

Usikkerhed/fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand

Litteraturundersøgelse og forsøgsskitse

Eurofins A/S

**Rapport
Februar 2003
Revideret November 2005**

Usikkerhed/fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand

Litteraturundersøgelse og forsøgsskitse

Agern Allé 5
2970 Hørsholm

Tlf: 4516 9200
Fax: 4516 9292
E-mail: mmk@dhi.dk
Web: www.dhi.dk

Klient	Klientens repræsentant
Eurofins A/S	Ulla Lund

Projekt		Projekt nr.			
Usikkerhed/fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand		51814			
Forfattere		Dato			
		Februar 2003 Revideret November 2005			
		Godkendt af			
		Gert Holm Kristensen			
	Rapport	MMK	BOP/ELS	GHK	05-11-29
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
Nøgleord		Klassifikation			
Sampling; Time and flow proportional sampling; Uncertainty; Wastewater		☐ Åben			
		☐ Intern			
		☒ Tilhører klienten			

Distribution		Antal kopier	
Eurofins:	Ulla Lund	1	
DHI:	GHK-BOP-ULN-MMK	4	



INDHOLDSFORTEGNELSE

1	FORORD.....	1
2	INDLEDNING OG FORMÅL.....	1
3	AUTOMATISK PRØVETAGNING AF SPILDEVAND.....	3
3.1	Tidsproportionale blandprøver.....	3
3.2	Vandmængdeproportionale prøver.....	3
3.3	Prøvetagningsudstyr.....	4
3.3.1	Vakuumprøvetagere.....	4
3.3.2	Slangepumpeprøvetagere.....	5
4	DEFINITION AF USIKKERHEDSBEGREBER I FORHOLD TIL PRØVETAGNING.....	6
4.1	Bidrag til usikkerhed på analyseresultater.....	6
4.1.1	Korrekthed/rigtighed ved den kemiske analyse og prøvetagning.....	7
4.1.2	Præcision ved den kemiske analyse og prøvetagning.....	7
5	KILDER TIL USIKKERHED VED AUTOMATISK PRØVETAGNING AF SPILDEVAND.....	9
5.1	Usikkerheder relateret til spildevandssammensætning.....	11
5.2	Usikkerheder relateret til prøvetagningsstrategien.....	12
5.2.1	Prøvetagningsfrekvens.....	12
5.2.2	Delprøvevolumen.....	13
5.2.3	Sammenfatning.....	13
5.3	Usikkerheder relateret til prøvetagningsstedet.....	14
5.4	Usikkerheder relateret til prøvetagningsudstyret.....	14
5.4.1	Sugeslangens længde, diameter, placering og materiale.....	15
5.4.2	Sugehastighed.....	16
5.4.3	Carry-over effekt og rengøring af slanger og udstyr.....	17
5.4.4	Sedimentation i prøvekommer.....	17
5.4.5	Udmåling af delprøver.....	17
5.4.6	Måling af vandføring ved flowproportional prøvetagning.....	17
5.4.7	Operatør.....	18
5.5	Usikkerheder relateret til omgivelsesbetingelser.....	18
5.5.1	Nedbør.....	18
5.5.2	Temperatur.....	18
5.6	Usikkerheder relateret til prøvehåndtering.....	19
5.7	Kvantificering af systematiske fejl ved fejlkildeelementerne.....	19
6	METODER TIL ESTIMERING AF USIKKERHED VED AUTOMATISK PRØVETAGNING AF SPILDEVAND.....	21
6.1	Bottom-up metoden.....	21
6.2	Top-down metoden.....	22
6.2.1	Forsøgsskitse til kvantificering af systematiske og tilfældige fejl ved spildevandsprøvetagning.....	25
6.3	Teorien Om Sampling (TOS).....	26
6.3.1	De syv grundlæggende prøvetagningsfejl.....	26
6.3.2	Automatisk prøvetagning af spildevand i forhold til TOS.....	30



6.3.3	Variografisk eksperiment og analyse til kvantificering af prøvetagningsusikkerhed ved eksisterende prøvetagningsprocedurer	30
7	KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER	33
8	REFERENCER	36



1 FORORD

Denne litteraturudredning skal anvendes til at klarlægge, hvilke metoder der kan anvendes i forbindelse med praktiske undersøgelser af prøvetagningsusikkerhed og giver desuden en oversigt over kilder til prøvetagningsfejl. Udgangspunktet for projektet er, at prøvetagningsusikkerhed/fejl kun er svagt belyst i de eksisterende standarder på området, og at det ofte er hævdet, at prøvetagningsusikkerheden er 10-100 gange større end den totale usikkerhed på analyser udført på de indsamlede prøver.

Projektet er udarbejdet af DHI - Institut for Vand og Miljø for Eurofins A/S. I februar 2002 solgte DHI instituttets kemiske afdeling til Eurofins A/S, der tillige overtog DHI's hidtidige status som Miljøstyrelsens referencelaboratorium for uorganiske analyser.

Projektforslaget om "Usikkerhed ved spildevandsprøvetagning" blev udarbejdet til Miljøstyrelsen i februar 2002, mens DHI stadig var referencelaboratorium, men da ekspertisen i forhold til spildevandsprøvetagning forblev hos DHI efter frasalg af kemisk afdeling, fortsatte projektarbejdet hos DHI. DHI er akkrediteret til udførelse af spildevandsprøvetagning, herunder både stikprøvetagning samt tids- og flowproportional prøvetagning.

Projektet er blevet fulgt af en følgegruppe bestående af:
Karin Dahlgren Laursen, Miljøstyrelsen
Finn Larsen, Gefitek
Arne Kjær Sørensen, DANAK
Sabina Lind, Renseanlæg Lundtofte

2 INDLEDNING OG FORMÅL

Måleprogrammer for spildevandsudledninger kan have forskellige formål, men typisk ønskes at:

- kortlægge spildevandssammensætning og -belastning for renseanlæg eller vandområder
- kontrollere afledning fra virksomheder
- kontrollere overholdelse af udledningskrav
- kortlægge spildevandssammensætning og -belastning i kloaksystemer
- skaffe information om processer
- foretage kortlægning til en miljørevision

I forhold til disse formål er det derfor særdeles vigtigt at foretage en repræsentativ prøvetagning og flowmåling for at sikre det bedst mulige datagrundlag for vurdering af undersøgelserne.

Kravet til en repræsentativ prøvetagning er, at den på baggrund af et antal delprøver udtaget med en bestemt frekvens skal repræsentere en bestemt vandmængde. I forhold til repræsentativitet af prøvetagning betyder dette, at det overvejende drejer sig om at mi-



nimere og kontrollere de systematiske fejl, der kan opstå. Når de systematiske fejl er minimeret, vil der stadig bestå usikkerhed som følge af tilfældig variabilitet under alle trin af prøvetagningen og graden af succes med eliminering af systematiske fejl. Til dato er der kun foretaget meget få undersøgelser, som har beskæftiget sig med usikkerheden ved automatisk prøvetagning af spildevand, og kun få personer har beskæftiget sig med kvantificering/estimering af den totale usikkerhed og usikkerheden ved de mest kritiske komponenter i prøvetagningen.

Med udgangspunkt i litteratur om usikkerhed ved prøvetagning generelt og usikkerhed ved spildevandsprøvetagning specifikt, er der i denne rapport foretaget en beskrivelse af det praktiske kendskab, der er til fejlkilder og usikkerheder ved automatisk spildevandsprøvetagning samt en sammenstilling af en række teoretiske overvejelser for at arbejde med prøvetagningsusikkerhed. På denne baggrund er der herefter givet forslag til design af forsøg til kvantificering af usikkerheden ved automatisk prøvetagning af spildevand. Der tages udgangspunkt i den danske og internationale standard for prøvetagning af spildevand DS/ISO 5667-10:2004 /16/ samt Miljøstyrelsens Tekniske anvisning for punktkilder /3/.

Som beskrevet i projektforslaget fra februar 2002 har formålet med projektet været at:

- indsamle eksisterende viden om usikkerhed ved automatisk tids- og flowproportional spildevandsprøvetagning
- designe forsøg og forsøgsopstilling til kvantificering af usikkerhed af udvalgte faktorer ved automatisk prøvetagning
- opstille forslag til måleprogram i relation til udvalgte faktorer og analyseparametre, hvorved usikkerheden ved automatisk prøvetagning kan dokumenteres

Efterfølgende har det været nødvendigt at ændre formålet, idet vores opfattelse af, hvad der vil være den rigtige teoretiske baggrund for det videre arbejde med estimering af prøvetagningsfejl, har ændret sig i løbet af litteraturstudiet. "Teorien Om Sampling" (TOS) /11, 12, 13, 14/ er blevet et centralt element i forslaget til det videre arbejde. Dette betyder, at de to sidste punkter i formålet er ændret til:

- Opstilling af forslag til undersøgelsesstrategi, der kan anvendes til estimering af den totale prøvetagningsusikkerhed ved automatisk spildevandsprøvetagning
- Opstilling af skitse til undersøgelsesprogram, der inkluderer forslag til:
 - analyseparametre
 - hvilke usikkerhedselementer der skal prioriteres
 - undersøgelsessted ("site")



3 AUTOMATISK PRØVETAGNING AF SPILDEVAND

Automatisk prøvetagning af spildevand bruges til at udtage en blandprøve, som er en prøve, der er sammensat af et antal stikprøver udtaget med en frekvens og gennem en tidsperiode, som er forudbestemt. Blandprøverne sammensættes ved hjælp af automatiske prøvetagere, der typisk kan programmeres til at udtage blandprøver efter følgende to principper /1/:

- Tidsproportionale blandprøver
- Vandmængdeproportionale blandprøver

3.1 Tidsproportionale blandprøver

En tidsproportional blandprøve er sammensat af lige store prøver udtaget med et fast tidsinterval. Tidsproportionale prøver er velegnede, når koncentrationen af de stoffer, der skal analyseres, varierer, og flowet er tilnærmelsesvis konstant. Tilsvarende kan metoden anvendes, når flowet varierer, og stofkoncentrationen tilnærmelsesvis er konstant.

Tidsproportionale prøver har følgende fordele og ulemper/1/:

Fordele:

- Prøvetagningen er ikke afhængig af eksterne signalgivere i form af flowmålere
- Teknologien er velafprøvet og stabil

Ulemper:

- Metoden kræver grundigt kendskab til, hvordan koncentrationer af forskellige stoffer i spildevandet varierer over tid, hvis flowet ikke er konstant
- Risikoen for fejlfortolkninger er høj, hvis variationerne er anderledes i koncentrationer og flow end antaget, da metoden blev valgt

3.2 Vandmængdeproportionale prøver

Ved udtagning af vandmængdeproportionale prøver tages der hensyn til, at flowet varierer over tid. Der kræves derfor samtidige vandføringsmålinger. Det totale volumen af prøven er således proportional med den vandmængde, der har passeret prøvetagningspunktet i løbet af prøvetagningsperioden. Vandmængdeproportionale prøver kan principielt udtages på tre forskellige måder /1/:

- Prøvevolumenet er konstant, mens prøvetagningsfrekvensen er proportional med vandføringen. I praksis gennemføres dette ved, at flowmåleren giver startimpuls til prøvetageren, hver gang en forudindstillet vandmængde har passeret prøvetagningspunktet /1/. Dette er den mest anvendte teknik til udtagning af vandmængdeproportionale prøver



- Delprøverne udtages med faste intervaller, mens prøvevolumenet er proportionalt med vandmængden, som har passeret prøvetagningspunktet i det samme interval
- Delprøverne udtages med faste intervaller, mens prøvevolumenet er proportionalt med vandføringen på tidspunktet, hvor prøven udtages

Fordel ved brug af vandmængdeproportionale prøver:

- Prøven angiver koncentrationen af de ønskede parametre vægtet i forhold til vandmængden. Dette gør det muligt at foretage masseberegninger

Ulempe ved brug af vandmængdeproportionale prøver:

- Metoden er afhængig af, at flowmåleren, som prøvetagningsudstyret modtager signal fra, er monteret, placeret, dimensioneret og kalibreret korrekt

3.3 Prøvetagningsudstyr

Automatiske prøvetagere bruges typisk til undersøgelser, hvor der skal tages mange prøver over lang tid. Delprøverne samles da enten i en blandprøve i en opsamlingsdunk eller ledes til et opsamlingssystem bestående af flere flasker (6, 12 eller 24), en såkaldt karruselfraktioneret prøvetagning. Der findes mange typer af kommercielt tilgængelige automatiske prøvetagere. De fleste automatiske prøvetagere til spildevand og forurennet procesvand fra industrien tilhører én af følgende to hovedgrupper alt efter, hvilken type pumpe de er udstyret med /2/:

- Vakuump prøvetagere
- Slangepumpeprøvetagere

Udviklingen og anvendelsen af mikroprocessorer har i øvrigt gjort de automatiske prøvetagere mere og mere sofistikerede, således at de leveres med en række programmerings- og styringsmuligheder, der muliggør indstilling af delprøvefrekvens, styring af fraktioneret prøvetagning, igangsættelse afhængig af pH, ledningsevne m.m. og stop- og starttidspunkter.

3.3.1 Vakuump prøvetagere

Vakuump prøvetagere er den mest almindelige automatiske prøvetager til prøvetagning af spildevand. En vakuump prøvetager består af følgende hoveddele:

- Sugelange
- Reversibel vakuumpumpe
- Prøvekammer
- Niveauføler
- Reguleringsstuds til indstilling af delprøvevolumen
- Åbne-lukkeventil til udløb fra prøvekammer
- Opsamlingsenhed (plasticdunk eller flaske)



- Kontakter til tilslutning af oplader, ekstern signalgiver (flow, pH, ledningsevne) og signal til frekvensprøvetagning

En typisk driftscyklus for en vakuumprøvetager vil være, at den starter med udblæsning af sugeslangen og prøvekommeret. Dernæst opsuges prøven til prøvekommeret, indtil niveauføleren rammes. Dernæst lukkes den overskydende prøve ud, og det forudindstillede delprøvevolumen overføres til opsamlingsbeholderen ved åbning af ventilen /1, 2/, hvorefter prøveslangen pustes ren.

