 Angivelse af prøvetagningsusikkerhed

$CV_{\text{prøvetagning}}$ er standardusikkerheden for prøvetagning, altså usikkerheden udtrykt som standardafvigelse. Her anvendes variationskoefficienten, dvs. den relative standardafvigelse i procent. Denne an-

vendes til beregning af den ekspanderede prøvetagningsusikkerhed, $U_{\text{prøvetagning}}$, på sædvanlig vis ved at gange med en dækningsfaktor, k .

$$U_{\text{prøvetagning}} = k \cdot CV_{\text{prøvetagning}} \quad \text{Formel 6}$$

For analyser anvendes i Miljøministeriets bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger en dækningsfaktor på 2, og det vil være rimeligt at anvende den samme dækningsfaktor for prøvetagning.

9. Rapportering

Prøvetagningsusikkerhed og dermed også den samlede måleusikkerhed er knyttet til den spildevandsstrøm og det prøvetagningssted, hvor usikkerheden er bestemt. Rapportering af prøvetagningsusikkerhed skal som minimum indeholde:

- Angivelse af prøvetagningsprincip med reference til prøvetagningsprocedure, som prøvetagningsusikkerheden er knyttet til
- Nøjagtig identifikation af spildevandsstrøm og prøvetagningssted
- Prøvetagningsusikkerheden med tydelig angivelse af, om der er tale om standardusikkerhed eller ekspanderet usikkerhed.
- Angivelse af hvilke analyseparametre prøvetagningsusikkerheden er gældende for.

NOTE: Analyseparametre kan angives som samlebetegnelse, f.eks. opløste stoffer, kombineret med den analyseparameter, der har været anvendt ved bestemmelse af prøvetagningsusikkerheden.

10. Bibliografi

- /1/ Petersen, L. & K.H. Esbensen: Representative process sampling for reliable data analysis – a tutorial, *J. Chemometrics* **19**, 625 – 647, 2005.
- /2/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Usikkerhed/fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand – Litteraturundersøgelse og forsøgsskitse. Rapport 2003, revideret 2005.
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – I. Pilotundersøgelse af variografisk analyse. Rapport 2007.
- /4/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – II. Variografisk analyse på flere renseanlæg, Rapport 2007.
- /5/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – III. Sammenlignende prøvetagning, Rapport 2007.
- /6/ Dorthe S. Kristensen: Forays in Process Analytical Technologies and Theory of Sampling: Variographic analysis of standard procedures for industrial waste water characterisation (TOS), M.Sc.Eng. dissertation, Aalborg Universitet Esbjerg, 2010.
- /7/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – IV. Usikkerhed på flowproportionale døgnprøver, Rapport 2012.
- /8/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – V. Sammenfatning af undersøgelser 2003 – 2010, Rapport 2013.

Bilag 1 Eksempel på forsøgsplan og beregning Informativt

Baggrund

Det variografiske eksperiment skal anvendes til at beskrive usikkerheden ved prøvetagning af 24 timers flowproportional sammensat prøve fra afløb fra Renseanlæg X med anvendelse af prøvetagningsprocedure YY. Placeringen i spildevandsstrømmen er identificeret til reservoir umiddelbart før V-overfald og iltningstrappe.

Proceduren for udtagning af prøve af afløbsvand følger retningslinjerne i ISO 5776-10 /a/ og Teknisk anvisning P04 – Prøvetagning renseanlæg /b/.

Planlægning

Prøvetagning gentages så mange gange, at mindst 20 godkendte prøver er opsamlet. Ny prøvetagning startes umiddelbart efter afslutning af den foregående prøvetagning. Intervallet mellem hver prøvetagning er således 24 timer \pm 2 timer, jf. kriterier for godkendelse af prøver i /b/.

Analyseparameter

Total phosphor er valgt som repræsentant for parametre knyttet til suspenderet stof.

Analyse

Det vælges at analysere prøverne løbende, hvilket betyder, at flertallet af prøver analyseres i hver sin analyseserie.

