

Naturstyrelsens Referencelaboratorium

Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand

IV. Usikkerhed på flowproportionale døgnprøver

Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand

Ladelundvej 85
DK-6600 Vejen

IV. Usikkerhed på flowproportionale døgnprøver

Tlf: 70 22 42 66
Fax: 70 22 42 55
E-mail: miljo@eurofins.dk
Web: www.eurofins.dk

Klient	Klientens repræsentant
Naturstyrelsen	Lis Morthorst Munk

Projekt		Projekt nr.			
Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger		20419-16 og 20421-31			
Forfattere		Dato			
		9. november 2012			
Ulla Lund		Godkendt af			
		Nis Hansen			
	Endelig rapport	UOL			20121109
	Udkast til endelig rapport	UOL	NH	NH	22102012
	Rapport, udkast	UOL			07132010
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
Nøgleord		Klassifikation			
Waste water, sampling, uncertainty, increment, grab sample, composite sample, flow proportional sample, conductivity, total phosphorus, dissolved substances, suspended matter		☒ Åben			
		☐ Intern			
		☐ Tilhører klienten			

Distribution	Antal kopier
Naturstyrelsen	fil
Referencelaboratoriets Styringsgruppe	fil
Eurofins	1
Lis Morthorst Munk	
Ulla Lund	

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	INDLEDNING.....	1
2	METODER OG LOKALITETER.....	3
2.1	Bramming Renseanlæg Nord	3
2.1.1	Renseanlægget	3
2.1.2	Forsøgsopstilling.....	3
2.1.3	Prøvetagning, døgnprøver	4
2.1.4	Analyser, døgnprøver	5
2.1.5	Prøvetagning, delprøver	5
2.1.6	Analyser, delprøver.....	5
2.2	Opfølgende undersøgelser	5
2.2.1	Renseanlæg	6
2.2.2	Prøvetagning	7
2.2.3	Analyse	8
3	DATABASEHANDLING	9
4	ANALYSEKVALITET	11
4.1	Undersøgelser 2009	11
4.2	Opfølgende undersøgelser 2010	11
5	UNDERSØGELSER PÅ BRAMMING RENSEANLÆG NORD, 2009	12
5.1	Usikkerhed på udtagning af delprøve	12
5.2	Usikkerhedsbidrag fra neddeling af døgnprøve	16
5.3	Usikkerhedsbidrag fra volumen af delprøver	16
5.4	Usikkerhedsbidrag fra omdannelse af letomsætteligt stof under prøvetagning	16
5.5	Repræsentativitet af en sammensat prøve	17
5.6	Usikkerhed på udtagning af en døgnprøve	17
5.7	Delbidrag til udtagning af en døgnprøve	20
5.8	Variation i koncentration	21
5.9	Delkonklusioner	22
6	VARIOGRAFI PÅ FLERE RENSEANLÆG, 2010	24
6.1	Total phosphor	24
6.2	Konduktivitet	27
6.3	Sammenfatning af undersøgelse på fire renselanlæg	30
6.4	Delkonklusion	31
7	REFERENCER	33

BILAG

A	Koncept for bestemmelse af usikkerhed på udtagning af en spildevandsprøve	A-1
B	Prøvetagningsjournal juni 2010	B-1
C	Databehandling: bestemmelse af analytisk variation.....	C-1
D	Måleresultater for døgnprøver	D-1

1 INDLEDNING

Bestemmelse af måleusikkerhed er indført på miljølaboratorier for så vidt angår analyser, men bestemmelse af usikkerhed ved prøvetagning er endnu ikke inddraget, blandt andet på grund af manglende metoder. Referencelaboratoriet har gennem en årrække arbejdet med problemstillingen for så vidt angår prøvetagning af spildevand.

Prøvetagning af spildevand er forholdsvis kompleks, fordi sammensætningen af spildevand varierer over tid. Den varierende spildevandskoncentration betyder, at den foretrukne teknik ved prøvetagning er udtagning af sammensatte spildevandsprøver, typisk udtaget ved flowproportional prøvetagning over 24 timer. I praksis foregår udtagning af en sammensat spildevandsprøve ved, at en automatisk prøvetager udtager delprøver med fastlagte intervaller og blander delprøverne til den sammensatte prøve. Ved bestemmelse af usikkerhed på spildevandsprøvetagning må ligeledes anvendes en teknik, der tager højde for varierende spildevandskoncentration, således at denne ikke fejlagtigt indgår i prøvetagningsusikkerheden.

Referencelaboratoriet undersøgelser over bestemmelse af prøvetagningsusikkerhed for spildevand blev indledt i 2003 med en litteraturundersøgelse /1/, som konkluderede, at gentagen prøvetagning kombineret med den statistiske teknik, variografisk analyse, var bedst egnet til at adskille variationer forårsaget af prøvetagningen fra variationer i spildevandets sammensætning under reelle prøvetagningsforhold.

Referencelaboratoriet undersøgte derefter anvendeligheden af variografisk analyse i praksis. Undersøgelserne blev i første omgang koncentreret om korttidsvariationer ved udtagning og analyse af delprøver. Disse undersøgelser gav usikkerheden udtryk som standardafvigelse for samtidig udtagning af et stort antal delprøver. Dette gav information om graden af opblanding på prøvetagningsstedet bestemt som en standardafvigelse, idet fuldstændig opblanding vil betyde, at standardafvigelsen alene påvirkes af usikkerhed på analysen og bidrag fra selve prøvetagningsudstyret. Opblandingen har således indflydelse på usikkerheden ved udtagelse af de enkelte delprøver (også kaldet inkremitter), der indgår i den sammensatte prøve /2/, /3/, /4/.

Nærværende rapport bygger på disse undersøgelser. Dens hovedformål er at undersøge anvendelse af den variografiske metode til kvantificering af usikkerheden ved udtagning af en sammensat døgnprøve. I undersøgelsen indgår tillige kvantificering af en række delbidrag til prøvetagningsusikkerheden med henblik på at undersøge disses relative betydning for den samlede prøvetagningsusikkerhed. Undersøgelserne omfattede følgende forhold:

- Samlet usikkerhed fra udtagning af en sammensat døgnprøve.
- Usikkerhedsbidrag fra variation i spildevandets sammensætning.
- Usikkerhedsbidrag fra prøvetagningsstedets placering i spildevandsstrømmen, herunder placering før/efter opstemning.
- Usikkerhedsbidrag fra udtagning af en delprøve (inkrement) – supplerende i forhold til de tidligere (/2/, /3/, /4/) udførte undersøgelser.
- Usikkerhedsbidrag fra eventuel ændring i koncentration for letomsættelige stoffer i løbet af et prøvetagningsdøgn.

- Usikkerhedsbidrag fra variation i det volumen, prøvetageren udtager for hver delprøve (inkrement).
- Usikkerhedsbidrag fra neddeling af spildevandsprøven inden analyse.

Undersøgelsen er udført i samarbejde med Aalborg Universitet Esbjerg som led i et master-studie. Rapporten herfra er det videnskabelige grundlag for den største del af nærværende undersøgelse /5/. Dorte Kristensen, som har udført arbejdet, og hendes vejleder Kim H. Esbensen takkes for mange inspirerende og lærerige diskussioner.

Resultaterne fra Aalborg Universitet Esbjerg er anvendt i nærværende rapport (kapitel 5), som sætter disse i relation til praktisk prøvetagning og giver anbefaling af en procedure for bestemmelse af usikkerhed på prøvetagning i spildevand.

Den anbefalede procedure til bestemmelse af usikkerhed for udtagning af en sammensat prøve i afløbsvand er afprøvet på en række rensesanlæg. Resultatet af afprøvningen ses i kapitel 6.

I en separat rapport /9/ sammenfattes resultater og konklusioner af de foretagne undersøgelser: litteraturundersøgelse /1/, usikkerhed på udtagning af en delprøve /2/, /3/, /4/ og resultaterne i nærværende rapport vedrørende usikkerhed på udtagning af en sammensat spildevandsprøve. Alle de ovenfor nævnte rapporter er publiceret på Referencelaboratoriets hjemmeside, www.reference-lab.dk.

2 METODER OG LOKALITETER

2.1 Bramming Renseanlæg Nord

Undersøgelser i samarbejde med Aalborg Universitet Esbjerg blev udført i afløbet fra Bramming Renseanlæg Nord. Undersøgelserne blev udført i perioden 21. oktober til 28. november 2009. Prøvetagningsjournaler findes i /5/.

2.1.1 Renseanlægget

Bramming Renseanlæg Nord har mekanisk og biologisk rensning. Det er dimensioneret til 8000 PE (personekvivalenter). Tørvejrsvandmængden er ca. 1000 m³ pr. døgn.

Afløbet fra renselanlægget er vist i Figur 1.



Figur 1 Afløb fra Bramming Renseanlæg Nord.

Fra renselanlæggets ringkanal ledes spildevandet i et rør, som udmunder i bunden af det reservoir, som befinder sig bag V-overfaldet, bagerst i Figur 1. Over reservoiret er en rist, hvor anlæggets flowmåler er placeret. Reservoiret er ca. 1,5 * 1,5 * 1,6 m³ svarende til et volumen på ca. 3½ m³.

Fra reservoiret flyder afløbsvandet over et V-overfald ned på en iltningsstrappe, hvor øverste trin er forsynet med en kant, således at der altid er spildevand i ca. 15 cm dybde på dette trin. Fra bunden af iltningsstrappen føres spildevandet i et rør til den nærliggende å.

2.1.2 Forsøgsopstilling

I forsøgsperioden blev opstillet syv prøvetagere, som var indstillet til udtagning af samtidige døgnprøver, dvs. at den ene prøvetager blev indstillet som master og de øvrige kørte som slaver. Desuden blev i en kort periode opstillet yderligere to prøvetagere til separat opsamling af hver delprøve (inkrement), der indgik i døgnprøven. Forsøgsopstillingen er vist nedenfor:



Figur 2 Forsøgsopstilling til udtagning af døgnprøver i afløbsvand fra Bramming Renseanlæg Nord.

Studsene D, A og B ligger på række i samme afstand bag V-overfaldet og i samme dybde under vandoverfladen. Studs C ligger i samme afstand bag V-overfaldet som de tre foregående, men 30 cm lavere end studs A.

Som det ses på billedet er studsene E, F og G placeret efter V-overfaldet og i samme dybde og samme afstand til overfaldet.

De to prøvetagere, som i en kort periode blev anvendt til udtagning af inkremitter, var dubletter til studsene A og F.

Studs F (nedstrøms V-overfald, i midten af spildevandsstømmen) er anbragt som repræsenterende den mest korrekte placering. Imidlertid er vanddybden på det pågældende anlæg lav (ca. 15 cm), og ved rutinemæssig prøvetagning består en stor risiko for at studsen skylles ud over kanten af iltningstrappen og derefter vil suge luft og ikke spildevand. Studs A er placeret i midten af spildevandsstrømmen, men opstrøms for V-overfaldet. I praktisk prøvetagning vil denne placering være det mulige kompromis til sikring af en prøvetagning, som i videst muligt omfang er korrekt under de givne forhold.

De øvrige studse er placeret i forhold til F og A, således at resultaterne kan vise effekt af varierende placering af studsen på tværs af spildevandets strømningsretning, B/D opstrøms for V-overfladet og E/G nedstrøms for overfaldet. Studs C er placeret til illustration af varierende dybde af studsens placering.

Som det fremgår af Figur 2 er studsene fastholdt i forsøgsopstillingen ved hjælp af et træstativ og ved at styre den øverste del af slangerne i plastrør.

2.1.3 Prøvetagning, døgnprøver

Alle prøvetagerne udtog flowproportionale døgnprøver hver dag i hele forsøgsperioden. Enkelte døgnprøver måtte kasseres som følge af fejl i prøvetagningen, f.eks. at prøvetageren var stoppet inden et døgn eller at døgnvolumen var så stort, at prøvebeholderen var løbet over. Hvilke prøver, der er kasseret og hvorfor, fremgår af /5/.

Prøvetagningen blev styret af renseanlæggets fast installerede flowmålere. Spildevandsvolumen mellem hver delprøve (inkrement) blev løbende justeret for at tage høj-

de for varierende døgnvolumen som følge af regn. Spildevandsvolumen mellem udtagning af hvert delprøve varierede mellem 10 m³ og 20 m³.

Ved de godkendte prøvetagninger blev udtaget mellem 90 og 200 delprøver pr. døgnprøve svarende til i gennemsnit mellem 3,8 og 8,3 delprøver pr. time. I to døgn i prøvetagningsperioden, hvor alle delprøver fra to prøvetagere blev opsamlet separat, blev udtaget henholdsvis 276 og 232 delprøver pr. døgn, svarende til i gennemsnit 11,5 og 9,7 delprøver pr. time. Det store antal delprøver skyldes dels, at frekvensen i perioden var øget af hensyn til opsamling af delprøver enkeltvis og dels, at der i slutningen af det første døgn faldt megen regn. Opsamlingsbeholdernes størrelse var øget i de pågældende døgn for at tage højde for den øgede opsamlingsfrekvens.

2.1.4 Analyser, døgnprøver

Alle døgnprøver blev analyseret for konduktivitet og total fosfor. Disse to parametre var i tidligere forsøg (/2/) udvalgt som egnede repræsentanter for henholdsvis opløst stof og stoffer knyttet til suspenderet materiale. Begrundelsen for valget var dels, at parametrene knyttes til de pågældende fraktioner og dels, at analysekvaliteten er god sammenlignet med andre mulige analyseparametre.