3.3.2 Slangepumpeprøvetagere

Alternativet til vakuumprøvetagere er automatiske prøvetagere, der benytter slangepumper til at suge vandet op. En slangepumpeprøvetager består af følgende hoveddele:

- Sugelange
- Reversibel slangepumpe
- Detektor
- Opsamlingsenhed (plasticdunk eller flaske)

Prøvevolumenet kan forudindstilles manuelt, før prøvetagningen sættes i gang. Prøvevolumenet reguleres af detektoren, som måler den tid, pumpen suger, eller hvor meget vand der passerer pumpen. Prøvetagningscyklussen for en slangepumpeprøvetager starter med, at slangepumpen pumper eventuelt restvand fra den tidligere prøve ud af slangen. Derefter vendes pumperetningen, og det forhåndsprogrammerede prøvevolumen pumpes op i opsamlingsbeholderen. Efter prøvetagningen kan der eventuelt køres en rengøringsprocedure med renpumpning af sugeslangen.



4 **DEFINITION AF USIKKERHEDSBEGREBER I FORHOLD TIL PRØVETAGNING**

I den analytiske kemi har der i mange år været arbejdet meget med kvalitetsstyring og kvalitetskontrol af analyserne med henblik på minimering af usikkerheden og for at sikre god nøjagtighed og præcision på analyseresultaterne.

God nøjagtighed og præcision sikres ved minimering af fejl. Typisk inddeles fejlene i systematiske og tilfældige fejl. Ved minimering af disse fejl i det kemiske laboratorium anvendes referencematerialer, præstationsprøvninger og intern kvalitetskontrol. Til kvantificering af de nævnte fejltyper anvendes grundlæggende statistiske værktøjer.

Litteratursøgning i forbindelse med dette projekt har ikke identificeret artikler om udvikling af tilsvarende begreber og værktøjer til kvantitativt at måle og kontrollere usikkerheden ved spildevandsprøvetagning. I praksis opgives usikkerheden på analyseresultater således alene som usikkerheden på analysen, idet oplysninger om usikkerhedsbidraget fra prøvetagningen i stor udstrækning alene er baseret på skøn.

Det betyder, at den person, som modtager analyseresultaterne og gennemfører vurderingerne samt opstiller anbefalinger til videre handling, gør det uden at inkludere usikkerheden fra prøvetagning. Dermed er der risiko for, at anbefalingerne ikke fører til de optimale beslutninger.

Med udgangspunkt i den nyeste litteratur omkring usikkerhed ved prøvetagning /6-9/ er det beskrevet i det følgende, hvordan usikkerhed på analyseresultater kan opdeles i bidrag fra forskellige kilder. Derudover beskrives, hvordan begrebernes nøjagtighed og præcision til beskrivelse af usikkerhed ved analyser kan anvendes/opfattes i forhold til prøvetagning af spildevand.

4.1 **Bidrag til usikkerhed på analyseresultater**

Som beskrevet ovenfor opgives usikkerheden på analyseresultater oftest i dag alene som usikkerheden på den kemiske analyse. Prøvetagning og analyser behandles som to uafhængige størrelser, og dermed indgår usikkerheden på prøvetagningen ikke i vurderingen af den samlede usikkerhed af resultater fra eksempelvis monitoringsundersøgelser vedrørende spildevand. Det er dog vigtigt at gøre sig klart, at den totale variation/usikkerhed på et analyseresultat i princippet består af bidrag fra både prøvetagning og analyse samt de variationer, der forekommer på det aktuelle prøvetagningssted, hvilket matematisk kan udtrykkes som følgende sum af varianser:

$$\sigma_{\text{Tot}}^2 = \sigma_{\text{An}}^2 + \sigma_{\text{Pr}}^2 + \sigma_{\text{Medie}}^2$$

hvor σ_{Tot}^2 er den totale variation på analyseresultatet, σ_{An}^2 er analysevariansen, σ_{Pr}^2 er prøvetagningsvariansen, og σ_{Medie}^2 er variationen fra det medie, der udtages prøver af. Ud over variansen, der også knytter sig til de tilfældige fejl, er det for prøvetagningen vigtigt at forholde sig til de systematiske fejl, som netop kan medføre udtagning af ikke-repræsentative prøver. For at forstå dette er det vigtigt at definere, hvordan nøjagtighed



og præcision kan opfattes i forhold til en prøvetagningssituation. Dette gøres nemmest ved at tage udgangspunkt i, hvordan disse begreber er defineret i den analytiske kemi.

4.1.1 Korrekthed/rigtighed ved den kemiske analyse og prøvetagning

Ved kemiske analyser specificerer korrekthed, hvor tæt middelværdien af en række test er på den "sande" eller en "reference"-værdi. Korrekthed karakteriserer således størrelsen af systematiske fejl. Systematiske fejl fører til resultater, der enten er større eller mindre end den sande værdi/reference og giver dermed anledning til unøjagtige analyse-resultater. De systematiske fejl antages at være under kontrol i forbindelse med en kemisk analyse og angives derfor ikke som sådan i usikkerheden ved en test. Usikkerheden ved en test bør dog omfatte den usikkerhed, der er knyttet til undersøgelse af, om eliminering af systematiske fejl er lykkedes. Minimering og kontrol af de systematiske fejl sikres i det analytiske laboratorium ved brug af velbeskrevne procedurer, kalibrering af måleudstyr, deltagelse i præstationsprøvninger og brug af referencematerialer og interne standarder.

Anvendes ovenstående definition af korrekthed på en prøvetagningssituation, vil korrekthed svare til, hvor tæt stofkoncentrationen i en udtaget prøve er på at repræsentere stofkoncentrationen i hele den mængde spildevand, der ønskes karakteriseret. Det vil sige, at indenfor prøvetagning kan der sættes lighedstegn mellem begreberne korrekthed og repræsentativitet. Det er særdeles vigtigt at kunne kvantificere og kontrollere de systematiske fejl ved prøvetagning, da det er helt afgørende for, om det endelige analyse-resultat kan bruges af modtageren til at gennemføre vurderinger og opstille anbefalinger. Korrektheden og de systematiske fejl må derfor prioriteres højt, når det drejer sig om prøvetagning.

4.1.2 Præcision ved den kemiske analyse og prøvetagning

I den analytiske kemi karakteriseres – ud over korrekthed/nøjagtighed – også præcisionen på analyseresultaterne. Præcision specificerer, hvor stor spredning/overensstemmelse der er på en række test eventuelt i forhold til middelværdien af målingerne og karakteriserer størrelsen af tilfældige fejl.

Tilfældige fejl stammer fra:

- 1) Vanskelighed med at gentage prøvetagningsproceduren på præcis samme måde
- 2) Vanskelighed med at gentage analyserne på præcis samme måde
- 3) Heterogeniteten og den tidsmæssige variation

Store tilfældige fejl betyder derfor, at der er stor forskel på resultaterne af gentagne analyser på samme prøve. I den analytiske kemi måles størrelsen af de tilfældige fejl ved hjælp af repeterbarhed og reproducerbarhed. *Repeterbarhed* angiver, hvor stor overensstemmelse der er mellem resultaterne fra gentagne analyser på samme prøve med samme udstyr og på tilnærmelsesvis samme tidspunkt. *Reproducerbarhed* angiver, hvor stor overensstemmelse der er mellem resultaterne ved gentagne analyser på samme prøve, men på forskellige tidspunkter, på forskellige laboratorier og med forskelligt analyseudstyr. Kvantitativt udtrykkes præcisionen/tilfældige fejl som standardafvigelsen eller som et konfidensinterval. God præcision sikres ved omhyggelighed og intern kvalitetskontrol.



I forhold til en prøvetagningssituation svarer ovenstående definition af præcision til at bestemme, hvor stor spredning der er på målingerne fra analyse af et antal prøver fra en gentagen prøvetagning af den samme vandmasse og udregne variationskoefficienten. Det vil sige, at en bestemmelse af variansen på prøvetagningen vil kunne lægges til variansen på analyseresultatet, således at den totale usikkerhed på målingen kan opgives. På den måde får brugeren et mere realistisk koncentrationsinterval, indenfor hvilken den ”sande” koncentration ligger.

Adskillelse og bestemmelse af de enkelte fejltyper (systematiske og tilfældige fejl) kan være vanskeligt. I kapitel 6 er beskrevet tre metoder til kvantificering af usikkerhed, hvor udgangspunktet enten er opdeling i systematiske og tilfældige fejl eller kvantificering af alle usikkerhedsbidrag under ét. De tre resulterende metoder er baseret på:

- kvantificering af systematiske fejl ud fra antagelsen om, at disse bidrager væsentligst til usikkerhed/fejl ved prøvetagningen
- kvantificering af systematiske og tilfældige fejl
- kvantificering af den samlede usikkerhed samt minimering af usikkerheden gennem optimering af prøvevolumen og delprøvefrekvens



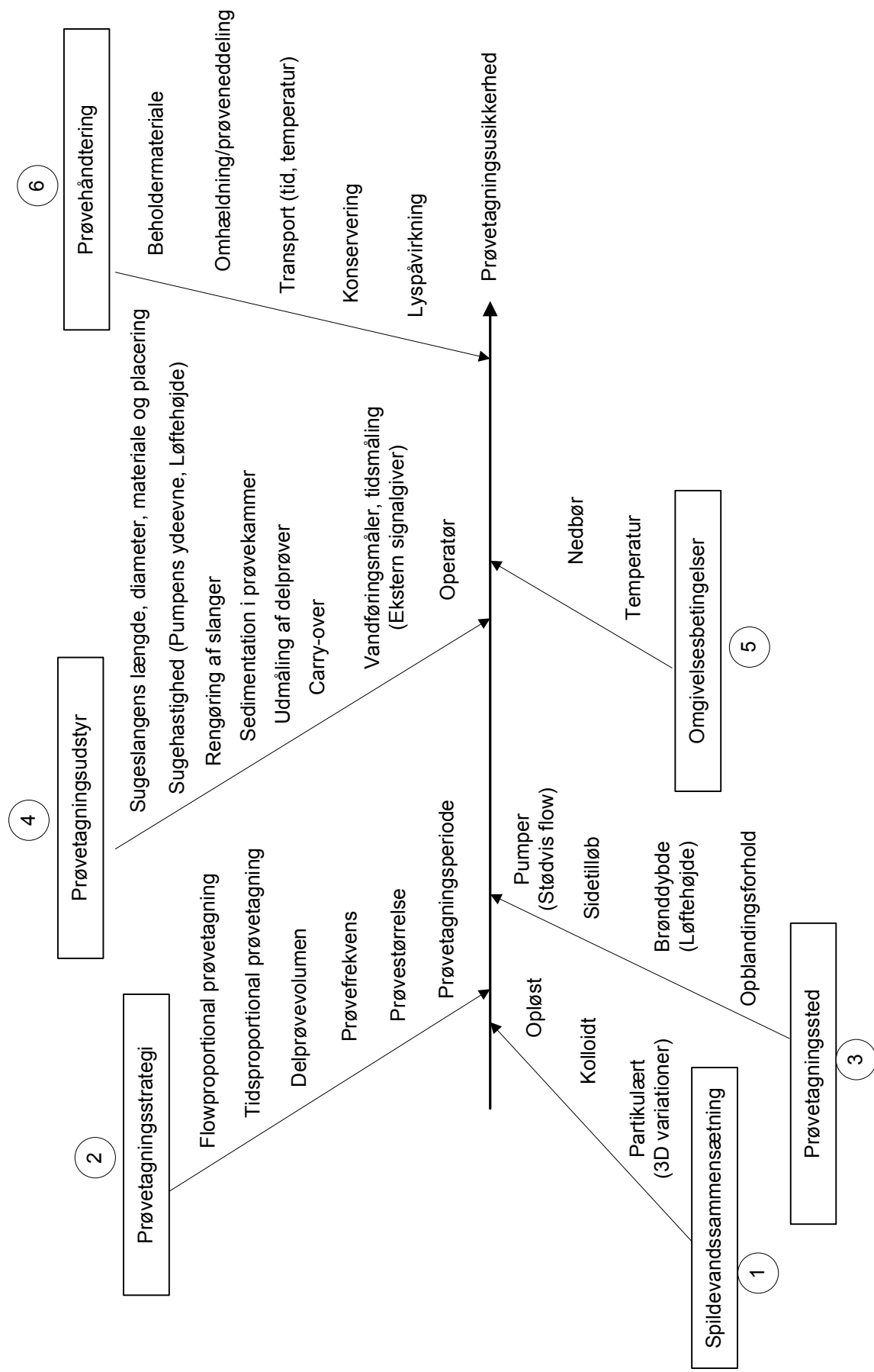
5 KILDER TIL USIKKERHED VED AUTOMATISK PRØVETAGNING AF SPILDEVAND

I forhold til ovenstående teoretiske overvejelser omkring definition af usikkerhedsbegreber ved prøvetagning er det vigtigt i forhold til automatisk prøvetagning af spildevand at få minimeret de vigtigste kilder til fejl, herunder specielt kilderne til systematiske fejl. Ud fra en række rapporter /2, 3, 4/ kan det fastslås, at usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand overordnet kan henføres til følgende seks punkter.