Analyseusikkerhed

Fra den første prøve i eksperimentet foretages seksdobbel neddeling og delprøverne analyseres i seks forskellige analyseserier.

Resultater

Dag	Dato	Total phosphor mg/L P						
1	onsdag	16-06-2010	0,2657	0,2729	0,2635	0,2720	0,2750	0,2853
2	torsdag	17-06-2010	0,2043					
3	fredag	18-06-2010	0,1685					
4	lørdag	19-06-2010	0,1602					
5	søndag	20-06-2010	0,1840					
6	mandag	21-06-2010	0,2261					
7	tirsdag	22-06-2010	0,2491					
8	onsdag	23-06-2010	0,2742					
9	torsdag	24-06-2010						sikring i prøvetager sprunget
10	fredag	25-06-2010	0,3811					
11	lørdag	26-06-2010						fejl: vandet løbet ved siden af dunken
12	søndag	27-06-2010	0,5107					
13	mandag	28-06-2010	0,4967					
14	tirsdag	29-06-2010	0,5517					
15	onsdag	30-06-2010	0,5332					
16	torsdag	01-07-2010	0,6111					
17	fredag	02-07-2010	0,6586					
18	lørdag	03-07-2010	0,4399					
19	søndag	04-07-2010	0,4302					
20	mandag	05-07-2010	0,2943					
21	tirsdag	06-07-2010	0,5498					
22	onsdag	07-07-2010						sikring i prøvetager sprunget

Som det ses, er der foretaget prøvetagning 22 gange med 19 godkendte prøver som resultat. Det er én mindre end planlagt, men prøvetagning er ikke fortsat på grund af tekniske vanskeligheder med prøvetagningsudstyret. Dataserien består således af 19 godkendte prøver ud af 21, hvilket svarer til, at 10% af prøverne er faldet ud. Det er acceptabelt, jf. metodens punkt 7.1.

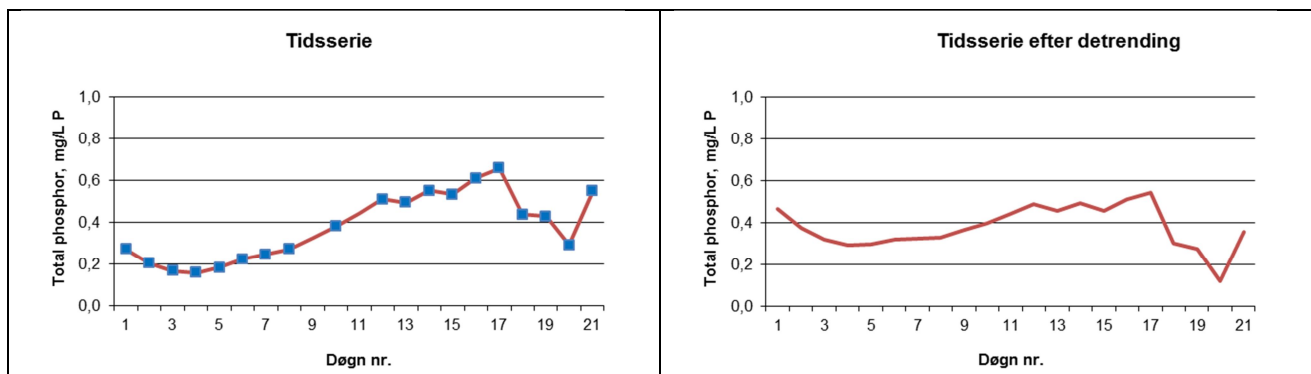
Databehandling

Manglende data og detrending

De to manglende resultater er tilføjet, og resultaterne er detrendet som beskrevet metoden, punkt 7.1 og 7.2.