Analyser for total fosfor i døgnprøver er for de første døgn (21/10 – 2/11) udført af Eurofins Miljø A/S, og er fra 3/11 til forsøgets slutning udført på Aalborg Universitet Esbjerg, Sektion for Kemiteknologi. Analyserne er udført efter samme principper på de to laboratorier, og der er udført eksperimenter til belysning af analysekvaliteten begge steder. Alle bestemmelser af konduktivitet er udført på Aalborg Universitet Esbjerg, Sektion for Kemiteknologi.

2.1.5 Prøvetagning, delprøver

Udtagning af døgnprøver som beskrevet ovenfor blev suppleret med udtagning af de enkelte delprøver i to døgn, den 3/11 og 4/11 2009. Til dette formål blev opstillet yderligere to prøvetagere, som dublerede henholdsvis studs A og studs F, dvs. i midten af spildevandsstrømmen og henholdsvis opstrøms og nedstrøms for V-overfaldet. De to ekstra prøvetagere blev styret sammen med øvrige prøvetagere, og prøvetagningsfrekvensen for alle prøvetagere blev øget til en prøve for hver 7 m³ i de pågældende døgn.

2.1.6 Analyser, delprøver

Prøvetagning af delprøver skete i to døgn. Ca. 15 timer efter prøvetagningens start begyndte et kraftigt regnvejr, hvilket bevirkede store spildevandsmængder. Koncentrationerne faldt derfor drastisk og var i vidt omfang styret af regnmængderne. Det blev derfor besluttet alene at analysere prøver fra de første 15 timer af eksperimentet.

Delprøverne er analyseret for konduktivitet, total fosfor og ammonium. Analyser for total fosfor er udført af Eurofins Miljø A/S, mens analyser for konduktivitet er udført på Aalborg Universitet Esbjerg, Sektion for Kemiteknologi.

Analyser for ammonium er udført i felten af studerende og en laborantelev fra Aalborg Universitet Esbjerg, Sektion for Kemiteknologi, umiddelbart efter udtagning af hver delprøve. Bestemmelserne er foretaget med analysekit (Hach-Lange LCK304) med måleområde fra 0,015 – 3 mg/L N.

2.2 Opfølgende undersøgelser

De opfølgende undersøgelser havde til formål at afprøve koncept for bestemmelse af usikkerhed på udtagning af en flowproportional døgnprøve i spildevand. Konceptet er

ikke specifikt knyttet til flowproportionale prøver, men kan også anvendes til tidsproportionale prøver eller til stikprøver.

Undersøgelserne gav tillige information om variationen i prøvetagningsusikkerhed fra forskellige anlæg. Denne information giver alene en indikation af variation i usikkerheden, da undersøgelsen er begrænset til fire anlæg.

2.2.1 Renseanlæg

Ved udvælgelse af renseanlæg er søgt efter anlæg, der i størrelse og opbygning af afløbet afviger fra hinanden. Følgende anlæg er anvendt i undersøgelsen:

Bramming Renseanlæg Nord	8.000 PE	Gentagelse af undersøgelser i 2009 (prøvetagningspunkt A) til belysning af om estimeret på prøvetagningsusikkerhed er stabilt over tid
	Udtagning af afløbsprøve før V-overfald. Spildevandet løber ind i bunden af en kvadratisk brønd og løber ud over V-overfald	
		1 prøvetager
Brørup Renseanlæg	18.000 PE, belastet af slagterispildevand	2 prøvetagere parallelt
	Udtagning af afløbsprøve i kanal med et tværsnit på ca. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ m. Kanalen afsluttes med et T-overfald	
Vejen Renseanlæg	23.000 PE	2 prøvetagere parallelt
	Udtagning af afløbsprøve i kvadratisk brønd med indløb i bunden og udløb ved overløb i toppen.	
Fredericia Centralrenseanlæg	420.000 PE, industribelastet	2 prøvetagere parallelt
	Udtagning af afløbsprøve i gennemløbsbrønd med stort flow	

Nedenfor ses fotos af prøvetagningsstederne i Brørup og Vejen. I Fredericia sker prøvetagningen i en nedgravet gennemløbsbrønd, hvor det ikke er muligt at tage et illustrativt foto. Foto fra Bramming Renseanlæg Nord ses i Figur 2. I den opfølgende undersøgelse anvendes en placering svarende til punkt A.



Figur 3 Udtagningssted for døgnprøver i afløb fra Brørup Renseanlæg. De to lyse slanger er fra referencelaboratoriets prøvetagere, mens den mørke slange er fra renseanlæggets egen prøvetager.



Figur 4 Udtagningssted for døgnprøver i afløb fra Vejen Renseanlæg. De to lyse slanger er referencelaboratoriets prøvetagere. Desuden ses slange fra renseanlæggets egen prøvetager og to sonder til kontinuert måling.

2.2.2 Prøvetagning

Prøvetagning er udført som døgnprøvetagning i henhold til retningslinjerne i Teknisk anvisning for punktkilder /6/ og DS/ISO 5667-10 /7/. Prøvetagning er foretaget kontinuert i juni 2010, kun afbrudt af nødvendige stop for indsamling af døgnprøven og genstart af prøvetageren. Oversigt fra prøvetagningsjournalerne er vist i bilag B. Heraf fremgår også hvis enkelte prøver er kasseret og hvorfor.

Prøvetagning er på alle anlæg styret af anlæggets fast installerede flowmåler og hvor der er opstillet to prøvetagere er den ene opstillet som master og den anden som slave, hvorfor prøvetagning med de to prøvetagere foretages så identisk som muligt. Prøvetagningsstudsene er tæt sammen i spildevandsstrømmen, men med en lille afstand, sådan at de ikke påvirker hinanden.

For Brørup Renseanlæg bemærkes særligt, at den ene prøvetager (B) sugede tydeligt langsommere end den anden. Det blev ikke søgt at korrigere dette, idet forsøget herved kan anskueliggøre effekten af forskel i sugehastighed.

Renseanlæggene i Vejen og Fredericia er indrettet sådan, at signalet fra flowmåleren styres af renseanlægget, således at flowmåleren giver en puls til prøvetagerne efter et spildevandsvolumen, der er fastlagt af renseanlægget. I Bramming og Brørup giver flowmåleren en puls pr. 1 m³ spildevand, og de opstillede prøvetagere indstilles til at tage prøve efter et antal pulser, som måleteknikeren kan regulere afhængig af regn og eventuel forskel i spildevandsmængde på hverdag og i weekender. Spildevandsvolumen pr. udtaget delprøve er anført i prøvetagningsjournalen (bilag B).

Prøvetagerne er i alle tilfælde indstillet til at udtage et volumen på 50 mL for hver delprøve.

2.2.3 Analyse

Prøverne til opfølgende undersøgelser er analyseret for ledningsevne og total phosphor hos Eurofins Miljø A/S.

3 DATABASEHANDLING

Databehandling er foretaget ved variografisk analyse, som tidligere beskrevet /2/. Arbejdet er udført med programmet Vario (kan hentes på <http://www.acabs.dk/courses/theory-of-sampling>). Inden databehandling er eventuelt manglende data indsat som gennemsnittet af de to umiddelbart omkringliggende måleværdier. I måleserierne var der i alle tilfælde enten stigende eller faldende tendens. Denne tendens er fjernet matematisk fra måleserien inden variografisk analyse ved antagelse af en lineær udvikling i måleværdierne.

I /5/ er foretaget en sammenligning mellem beregninger udført med det databehandlingsmodul, som blev anvendt ved del II af Referencelaboratoriets undersøgelse (/3/) og Vario. Der ses som forventeligt forskelle mellem de beregnede statistiske estimater fra de to beregningsprogrammer, men varianser for identiske datasæt er i samme størrelsesorden, hvorfor der kun er små forskelle for de resulterende spredninger. Det ene program giver ikke systematisk større varianser end det andet. Forskellene er dermed indenfor den usikkerhed, man må forvente på de statistiske parametre, og ændringen i databehandlingsprogram forventes ikke at have indflydelse på sammenlignelighed på tværs af undersøgelsens forskellige dele.

Den variografiske analyse giver mulighed for estimering af forskellige varianser, dvs. kvadratet på de respektive standardafvigelser. I denne rapport anvendes $V(0)$, som er et estimat på variansen ved måling (analyse og prøvetagning), og sill, som er en kombination af $V(0)$ og den varians, der kommer fra spildevandets varierende sammensætning over tid, som også kaldes procesvariationen. $V(0)$ svarer til variansen, hvis det var muligt at udtage mange prøver samtidig af det samme spildevand.

Ved analyse er det et velkendt fænomen, at standardafvigelsen på målingen er proportional med prøvens koncentration, med mindre koncentrationen er ganske tæt på analysemetodens detektionsgrænse. Derfor anvendes sædvanligvis den relative standardafvigelse, fordi denne vil være ensartet over et stort koncentrationsinterval. Det samme er tilfældet for prøvetagning.

Variografisk analyse giver i første omgang information om varians, dvs. kvadratet på standardafvigelsen. Fordi den relative standardafvigelse er den ensartede beskrivelse af standardafvigelsen over et stort koncentrationsinterval, anvendes den relative varians, dvs. kvadratet på den relative standardafvigelse. I nærværende rapport anvendes den relative standardafvigelse udtrykt i procent, også kaldet variationskoefficienten. Sammenhængen beskrives i nedenstående formler:

$$V = s^2$$

$$s_{\text{rel}} = \frac{s}{x}$$

$$CV = s_{\text{rel}} \cdot 100$$

hvor

V er variansen

s er standardafvigelsen

s_{rel} er den relative standardafvigelse

$\bar{x}$ er middelkoncentrationen, og
CV er variationskoefficienten.

4 ANALYSEKVALITET

4.1 Undersøgelser 2009

Analysekvaliteten for total phosphor er undersøgt ved både Eurofins Miljø (Eurofins) og Aalborg Universitet, Esbjerg (AaUE) ved 10-dobbelt analyse af en af de modtagne spildevandsprøver. Analyserne er udført i én analyseserie. De derved bestemte standardafvigelser er umiddelbart relevante ved databehandling for delprøver, idet disse prøver alle er analyseret i én analyseserie. Døgnprøverne er målt i flere analyseserier og de i Tabel 1 anførte standardafvigelser forventes derfor i nogen grad at underestimere standardafvigelsen mellem døgnprøver.

Analysekvaliteten fremgår af Tabel 1. Måleresultater og beregninger stammer fra /5/.

Tabel 1 Standardafvigelse indenfor en serie anvendt ved adskillelse af prøvetagningsvariation fra total målev variation ved undersøgelser på Bramming Renseanlæg Nord, 2009.

Måleparameter	Enhed	Laboratorium	Middelværdi	Standardafvigelse	Variationskoefficient
Total phosphor	mg/L P	Eurofins	0,220	0,00186	0,84 %
		AaUE	0,141	0,00640	4,6 %
Konduktivitet	mS/m	AaUE	13,64	0,124	0,91 %
Ammonium	mg/L N	AaUE	0,123	0,00332	2,7 %

Total phosphor i delprøver er målt på Eurofins' laboratorium og variationskoefficienten for dette laboratorium er derfor anvendt ved dataanalyse for delprøver. Total phosphor i døgnprøver er analyseret dels på Eurofins' laboratorium (12 prøver) og dels på AaUE (30 prøver). Da hovedparten af prøverne er analyseret på AaUE, er variationskoefficienten for AaUE anvendt ved opdeling af den samlede variationskoefficient for målingen i bidrag fra prøvetagning og analyse.

4.2 Opfølgende undersøgelser 2010

Analysekvaliteten er undersøgt ved at analysere en prøve fra hvert renseanlæg som sekسدobbelt bestemmelse. Prøverne fra undersøgelsen er analyseret efterhånden som de blev taget, hvilket vil sige i forskellige analyseserier. De seks bestemmelser for én prøve fra hvert renseanlæg er derfor også analyseret i seks forskellige analyseserier. Der var ingen tegn på forskel i analysekvalitet i spildevand fra de fire renseanlæg. Alle analyser er foretaget af Eurofins Miljø A/S. Data, der ligger til grund for resultaterne ses i bilag C.

Analysekvaliteten, dvs. variationskoefficienten mellem serier, der er bestemt ved denne undersøgelse, ses i Tabel 2. Disse variationskoefficienter er anvendt ved dataanalysen for undersøgelser foretaget i 2010.

Tabel 2 Standardafvigelse mellem serier anvendt ved adskillelse af prøvetagningsvariation fra total målev variation ved undersøgelser i 2010.