1. Spildevandssammensætningen i forhold til heterogenitet
2. Prøvetagningsstrategien
3. Prøvetagningsstedet
4. Prøvetagningsudstyret
5. Omgivelsesbetingelser
6. Prøvehåndtering

Ovenstående punkter med tilhørende kilder til usikkerhed kan opstilles i et årsag-virkningsdiagram, der viser de relevante parametre, og hvordan de relaterer sig til hinanden /10/. Med udgangspunkt i de seks punkter er der udarbejdet følgende årsag-virkningsdiagram for usikkerhedselementerne ved automatisk prøvetagning af spildevand (se figur 5.1).

Formålet med dette kapitel er at identificere de systematiske fejl, der skal prioriteres, kontrolleres og/eller minimeres i forbindelse med opstilling af forsøgsprogrammer, der kan kvantificere usikkerhed ved prøvetagning (se kapitel 6).



Figur 5.1 Årsag-virkningsdiagram for automatisk prøvetagning af spildevand. Systematisering af fejlkildeelementer i forhold til overordnede usikkerhedspunkter /10/.



5.1 **Usikkerheder relateret til spildevandssammensætning**

Størrelsen af de systematiske fejl og dermed repræsentativiteten af en prøvetagning vil i høj grad afhænge af spildevandssammensætningen og den eller de parametre, der ønskes karakteriseret. Inden prøvetagningen startes, eller udstyret monteres, er det derfor vigtigt, at der foretages en indledende vurdering af spildevandssammensætningen, så det kan afgøres, hvilken type prøvetagningsudstyr der kan benyttes /1/.

Kommunalt spildevand indeholder typisk både partikulært, kolloidt og opløst stof. Det partikulære stof vil – afhængig af strømningshastigheden og turbulensen i vandet – kunne sedimentere, hvorved der sker en fasedeling af spildevandet. Dette medfører, at det ofte er svært at udtage repræsentative prøver til bestemmelse af eksempelvis suspenderet stof (SS), og denne parameter vil derfor ofte være behæftet med en væsentlig systematisk fejl fra prøvetagningen. Opløst stof og til dels også kolloidt stof vil imidlertid fordele sig jævnt i vandfasen og derfor ikke medføre så store problemer /1, 2/.

Spildevand fra industriafløb afviger fra kommunalt spildevand, da det ofte er mere homogent, men døgnvariationerne kan være mere betydende. Der er tillige store variationer fra branche til branche, ligesom graden af rensning fra industrierne varierer afhængig af, om der afledes til kloaksystem eller til et vandområde.

Det er derfor vigtigt at være opmærksom på, at de systematiske fejl fra prøvetagningen i høj grad vil afhænge af, hvilken eller hvilke parametre der ønskes undersøgt. Hvis de mest almindelige spildevandsparametre SS, COD, BOD, Total-N og Total-P vurderes i forhold til usikkerhed fra prøvetagningen, vil den største usikkerhed være på udtagning af prøver til SS. Afhængig af det organiske indhold i det suspenderede stof vil prøvetagningen også have betydning for COD- og BOD-bestemmelser. Usikkerheden fra prøvetagningen på Total-P kan også være betragtelig, da Total-P kan være bundet i tunge uorganiske partikler, der nemt kan sedimentere, hvorimod usikkerheden på kvælstofmålinger ofte vil være væsentlig mindre, da kun omkring 25% af kvælstoffet vil være knyttet til partikler /2/.

Af andre analyseparametre, der stiller særlige krav til prøvetagningen, kan nævnes olie- og fedtbestemmelse, der kun bør udføres på stikprøver /1/.

Når spildevandsprøver analyseres for stoffer, der forekommer i meget lave koncentrationer ($\mu\text{g/l}$ -niveau), vil fejlen fra prøvetagningen være større sammenlignet med fejlen relateret til prøver, som analyseres for stoffer i eksempelvis 1.000 gange højere koncentrationer. Den samlede prøvemængde og delprøvefrekvensen er særskilt vigtig, når prøver skal analyseres for miljøfremmede stoffer i lave koncentrationer.

Usikkerhed relateret til spildevandets sammensætning skal beskrive, i hvilket omfang den udtagne prøve forventes at være repræsentativ for den samlede spildevandsstrøm i en tidsmæssigt afgrænset periode. Usikkerheden må som ovenfor beskrevet forventes at variere afhængig af, hvilken parameter der undersøges. Den vil tillige være uløseligt knyttet til den valgte prøvetagningsstrategi.



5.2 **Usikkerheder relateret til prøvetagningsstrategien**

I praksis udføres automatisk prøvetagning af spildevand som nævnt ved at udtage et antal delprøver, der repræsenterer tidsintervaller eller vandmængder og blande de enkelte delprøver til en blandprøve. Usikkerheder og fejl omkring prøvetagningsstrategien knytter sig i første omgang til, om der er valgt tids- eller flowproportional prøvetagning til udtagning af delprøverne. Forkert valg af strategi vil kunne medføre udtagning af ikke-repræsentative prøver. For at illustrere dette kan det være hensigtsmæssigt at skelne mellem tre principielt forskellige udledningssituationer /1/:

1. Konstant flow og varierende koncentration
2. Varierende flow og konstant koncentration
3. Varierende flow og varierende koncentration

I den første situation, hvor flowet er konstant, bliver prøvetagningen et spørgsmål om at kortlægge tidsvariationerne i koncentrationen. Det betyder, at tidsproportional prøvetagning vil være en god strategi til at sammensætte en prøve, der opsummerer koncentrationsvariationerne. Ved brug af flowproportional prøvetagning i denne situation vil der, hvis det fastsættes volumen for udtagning af delprøver er for stort, være risiko for, at koncentrationsvariationerne ikke bliver indeholdt i prøven.

I den anden situation, hvor flowet varierer, mens koncentrationen er tilnærmelsesvis konstant, kan prøvetagning i princippet udføres som én eller flere stikprøver kombineret med en opgørelse af det samlede flow.

Den typiske situation for udledninger er dog, at både flow og koncentration varierer i et på forhånd ukendt mønster. Det betyder, at det er nødvendigt at lade både flow og koncentration indgå i vægtningen af prøverne, hvis der skal etableres et sandt billede af den udledte stofmængde. Ved at lade flowet styre udtagningen af delprøver bliver der reelt tale om, at koncentrationen bliver en funktion af flow, idet tiden ikke længere styrer prøvetagningen. Hermed bliver prøvetagningsusikkerheden koncentreret omkring koncentrationsvariationerne under forudsætning af, at flowmålingen sker korrekt.

I /4/ angives fejlen at være 10-15%, hvis tidsproportional prøvetagning frem for flowproportional prøvetagning vælges i situationer, hvor flow og koncentration varierer meget. Denne fejl er vurderet ud fra empiriske vurderinger.

5.2.1 **Prøvetagningsfrekvens**

En vigtig parameter i forhold til at få beskrevet koncentrationsvariationerne bedst muligt er prøvetagningsfrekvensen, som enten kan være styret af tiden eller flowet. Generelt gælder det, at jo større variationer der er i flow og koncentration i spildevandsstrømmen, jo hyppigere skal udtagningen af delprøver være, ellers forøges usikkerheden på den målte stofkoncentration i forhold til den "sande" værdi /3/. Prøvetagning er i princippet blot udtagning af stikprøver, der er sat i system, og hvis der udtages for få prøver, er der risiko for, at koncentrationsvariationerne passerer prøvetagningsstedet, uden at der bliver udtaget en prøve, og i /4/ er det angivet, at der må påregnes en systematisk fejl på ca. 4%, hvis der udtages prøver en gang i timen i løbet af et døgn. Det vil dog kræve detaljeret viden om variationerne i stofkoncentrationerne, hvis prøvetageren skal indstilles optimalt i hvert enkelt tilfælde. Da dette ikke er muligt, anbefales det i



/3/, at der udtages delprøver med maksimalt 20 minutters mellemrum uanset, om det drejer sig om flow- eller tidsproportional prøvetagning, og frekvensen bør så vidt muligt være 10-12 minutter mellem udtagning af delprøver.

Når anbefalinger om prøvetagningsfrekvens overholdes, består stadig en risiko for, at ekstremer i koncentration passerer i mellemrummene mellem delprøverne. Dette er et bedrag til risikoen for manglende repræsentativitet af den sammensatte prøve.

5.2.2 Delprøvevolumen

For delprøvevolumen gælder det generelt, at jo større delprøvevolumen der er mulighed for at udtage, jo større er sandsynligheden for, at den udtagne prøve er repræsentativ /2/. Delprøvestørrelsen skal ifølge standarden DS/ISO 5667-10:2004 /16/ være mindst 50 ml, og delprøvevolumet skal kunne justeres mellem 50 og 250 ml /2, 3/. Derudover skal det sikres, at opsamlingsbeholderen til blandprøven er tilstrækkelig stor, så der ikke sker overløb under opsamlingen.

I /2/ er der lavet en teoretisk beregning af betydningen af en lille prøvevolumen ved lav sugeshastighed og stor slangediameter: I en 6 m lodret sugeslange vil eksempelvis en 90 µm sandpartikel falde 0,6 m i løbet af den transporttid, vandet har ved en sugeshastighed på 0,6 m/s. Hvis slangen har en diameter på 12,7 mm, betyder det, at de første 76 ml af prøven mangler partikler større end 90 µm. Hvis det totale prøvevolumen er 1.000 ml, bliver fejlen 7,6% for sandfraktionen og organiske partikler med tilsvarende synkehastighed. Benyttes 250 ml prøver, bliver fejlen 30% og ved 100 ml prøver 76%. Afhængigt af, hvad der skal analyseres i den endelige prøve, vil forkert valg af delprøvevolumen derfor kunne give anledning til store systematiske fejl fra prøvetagningen.

Spildevandets sammensætning har derfor betydning i relation til valg af specifikationer for udstyret herunder sugeslangens længde og diameter samt sugeshastigheden. Usikkerheden knyttet til delprøvevolumen er en beskrivelse af, i hvor høj grad disse faktorer tilsammen medfører en repræsentativ delprøve.

Desuden består en usikkerhed på selve delprøvevolumets størrelse, som forholdsvis nemt kan beskrives.

5.2.3 Sammenfatning

Prøvetagningsstrategi, herunder prøvetagningssted og prøvetagningsudstyr, skal afstemmes med spildevandets sammensætning. Såfremt strategien ikke modsvarer spildevandets sammensætning, begås en egentlig prøvetagningsfejl.

Imidlertid vil ingen prøvetagningsstrategi tage højde for spildevandets sammensætning undtagen i hypotetiske tilfælde, hvor spildevandet består af opløste stoffer totalt opblandet i spildevandsstrømmen.

Enhver prøvetagning vil derfor være behæftet med en usikkerhed, idet der er et samspil mellem spildevandets egenskaber (parametre, koncentration, flow, variation i koncentration og variation i flow) og prøvetagningsstrategien.



5.3 Usikkerheder relateret til prøvetagningsstedet

Usikkerheden ved valg af prøvetagningspunkt knytter sig i høj grad til ovenstående betragtninger omkring spildevandssammensætning. Generelt skal der vælges et punkt, hvor der er rimelig sikkerhed for, at prøven bliver så repræsentativ som mulig, og hvor vandstrømmen er rimelig tilgængelig. Dette vil ofte være tilfældet i en afløbsbrønd. I alle tilfælde er det vigtigt at vælge et sted, hvor der er god turbulens og opblanding, så sedimentation af partikulært materiale undgås, jf. kapitel 4 /1/. Dårlig opblanding på prøvetagningsstedet er i /4/ angivet til at kunne give en systematisk fejl på omkring 5%.

Derudover er det ved valg af prøvetagningssted vigtigt at vurdere afstanden mellem vandoverfladen og prøvetageren. For at en prøvetager skal kunne hente prøver op med jævn og tilpas stor hastighed, må den ikke presses for hårdt. Hvilke afstande, der kan accepteres, afhænger af udstyret, men normalt vil 1-3,5 m være ideelt, og udstyret vil kunne anvendes uden specielle forholdsregler. Større afstande vil sætte begrænsninger med hensyn til udstyr og slangediameter, men de fleste prøvetagere vil kunne klare en højde på op til 5 m. For lave afstande vil også kunne give problemer med for store sugehastigheder /2/.

I forbindelse med prøvetagningspunktet er det endvidere vigtigt at fjerne alle indvendige belægninger på rør- og kanalvægge og eventuelt sediment inden start. Vandstrømmen bør efter rensningen passere prøvetagningspunktet i en periode, før prøvetagningen starter. Ved flowproportional prøvetagning er valg af målested for flowmåling også et væsentligt element, og der er det nødvendigt at være opmærksom på følgende /1/:

- Om der er pumper i nærheden, som kan påvirke målingerne
- Om nedbør kan påvirke målingerne
- Om der er sidetilløb i nærheden af målestedet
- Om der er mulighed for tilbageløb eller opstuvning
- Hvor lang den lige strækning før målestedet skal være, for at en eventuel flowmåler kan fungere optimalt

De systematiske fejl, der kan opstå som følge af prøvetagning på et mindre velegnet prøvetagningssted, knytter sig primært til prøvetagningsudstyrets indstillinger, som er beskrevet i det følgende.

Ved god turbulens og opblanding er usikkerhed knyttet til prøvetagningsstedet negligerbar. Ved praktisk prøvetagning er det imidlertid ikke altid muligt at opnå et ideelt prøvetagningssted. Et estimat for den øgede usikkerhed på repræsentativiteten skal indgå i den samlede usikkerhed ved prøvetagningen. Prøvetagningsstedets samspil med prøvetagningsudstyret er beskrevet i afsnit 5.4.

5.4 Usikkerheder relateret til prøvetagningsudstyret

De fleste systematiske fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand knytter sig til forkert indstilling af prøvetagningsudstyret. Indstillingen skal tilpasses spildevandssammensætningen (prøvemængde, delprøvefrekvens m.m.) og prøvetagningsstedet (løftehøjde, sugeslangens dimensioner m.m.). Fejlkilder relateret til vedligehold og mang-



lende kontrol af udstyret er nemme at undgå. De forskellige fejlkilder ved prøvetagningsudstyret vil blive gennemgået i det følgende.