		Total phosphor mg/L P			
Dag, x	Dato	oprindelige data	mg/l. tilføjet, y	residual, $y - (\alpha x + \beta)$	detrendet, y'
1	16-06-2010	0,2724	0,2724	-0,0857	0,4652
2	17-06-2010	0,2043	0,2043	0,0017	0,3778
3	18-06-2010	0,1685	0,1685	0,0568	0,3227
4	19-06-2010	0,1602	0,1602	0,0844	0,2952
5	20-06-2010	0,184	0,184	0,0798	0,2997
6	21-06-2010	0,2261	0,2261	0,0570	0,3225
7	22-06-2010	0,2491	0,2491	0,0533	0,3262
8	23-06-2010	0,2742	0,2742	0,0475	0,3320
9	24-06-2010		0,3277	0,0133	0,3662
10	25-06-2010	0,3811	0,3811	-0,0209	0,4004
11	26-06-2010		0,4459	-0,0664	0,4459
12	27-06-2010	0,5107	0,5107	-0,1119	0,4914
13	28-06-2010	0,4967	0,4967	-0,0786	0,4581
14	29-06-2010	0,5517	0,5517	-0,1144	0,4939
15	30-06-2010	0,5332	0,5332	-0,0766	0,4561
16	01-07-2010	0,6111	0,6111	-0,1352	0,5147
17	02-07-2010	0,6586	0,6586	-0,1634	0,5429
18	03-07-2010	0,4399	0,4399	0,0746	0,3049
19	04-07-2010	0,4302	0,4302	0,1035	0,2760
20	05-07-2010	0,2943	0,2943	0,2587	0,1208
21	06-07-2010	0,5498	0,5498	0,0225	0,3570
				middelværdi	0,3795
hældning, α			0,0193		
afskæring, β			0,167		
middelværdi, y -bar			0,3795		

Tidsserien med anvendelse af de målte data er vist nedenfor sammen med en tidsserie for detrendede data.



Analysekvalitet

Middelværdi, standardafvigelse og variationskoefficient beregnes for de seks identiske prøver fra 16-06-2010:

Dag	Dato	Total phosphor, mg/L P						middel- værdi	standard afvigelse	CV _{analyse}
1	16-06-2010	0,2657	0,2729	0,2635	0,2720	0,2750	0,2853	0,2724	0,00772	2,83%

Variografisk dataanalyse

Den relative varians, $V(j)$, beregnes som beskrevet i punkt 7.3. Her er anvendt beregning i et standardregneark i henhold til formel 1. Bemærk, at der alene er beregning op til $j = 10$, fordi j , som beskrevet i punkt 7.3, højst må være halvdelen (nedrundet) af det totale antal målinger, n .

Dag	y'	j :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,4652		-0,0874	-0,1425	-0,1700	-0,1655	-0,1427	-0,1390	-0,1332	-0,0990	-0,0648	-0,0193
2	0,3778		-0,0551	-0,0827	-0,0781	-0,0553	-0,0516	-0,0458	-0,0116	0,0226	0,0681	0,1136
3	0,3227		-0,0276	-0,0231	-0,0002	0,0035	0,0093	0,0435	0,0776	0,1232	0,1687	0,1354
4	0,2952		0,0045	0,0273	0,0311	0,0369	0,0711	0,1052	0,1507	0,1963	0,1630	0,1987
5	0,2997		0,0228	0,0265	0,0324	0,0665	0,1007	0,1462	0,1917	0,1585	0,1942	0,1564
6	0,3225		0,0037	0,0095	0,0437	0,0779	0,1234	0,1689	0,1356	0,1714	0,1336	0,1922
7	0,3262		0,0058	0,0400	0,0742	0,1197	0,1652	0,1319	0,1676	0,1299	0,1885	0,2167
8	0,3320		0,0342	0,0683	0,1139	0,1594	0,1261	0,1618	0,1240	0,1827	0,2109	-0,0271
9	0,3662		0,0342	0,0797	0,1252	0,0919	0,1277	0,0899	0,1485	0,1767	-0,0613	-0,0902
10	0,4004		0,0455	0,0910	0,0578	0,0935	0,0557	0,1143	0,1425	-0,0954	-0,1244	-0,2796
11	0,4459		0,0455	0,0122	0,0480	0,0102	0,0688	0,0970	-0,1410	-0,1699	-0,3251	-0,0889
12	0,4914		-0,0333	0,0024	-0,0353	0,0233	0,0515	-0,1865	-0,2155	-0,3706	-0,1344	
13	0,4581		0,0357	-0,0021	0,0566	0,0848	-0,1532	-0,1822	-0,3374	-0,1011		
14	0,4939		-0,0378	0,0208	0,0491	-0,1889	-0,2179	-0,3731	-0,1369			
15	0,4561		0,0586	0,0868	-0,1511	-0,1801	-0,3353	-0,0991				
16	0,5147		0,0282	-0,2098	-0,2387	-0,3939	-0,1577					
17	0,5429		-0,2380	-0,2670	-0,4221	-0,1859						
18	0,3049		-0,0290	-0,1842	0,0521							
19	0,2760		-0,1552	0,0810								
20	0,1208		0,2362									
21	0,3570											