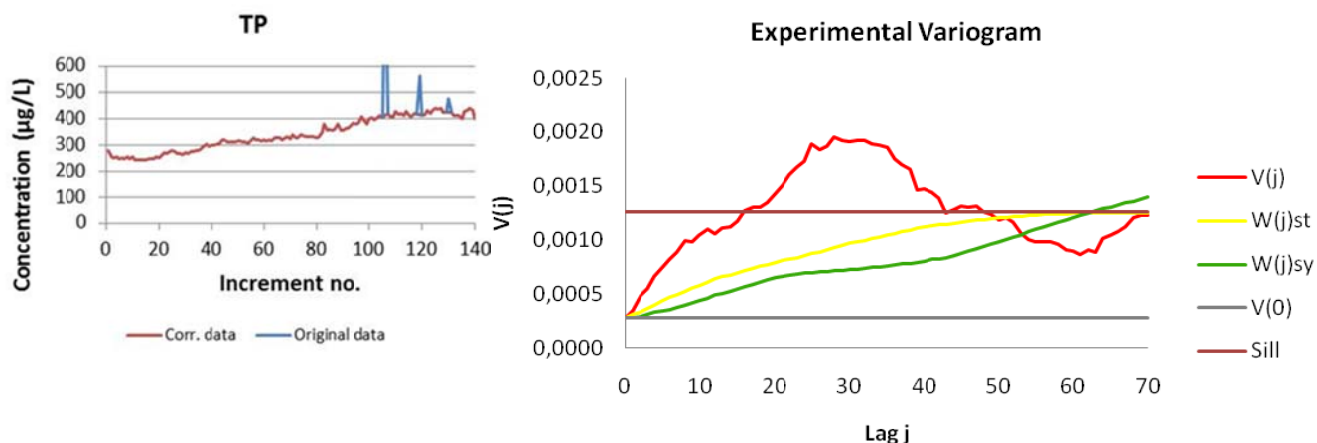
Måleparameter	Enhed	Variationskoefficient
Total phosphor	mg/L P	2,42%
Konduktivitet	mS/m	0,63%

5 UNDERSØGELSER PÅ BRAMMING RENSEANLÆG NORD, 2009

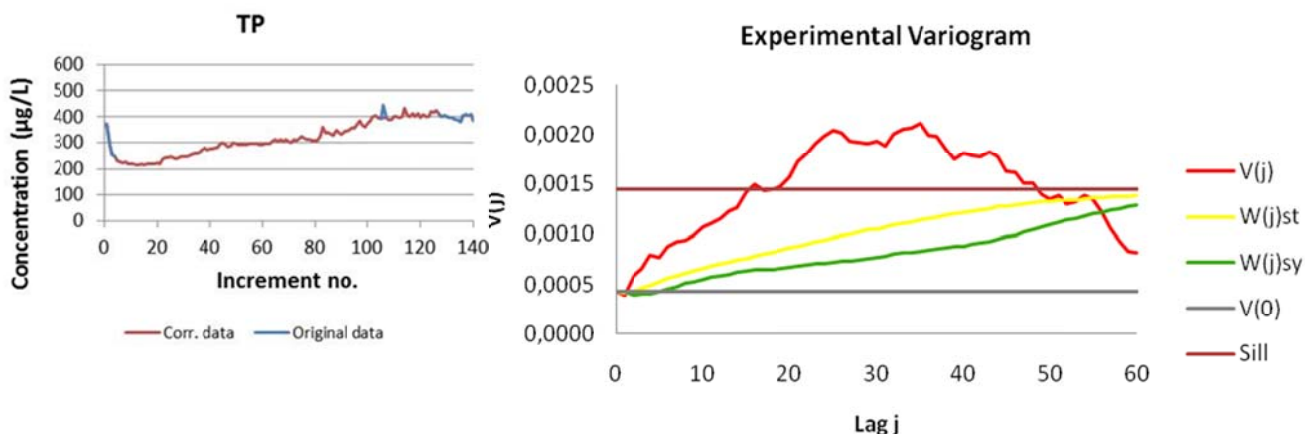
5.1 Usikkerhed på udtagning af delprøve

Usikkerhed på udtagning af delprøver blev undersøgt på Bramming Renseanlæg Nord. Undersøgelserne er supplerende i forhold til de undersøgelser, der tidligere er udført på andre renseanlæg (/2/, /3/, /4/). Desuden giver undersøgelserne information om delbidrag til udtagning af en sammensat spildevandsprøve, jf. afsnit 5.6.

Måleresultaterne, der ligger til grund for de nedenfor anførte resultater, er angivet i /5/.



Figur 5 Tidsserie og variogram for total phosphor i delprøver, punkt F, /5/



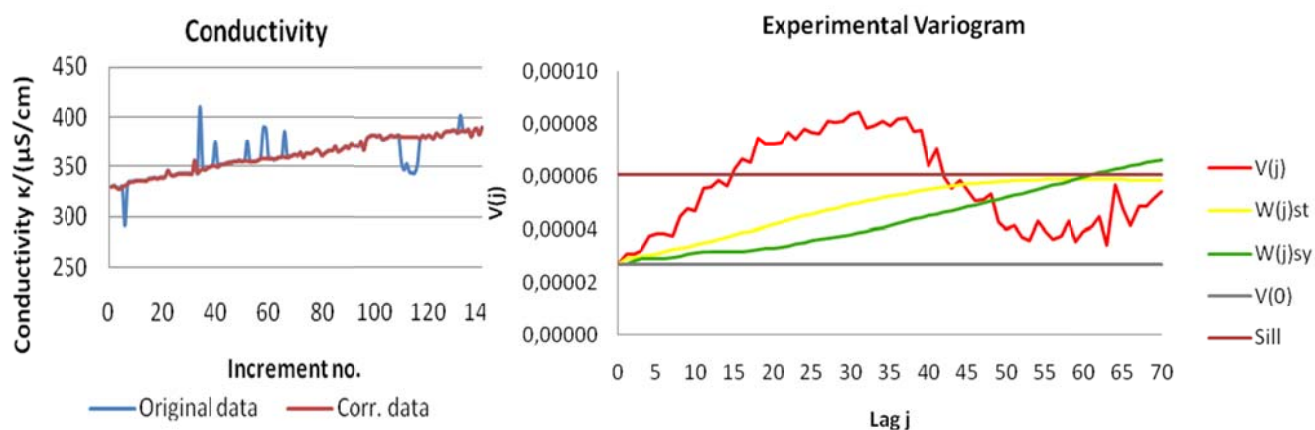
Figur 6 Tidsserie og variogram for total phosphor i delprøver, punkt A, /5/

Tidsserier og variogrammer for total phosphor i punkt F og punkt A er vist i Figur 5 og Figur 6. De to prøvetagningspunkter er beliggende midt i spildevandsstrømmen og henholdsvis efter og før V-overfald, jf. Figur 2. Punkt F er dermed det mest korrekte prøvetagningspunkt, som imidlertid er behæftet med praktiske vanskeligheder på grund af, at det ligger på en iltningstrappe. Punkt A er det prøvetagningspunkt, der i videst muligt omfang følger anvisningerne for korrekt prøvetagning under hensyntagen til de praktiske forhold på prøvetagningsstedet.

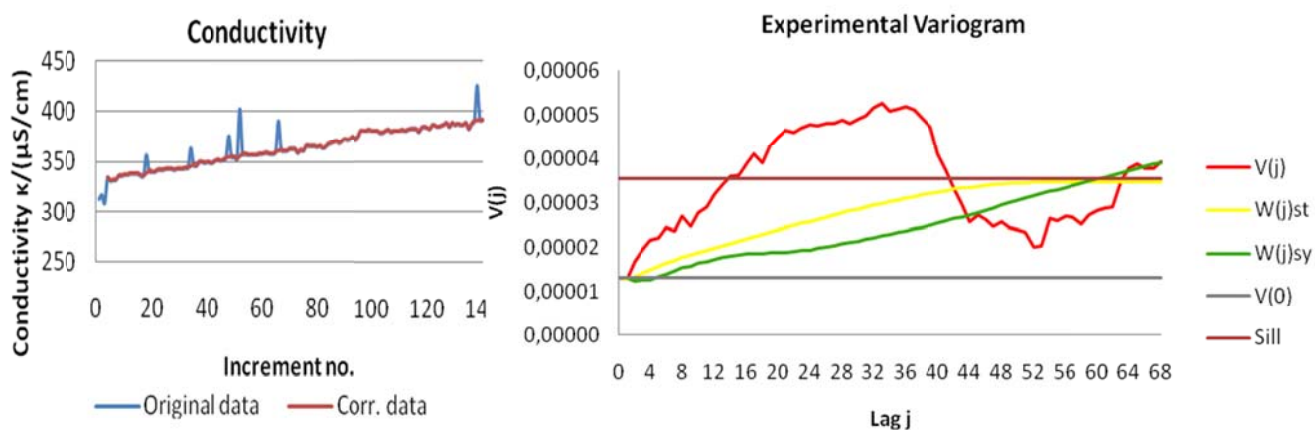
I variogrammerne findes to vandrette linjer. Den nederste angiver beliggenheden af $V(0)$, dvs. et estimat for den relative varians ved samtidig udtagning af mange delprøver og dermed et estimat for målevariansen for delprøveudtagning. Den øverste linje angiver variogrammets "sill", som er et estimat for den samlede varians hidrørende både fra måling og fra procesvariation.

Som det fremgår af figurene er $V(0)$ og sill af samme størrelsesorden for de to prøvetagningspunkter, hvilket tyder på, at valget af enten punkt A eller F vil medføre nogenlunde samme kvalitet af prøvetagning for delprøver.

De tilsvarende figurer for ledningsevne ses nedenfor i Figur 7 og Figur 8.



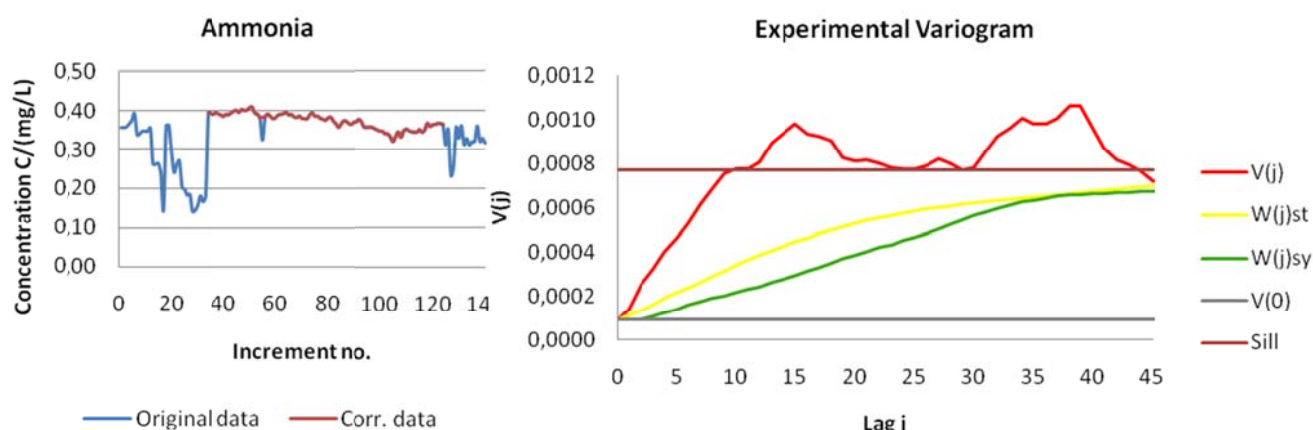
Figur 7 Tidsserie og variogram for konduktivitet i delprøver, punkt F, /5/.



Figur 8 Tidsserie og variogram for konduktivitet i delprøver, punkt A, /5/.

Variogrammerne viser, at $V(0)$ og sill er samme størrelsesorden i begge punkter, omend forskellen er lidt større end for total phosphor. I begge tilfælde må forskellene dog anses som værende indenfor usikkerheden på estimerne.

Ammonium er målt i delprøver fra punkt F. Resultaterne er vist i Figur 9.



Figur 9 Tidsserie og variogram for ammonium i delprøver, punkt F, /5/.

Som det fremgår af tidsserien i Figur 9 måtte en del data kasseres. Årsagen var, at feltmåleudstyret, der blev anvendt til ammoniumanalyserne, viste sig at give fejlvisning på grund af kulde og måtte flyttes indendørs til et lokale ca. 50 meter fra prøvetagningsstedet. De første målinger er derfor kasseret.

Tabel 3 Varians fra prøvetagning og analyse ($V(0)$) og samlet varians fra prøvetagning, analyse og procesvariation (sill) estimeret ud fra variogrammer for stikprøver

Prøvetag- ningspunkt	Total phosphor			Konduktivitet		
	$V(0)$	Sill	$V(0)/Sill$	$V(0)$	Sill	$V(0)/Sill$
F	0,00028	0,00126	22 %	0,000027	0,000061	45 %
A	0,00043	0,00145	30 %	0,000013	0,000035	37 %
Middelværdi	0,00036	0,00136	26 %	0,000020	0,000048	42 %

I Tabel 3 ses den estimerede varians, $V(0)$, (kvadratet på spredning) for gentagen samtidig prøvetagning, og sill, som er den estimerede totale varians fra prøvetagning og procesvariation tilsammen. Desuden er beregnet prøvetagningsvariensens andel af den totale varians i procent. I de to prøvetagningspunkter er $V(0)$ i samme størrelsesorden for både total phosphor og konduktivitet, og middelvariansen for de to punkter er beregnet. Det samme er tilfældet for sill.

Ud fra $V(0)$ fra Tabel 3 er beregnet variationskoefficienter for udtagning af delprøver, som vist i Tabel 4. Den er i tabellen vist sammen med analysekvaliteten for de indgående målinger. Til sammenligning indgår tillige data fra Referencelaboratoriets tidligere undersøgelser i afløb fra renseanlæg, /2/, /3/ og /4/.

$$CV_{\text{måling}} = 100 \cdot \sqrt{V(0)}$$

CV_{analyse} er hentet fra Tabel 1.