Når prøvetagningsudstyret er placeret og indstillet optimalt i forhold til den konkrete prøvetagningsopgave, består fortsat en usikkerhed forbundet med graden af repræsentativitet, som det er muligt at opnå, samt variationer i udstyrets driftsfunktion (eksempelvis sugehastighed og udmåling af delprøver).

5.4.1 Sugelangens længde, diameter, placering og materiale

En for lang slange vil betyde, at prøvens sammensætning kan ændre sig, fordi den i længere tid udsættes for friktionen fra slangevæggen og gravitation. De ændringer, der vil kunne ske, er dels afsmitning og dels ændringer i fordelingen af suspenderet stof. Dette vil også hænge sammen med slangediameteren. Sugelangens bør have en indre diameter, der er større end eller lig med 9,5 mm for at undgå tilstopning, som kan føre til for lave koncentrationer /16, 3/. Ved prøvetagning af eksempelvis udløb fra renseanlæg, hvor partikelindholdet er lavt, vil en slangediameter på ned til 6,5 mm kunne accepteres. Slangediametre mellem 13 og 16 mm bliver ofte benyttet på prøvetagere til spildevand. Ved valg af slangediameter bør man være opmærksom på, at forskellige di- ametre også giver forskellige sugehastigheder /2, 3, 4/. I /4/ er forskellen mellem SS- koncentrationer i prøver udtaget med henholdsvis ø10 mm og ø6 mm sugeslange vurde- ret at være 15%, mens den tilsvarende forskel i koncentration for Total-P var 5%.

I reference /4/ er det anført, at slangelængden sandsynligvis også vil have en vis betyd- ning for prøvens sammensætning, idet friktionen fra slangevæggen og gravitationen øges med slangens længde. En kort sugeslange burde derfor give den bedste repræsentativitet for prøven.

For at få korrekte prøver må indtaget til sugelangens i princippet vende mod strøm- ningsretningen. Hvis der er fare for tilstopning, må slangen stå lodret ned i vandet. Ind- taget må desuden være gjort fast, således at placeringen ikke varierer ukontrolleret. Et indtag, der påvirkes af strømningsforholdene i spildevandet, kan give usystematiske va- riationer og dårlig repeterbarhed. Selve sugespidsen bør desuden placeres midt mellem laveste vandstand og bunden /2, 3/. I /2/ angives de systematiske fejl på de mest almin- delige spildevandsparametre ved forkert placering af sugelangens at være:

- SS 15%
- COD 5%
- Total-P 5%
- Total-N 3%

Sugelangens bør være gennemsigtige, således at det er muligt at følge med under prøve- tagningen og for at se eventuel vækst af biofilm, der kan kontaminere prøven. Andre forhold taler dog for at anvende uigennemsigtige slanger, idet der er mindre biovækst i slanger, hvor lys ikke kan trænge igennem. Der kræves jævnlig rengøring for at undgå vækst. Slangernes skal desuden være af et materiale, der ikke påvirker analyserne (f.eks. vil silikoneslanger kunne frigive zink til prøven). Hvis prøven skal analyseres for miljø- fremmede stoffer, skal der anvendes teflonslanger /2, 3/.



Den usikkerhed, der knytter sig til sedimentering i sugeslangen, lader sig forholdsvis nemt kvantificere. Ved optimal kombination af diameter, længde og sugehastighed vil usikkerheden være lille sammenlignet med summen af de øvrige usikkerheder.

Usikkerhed knyttet til sugeslangens materiale lader sig bestemme i modellforsøg og må antages at være negligerbar ved korrekt valg af materiale.

5.4.2 Sugehastighed

Vandhastigheden, hvormed prøven bliver suget op, kan have særdeles stor betydning for repræsentativiteten af prøven i relation til specielt suspenderet stof. Vandhastigheden i sugeslangen måles som meter pr. sekund, og generelt anbefales en minimumshastighed på 0,5 m/s /16/. Vandhastigheden bestemmes ved udmåling af sugeslangen. Tiden, som prøven er om at gennemløbe slangen, måles med stopur med 1/10 sekunds nøjagtighed /3/.

Betydningen af sugehastigheden for repræsentativiteten af prøven vil afhænge af sugeslangens dimensioner og placering. I /4/ nævnes, at hvis sugeslangen er vendt mod strømningsretningen, må sugehastigheden være mindst lige så stor som strømningshastigheden. Hvis hastigheden er for lav, vil partikelindholdet blive for stort i første del af prøven, fordi der dannes gasbobler, når trykket i indtagsområdet sænkes. Dette kan få specielt stor betydning for slangepumpeprøvetagere, hvor kun den første del af prøven tages ud /2/. Hvis hastigheden er for høj, vil der derimod kunne opstå en støvsugereffekt, så hele prøven får et for højt indhold af partikler.

Ved lodret placering af sugeslangen vil for lav hastighed føre til for lave koncentrationer af partikler, fordi de tungeste partikler vil sedimentere på vejen op. For høj hastighed kan også føre til for tynde prøver i det mindste i begyndelsen af udtagningen af en delprøve. Dette skyldes, at der vil være en forøget friktion mellem partikler og vand samt partikler og slangevæg, der vil bremse partiklerne under opslugningen /2, 4/.

I /4/ blev der via et litteraturstudie identificeret et forsøg, som demonstrerede, at øget hastighed kan føre til et fald i koncentration. Med en slangepumpeprøvetager med $\varnothing 10$ mm slange faldt koncentrationerne med 19% for SS og 13,2% for Total-P, når sugehastigheden blev forøget fra 0,23 til 0,36 m/s. I det beskrevne forsøg /4/ var faldet et udtryk for, at resultatet bevægede sig mod den sande værdi, da den for lave hastighed på 0,23 m/s gav for høje koncentrationer. Ved en yderligere hastighedsændring til 0,45 m/s blev der ikke fundet yderligere ændring i koncentrationerne. I samme litteraturstudie var der i en reference foretaget en del, hvor forholdet mellem sugehastighed og strømningshastighed blev undersøgt. Konklusionen på denne undersøgelse var, at når sugehastigheden blev for lav i forhold til strømningshastigheden, gav det for høje koncentrationer, hvorimod for høje hastigheder gav for lave koncentrationer, og de bedste resultater blev opnået ved sugehastigheder lig strømningshastigheden. Forsøgene viste også, at koncentrationsforskellene var størst, når sugehastigheden blev for lav, hvorimod for høje hastigheder kun gav mindre koncentrationsudsving /4/.

Ujævn sugehastighed kan også have betydning for repræsentativiteten af prøvetagningen. Specielt vil vakuumprøvetagere have meget lav sugehastighed i slutningen af cyklusen, hvis pumpen bliver presset i forhold til kapaciteten. Denne fejlkilde er – som nævnt under afsnit 3.3 – tæt knyttet til valg af prøvetagningsstedet, hvor afstanden mellem prøvetager og vandspejl ideelt set bør være mellem 1-3,5 m /4/.



5.4.3 Carry-over effekt og rengøring af slanger og udstyr

En oplagt fejlkilde er manglende rengøring af sugeslangen dels under prøvetagningen samt efter prøvetagningen. Ved for svage pumper kan overskudsvand blive liggende i prøvekommeret eller sugeslangen efter renblæsningen. Dermed kommer den første del af næste prøve til at indeholde vand fra forrige prøvetagning. Afhængig af, hvor stort prøvevolumen der tages ud, og hvor meget overskudsvand der forbliver i prøvekommer/sugeslange, anslås denne fejl at være ca. 1-2% /4/.

Rengøringen efter prøvetagning er ligeså vigtig som under prøvetagningen. Til rengøring af udstyr må kun bruges rent vand. Slangerne skal udskiftes, når rengøring ikke længere er mulig, og der risikeres afsmitning ved næste prøvetagning. Udstyr og slanger skal skylles igennem med det aktuelle spildevand, inden prøvetagningen påbegyndes /3/.

Usikkerhed fra rengøring efter prøvetagning bør – korrekt udført – have minimal indflydelse på den samlede usikkerhed.

5.4.4 Sedimentation i prøvekommer

Sedimentation af partikulært materiale i prøvekommeret er en kilde til systematisk fejl ved vakuumpumpeprøvetagere. Ved vakuumpumpeprøvetagere fyldes prøvekommeret helt op, hvorefter overskydende prøve tømmes ud, indtil det forudindstillede delprøvevolumen er tilbage.

Fejlen opstår, hvis der går for lang tid med at fylde prøvekommeret eller udtømme overskydende prøve. Dette giver for højt partikelindhold i prøven, fordi den nederste del af de udtagne delprøver vil have et for højt indhold af partikulært materiale. Den systematiske fejl vil være størst på suspenderet stof, men vil også påvirke COD, BOD og fosfor, som også kan være partikelbundet /4/.

Denne fejlkilde kan undgås ved at sikre tilstrækkelig stor suge- og udblæsningshastighed og ved samtidig at kontrollere, at der ikke går for lang tid mellem prøveudtagning og udblæsning af overskydende prøve /2/.

5.4.5 Udmåling af delprøver

Som nævnt i afsnit 5.2.2 kan valget af delprøvevolumen få afgørende betydning for størrelsen af de systematiske fejl, der begås ved forkert indstilling af prøvetageren. I forhold til denne fejlkilde er det desuden vigtigt, at prøvetagningsudstyret udtager nøjagtigt det samme volumen hver gang. For vakuumpøvetagere kan der være store variationer i udtaget delprøvevolumen fra gang til gang. Dette skyldes, at prøven kan ankomme til prøvekommeret med forskellig sugehastighed og dermed forskellig grad af turbulens. Er turbulensen for høj, er der risiko for, at niveauføleren vil stoppe pumpen for tidligt. Forskellen i udtaget volumen er ofte i størrelsesordenen 20%. I /4/ angives den systematiske fejl på koncentrationen ved denne fejlkilde at være 2%. I nyere vakuumpøvetagere er der dog mulighed for at regulere pumpens ydeevne, så der kan tages højde for de nævnte forhold.

5.4.6 Måling af vandføring ved flowproportional prøvetagning

Ved flowproportional prøvetagning er korrekt måling af vandføringen afgørende for udtagning af repræsentative prøver med minimale systematiske fejl. Delprøvevolumet eller



udtagningstidspunktet bestemmes af signalet fra en flowmåler. I /1/ er usikkerheden på de mest almindelige flowmålingsprincipper angivet til at ligge mellem 5-10%, mens den i /4/ angives til at være mellem 5-20%. Denne usikkerhed vil få direkte indflydelse på beregningen af den udledte stofmængde fra den pågældende kilde. Derudover vil usikkerheden på flowmålingen få indflydelse på selve prøvetagningen, og i /4/ angives den til at kunne forårsage en fejl i prøvens koncentration på op til 5%.

Usikkerhed, fejlkilder og begrænsninger for forskellige målemetoder er beskrevet i en rapport til Miljøstyrelsen om "Flowmåling på renseanlæg i Frederiksborg Amt og Københavns Amt" /19/.

5.4.7 Operatør

Som det er gældende for alle typer af test, kan der ved prøvetagning af spildevand opstå tilfældige fejl, som skyldes, at operatøren ikke til fuldkommenhed kan gennemføre den eksakt samme procedure to gange i træk, og er det ikke den samme operatør, der udfører prøvetagningen, er risikoen for tilfældige fejl større. Derudover vil der altid kunne opstå menneskelige fejl, der fører til systematiske fejl, som også påvirker usikkerheden på prøvetagningen. En beskrivelse af udstyrsbetingelser og parametre – og prøveudtagningen i det hele taget – er en nødvendig betingelse for, at en prøvetagning kan gentages korrekt i forhold til tidligere. Nøjagtig specifikation af betingelser kan bidrage til at minimere systematiske fejl i prøvetagningen.

5.5 Usikkerheder relateret til omgivelsesbetingelser

5.5.1 Nedbør

Ved prøvetagning af spildevand i forbindelse med kortlægning af belastningen fra industrielle punktkilder i fælleskloakerede områder vil nedbør under prøvetagningen kunne ændre prøvens sammensætning og dermed forringe repræsentativiteten. I den forbindelse er det vigtigt at opsætte nedbørsmålere, så det er muligt at vurdere nedbørens indflydelse på prøven, og om prøven eventuelt skal kasseres. I de tilfælde, hvor der indgår nedbør i den opsamlede prøve, må det vurderes, om prøven er repræsentativ for den situation, der ønskes karakteriseret.

I forbindelse med kortlægning af den totale belastning i eksempelvis et kloakknudepunkt eller på et renseanlæg vil nedbør få indflydelse på opsætningen af prøvetagningsudstyret i forbindelse med flowproportional prøvetagning. Det forøgede flow i afløbssystemet vil betyde, at delprøvevolumet enten skal sættes ned eller, at der skal passere mere vand imellem udtagning af delprøverne for at undgå overløb fra opsamlingsbeholderen. Overløb fra opsamlingsbeholderen under prøvetagning vil pr. definition give ikke-repræsentative prøver, da den udtagne prøvemængde ikke repræsenterer den udledte mængde i prøvetagningsperioden.

5.5.2 Temperatur

Ved prøvetagning i perioder med høj temperatur er det vigtigt, at opsamlingsbeholderen holdes afkølet under udtagning af døgnblandeprøven. I /2/ refereres til nogle norske undersøgelser, som blev foretaget i 80'erne, hvor betydningen af opbevaringstemperaturen på sammensætningen af døgnblandeprøver blev undersøgt. Hvis prøven blev opbevaret uden køling ved stuetemperatur, blev der observeret en reduktion i indholdet af SS,



BOD, COD, Total-N og Total-P på omkring 10% efter to døgn, mens reduktionen i de samme parametre ved opbevaring på køl gav reduktioner på mindre end 5% efter to døgn.