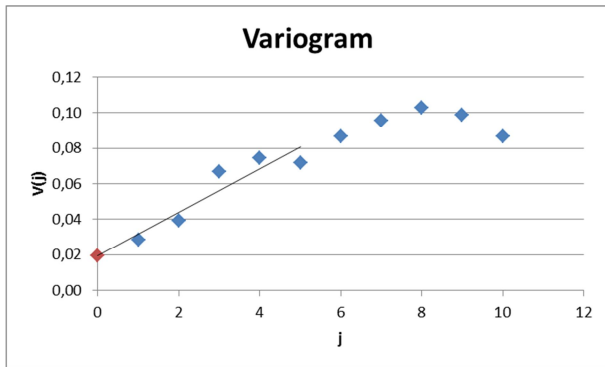
A = y' -bar 0,3795

A² 0,1440

n 21

tæller	0,1639	0,2140	0,3463	0,3649	0,3317	0,3754	0,3865	0,3855	0,3424	0,2744
nævner	5,761	5,473	5,185	4,897	4,609	4,321	4,033	3,745	3,457	3,169
V(j)	0,02845	0,03910	0,06679	0,07452	0,07198	0,08688	0,09583	0,10295	0,09906	0,08661

Resultatet kan optegnes i et variogram, der viser $V(j)$ som funktion af j :



Ud fra variogrammets første fem punkter ekstrapoleres baglæns til skæring med y-aksen, hvorved man får $V(0)$. $V(0)$ anvendes til beregning af standardusikkerheden for målingen (analyse plus prøvetagning) som variationskoefficient, $CV_{\text{måling}}$, som beskrevet i punkt 8.1, formel 4. Med viden om standardusikkerheden for analyse, CV_{analyse} , kan standardusikkerheden for prøvetagning, $CV_{\text{prøvetagning}}$, beregnes.

$V(0)$	0,0194
$CV_{\text{måling}}$	13,9 %
CV_{analyse}	2,83 %
$CV_{\text{prøvetagning}}$	13,6 %

Prøvetagningsusikkerheden udtrykkes fortrinsvis som ekspanderet prøvetagningsusikkerhed, $U_{\text{prøvetagning}}$, jf. punkt 8.2, formel 6. Her er anvendt en dækningsfaktor, k , på 2.

$U_{\text{prøvetagning}}$	27 %
---------------------------	------

Rapport

Prøvetagningsusikkerhed bestemt i henhold til nærværende metode anføres i rapporter med følgende oplysninger:

Prøvetagningsprocedure: Sammensat flowproportional døgnprøve, procedure YY

Spildevandsstrøm: afløbsvand fra Renseanlæg X

Prøvetagningssted: reservoir umiddelbart før V-overfald og iltningstrappe

Analyseparameter: total phosphor, som repræsentant for parametre knyttet til suspenderet stof

Ekspanderet prøvetagningsusikkerhed ($k = 2$): 27%.

Referencer

- /a/ DS/ISO 5667-10: Vandundersøgelse – Prøvetagning – Del 10: Vejledning om prøvetagning af spildevand, 2004.
- /b/ Naturstyrelsen, Fagdatacenter for Punktkilder: Teknisk anvisning P04 - Prøvetagning renseanlæg, 2012.