Tabel 4 Estimeret variation fra analyse og prøvetagning af delprøver.

	Renseanlæg	Middelkoncentration	CV _{analyse} , %	CV _{måling} , %
Total phosphor mg/L P	Bramming Renseanlæg Nord, 2 bestemmelser	0,31 / 0,36	0,84	1,7 / 2,1
	Mejlby Renseanlæg 2007	0,12	3,6	3,7
	Mejlby Renseanlæg, 2006	0,23	3,6	7,2
	Karup Renseanlæg, 2006	0,44	3,6	3,4
	Renseanlæg Lynetten, 2006, 2 bestemmelser	0,21 / 0,22	3,6	3,5 / 3,5
	Renseanlæg Lynetten, 2005, 2 bestemmelser	0,35 / 0,35	3,6	2,1 / 2,2
Konduktivitet mS/m	Bramming Renseanlæg Nord, 2 bestemmelser	36 / 36	0,91	0,36 / 0,52
	Mejlby Renseanlæg 2007	66	0,2	0,25
	Mejlby Renseanlæg, 2006	66	0,2	0,04
	Karup Renseanlæg, 2006	51	0,2	0,12
	Renseanlæg Lynetten, 2006, 2 bestemmelser	360 / 360	0,2	0,05 / 0,09
	Renseanlæg Lynetten, 2005, 2 bestemmelser	280 / 280	2,0	1,2 / 1,6
Ammonium mg/L N	Bramming Renseanlæg Nord	0,37	2,7	0,97

Estimaterne for variationskoefficient for målingen ($CV_{\text{måling}}$) er bestemt med væsentligt større sikkerhed for Bramming Renseanlæg Nord end for de øvrige renseanlæg, idet estimaterne er baseret på statistisk analyse af ca. 140 delprøver for dette renseanlæg, mens der for de øvrige renseanlæg kun var 24 delprøver til rådighed.

Estimaterne for $CV_{\text{måling}}$ indeholder bidrag fra udtagningsudstyr og graden af opblanding (heterogenitet) på prøvetagningsstedet og analyse af en stikprøve og indeholder ikke usikkerhedsbidrag fra om den pågældende stikprøve er repræsentativ for den samlede spildevandsudledning. For de tre undersøgte parametre er det ikke væsentligt, da de i praksis udtages som sammensatte døgnprøver. Den væsentligste funktion for $CV_{\text{måling}}$ er at belyse graden af opblanding, idet det tidligere /4/ er vist, at de prøvetagningsudstyr, der er i gængs anvendelse i Danmark, har sammenlignelig påvirkning af prøvetagningsusikkerhed.

For Bramming Renseanlæg Nord er angivet to estimater for $CV_{\text{måling}}$ for total phosphor og ledningsevne, som stammer fra databehandling for henholdsvis punkt A og punkt F. Som det ses viser de beregnede data i lighed med det visuelle indtryk fra figurerne, at der kun er uvæsentlig forskel mellem de to prøvetagningspunkter, og der synes derfor ikke grund til at foretrække det ene punkt frem for det andet af hensyn til graden af opblanding.

Prøvetagningen af delprøver er foretaget to steder i spildevandet med synkron udtagning af prøver i de to punkter. Der findes derfor ca. 140 par af samtidige udtagninger af delprøver og ud fra disse kan beregnes gennemsnitlig spredning på prøvetagning i det undersøgte tidsrum på ca. 15 timer, hvorved der ad anden vej kan beregnes et estimat for $CV_{\text{måling}}$. Det giver 5% for total phosphor og 0,5% for konduktivitet. De er begge i samme størrelsesorden som de estimater, der er beregnet ved variografi i de to punkter, og understøtter således, at $CV_{\text{måling}}$ for total phosphor er i størrelsesorden få procent, mens $CV_{\text{måling}}$ for konduktivitet er i størrelsesorden få tiendedele procent.

Tabel 4 viser, at estimaterne for $CV_{\text{måling}}$ fra nærværende undersøgelse lægger sig tæt op ad hvad der er set i de tidligere undersøgelser. Der ses som forventet, at $CV_{\text{måling}}$ er større for total phosphor, der er knyttet til suspenderet stof, end for konduktivitet, der er knyttet til opløste stoffer. Ammonium er et opløst stof, men ustabil sammenlignet med konduktivitet, og det er ikke muligt at opnå lige så god analysekvalitet som for konduk-

tivitet. Det er derfor ikke overraskende, at $CV_{\text{måling}}$ for ammonium ligger mellem konduktivitet og total phosphor.

5.2 Usikkerhedsbidrag fra neddeling af døgnprøve

Volumen af døgnprøver er typisk 10 liter, hvilket er langt over, hvad der kan håndteres som en almindelig laboratorieprøve. Døgnprøven skal derfor neddeles inden den håndteres i laboratoriet. Denne neddeling er ikke nødvendig for stikprøver, som i denne undersøgelse havde et volumen på 50 mL pr. stikprøve. Effekten af neddeling er derfor undersøgt ved neddeling efter to procedurer.

Den ene procedure er manuel grundig rystning af dunken med de ca. 10 liter spildevand og ophældning i laboratoriebeholder.

Den anden procedure er en automatisk neddeling, hvor prøven blandes ved kraftig recirkulerende pumpning, hvorefter udløbet fra pumpen omstilles, og laboratorieprøven pumpes ud i laboratoriebeholder.

Standardafvigelsen mellem prøver udtaget efter de to procedurer er undersøgt ved udtagning af 10-12 laboratorieprøver fra den samme dunk, én dunk for hver procedure, og analyse af hver laboratorieprøve.

Tabel 5 Usikkerhedsbidrag fra neddeling

	Variationskoefficient fra neddelingsproces	
	Manuel neddeling	Automatisk neddeling
Total phosphor	4,6 %	1,4 %
Konduktivitet	1,3 %	

Det ses i Tabel 5, at neddeling som forventeligt giver væsentligt mindre usikkerhedsbidrag for opløste stoffer (konduktivitet) end for suspenderede stoffer (total phosphor). Det ses tillige, at manuel neddeling giver større variation for suspenderede stoffer end automatisk neddeling.

5.3 Usikkerhedsbidrag fra volumen af delprøver

En sammensat døgnprøve består for de fleste prøvetageres vedkommende af en blanding af delprøver med samme volumen, udtaget med enten fast tidsinterval (tidsproportional prøvetagning) eller fast volumen spildevand (flowproportional prøvetagning). Små variationer i volumen af delprøverne giver et bidrag til usikkerheden for en døgnprøve.

Størrelsen af dette bidrag er undersøgt ved vejning af 10 delprøver, idet delprøvernes vægt er proportionalt med deres volumen. Inden udtagning af delprøverne var vægten af hver beholder registreret.

Variationskoefficient for volumen af delprøver: 2,6 %.

5.4 Usikkerhedsbidrag fra omdannelse af let omsætteligt stof under prøvetagning

Undersøgelserne på Bramming Renseanlæg Nord omfattede analyse af ammonium i alle delprøver over et døgn. Det var planen at sammenligne gennemsnitskoncentrationen i delprøverne med koncentrationen i den samtidig udtagne døgnprøve. Som be-

skrevet i afsnit 5.1 var de første målinger af ammonium ikke pålidelige på grund af lav temperatur, og denne del af undersøgelsen kunne derfor ikke gennemføres.

5.5 Repræsentativitet af en sammensat prøve

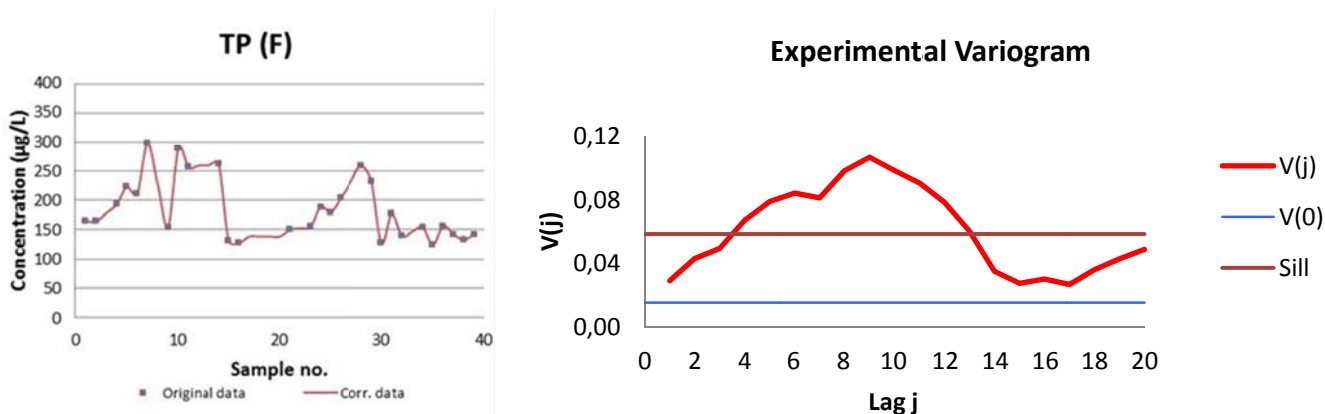
Delprøver til bestemmelse af usikkerheden på udtagning af en delprøve blev udtaget med væsentligt større frekvens end det krævede minimum. I det første døgn blev udtaget 276 prøver svarende til i gennemsnit 11,5 delprøver i timen. Analyse af delprøverne blev stoppet efter ca. 15 timer på grund af store mængder regn.

Ud fra de 140 delprøver, der er udtaget i løbet af de første 15 timer kan gennemsnitskoncentrationen beregnes. Der er imidlertid udtaget flere delprøver end det tilladte minimum, og det er derfor muligt at beregne gennemsnit med anvendelse af hver anden, hver tredje eller hver fjerde delprøve. Ved anvendelse af hver fjerde delprøve kan beregnes fire forskellige gennemsnit for hvert af de to prøvetagningspunkter A og F. Det giver otte gennemsnit, der alle repræsenterer en sammensat prøve for de pågældende 15 timer. Forskellen er, at starttidspunktet for den enkelte prøvetagning er forskubbet den tid, der går mellem to delprøver. Med 140 delprøver udtaget i løbet af 15 timer svarer det til ca. 6½ minut i gennemsnit mellem to delprøver. Der er således forløbet ca. 20 minutter fra start af den første beregnede sammensatte prøve til start af den sidste beregnede 15-timers prøve.

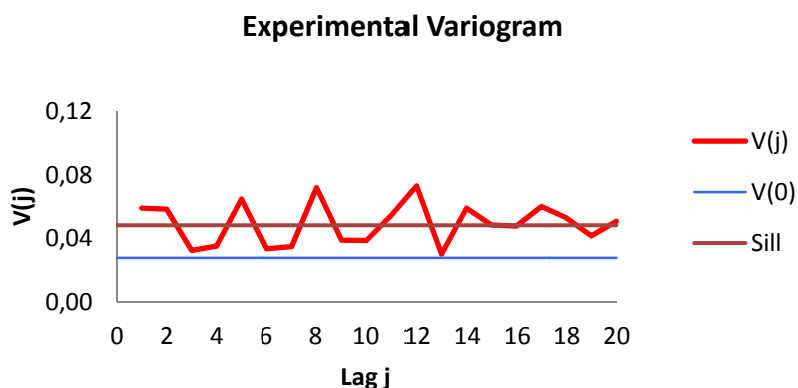
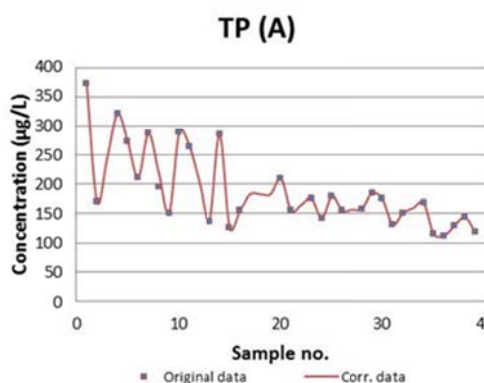
De beregnede 15-timers prøver kan anvendes til estimering af variationskoefficienten mellem de beregnede prøver for at illustrere i hvilket omfang den tidlige variation i spildevandet har betydning for koncentrationen i den sammensatte prøve. Resultatet er, at variationskoefficienten for de beregnede 15-timers prøver er 0,3% for konduktivitet og 0,5% for total phosphor. Variationskoefficienterne er baseret på kun 4 beregnede 15-timers prøver for hver af de to punkter A og F og således behæftet med en del usikkerhed. Variationskoefficienterne er dog små i forhold til de usikkerhedsbidrag, der er estimeret i afsnit 5.1 - 5.3, hvorfor den relativt store usikkerhed på estimeringen ikke anses for væsentlig.

5.6 Usikkerhed på udtagning af en døgnprøve

Måleresultaterne, der ligger til grund for undersøgelser af usikkerhed på udtagning af døgnprøver, er angivet i /5/. Heri findes også tidsserier og variogrammer for alle syv prøvetagningspunkter. I figurene (Figur 10 - Figur 13) er alene vist punkt A og punkt F. Både tidsserier og variogrammer for de øvrige fem punkter minder om punkt F. Placering af prøvetagningspunkterne ses i Figur 2).