5.6 Usikkerheder relateret til prøvehåndtering

Systematiske fejl inden analyse af prøven kan også opstå ved håndteringen af prøven efter endt prøvetagning. Prøvehåndtering betragtes normalt som en del af analysen og ikke som en del af den primære prøvetagning. Dele af prøvehåndteringen hører dog mere logisk til primærprøvetagningen. Ved uhensigtsmæssig håndtering er der mange forhold, som kan bevirke, at indholdet i spildevandsprøven ændrer sig.

Fejl i forbindelse med prøvehåndteringen kan bl.a. opstå ved forkert valg af beholdermateriale i forhold til de parametre, der ønskes bestemt. Eksempelvis anvendelse af prøvebeholdere og slanger, der indeholder blodgørere. Risiko for fejl er i den forbindelse adsorption til prøveflasken eller forurening af prøven fra beholdermaterialet. Til analyser for miljøfremmede stoffer anbefales det eksempelvis at anvende glasbeholdere, hvorimod der til næringssalte både kan bruges polyethylen (PE), polypropylen (PP) eller glas.

En anden fejlkilde ved prøvehåndteringen er omhældning/neddeling af prøverne. Her er det igen vigtigt at anvende de rette beholdermaterialer, og derudover er det vigtigt, at den primære prøve omrystes grundigt inden omhældning i mindre beholdere for at sikre repræsentativiteten af de neddelte prøver.

Som det er gældende for opbevaring af prøven under prøvetagningen, er det vigtigt under transporten af prøven til laboratoriet, at prøven holdes nedkølet til $< 4^{\circ}\text{C}$ og opbevares mørkt for at undgå fotokemiske omdannelser af indholdsstofferne. Af ISO 5667 - 3 fremgår for en lang række parametre, hvor lang tid der maksimalt må være mellem, at prøvetagningen er afsluttet, og prøven tages i arbejde i laboratoriet.

For at undgå, at prøven ændrer sig inden analyse, kan der konserveres, f.eks. ved nedfrysning eller ved syretilsætning afhængig af, hvilke parametre der skal analyseres for.

5.7 Kvantificering af systematiske fejl ved fejlkildeelementerne

Som beskrevet i det ovenstående og illustreret på årsag-virkningsdiagrammet (figur 5.1) er der mange fejlkilder, som kan bidrage til systematiske fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand. Den gennemførte litteratursøgning i forbindelse med dette projekt afspejler, at det kun i beskedent omfang har været forsøgt at kvantificere de systematiske fejlkilder. Desuden har fokus normalt været på at beskrive størrelsen af eventuelle fejl ved forkert valg af udstyr og indstillinger af udstyr i prøvetagningen snarere end at beskrive den resterende usikkerhed, når prøvetagningen er planlagt korrekt. I de norske rapporter /2, 4/ har man dog forsøgt dels via litteraturstudier og dels ved egne forsøg at kvantificere størrelsen af de systematiske fejl, der kan opstå som følge af forkert valg af en række af delelementerne. De resultater, der er opnået gennem disse undersøgelser er gengivet i tabel 5.1. Resultaterne er, hvor det er muligt, også relateret til de forskellige spildevandsparametre.



Tabel 5.1 Kvantificering af de systematiske fejl ved en række delelementer i den automatiske prøvetagning.

Fejlkilde	SS	COD	BOD	Total-N	Total-P
Prøvetagningsstrategi:					
Flowproportional vs. tidsproportional prøvetagning /4/	10-15%				
Valg af delprøvevolumen /2/	10-30%				
For lav prøvetagningsfrekvens /4/	4%				
Prøvetagningssted:					
Dårlig opblanding /4/	5%				
Prøvetagningsudstyr:					
Slangelængde /4/	14%				1%
Slangediameter /4/	15%				5%
Sugeslangens placering i forhold til strømningsretningen /2/	15%	5%	-	5%	3%
For lav sugehastighed /4/	19%				13%
Rengøring af slanger under prøvetagning /4/	1,5%				
Udmåling af delprøvevolumen /4/	2%				
Måling af flow ved flowproportional prøvetagning /4/	5%				
Omgivelsesbetingelser:					
Opbevaringstemperatur under prøvetagning (Stuetemperatur)	10%				
Opbevaringstemperatur under prøvetagning (4°C)	< 5%				

Hvis man på basis af de ovennævnte fejl beregner den samlede fejl som kvadratroden af summen af kvadratet på fejlene, vil usikkerheden ved flowproportional prøvetagning ved 20°C ligge mellem 24% og 48%. Alle de ovennævnte fejl har karakter af at være systematiske fejl, som har betydning for nøjagtigheden af prøvetagningen.

Imidlertid er usikkerheden ved korrekt udført prøvetagning ikke nødvendigvis så stor. Det er vigtigt gennem kontrollerede undersøgelser at verificere, om usikkerheden ved automatisk prøvetagning er af denne størrelsesorden. Hvis dette er tilfældet, er det af største betydning at få reduceret usikkerheden, og at få en bedre balance mellem de resourcer der anvendes til analyser og til prøvetagning.

Det er nærliggende at antage, at de systematiske fejl, der kan relateres til prøvetagningsudstyret, er blevet forbedret med hensyn til pumper, batterier, indstillingsmuligheder m.m. På denne baggrund forventes det at være mest givtigt at rette indsatsen mod at optimere frekvensen af delprøvetagningen, således at koncentrations- og flowvariationer i den aktuelle vandmasse bliver karakteriseret bedst muligt i forhold til formålet med den aktuelle monitoringsundersøgelse (se afsnit 6.3).



6 **METODER TIL ESTIMERING AF USIKKERHED VED AUTOMATISK PRØVETAGNING AF SPILDEVAND**

I kapitel 3 er definitionerne af nøjagtighed og præcision i forhold til spildevandsprøvetagning beskrevet, og det blev her klart, at de systematiske fejl (nøjagtigheden) kan kontrolleres gennem anvendelse af veldefinerede procedurer vedrørende placering, indstilling og drift af det automatiske prøvetagningsudstyr.

I dette afsnit er beskrevet tre forskellige metoder til kvantificering af usikkerhed ved automatisk prøvetagning. De tre metoder er i det følgende benævnt:

1. Bottom-up metoden
2. Top-down metoden
3. ”Teorien Om Sampling” (TOS)

”Bottom-up” metoden baserer sig på bestemmelse og summation af alle de enkelte usikkerhedselementer, som er nævnt i figur 5.1. Det er denne metode, der principielt har været udgangspunkt for de norske vurderinger af den samlede usikkerhed ved spildevandsprøvetagning /2, 4/.

”Top-down” metoden baserer sig på, at alle usikkerhedselementer fra prøvetagning samles under ét, og alle usikkerhedselementer fra analyse tilsvarende samles under ét. For at bestemme usikkerheden fra alle kilder ved en test skal størrelsen af fire fejltyper således estimeres og summeres. Disse fejltyper inkluderer to tilfældige fejlkomponenter (prøvetagningspræcision og analysepræcision) og to systematiske fejlkomponenter (prøvetagningsnøjagtighed og analysenøjagtighed).

Den sidstnævnte metode (”Teorien Om Sampling” (TOS)) blev aktuel, da der i efteråret 2002 blev præsenteret en artikelserie i Dansk Kemi om sampling /11, 12, 13, 14/. Derudover gennemførtes i december 2002 et besøg hos den forskningsgruppe (Anvendt Kemometri, Analytisk Kemi og Sampling Forskningsgruppe) på Aalborg Universitet, Esbjerg, som har skrevet de fire artikler. I artiklerne er ”Teorien Om Sampling” (TOS) og en række aspekter i relation hertil præsenteret. Den teoretiske baggrund for TOS er udviklet af Pierre Gy. En lettilgængelig indføring i teorien og dens anvendelsesmuligheder findes i /15/. Referencen har været anvendt ved opstilling af forslag til praktiske forsøg (se afsnit 6.3), der i sidste ende skal forbedre spildevandsprøvetagningen gennem en reduktion af prøvetagningsvariansen. Formålet er ikke at reducere variansen, men at beskrive den meningsfyldt og med komponenter, der kan generaliseres.

6.1 **Bottom-up metoden**

Figur 5.1 viser de vigtigste fejlkildeelementer, der eksisterer i forbindelse med automatisk spildevandsprøvetagning. Bottom-up metoden sigter mod at bestemme den kvantitative størrelse af alle de usikkerhedskomponenter, der kan opstå ved prøvetagningen for efterfølgende at udregne den samlede usikkerhed. I tabel 6.1 er anført usikkerheder for en række elementer anført i de to norske referencer /2, 4/. I de norske undersøgelser er der dog ikke gjort nærmere overvejelser om fejltyper, ligesom kvantificeringen tilsy-



neladende ikke har omfattet statistiske beregninger. Den samlede usikkerhed, som alle fejlelementer – nævnt i tabel 6.1 – (systematiske fejl) bidrager med, er 26%. Helt konsekvent bør de systematiske fejl minimeres.

Ulemperne ved Bottom-up metoden er, at uanset hvor systematisk man arbejder, vil det være vanskeligt at identificere alle kilder til usikkerhed. Desuden vil usikkerheden for de enkelte kilder variere under forskellige forhold, og dermed vil estimatet på den samlede usikkerhed i sig selv blive usikkert. Bottom-up metoden er arbejdskrævende og omkostningstung, og den forventes ikke at kunne løse problemerne med minimering af prøvetagningsvarianserne.

Tabel 6.1 Fejlkildeelementer og usikkerhed ved automatisk flowproportional spildevandsprøvetagning.

Fejlkildeelementer	Usikkerhed %
Vandhastighed i sugeslange	10
Sugeslangens længde	5
Knæk på slangen	1,5
Dårlig renblæsning af sugeslangen	1,5
Ujævn sugehastighed	1
Variation i delprøvevolumen	3
Sedimentering i prøvekommeret	3
Usikkerhed på flowmåling	5
For lang tid mellem udtagning af delprøver	2
Dårlige opblandingsforhold på prøvetagningsstedet	5
Vandhastighed i prøvetagningspunktet	10
Sugeslangens placering i forhold til strømningsretningen	20
Samlet usikkerhed	26

6.2 Top-down metoden

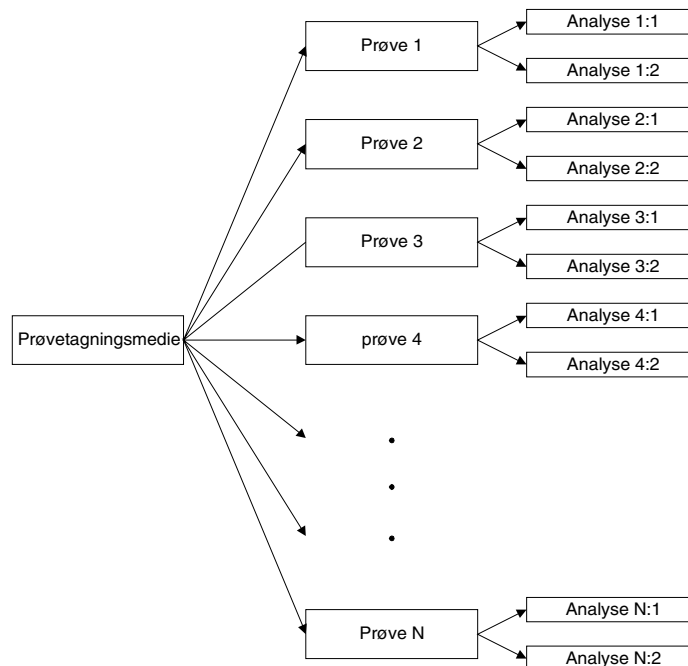
Ifølge /6, 7, 9/ findes der relativt veletablerede metoder til bestemmelse af størrelsen af fejlkomponenter, som skal kvantificeres ved brug af Top-down metoden.

Prøvetagningspræcision

Metoden til at estimere prøvetagningspræcisionen er analog til bestemmelse af analysepræcision. Metoden tager udgangspunkt i prøvetagning i et medie der er konstant i tid, således at den totale variation på analyseresultatet kan beskrives som summen af variansen på henholdsvis prøvetagning og analyse:

$$\sigma_{\text{Tot}} = \sqrt{\sigma_{\text{An}}^2 + \sigma_{\text{Pr}}^2}$$

For at bestemme de to varianskomponenter kan der designes et forsøg, hvor der udtages gentagne prøver fra det samme medie, hvorefter der på alle udtagne prøver udføres dobbeltbestemmelse. Forsøgsdesignet er illustreret i figur 6.1.



Figur 6.1 Design af forsøg med gentagen prøvetagning og analyse til bestemmelse af prøvetagnings- og analysepræcision /7/.

På baggrund af data fra de ovenstående forsøg kan der, hvis $\sigma_{Pr} > 3\sigma_{An}$ (spredningen på analysen skal være tre gange mindre end spredningen på prøvetagningen), og hvis der er tilstrækkeligt med gentagne prøver, ved hjælp af en to-faktor variansanalyse beregnes et pålideligt estimat af σ_{Pr} /7/. Hvis middelvadraterne mellem og indenfor prøverne symboliseres ved MKM og MKI, kan prøvetagningspræcisionen beregnes som:

$$\sigma_{Pr} = \sqrt{\frac{(MKM - MKI)}{M}} \quad \text{hvor } M = 2 \text{ for dobbeltbestemmelse}$$

MKM = middelvadratsummen mellem prøverne

MKI = middelvadratsummen indenfor prøverne

Prøvetagningsnøjagtighed

Prøvetagningsnøjagtighed og bestemmelse af systematiske fejl ved prøvetagning er generelt mere problematisk at bestemme, fordi det kræver en reference at sammenligne med. I /9/ er der foreslået to metoder til bestemmelse af de systematiske fejl ved prøvetagning.

Den ene metode foreslår brugen af et referenceprøvetagningspunkt (RPP), hvilket svarer til brugen af certificerede referencematerialer til bestemmelse af systematiske fejl ved analyser. RPP'et kan enten laves syntetisk for at have en kendt koncentration, eller også kan et prøvetagningspunkt, der undersøges rutinemæssigt, vælges til formålet. Den accepterede værdi af koncentrationen kan enten vælges som den kendte koncentration ud fra den tilsatte stofmængde ved det syntetiske RPP, eller også kan den fastlægges ved interlaboratorieundersøgelser ved et rutinemæssigt undersøgt prøvetagningspunkt. Den anerkendte værdi kan også indeholde en specifikation af den rumlige fordeling af koncentrationen og dens usikkerhed /9/.

Den anden metode, der foreslås til at estimere de systematiske fejl fra prøvetagning, er at anvende mere end én prøvetagningsprocedure på det samme prøvetagningssted. Et



eksempel på dette er den ovenfor beskrevne præstationsprøvning, hvor otte eller flere prøvetagere udtager prøver fra det samme medie. Hvis hver prøvetager sættes op til at anvende hver sin procedure, kan variationen i koncentrationsestimerne mellem prøvetagningsprocedurerne bruges til at estimere den samlede måleusikkerhed svarende til bestemmelse af prøvetagningspræcisionen; blot med forskellige prøvetagere. Enhver systematisk fejl fra prøvetagningen vil således blive indregnet i de tilfældige fejl på tværs af prøvetagningsundersøgelsen og vil derfor automatisk blive inkluderet i den samlede usikkerhed /9/.

Der er således forskellige metoder til bestemmelse af den samlede usikkerhed ved en test, der inkluderer tilfældige og systematiske fejl fra både prøvetagning og analyse. En oversigt over fejlkomponenterne og de metoder, der kan bruges til at estimere dem, ses i tabel 6.2.

Tabel 6.2 De fire typer af fejl, der ved prøvetagning bidrager til den samlede usikkerhed samt metoder til, hvordan fejltypene kvantificeres.

Fejlkomponent → Proces↓	Tilfældige fejl (Præcision) Estimeres ved brug af:	Systematiske fejl (Nøjagtighed) Estimeres ved brug af:
Analyse	Dobbeltbestemmelse	Certificerede referencematerialer
Prøvetagning	Gentagne prøvetagninger og analyser	Referenceprøvetagningspunkt og præstationsprøvninger for prøvetagning

Til alle de ovenstående metoder skal det bemærkes, at det forudsættes, at det medie, der udtages prøver af, er et statisk medie, hvor koncentrationen af stofparametrene ikke ændrer sig over tid.

Bottom-up metoden tager i første omgang udgangspunkt i udtagning af prøver fra et statisk medie. Dette er kun tilfældet, hvis der udtages prøver fra en spildevandsbatch. I andre tilfælde varierer både koncentration og flow over tid. Den totale variation og størrelsen af de tilfældige fejl bør kvantitativt udtrykkes som summen af variationerne fra analysen, variationerne fra prøvetagningen samt variationerne i vandsammensætningen:

$$\sigma_{\text{Tot}}^2 = \sigma_{\text{An}}^2 + \sigma_{\text{Pr}}^2 + \sigma_{\text{Medie}}^2$$

Det betyder, at de tilfældige fejl (præcisionen) ved spildevandsprøvetagning ikke kan måles helt så simpelt som beskrevet ovenfor. For at tage højde for spildevandskoncentrationens tids- og flowmæssige variationer og dermed fjerne σ_{Medie}^2 fra ovenstående ligning, er den eneste mulighed at afgrænse undersøgelsen til et bestemt tidsinterval som eksempelvis at udtage en døgnblandprøve. I forhold til bestemmelse af præcisionen af en prøvetagning er dette et problem, da én prøvetager kun kan udtage én døgnblandprøve. Gentagne prøvetagninger til bestemmelse af præcisionen kan således kun gøres ved at opsætte to eller flere identiske prøvetagere ved siden af hinanden og udtage prøver af samme tidsvarierende medie på samme tid.

De tids- og flowmæssige variationer i spildevandssammensætningen udgør ligeledes et problem med hensyn til at kvantificere de systematiske fejl ved prøvetagningen. Idéen om at anvende et referenceprøvetagningspunkt (RPP) med kendt indhold virker umiddelbart fornuftigt, men spørgsmålet er, om en verificering af en prøvetagningsprocedure ved måling mod et RPP sikrer repræsentativ prøvetagning andre steder. Hele vanskelig-



heden med kvantitativt at vurdere repræsentativiteten af en spildevandsprøvetagning ligger jo netop i, at sammensætningen af spildevandet, der udtages prøver af, ikke kendes på forhånd og samtidig varierer i både tid og sted.

6.2.1 Forsøgsskitse til kvantificering af systematiske og tilfældige fejl ved spildevandsprøvetagning

Med udgangspunkt i Top-down metoden til bestemmelse af de systematiske og tilfældige fejl ved prøvetagning er her skitseret to typer af forsøg til kvantificering af de systematiske og tilfældige fejl:

- A. Gentagen prøvetagning med én prøvetager i en beholder med syntetisk fremstillet spildevand med kendt koncentration af suspenderet stof og opløst stof (eksempelvis kvælstof eller fosfor).
- B. Gentagen prøvetagning med flere prøvetagere i en prøvestand med mulighed for kontinuert at recirkulere syntetisk fremstillet spildevand forbi et prøvetagningssted.

Forsøg A

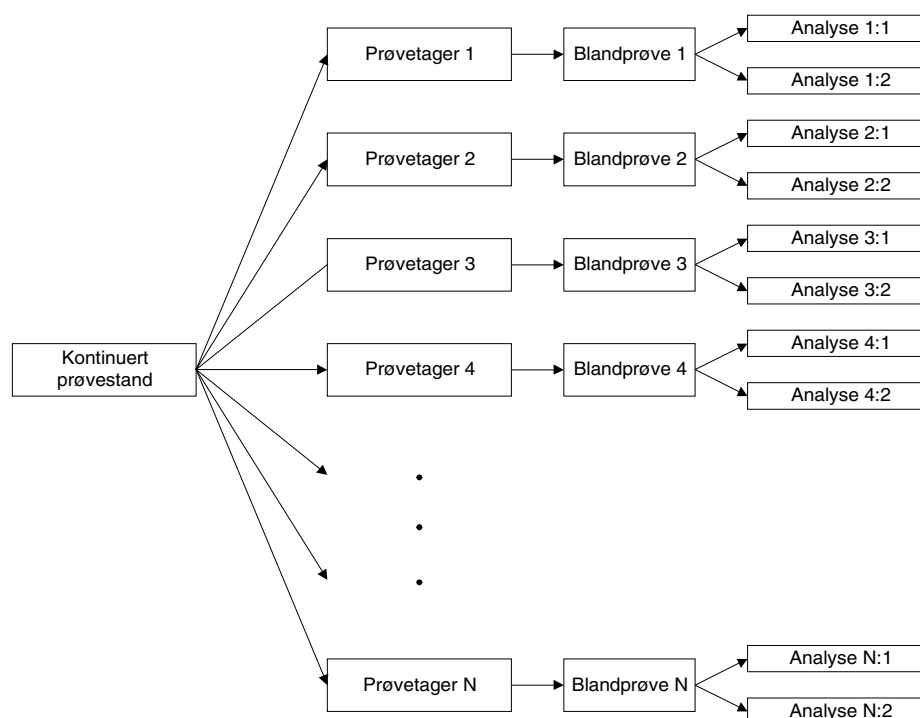
Som et led i at få mere viden om størrelsen af de systematiske og tilfældige fejl ved prøvetagning af spildevand foreslås udtagning af gentagne prøver med én prøvetager i en beholder med kendt koncentration af suspenderet og opløst stof. Forsøget er designet med udgangspunkt i Top-down metoden og figur 6.1.

Ved forsøget er det vigtigt, at beholderen med spildevand holdes opblandet, således at sedimentation af suspenderet stof undgås, og derudover skal det sikres, at prøvens sammensætning ikke ændrer sig af andre årsager på grund af biologisk nedbrydning eller adsorption. På den måde sikres det, at de opnåede resultater udelukkende relaterer sig til selve prøvetagningen og ikke til forhold omkring prøvetagningspunktet eller spildevandssammensætningen. Dette er naturligvis ikke repræsentativt for en virkelig prøvetagningssituation, hvor forholdene omkring prøvetagningspunktet sjældent er optimale, og spildevandssammensætningen ikke er ideel, men det er nødvendigt med kontrollerede forhold for at kunne afgøre, hvor stort det samlede usikkerhedsbidrag er fra den automatiske prøvetagning herunder opsætningen af udstyret. I den forbindelse kan det overvejes, om der skal udtages et antal fraktionerede timeprøver over et døgn, og ved hvilken frekvens, der skal udtages prøver. For prøvetagningsudstyret skal der forinden vælges en række indstillinger, jf. kapitel 4.

Ud fra det opnåede datamateriale vil der ved hjælp af statistisk variansanalyse kunne beregnes en prøvetagnings- og analysepræcision, og ud fra middelværdien af de fundne koncentrationer kan der foretages en statistisk test på, om denne er signifikant forskellig fra den kendte værdi og dermed, om prøvetagningen har været behæftet med systematisk fejl.

Forsøg B

For at få information om, hvilken betydning flowvariationerne i en virkelig situation har på størrelsen af de systematiske og tilfældige fejl, foreslås et forsøg, hvor der udtages gentagne prøver med flere prøvetagere i en prøvestand, hvor det er muligt at recirkulere syntetisk spildevand forbi et prøvetagningssted. Forsøget designes således, at der opsættes et antal prøvetagere til udtagning af blandprøver over tid. Designet for dette forsøg er illustreret i figur 6.2.



Figur 6.2 Design af forsøg med gentagen prøvetagning af kontinuert medie med flere prøvetagere til bestemmelse af systematiske og tilfældige fejl ved spildevandsprøvetagning.

Ved at vælge den samme opsætning af prøvetagerne vil det ud fra en variansanalyse være muligt at bestemme prøvetagningspræcisionen samt bestemme størrelsen af de systematiske fejl ud fra samme princip som det første forsøg. Præcisionen vil i dette tilfælde være bestemt af variationen i resultaterne mellem prøvetagerne, mens de systematiske fejl igen bestemmes som middelværdiens afvigelse i forhold til den kendte værdi. Vælges det i stedet at indstille de enkelte prøvetagere forskelligt, vil de systematiske fejl blive indregnet i de tilfældige fejl, jf. den anden metode til bestemmelse af prøvetagningsnøjagtighed, som er beskrevet under forsøg A.

6.3 Teorien Om Sampling (TOS)

En tredje metode til, hvordan usikkerheden ved automatisk prøvetagning af spildevand kan undersøges og kvantificeres, baserer sig som nævnt på "Teorien Om Sampling" (TOS), der er udviklet af den franske videnskabsmand Pierre Gy /15/.

I det følgende præsenteres de grundlæggende tanker bag teorien, og det beskrives, hvorledes teorien kan anvendes til at designe et forsøg til kvantificering af usikkerheden på automatisk spildevandsprøvetagning.

6.3.1 De syv grundlæggende prøvetagningsfejl

TOS beskriver, hvordan repræsentative prøver uden systematiske fejl kun kan udtages ved brug af "korrekte prøvetagningsprocedurer", mens de tilfældige fejl ved prøvetagning aldrig kan elimineres, men at de kan minimeres til et materiale- og procedurebestemt minimum.



TOS tager udgangspunkt i syv grundlæggende prøvetagningsfejl, som tilsammen danner baggrund for en metode til analyse af prøvetagningssituationer, der dækker både prøvetagning af faste og flydende medier. De syv prøvetagningsfejl er følgende:

1. Fundamentale fejl
2. Gruppe- og segregeringsfejl
3. Afgrænsningsfejl
4. Udtagningsfejl
5. Håndteringsfejl
6. Langtrækkende ikke-periodiske fluktuationsfejl
7. Langtrækkende periodiske fluktuationsfejl

Prøvetagningsfejlene er alle kilder, der kan give anledning til prøvetagningsvariation. Ved at tage hensyn til disse grundlæggende prøvetagningsfejl i prøvetagningsproceduren er prøven pr. definition udtaget korrekt uden systematiske fejl. Prøvetagningsfejlene kan overordnet inddeles i følgende tre kategorier:

- Materialevariation
- Udstyr og procedurer inklusiv prøvehåndtering
- Procesvariation

Prøvetagningsfejl indeholdt i disse kategorier vil blive beskrevet i det følgende.

Materialevariation

Kategorien materialevariation dækker over to fejltyper:

- Fundamentale fejl
- Gruppe- og segregeringsfejl

Disse fejltyper relaterer sig til det faktum, at alle materialer er heterogene, og ifølge TOS er heterogenitet den eneste årsag til eksistensen af prøvetagningsfejl. Heterogenitet er årsagen til, at fysiske prøver er forskellige, og at de genererer variation.

I TOS er der to typer af heterogenitet: sammensætningsheterogenitet (SH) og fordelingsheterogenitet (FH).

SH henviser til forskellighederne i materialets sammensætning og beskriver, hvor ens eller forskellige de enkelte partikler eller molekyler er. SH af faststof er bestemt af partikelstørrelse, form, densitet, kemisk sammensætning og andre fysiske egenskaber, mens væsker og gasser er heterogene på det molekylære niveau af de samme årsager /15/. På grund af denne sammensætningsbestemte heterogenitet vil en prøve aldrig være fuldt repræsentativ og altid indeholde prøvetagningsusikkerhed. Denne uundgåelige heterogenitetsbestemte prøvetagningsusikkerhed kaldes den fundamentale fejl.