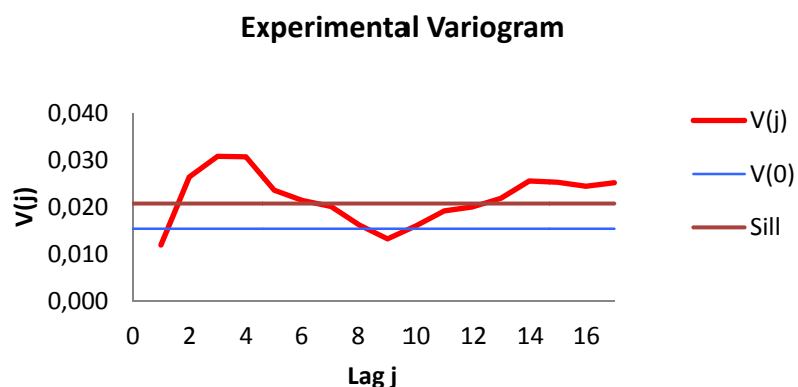
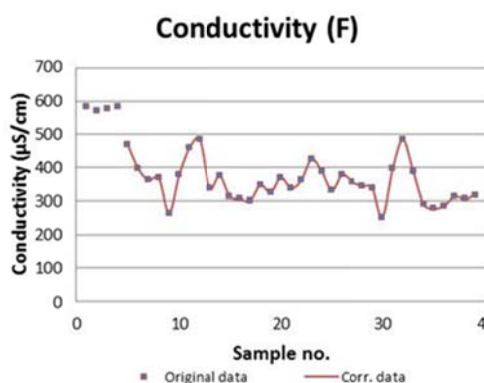


Figur 10 Tidsserie og variogram for total phosphor i døgnprøver, punkt F, /5/.

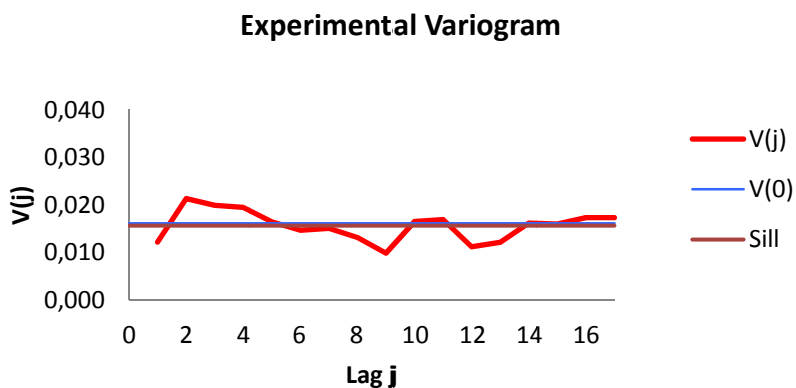
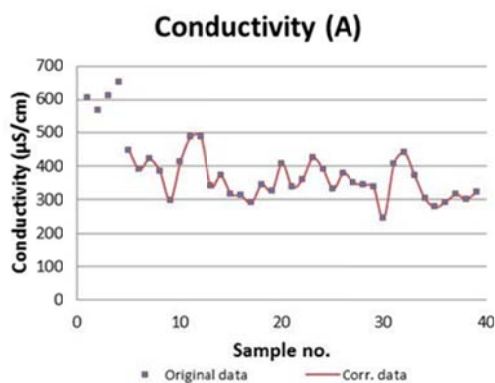


Figur 11 Tidsserie og variogram for total phosphor i døgnsprøver, punkt A, /5/.

Som det fremgår af Figur 10 og Figur 11 er der markant forskel på tidsserie og variogram for punkt A og punkt F. Det er ikke lykkedes at finde en årsag til denne forskel. Som det vil fremgå nedenfor ses tilsvarende forskel ikke for konduktivitet og forskellen i udseende betyder ikke signifikant forskel i estimat for $CV_{\text{måling}}$.



Figur 12 Tidsserie og variogram for konduktivitet i døgnsprøver, punkt F, /5/.



Figur 13 Tidsserie og variogram for konduktivitet i døgnsprøver, punkt A, /5/.

I variogrammerne, med undtagelse at total phosphor i punkt A, ses tegn på en cyklisk variation med en periode på ca. 9 døgn for konduktivitet og ca. 15 – 17 døgn for total phosphor. Det er sandsynligvis pseudovariationer som fremkommer på grund af store regnmængder i slutningen af prøvetagningsperioden. I variogrammet for total phosphor i punkt F ses antydning af en cyklus med periode på ca. 7 døgn som kunne forventes ud fra varierende belastning af renseanlægget på hverdage og i weekender. På grund af de store regnmængder, og at forsøgsperioden kun omfatter ca. 5 uger, er en eventuel uge-cyklus for utydelig til sikker konklusion.

Tabel 6 *Vars for prøvetagning og analyse (V(0)) og samlet vars fra prøvetagning, analyse og procesvariation (sill) estimeret ud fra variogrammer for døgnprøver*

Prøvetag- ningspunkt	Total phosphor			Konduktivitet		
	V(0)	Sill	V(0)/Sill	V(0)	Sill	V(0)/Sill
A	0,028	0,048	58 %	0,016	0,015	100 %
B	0,016	0,051	31 %	0,0048	0,012	40 %
C	0,032	0,050	64 %	0,015	0,017	92 %
D	0,027	0,059	45 %	0,018	0,020	90 %
E	0,026	0,054	49 %	0,015	0,022	69 %
F	0,015	0,058	26 %	0,015	0,021	74 %
G	0,026	0,047	55 %	0,017	0,024	71 %
Middelværdi	0,024	0,053	46 %	0,015	0,019	78 %

Tabel 6 viser, at V(0) både for konduktivitet og total phosphor er af samme størrelsesorden for alle prøvetagningspunkter og variansen før V-overfaldet (punkt A-D) er ikke signifikant større end V(0) efter V-overfaldet (punkt E-G). Der er heller ikke signifikant forskel på den totale varians (sill) opstrøms og nedstrøms for V-overfaldet. Der er beregnet middelvarianser for henholdsvis prøvetagning (V(0)) og den totale varians.

V(0) for total phosphor er lidt større end V(0) for konduktivitet, men forskellen er ikke så stor som for stikprøver og er næppe signifikant. Årsagen er formodentlig, at effekten af heterogenitet for suspenderet stof udjævnes ved udtagning af en sammensat prøve. Det ses desuden, at procesvarians og prøvetagningsvarians bidrager nogenlunde lige meget til den totale varians for total phosphor (V(0) er tæt på 50% af sill), og at prøvetagningsvariansen er den dominerende variationskilde for konduktivitet (V(0)/sill er 78%).

Ud fra estimerne for V(0) er beregnet variationskoefficienten for målingen (dvs. prøvetagning + analyse), $CV_{\text{måling}}$, der er vist i Tabel 7 sammen med analysekvaliteten (se detaljer i Tabel 1) og middelværdien af alle målinger i hvert prøvetagningspunkt. $CV_{\text{måling}}$ er beregnet ved nedenstående formel:

$$CV_{\text{måling}} = 100 \cdot \sqrt{V(0)}$$

Tabel 7 *Estimeret variation fra analyse og prøvetagning af døgnprøver.*

	Prøvetagningspunkt	Middelkoncentration	CV _{analyse} , %	CV _{måling} , %
Total phosphor mg/L P	A	0,19	0,84 / 4,6	17
	B	0,18		13
	C	0,19		18
	D	0,18		16
	E	0,19		16
	F	0,18		12
	G	0,19		16
	Middelværdi	0,18		16
Konduktivitet mS/m	A	36	0,91	13
	B	35		7
	C	35		12
	D	36		14
	E	35		12
	F	35		12
	G	35		13
	Middelværdi	35		12

Den estimerede variationskoefficient for måling på det undersøgte renseanlæg er således ca. 12 % for opløste stoffer, eksemplificeret med konduktivitet, og ca. 16 % for suspenderede stoffer, eksemplificeret med total phosphor. CV_{analyse} er ubetydelig i forhold til CV_{måling}.

Som det også fremgår af Tabel 7 er middelkoncentrationen i de syv prøvetagningspunkter tæt på den samme. Det undersøges i afsnit 5.8, om de små forskelle, der ses, er systematiske, dvs. om en given prøve har tendens til at ligge højt eller lavt i samtlige døgnprøver. Da det viser sig ikke at være tilfældet, betyder det, at de syv punkter giver både spredning og koncentration, der ikke afviger signifikant fra hinanden¹. Spredning mellem de syv punkter kan derfor med rimelighed antages at vise spredningen på samtidig prøvetagning i syv punkter. Variationskoefficienten mellem prøvetagningspunkter beregnes til 16% for total phosphor og 5% for konduktivitet. Det er tæt på de værdier, der ses i Tabel 7 fra variografisk analyse af dataene, hvilket understøtter, at den variografiske analyse giver et pålideligt estimat for variationskoefficienten for måling.

5.7 Delbidrag til udtagning af en døgnprøve

Variationen på udtagning af en døgnprøve indeholder variation fra følgende deloperationer:

- udtagning af delprøver
- volumen af delprøver
- neddeling
- analyse
- andre kilder

¹ Punkt A giver 2% højere værdier end gennemsnittet, hvilket er statistisk signifikant for konduktivitet. Databehandling er gennemført med udelukkelse af punkt A, hvorved fås en spredning på 6% mod 5%, når punkt A inkluderes. Punkt A har derfor ikke betydning for konklusionerne.

Under antagelse af, at en døgnprøve sammensættes af 100 delprøver, og at variationen fra deloperationerne er som beskrevet i de foregående afsnit, kan størrelsesorden af indflydelse fra andre kilder sandsynliggøres.

$$CV_{\text{døgnprøve}} = \sqrt{\frac{CV_{\text{delprøve}}}{100} + \frac{CV_{\text{delvolumen}}}{100} + CV_{\text{neddeling}} + CV_{\text{analyse}} + CV_{\text{andre kilder}}}$$

Variationskoefficienterne svarende til de første fire led i beregningen er målt som beskrevet i afsnit 5.1, 5.3, 5.2 og 4.1:

	Total phosphor	Konduktivitet
$CV_{\text{delprøve}}$	1,7% / 2,1%	0,36% / 0,52%
$CV_{\text{delvolumen}}$	2,6%	
$CV_{\text{neddeling}}$	4,6%	1,3%
CV_{analyse}	4,6%	0,91%

Beregning af de første fire led giver 7% for total phosphor og 2% for konduktivitet. Da de estimerede relative spredninger for døgnprøvetagning er henholdsvis 16% og 12% er det klart, at der er betydelige kilder til variation på udtagning af en døgnprøve ud over de identificerede. Med andre ord giver den variografiske metode et mere fuldstændigt billede af prøvetagningsusikkerheden, end det umiddelbart er muligt ved sammenstilling af delbidrag (bottom-up metoden).

5.8 Variation i koncentration

En mulig kilde til usikkerhed eller direkte fejl på udtagning af spildevand er at koncentrationen i et vist omfang ikke er fordelt homogent over spildevandets tværsnit. Det må forventes at være et særligt problem for parametre knyttet til suspenderet stof. En uheldig placering af prøvetagerens studs kan i givet fald betyde at den målte koncentration ikke svarer til gennemsnitskoncentrationen i det samlede spildevandsstrøm, dvs. at prøvetagningen har bias.

De syv prøvetagere, der er anvendt ved undersøgelserne på Bramming Renseanlæg Nord, var anbragt med prøvetagningsstudsene tre på række på tværs af spildevandsstrømmen, opstrøms og nedstrøms for V-overfald og én studs i større dybde før V-overfaldet end de øvrige tre. Prøvetagerne var på tværs placeret i midten af strømmen og i fjerdedelpunkterne, og variationen omkring den foreskrevne placering var således større end man vil forvente ved normal prøvetagning.

Spildevandskoncentrationen varierer over tid og denne variation kan skygges for en eventuel forskel mellem de målte værdier afhængig af prøvetagernes placering. Resultaterne for de enkelte prøvetagere på den enkelte dag er derfor normeret i forhold til gennemsnittet for alle syv prøvetagere for den pågældende dag. Forventningsværdien for gennemsnittet af de normerede værdier for den enkelte prøvetager er 1 (én), hvis det er tilfældigt om den enkelte prøvetager på en given dag måler højere eller lavere end gennemsnittet. Hvis prøvetageren systematisk udtager vand med lavere koncentration end gennemsnittet for den enkelte dag vil middelværdien over alle normerede koncentrationer blive mindre end 1 og omvendt, hvis den udtager vand med højere koncentration. Middelværdi og standardafvigelse for de normerede koncentrationer for de enkelte prøvetagere er vist i Tabel 8.

Tabel 8 Middelværdi og standardafvigelse for normerede koncentrationer

		A	B	C	D	E	F	G
Total phosphor	middelværdi	1,02	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	1,01
	standardafvigelse	0,19	0,11	0,16	0,18	0,11	0,14	0,13
Konduktivitet	middelværdi	1,02	1,01	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99
	standardafvigelse	0,03	0,07	0,05	0,04	0,03	0,03	0,05

Som det ses varierer middelværdien af de normerede koncentrationer mellem 0,98 og 1,02 for total phosphor og mellem 0,99 og 1,02 for konduktivitet. Det betyder at afvigelsen fra gennemsnittet i et enkelt punkt højst er 2%. En eventuel bias på prøvetagning af denne størrelse har ubetydelig indflydelse i forhold til variationskoefficienten for målingen (12% for konduktivitet og 16% for total phosphor). Der er således ingen tendens af betydning for den samlede prøvetagningsusikkerhed til, at et givet prøvetagningspunkt ligger systematisk højt eller lavt.

5.9 Delkonklusioner

De foretagne undersøgelser på Bramming Renseanlæg Nord viser følgende:

1. Referencelaboratoriets estimat for variationskoefficienten for udtagning af en delprøve bekræftes til få procent for total phosphor (suspenderede stoffer) og få tiendedele procent for konduktivitet (opløste stoffer).
2. Delbidrag til usikkerhed på udtagning af en døgnprøve er kvantificeret til:
 - a. variationskoefficient for udtagning af en delprøve, se punkt 1
 - b. variationskoefficient for delprøvevolumen: 3%
 - c. neddeling af døgnprøven til en laboratorieprøve afhænger af metode til neddeling. Ved manuel neddeling fås en variationskoefficient på 5% for total phosphor og 1% for konduktivitet
 - d. spredning på analysen fra laboratoriets metodelister
 - e. repræsentativitet i forhold til gennemsnitskoncentrationen i spildevandsstrømmen: 0,5% for total phosphor og 0,3% for konduktivitet

Bidragene fra punkt b), c) og d) er afhængig af den enkelte prøvetager og det enkelte laboratorium, men er uafhængige af renseanlægget. Disse delbidrag er for et laboratorium med analysekvalitet svarende til denne undersøgelse, 6% variationskoefficient for total phosphor og 1% variationskoefficient for konduktivitet.

3. Variationskoefficienten for udtagning og analyse af en døgnprøve er estimeret til 16% for total phosphor og 12% for konduktivitet for det pågældende renseanlæg.
4. De umiddelbart kvantificerbare kilder til usikkerhed på udtagning af en døgnprøve nævnt i punkt 2 udgør kun en mindre del af den samlede usikkerhed på døgnprøvetagning bestemt ved den variografiske metode. Med andre ord giver den variografiske metode et mere fuldstændigt billede af prøvetagningsusikkerheden end det umiddelbart er muligt ved sammenstilling af delbidrag.

5. Placering af prøvetagningsstudsene på forskellige steder i spildevandsstrømmen kan give anledning til små forskelle, op til 2%, mellem resultaterne fra de enkelte prøvetagere. Den variation i placering, der er undersøgt, er mindst lige så stor som forventelig ved rutinemæssig prøvetagning. Dette bidrag er forsvindende i forhold til den samlede variationskoefficient for udtagning og analyse af en døgnprøve, jf. punkt 3.

Ud fra undersøgelserne og konklusionerne beskrevet ovenfor er udarbejdet et koncept for bestemmelse af usikkerhed på udtagning af en spildevandsprøve, se bilag A.

6 VARIOGRAFI PÅ FLERE RENSEANLÆG, 2010

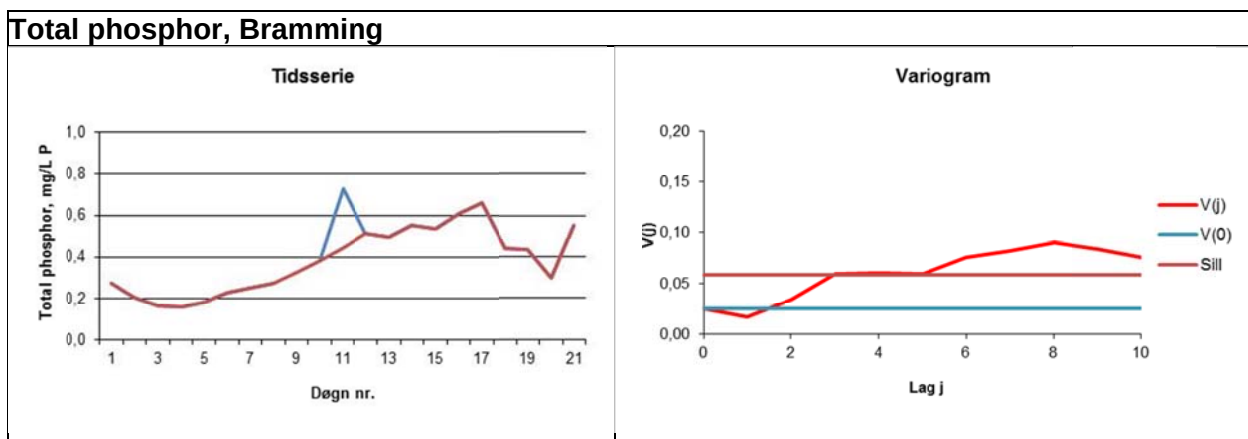
Konceptet for bestemmelse af prøvetagningsusikkerhed er afprøvet ved anvendelse på fire renseanlæg.

De måleresultater, der ligger til grund for informationerne i dette kapitel, er samlet i bilag D.

6.1 Total phosphor

Tidsserier og variogrammer fra undersøgelserne for total phosphor er vist nedenfor i Figur 14 til Figur 17.

Figur 14 viser tidsserie og variogram for Bramming Renseanlæg Nord. Undersøgelsen er en gentagelse af undersøgelsen foretaget i 2009, hvor de tilsvarende informationer ses i Figur 11.



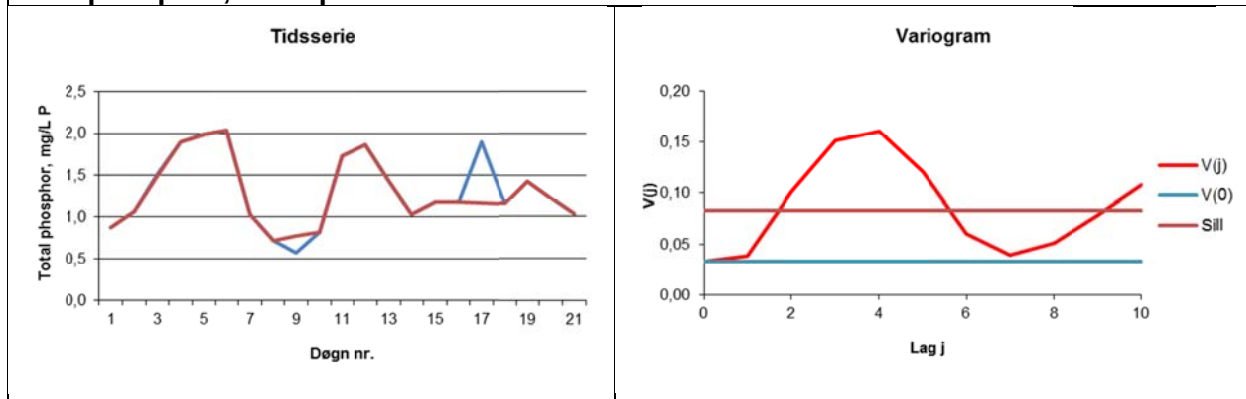
Figur 14 Tidsserie og variogram for total phosphor i døgnsprøver, Bramming Renseanlæg Nord, 2010.

Sammenlignet med tidsserien i 2009 er der tydeligt mindre svingning i spildevandets koncentration. Der er ikke væsentlig forskel i variogrammet, hvilket der heller ikke bør være, da formålet med den variografiske databehandling netop er, at skille usikkerheden på målingen ud fra variationen i spildevandets koncentration.

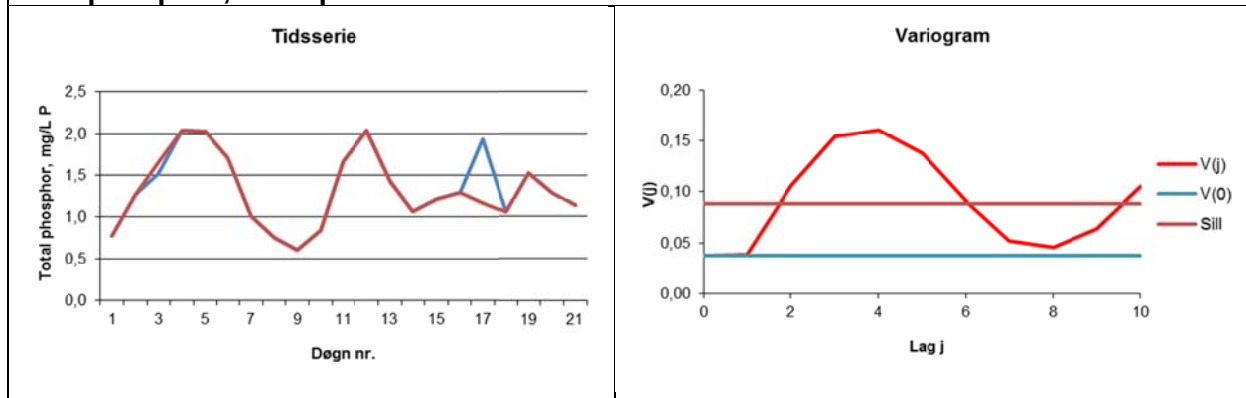
I afløbsvand fra Brørup Renseanlæg var opstillet to prøvetagere parallelt. Tidsserie og variogram for hver af de to prøvetagere er vist i Figur 15.

I forhold til tidsserier fra de øvrige renseanlæg bemærkes det, at koncentrationen af total phosphor er noget højere i Brørup Renseanlæg og y-aksen går derfor til 2,5 mg/L P mod 1,0 mg/L P i de øvrige figurer. y-aksen på variogrammerne er derimod identiske for total phosphor i alle fire renseanlæg.

Total phosphor, Brørup A



Total phosphor, Brørup B

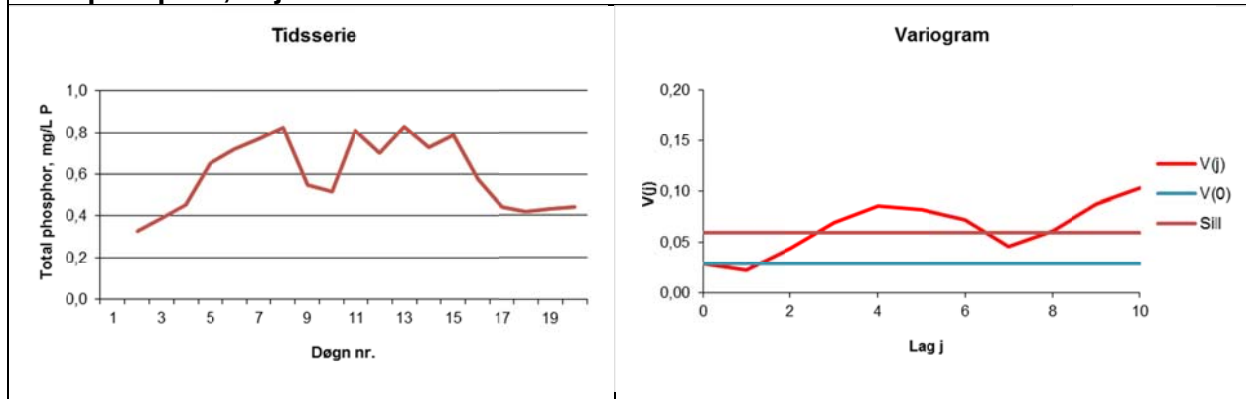


Figur 15 Tidsserie og variogram for total phosphor i to døgnprøver udtaget parallelt fra Brørup Renseanlæg.

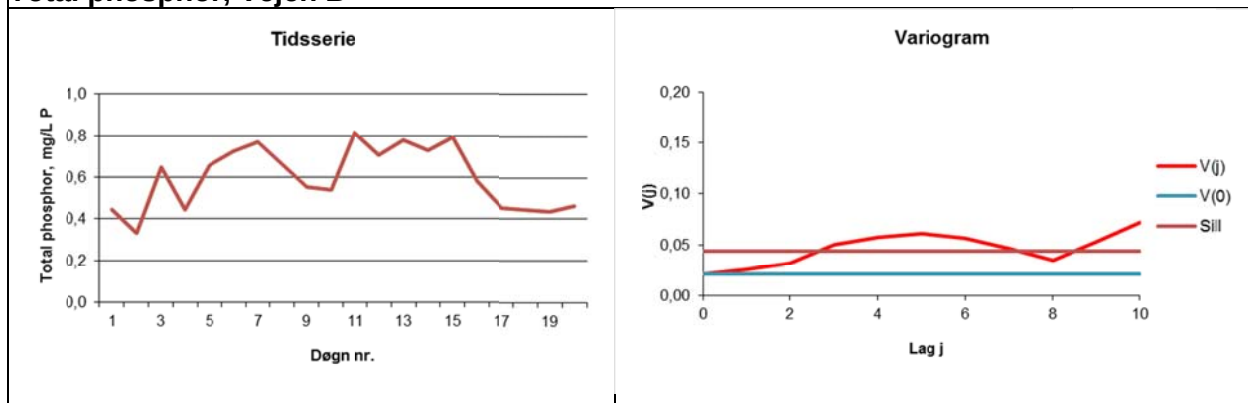
De to tidsserier og tilhørende variogrammer viser parallelle forløb. Variogrammerne antyder en 7-dages cyklus i spildevandets koncentration, men tidsserierne er for korte til at sige om det skyldes tilfældigheder, f.eks. regnvejr, eller om det cykliske forløb er reelt. Det har dog ikke betydning for bestemmelse af usikkerheden på prøvetagning+analyse.