FH henviser til, hvordan materialet er fordelt, og hvor godt det er blandet eller opdelt på grund af forskelle i eksempelvis densitet, partikelstørrelse eller andre faktorer. Både partikler, væsker og gasser kan fasedeles på grund af deres egenskaber, hvorved de vil



give anledning til en segregeringsfejl. Grupperingsfejl opstår på grund af, at de enkelte komponenter ikke prøveudtages en ad gangen, men prøvetages i grupper, hvilket minimerer sandsynligheden for, at alle komponenter har lige store chancer for at ende i prøven.

Tilsammen bestemmer den fundamentale fejl samt gruppe- og segregeringsfejlen, hvor heterogene prøverne er, og hvor nemt eller svært det er at udtage ensartede repræsentative prøver.

I TOS kan det ud fra nogle matematiske udtryk ses, at for at minimere den fundamentale fejl og sikre konsekvent udtagning af repræsentative prøver kan den totale masse af prøven øges. Overført til spildevandsprøvetagning svarer dette til, at de variationer, der vil komme fra heterogeniteten, kan minimeres ved at øge det totale prøvevolumen. Segregeringsfejlen kan generelt minimeres ved at sikre god opblanding af materialet inden udtagning af prøven, således at alle komponenter har lige stor sandsynlighed for at ende i prøven.

For at reducere effekten fra grupperingsfejl bør der udtages blandingsprøver bestående af mange små delprøver. Jo mindre delprøvestørrelse der udtages, jo mindre bliver grupperingsfejlen. Den største usikkerhed fås ved at udtage én stor prøve (stikprøve) og estimere hele materialets indhold ud fra denne.

Udstyr og procedurer inklusiv prøvehåndtering

I TOS defineres princippet for korrekt udtagning af repræsentative prøver som:

- at alle dele af materialet – til trods for den ovenstående heterogenitet – har en lige stor statistisk sandsynlighed for at blive en del af prøven
- at prøvens sammensætning ikke ændrer sig under og efter prøvetagning

I TOS er der følgende tre typer af fejl, der kan føre til afvigelse fra ovenstående princip for korrekt prøvetagning:

- Afgrænsningsfejl
- Udtagningsfejl
- Håndteringsfejl

Afgrænsningsfejlen stammer fra, at det er nødvendigt teoretisk at afgrænse og definere den prøve, der ønskes udtaget. I TOS svarer dette til at afgrænse prøvetagningsdimensionen.

I TOS skelnes mellem 3- og 2-dimensional prøvetagning versus 1- og 0-dimensional prøvetagning. 3- og 2-dimensional prøvetagning er generelt meget vanskelig at udføre korrekt efter ovenstående princip, hvorimod TOS giver en fuldstændig beskrivelse af håndteringen af 1- og 0-dimensional prøvetagning /11/.

Et eksempel på 3-dimensional prøvetagning kunne være at udtage en repræsentativ prøve af spildevand i en ikke-omrørt kloakledning, hvor der er sket fasedeling af det partikulære eller flydende (olie/vand) materiale. Her er det meget vanskeligt (umuligt) at sikre, at alle komponenter i spildevandet har lige stor sandsynlighed for at ende i prøven.



For at sikre, at princippet for korrekt prøvetagning overholdes, anbefaler TOS, at 3- og 2-dimensionale prøvetagningssituationer omlægges til 1-dimensionale prøvetagningssituationer. For spildevandsudledningen svarer dette til, at der sikres fuldstændig opblanding af spildevandet inden prøveudtagning, hvorved 3-D variationerne fjernes, og alle komponenter har lige stor sandsynlighed for at ende i prøven. Fuldstændig opblanding vil dog være teoretisk, og der vil være en usikkerhed knyttet til, i hvilken grad opblandingen er lykkedes.

En *udtagningsfejl* opstår, hvis den teoretisk afgrænsede prøve ikke i praksis kan udtages. Den væsentligste hindring mod dette er det udstyr og de procedurer, der anvendes til udtagning af prøver. Hvis udstyret ikke fungerer, som det teoretisk set var planlagt, bliver prøvetagningsdimensionen ikke reduceret til det teoretisk ønskelige, og prøvetagningen kan derfor ikke foretages korrekt. Dette kaldes en udtagningsfejl.

Afgrænsnings- og udtagningsfejl bidrager begge til både systematiske og tilfældige fejl, og de systematiske fejl herfra er generelt svære at bestemme. Derfor er størrelsen af disse fejl ofte ukendte og underestimeret. For at undgå systematiske fejl er det således særdeles vigtigt både at vælge det rigtige udstyr og de rigtige procedurer samt at anvende dem korrekt.

Den sidste fejltipe i TOS, der knytter sig til udstyr og procedurer, er *håndteringsfejlen*. *Håndteringsfejlen* i TOS dækker sikring af, at prøvens sammensætning ikke ændrer sig under og efter prøveudtagningen. For spildevandsprøvetagning gælder det alle de elementer, der er anført under prøvehåndtering i figur 5.1. Håndteringsfejlen er særdeles vigtig at minimere, da alle de kræfter, der er brugt på at minimere alle de andre prøvetagningsfejl, ellers vil være spildte.

Procesvariation

Kategorien procesvariation dækker over de fejl, der kan opstå som følge af, at processer varierer over tid enten over korte intervaller eller over et længere tidsrum. Denne fejltipe relaterer sig primært til 1-dimensional prøvetagning og kan grundlæggende inddeles i tilfældige, ikke-tilfældige og cykliske variationer.

De *tilfældige variationer* i processer over tid skyldes de tidligere nævnte materialebestemte fejl: fundamentale fejl og gruppe- og segregeringsfejl, der knytter sig til heterogeniteten af materialet. Disse fejl bliver ofte forøget af afgrænsnings-, udtagnings- og håndteringsfejlene nævnt i det foregående afsnit.

De *ikke-tilfældige variationer* skyldes forandringer eller udviklinger i processer. En del af disse variationer kan være under kontrol og kendt som f.eks. en bevidst ændring i flowet til en procesenhed. Andre *ikke-tilfældige variationer* kan være ukendte og ude af kontrol. Disse variationer kan føre til, hvad der i TOS kaldes *langtrækkende ikke-periodiske fluktuationsfejl*, som kommer til udtryk, når prøver taget på forskellige tidspunkter giver forskellige resultater. For at sikre en repræsentativ prøvetagning er det derfor vigtigt at bestemme disse variationer, så der kan vælges en passende prøvetagningsfrekvens.

De *cykliske procesvariationer* er ændringer over tid, der er periodiske – som eksempelvis tidevandet der har den samme cyklus – eller spildevandsudledninger fra husholdninger der typisk følger en periodisk variation hen over døgnet. Det kunne også være industrielle batchudledninger, hvor indholdet i et kar bliver tømt hver anden time. Disse



periodiske variationer fører til, hvad der i TOS kaldes *langtrækkende periodiske fluktuationsfejl*. Ligesom for de *ikke-tilfældige variationer* gælder det, at der skal vælges en passende prøvetagningsfrekvens, så prøvetagningen bliver repræsentativ.

Hvis der ved en undersøgelse måles en procesvariation, er det vigtigt at kunne skelne mellem, om det er processens reelle variationer – enten ikke-tilfældige variationselementer eller periodiske variationselementer – der er målt, eller om det er variation, som skyldes ukorrekt prøvetagning i forhold til de reelle svingninger. Et vigtigt analyseværktøj til kvantificering af summen af prøvetagningsfejls andel af de målte variationer er en såkaldt variografisk analyse, der er nærmere beskrevet i afsnit 6.3.3.

6.3.2 Automatisk prøvetagning af spildevand i forhold til TOS

I forhold til TOS er der ved automatisk prøvetagning af spildevand – ubevidst – allerede indarbejdet procedurer, der reelt burde tage højde for de fleste af ovenstående grundlæggende prøvetagningsfejl. Herunder henvises til DS/ISO 5667-10:2004 /16/ suppleret med Miljøstyrelsens Tekniske anvisning for punktkilder /3/.

Prøvetagning af spildevand svarer reelt til en 3-dimensional prøvetagningssituation, der omlægges til en 1-dimensional prøvetagningssituation ved at sikre opblanding af spildevandet inden prøveudtagning, således at *segregeringsfejlen* minimeres, og alle komponenter i spildevandet har lige stor sandsynlighed for at blive en del af prøven. *Grupperingsfejlen* minimeres ved, at der udtages blandingsprøver bestående af et antal delprøver. De tidsmæssige variationer, som er i en spildevandsudledning, tages der højde for ved at udtage prøver med en frekvens, som enten er styret af tiden eller af spildevandsflowet.

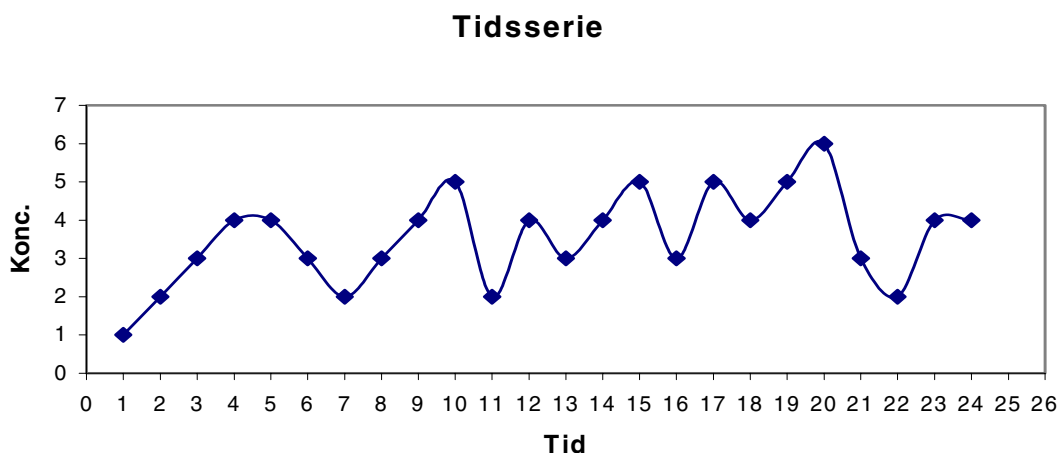
Det er oplagt at anvende TOS til at kvantificere prøvetagningsusikkerheden ved de prøvetagningsprocedurer, der er almindelige i dag; herunder at optimere disse såfremt det er muligt.

6.3.3 Variografisk eksperiment og analyse til kvantificering af prøvetagningsusikkerhed ved eksisterende prøvetagningsprocedurer

Med udgangspunkt i TOS skitseres her et forsøg til kvantificering af prøvetagningsusikkerheden ved velbeskrevne procedurer for spildevandsprøvetagning. En spildevandsudledning kan sidestilles med en proces, der varierer over tid. Det værktøj, der skal anvendes til at kvantificere prøvetagningsusikkerheden, er således en variografisk analyse. Alle typer af usikkerheder er inkluderet, når bestemmelsen af prøvetagningsusikkerhed sker gennem en variografisk analyse.

For at lave en variografisk analyse skal der etableres en data-tidsserie ud fra et såkaldt variografisk eksperiment, som reelt er prøveudtagning med henblik på måling af koncentrationsvariationerne over tid. En forudsætning for at lave den variografiske analyse er, at der er lige stor tidsmæssig afstand mellem målingerne.

Selve den variografiske analyse og tolkning forklares bedst ud fra et eksempel, hvor det antages, at der er målt følgende tidsmæssige forløb i koncentrationen af en given parameter som vist i figur 6.3.

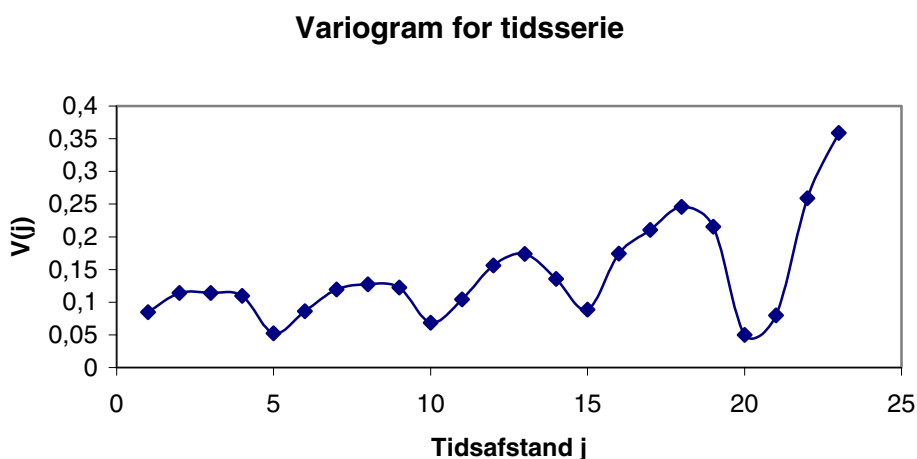


Figur 6.3 Eksempel på tidsserie.

Den variografiske analyse går nu ud på at beregne det såkaldte variogram, der er en beregning af den samlede variation, V , mellem prøver der er adskilt af en fast tidsafstand, j – eksempelvis to tidsintervaller eller tre tidsintervaller – og derefter plotte variationerne mod tidsafstandene. Beregningen af hver variationspunkt i variogrammet udtrykkes matematisk som:

$$V(j) = \frac{\sum_{i=1}^{n-j} (c_{i+j} - c_i)^2}{2 \cdot (n-j) \cdot A^2}$$

Hvor c_i er de enkelte koncentrationer, A er den gennemsnitlige koncentration, og j er den tidsafstand, hvori variansen beregnes. Et variogram baseret på tidsserier i figur 6.3 er vist i figur 6.4.