Tidsserier og variogrammer for parallelle prøvetagninger i Vejen Renseanlæg er vist i Figur 16.

Total phosphor, Vejen A



Total phosphor, Vejen B

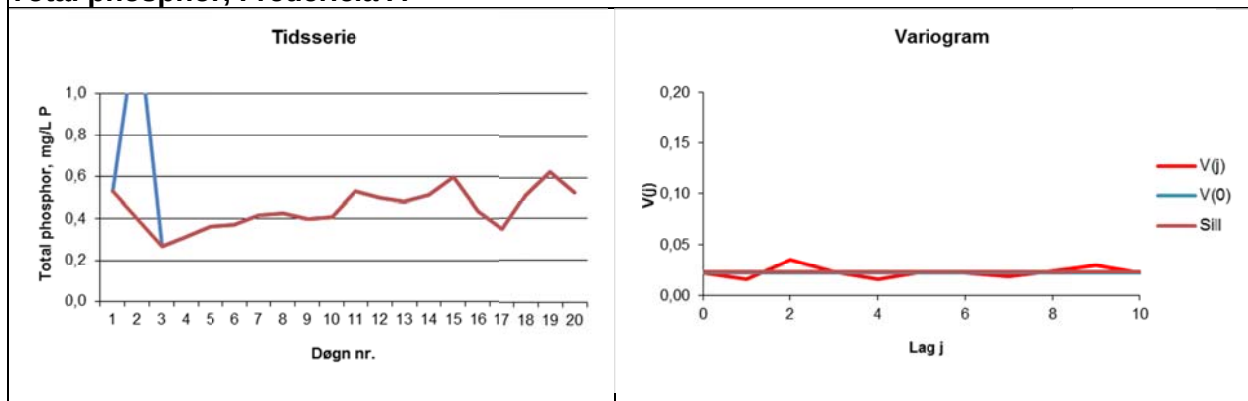


Figur 16 Tidsserie og variogram for total phosphor i to døgnprøver udtaget parallelt fra Vejen Renseanlæg.

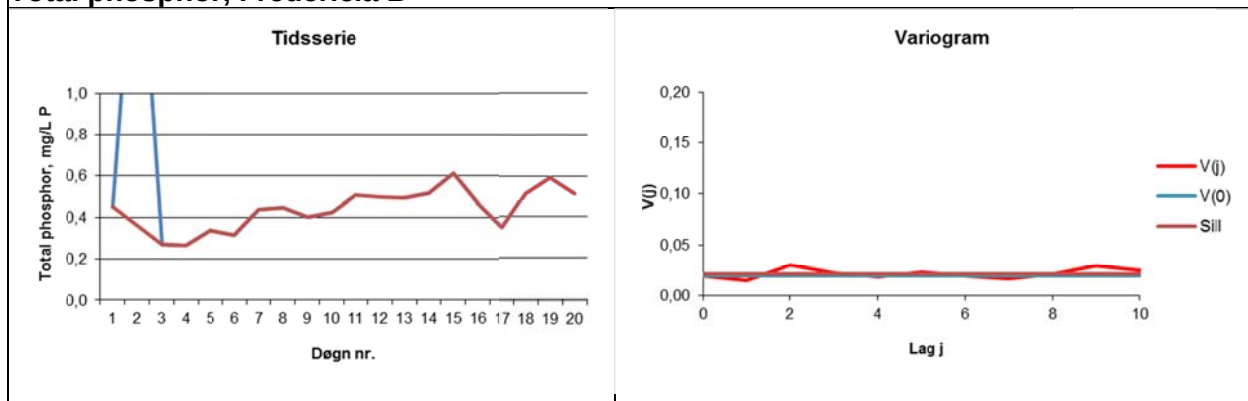
Variogrammerne for Vejen Renseanlæg viser lige som for Brørup Renseanlæg antydning af cyklisk variation, men mindre udpræget end Brørup. Også her må tages forbehold for den korte tidsserie, hvor tilfældige hændelser kan få indflydelse på variogrammets form.

Tidsserier og variogrammer for Fredericia Centralrenseanlæg ses i Figur 17.

Total phosphor, Fredericia A



Total phosphor, Fredericia B



Figur 17 Tidsserie og variogram for total phosphor i to døgnprøver udtaget parallelt fra Fredericia Centralrenseanlæg.

Tidsserierne for Fredericia Centralrenseanlæg forløber i høj grad parallelt for de to prøvetagere. En enkelt ekstrem koncentration i starten af forsøget findes i prøver fra begge prøvetagere. Den ekstreme koncentration er udeladt af beregningerne.

Variogrammerne er meget flade, og de forløber stort oven i den vandrette linje, der viser $V(0)$, dvs. den estimerede variationskoefficient for gentagen, samtidig prøvetagning.

Tabel 9 giver en oversigt over resultaterne af den statistiske analyse for total phosphor.

Tabel 9 Prøvetagnings- og analysevarians ($V(0)$) og samlet varians fra prøvetagning, analyse og procesvariation (sill) for total phosphor estimeret ud fra variogrammer for døgnprøver fra fire renseanlæg

Prøvetagningspunkt	Total phosphor		
	$V(0)$	Sill	$V(0)/Sill$
Bramming Renseanlæg Nord, middel 2009	0,024	0,053	46%
Bramming Renseanlæg Nord, A	0,026	0,059	44%
Brørup Renseanlæg, A	0,034	0,084	40%
Brørup Renseanlæg, B	0,038	0,089	43%
Vejen Renseanlæg, A	0,029	0,060	48%
Vejen Renseanlæg, B	0,022	0,044	49%
Fredericia Centralrenseanlæg, A	0,022	0,023	97%
Fredericia Centralrenseanlæg, B	0,020	0,022	91%

Som det fremgår af tabellen, er de statistiske parametre for Bramming Renseanlæg Nord bestemt i 2009 og igen i 2010 stort set identiske, hvilket tyder på, at metoden giver et ganske robust estimat for variansen for prøvetagning + analyse, $V(0)$. Det tyder tillige på, at procesvariationen er nogenlunde konstant, idet sill, som giver den samlede variation fra prøvetagning, analyse og proces, også er tæt på identisk ved undersøgelserne i 2009 og 2010.

For de tre renseanlæg, hvor der ved denne undersøgelse er foretaget dobbelt prøvetagning, er de statistiske parametre for de to prøvetagninger parvis tæt på hinanden. Der er ikke stor forskel mellem de fire renseanlæg, men dog en tendens til, at $V(0)$ er mindst for Fredericia Centralrenseanlæg, som er langt det største af de fire anlæg og hvor prøvetagningen foregår i en brønd med stor turbulens, og størst for Brørup Renseanlæg, hvor prøvetagningen foregår i en rende med roligt flow. Prøvetagning i Bramming og Vejen foregår i store betonkar, hvor spildevand tilføres for neden og løber ud ved overløb.

Forskellen mellem de fire anlæg er dog ikke stor, og med resultater fra kun fire anlæg er der ikke belæg for konklusioner omkring indretning af prøvetagningsstedet.

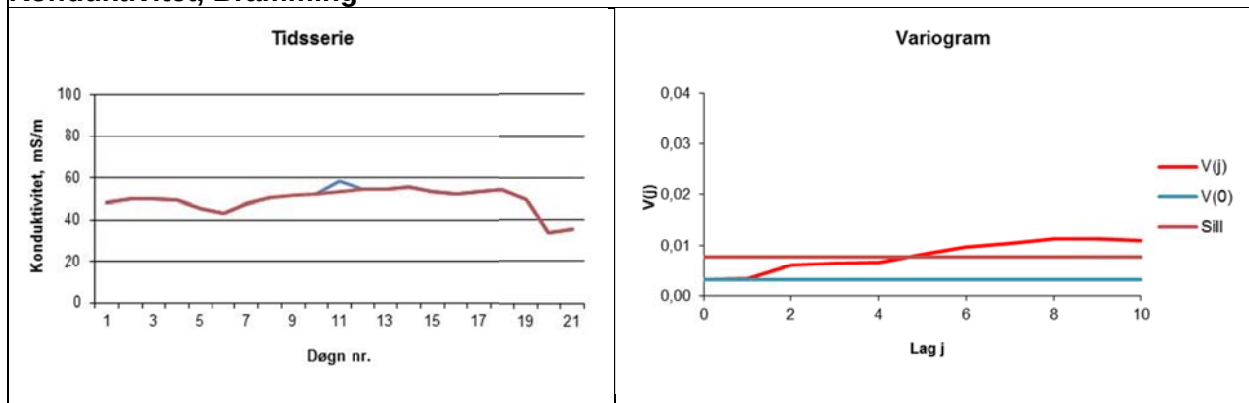
I de tre mindre anlæg, Bramming, Brørup og Vejen, er variansen for prøvetagning og analyse af nogenlunde samme størrelsesorden som procesvariansen, dvs. $V(0)/sill$ er tæt på 50%. For Fredericia Centralrenseanlæg er der kun lille procesvarians i forhold til variansen for prøvetagning og analyse, dvs. $V(0)/sill$ tæt på 100%.

6.2 **Konduktivitet**

Tidsserier og variogrammer fra undersøgelserne for konduktivitet er vist nedenfor i Figur 18 til Figur 21.

Figur 18 viser tidsserie og variogram for Bramming Renseanlæg Nord. Undersøgelsen er en gentagelse af undersøgelsen foretaget i 2009, hvor de tilsvarende informationer ses i Figur 13.

Konduktivitet, Bramming

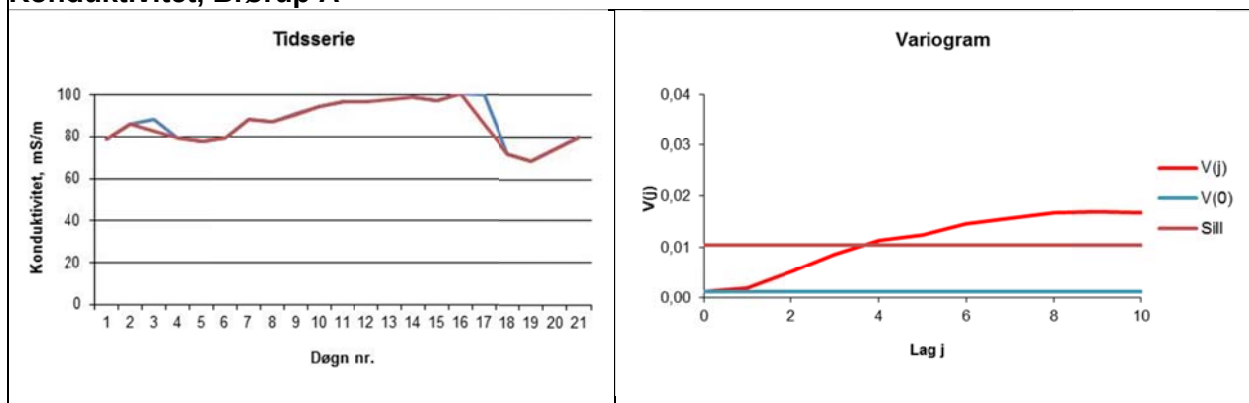


Figur 18 Tidsserie og variogram for konduktivitet i døgnsprøver, Bramming Renseanlæg Nord, 2010.

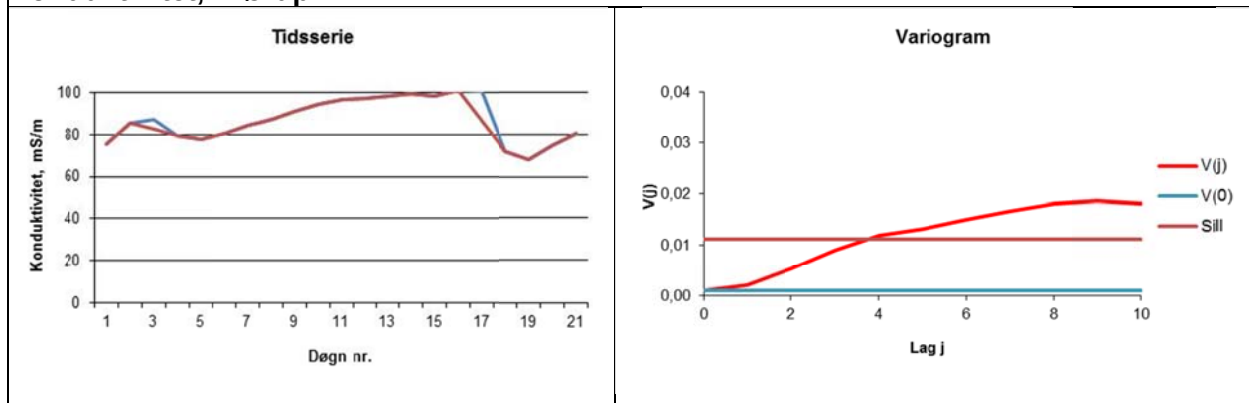
Tidsserien viser lige som for total phosphor et mere roligt forløb ved denne undersøgelse i forhold til 2009.