Figur 6.4 Variogram for tidsserie.

Ud fra variogrammet kan det bl.a. ses, at den målte proces svinger med en periodisk cyklus på fem tidsintervaller, hvilket kan være vanskeligt at se ud fra de oprindelige data. Dette er væsentligt at vide i forhold til prøvetagningen, da prøvetagning med mere end



fem tidsintervallers mellemrum ikke vil fange denne svingning, og dermed vil prøven ikke repræsentere den udledte mængde.

Ved ekstrapolering af variogrammet til skæringen med y-aksen vil skæringsværdien repræsentere den matematiske minimumsvariation for prøver udtaget tættere og tættere på hinanden med den anvendte prøvetagningsprocedure. Denne minimumsvariation er således et kvantitativt mål for usikkerheden, der repræsenterer de ”syv prøvetagningsfejl”, der blev præsenteret i afsnit 6.3.1 samt den usikkerhed, der stammer fra den kemiske analyse. Ved at trække den kendte analyseusikkerhed fra minimumsvariationen fås et kvantitativt mål for den totale prøvetagningsusikkerhed, indeholdende både systematiske og tilfældige fejl. Minimumsvariationen for den anvendte prøvetagningsprocedure giver således et kvantitativt mål for, hvor stor en del af den målte variation der skyldes reelle procesvariationer, og hvor stor en del der skyldes prøvetagningsusikkerhed. For at estimere skæringen så nøjagtig som mulig skal det variografiske eksperiment gentages med så høj en prøvetagningsfrekvens som mulig for, at variogrammet nemmere kan ekstrapoleres til skæringen med y-aksen.

Denne type af eksperiment og analyse er velegnet til at kvantificere prøvetagningsusikkerheden ved de prøvetagningsprocedurer, der anvendes til udtagning af spildevandsprøver. Det variografiske eksperiment kan udføres ved opsætning af en fraktionsprøvetager til først at udtage eksempelvis 24 timeprøver over et døgn og derefter øge antallet af delprøver udtaget over et døgn. Alternativet kan være online-målinger for parametre, hvor sådanne målere eksisterer (eksempelvis ledningsevнемåler/chlorid-analyser). Herefter måles udvalgte parametre på prøverne, således at der fås en række tidsserier, som kan anvendes til variografisk analyse. Ud fra den variografiske analyse kan størrelsen af prøvetagningsusikkerheden kvantificeres, og svingninger i udledningen kan identificeres. Analysen vil også muliggøre optimering af de eksisterende prøvetagningsprocedurer med hensyn til delprøvestørrelse og frekvens.

Da flowvariationerne i tilløbet til renseanlæg typisk følger det samme mønster, anbefales det, at eksperimentet gennemføres her. Efterfølgende kan prøvetagningsprocedurer generaliseres for bestemte flowmønstre.



7 **KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER**

Projektet tog en anden drejning i forhold til de oprindelige tanker, hvor udgangspunktet for forsøgsarbejdet med estimering af prøvetagningsusikkerheden var forventet at blive Bottom-up metoden, der er beskrevet nedenfor under punkt 1.

Litteraturundersøgelsen viste, at der kun er gennemført få praktiske undersøgelser, hvor usikkerhed i forbindelse med automatisk spildevandsprøvetagning er søgt estimeret /2, 4/. I litteraturen findes derimod flere artikler /6, 7, 8, 9, 10/, der omhandler "uncertainty/errors" i relation til prøvetagning af faststof. I disse artikler er der kun præsenteret få praktiske eksempler, og der er ikke fundet eksempler med relation til automatisk spildevandsprøvetagning.

Der er identificeret tre principielt forskellige metoder, som kan anvendes til at estimere den totale prøvetagningsusikkerhed:

1. Bottom-up metoden
2. Top-down metoden
3. "Teorien Om Sampling"

Kun den første af de ovennævnte metoder har direkte sin baggrund i spildevandsprøvetagning. De to øvrige metoder er beskrevet i litteraturen med relation til faststofprøvetagning. Dette har dog ingen praktisk betydning for anvendelse af principperne, idet spildevandsprøvetagning vil være et simplificeret tilfælde af faststofprøvetagning.

Bottom-up metoden svarer til metoden, der anvendes ved opstilling af usikkerhedsbudgetter, hvor man bestemmer usikkerheden på alle komponenter hver for sig og herefter beregner den samlede usikkerhed. Da der er mange usikkerhedselementer forbundet med spildevandsprøvetagning, er denne metode til estimering af den samlede usikkerhed tids- og ressourcekrævende. Den viden, der allerede er etableret om usikkerhed/fejltyper ved de enkelte elementer (sugehastighed, slangediameter, løftehøjde m.m.), kan dog anvendes ved udformning af den "korrekte procedure" for automatisk spildevandsprøvetagning.

Top-down metoden baserer sig på, at alle usikkerhedselementer fra prøvetagning samles under ét, og alle usikkerhedselementer fra analyse tilsvarende samles under ét. For at bestemme usikkerheden fra alle fejlkilder ved en test skal størrelsen af fire fejltyper således estimeres og summeres. Disse fejltyper inkluderer to tilfældige fejlkomponenter (prøvetagningspræcision og analysepræcision) og to systematiske fejlkomponenter (prøvetagningsnøjagtighed og analysenøjagtighed). Der er opstillet forslag til to forsøg, ud fra hvilke det vil være muligt at gennemføre en variansanalyse, der kan give oplysninger om størrelsen af de systematiske og tilfældige fejl. Forsøgene er baseret på laboratorieopstillinger, og derfor kan resultaterne ikke umiddelbart overføres til virkeligheden. Derfor anbefales det i stedet at tage udgangspunkt i "Teorien Om Sampling", ud fra hvilken det er muligt at skitsere undersøgelser under realistiske prøvetagningsforhold, som kan estimere usikkerheden af spildevandsprøvetagning.



En variografanalyse vil inkludere opsætning af en fraktionsprøvetager, hvor der eksempelvis udtages én delprøve hver time i et døgn. Derefter udtages med en tættere frekvens. Alle de udtagne prøver analyseres for udvalgte parametre, f.eks. Total-P, Ortho-P og suspenderet stof. De fremkomne tidsserier anvendes til en variografisk analyse, ud fra hvilken størrelsen af prøvetagningsusikkerheden kan estimeres, og mønsteret for spildevandsstrømmen kan identificeres. Analysen muliggør desuden en optimering af de eksisterende prøvetagningsprocedurer med hensyn til delprøvestørrelse og delprøvefrekvens.

DS/ISO 5667-10:2004 /16/ indeholder tekniske anvisninger i forbindelse med automatisk spildevandsprøvetagning. Delprøvestørrelsen anbefales at være >50 ml, men samtidig anses delprøvestørrelser på 200-300 ml at være optimale. Delprøvefrekvensen anbefales at ligge mellem fem minutter og en time. Det betyder, at den samlede prøvemængde bliver 50-60 l pr. døgn. Rent teknisk er det svært at opsamle og håndtere så stor en prøvemængde. I dag udtages typisk 5-10 l. Det betyder, at der er behov for at opstille anbefalinger til delprøvefrekvens og delprøvestørrelse afhængig af det flowmønster, der eksisterer på prøvetagningsstedet. Basis for disse anbefalinger kan være en variografanalyse.

DS 2399 /17/ giver anvisning på, hvor mange spildevandsprøver der bør udtages inden for en kontrolperiode, hvor vilkårene for en spildevandsudledning skal kontrolleres. Typisk er kontrolperioden et år, og de prøver, der skal analyseres for kontrolparametrene, er døgnprøver. Der stilles i øvrigt ingen krav til repræsentativiteten af de enkelte døgnprøver. Der er således et hul ("gap") mellem de to standarder, hvor en opdatering af DS/ISO 5667-10:2004 /16/ bør indeholde mere præcise anbefalinger til delprøvestørrelse og -frekvens set i relation til stofkoncentrationer og flowmønstre. I sidste ende vil dette resultere i sikrere belastningsopgørelser for punktkilder.

På baggrund af rapportens konklusioner anbefales, at der efterfølgende gennemføres et projekt, som inkluderer følgende overordnede aktiviteter:

- Udarbejdelse af en "korrekt procedure" for udtagelse af spildevandsprøver. Proceduren vil være relateret til et bestemt sted på et renseanlæg og vil i øvrigt vedrøre specifikationer i relation til slangediameter, -længde, placering af sugeslange, løftehøjde, sugekapacitet for pumpen i den automatiske prøvetager m.m.
- A. Planlægning af variografanalyse for udvalgte parametre som f.eks. Total-P og suspenderet stof samt udvalgte flowmønstre relateret til ét døgn
- B. Udførelse af prøvetagning og kemiske analyser. Undersøgelsen anbefales at finde sted på et renseanlæg med separatkloakering i oplandet. Alternativt bør det sikres, at undersøgelsen gennemføres på dage uden nedbør
- C. Databearbejdning i relation til en variografanalyse samt opstilling af anbefalinger til forbedring af pålidelighed/repræsentativiteten af spildevandsprøver

Til at udføre dette arbejde anbefales det, at der etableres en projektgruppe bestående af:

- DHI - Institut for Vand og Miljø (DHI er akkrediteret til flowproportional spildevandsprøvetagning og har både praktisk erfaring med automatisk prøvetagning og grundigt kendskab til relevante standarder, anvisninger m.m.)



- Forskningsgruppen for Anvendt Kemometri, Analytisk Kemi og Sampling, Aalborg Universitet, Esbjerg (ACACSRG har sampling som sit speciale, og ”Teorien Om Sampling” indgår som et vigtigt redskab i forskningsarbejdet)
- DANAK (Akkrediteringsmyndighed)

Denne projektgruppe vil være i besiddelse af erfaring i relation til praktisk spildevandsprøvetagning, prøvetagningsstandarder, den teoretiske baggrund for prøvetagning (sampling) og akkreditering. Det overordnede mål med gennemførelse af det variografiske eksperiment er at etablere ét eller flere eksempler på estimering af usikkerheden ved prøvetagning af spildevandsprøver.



8 **REFERENCER**

- /1/ Nordisk Ministerråd, Prøvetagning og flowmåling af spildevand, TemaNord 1995:515. Rapport udarbejdet af Hans Peter Dybdahl, Henrik Grüttner og Bodil Mose Pedersen, VKI samt Ragnar Storhaug, Aquateam, Norge
- /2/ Norvar, Norsk Vann- og Avløpsverkforening. Veileder for prøvetaking av avløpsvann. 82-1997
- /3/ Miljøstyrelsen, Teknisk Anvisning for Punktkilder Version 3 (2003)
- /4/ Grøner Anlegg Miljø A/S, Norge, Målinger og prøvetaking i pumpestationer og innløp til renseanlegg, 1994
- /5/ Lynettefællesskabet I/S, Tungmetalkildesporing i Gladsaxe Erhvervskvarter – Vurdering af prøvetagnings-, analyseusikkerhed og variationer samt strategi for tilrettelæggelse af måleprogram. Notat udarbejdet af Vandkvalitetsinstituttet, august 1996
- /6/ Thompson, M. (1999), Sampling: the uncertainty that dares not speak its name, J. Environ. Monit. **1**, 19N-21N
- /7/ Thompson, M. (1998), Uncertainty of sampling in chemical analysis, Accred. Qual. Assur, **3**, 117-121
- /8/ Ramsey, M.H. (1998), Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **13**, 97-104
- /9/ Ramsey, M.H. (2002), Appropriate rather than representative sampling, based on acceptable levels of uncertainty, Accred. Qual. Assur., **7**, 274-280
- /10/ de Zorzi, P., Belli, M., Barbizzi, S., Menegon, S. and Delusia, A. (2002), A practical approach to assessment of sampling uncertainty, Accred. Qual. Assur., **7**, 182-188
- /11/ Esbensen, Kim M.; Petersen, Lars; Dahl, Casper K.; Pedersen; Hans Henrik Friis; Houmøller, Lars P. (2002) Sampling I – ”the missing link” for analytisk kemi og kemometri, Dansk Kemi 83, nr. 9, 2002
- /12/ Esbensen, Kim H.; Petersen, Lars; Dahl, Casper K.; Pedersen; Hans Henrik Friis; Houmøller, Lars P. (2002) Sampling II – ”the missing link” for analytisk kemi og kemometri, Dansk Kemi 83, nr. 10, 2002
- /13/ Esbensen, Kim H.; Petersen, Lars; Dahl, Casper K.; Pedersen; Hans Henrik Friis; Houmøller, Lars P. (2002) Sampling III– Laboratoriesampling for kemisk analyse 83, nr. 11, 2002
- /14/ Esbensen, Kim H.; Petersen, Lars; Dahl, Casper K.; Pedersen; Hans Henrik Friis; Houmøller, Lars P. (2002) Sampling IV – Teoretiske relationer og didaktiske eksempler, Dansk Kemi 83, nr. 12, 2002



- /15/ Smith, P. (2001) A primer for Sampling Solids, Liquids and Gases. Based on the seven sampling errors of Pierre Gy. ASA SIAM. ISBN -89871-473-7
- /16/ DS/ISO 5667-10: Water Quality – Sampling – Part 10: Guidance on sampling of waste waters (2004)
- /17/ DS 2399 Statistisk kontrolberegning af afløbsdata (1999)
- /18/ Water quality- Sampling – Part 14: Guidance on quality assurance of environmental water sampling and handling
- /19/ Miljøstyrelsen, Spildevands- og Vandovervågningskontoret, Flowmåling på renseanlæg. Udført af DHI – Institut for Vand og Miljø i samarbejde med Frederiksborg Amt og Københavns Amt. Maj 2001