Tidsserie og variogram for Brørup Renseanlæg ses i Figur 19.

Konduktivitet, Brørup A



Konduktivitet, Brørup B

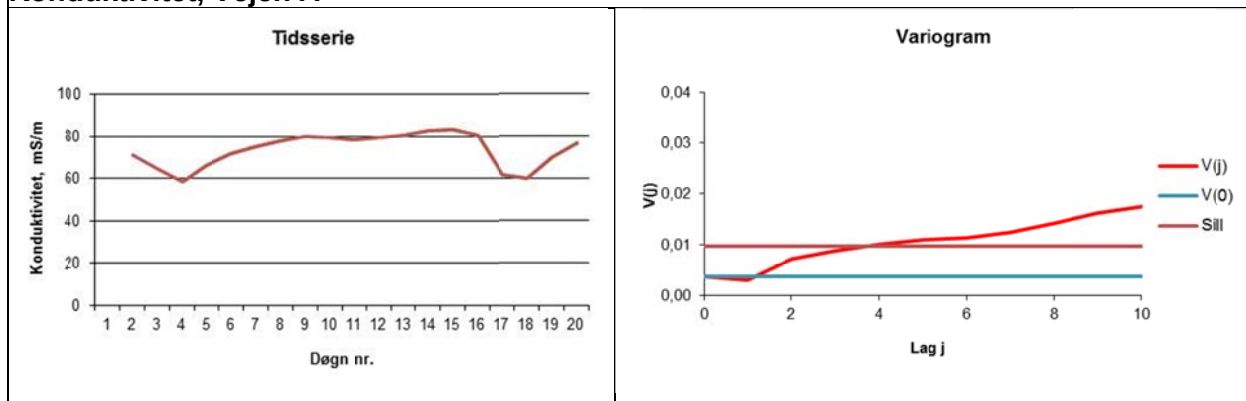


Figur 19 Tidsserie og variogram for konduktivitet i døgnsprøver, Brørup Renseanlæg.

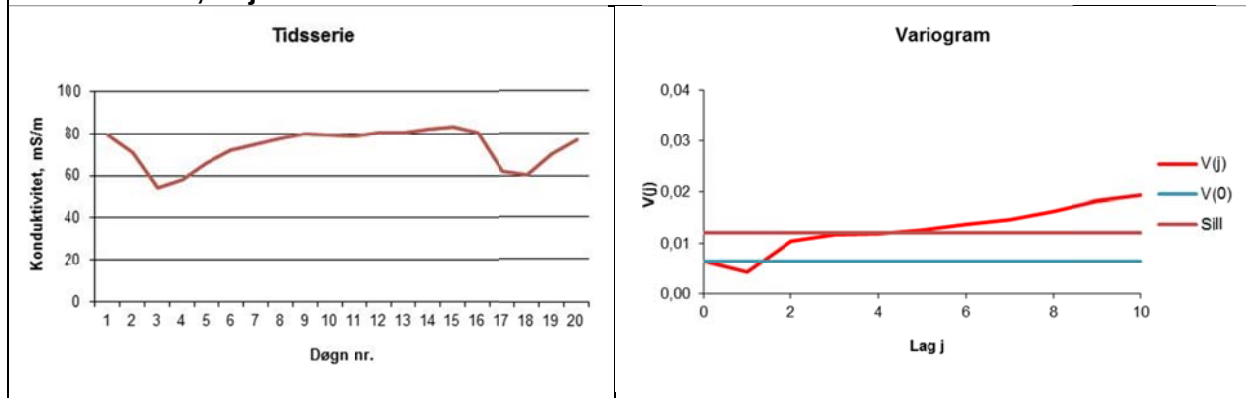
Forløbet i tidsserierne for de to parallelle prøvetagninger kan vanskeligt skelnes fra hinanden, og de to variogrammer viser ligeledes parallelle forløb.

Figur 20 viser tidsserie og variogram for Vejen Renseanlæg.

Konduktivitet, Vejen A



Konduktivitet, Vejen B



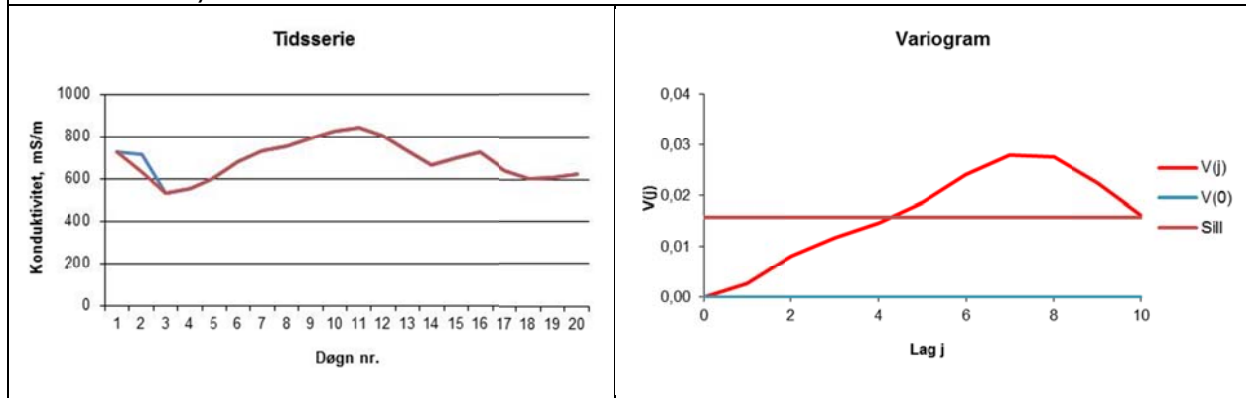
Figur 20 Tidsserie og variogram for konduktivitet i døgnprøver, Vejen Renseanlæg.

Forløbet i tidsserier og variogrammer for de to parallelle prøvetagninger ligner i udpræget grad hinanden.

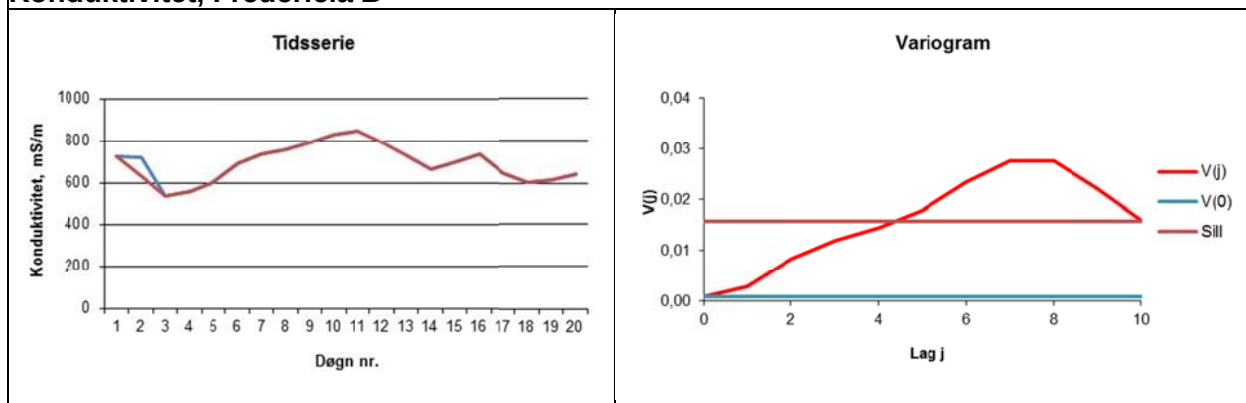
Tidsserier og variogrammer fra de to parallelle prøvetagninger i Fredericia Centralrenseanlæg ses i Figur 21.

Konduktiviteten i afløbsvand fra Fredericia Centralrenseanlæg er næsten 10 gange højere end for de øvrige tre anlæg, hvilket har som konsekvens, at y-aksen går til 1000 mS/m for dette renseanlæg mod 100 mS/m for de øvrige tre renseanlæg.

Konduktivitet, Fredericia A



Konduktivitet, Fredericia B



Figur 21 Tidsserie og variogram for konduktivitet i døgnprøver, Fredericia Centralrenseanlæg.

Også Fredericia centralrenseanlæg viser meget ensartede forløb af tidsserier og variogrammer ved de to parallelle prøvetagninger.

Tabel 10 giver en oversigt over resultaterne af den statistiske analyse for konduktivitet.

Tabel 10 Prøvetagnings- og analysevarians ($V(0)$) og samlet varians fra prøvetagning, analyse og procesvariation (sill) for konduktivitet estimeret ud fra variogrammer for døgnprøver fra fire renseanlæg.

Prøvetagningspunkt	Total phosphor		
	$V(0)$	Sill	$V(0)/Sill$
Bramming Renseanlæg Nord, middel 2009	0,015	0,019	78%
Bramming Renseanlæg Nord, A	0,00318	0,0077	41%
Brørup Renseanlæg, A	0,00118	0,0105	11%
Brørup Renseanlæg, B	0,00112	0,0112	10%
Vejen Renseanlæg, A	0,00373	0,0099	38%
Vejen Renseanlæg, B	0,00653	0,0121	54%
Fredericia Centralrenseanlæg, A	0,000054	0,0158	0%
Fredericia Centralrenseanlæg, B	0,000874	0,0157	6%

For Bramming Renseanlæg Nord, hvor undersøgelserne er udført to gange med ca. ½ års mellemrum, ses betydelig forskel mellem $V(0)$, dvs. variansen for prøvetagning + analyse, ved de to undersøgelser. Analyserne ved de to undersøgelser er udført på to forskellige laboratorier. Variansen for analyse af konduktivitet er imidlertid meget lille (variationskoefficient 1% eller mindre, jf. Tabel 1 og Tabel 2, hvilket svarer til en analysevarians på 0,0001) i forhold til den samlede varians, $V(0)$. Anvendelse af forskellige laboratorier kan derfor ikke have betydning for den observerede forskel på $V(0)$. Forskellen må i stedet tilskrives usikkerhed på bestemmelsen af $V(0)$.

For Fredericia Centralrenseanlæg ses også forskel mellem $V(0)$ bestemt ved de to parallelle prøvetagninger, mens forskellene er beskedne for renseanlæggene i Brørup og Vejen.

6.3 Sammenfatning af undersøgelse på fire renseanlæg

Ud fra estimerne for $V(0)$ i Tabel 9 og Tabel 10 er beregnet variationskoefficienten for målingen, $CV_{\text{måling}}$, der er vist sammen med analysekvaliteten (se detaljer i Tabel 2) og middelværdien af alle målinger i hvert prøvetagningspunkt. $CV_{\text{måling}}$ er beregnet ved nedenstående formel:

$$CV_{\text{måling}} = 100 \cdot \sqrt{V(0)}$$

Tabel 11 Estimeret variation fra analyse og prøvetagning af døgnprøver.

	Prøvetagningspunkt	Middelkoncentration	CV _{analyse} , %	CV _{måling} , %	CV _{måling} , % middelværdi
Total phosphor mg/L P	Bramming 2009	0,18	0,84 / 4,6	11 - 17	16
	Bramming A 2010	0,38		16	
	Brørup A	1,3		18	19
	Brørup B	1,3		20	
	Vejen A	0,60		17	16
	Vejen B	0,60		15	
	Fredericia A	0,45		15	15
	Fredericia B	0,44		14	
Konduktivitet mS/m	Bramming 2009	35	0,91	6 - 14	3,4
	Bramming A 2010	49		5,6	
	Brørup A	86		3,4	7,2
	Brørup B	86		3,3	
	Vejen A	74		6,1	
	Vejen B	73		8,1	
	Fredericia A	691		0,7	
	Fredericia B	692		3,0	

Den estimerede variationskoefficient for måling, dvs. prøvetagning + analyse, på de fire undersøgte renseanlæg er, som det ses i Tabel 11, ensartet, fra 11% til 19%, for suspenderede stoffer eksemplificeret ved total phosphor.

Variationskoefficienten for måling for opløste stoffer eksemplificeret ved konduktivitet spænder fra 0,7% til 14%. Det er større forskel mellem de enkelte målinger af variationskoefficient end for parametre knyttet til suspenderede stoffer. Der er både større forskel ved gentagen bestemmelse på et enkelt renseanlæg og fra renseanlæg til renseanlæg, end det ses for parametre knyttet til suspenderet stof. For Bramming Renseanlæg Nord og Fredericia Centralrenseanlæg er forskellen ved gentagen bestemmelse så stor, at det er valgt ikke at beregne en middelværdi, mens der er mere ensartethed for renseanlæggene i Brørup og Vejen.

Som forventeligt er variationskoefficienten for måling af opløste stoffer (oftest mellem 3% og 8%) væsentligt mindre end variationskoefficienten for suspenderede stoffer (i gennemsnit mellem 15% og 19%).

CV_{analyse} er ubetydelig i forhold til den samlede variationskoefficient for prøvetagning + analyse, CV_{måling}.

6.4 Delkonklusion

Anvendelse af konceptet for bestemmelse af usikkerheden på prøvetagning (bilag A) på fire renseanlæg har vist, at

- Måleusikkerheden (døgnprøvetagning + analyse) for suspenderede stoffer eksemplificeret ved total phosphor viser stor ensartethed både ved gentagen bestemmelse med tidsforskydning og samtidig bestemmelse på et givet renseanlæg. Der er tillige ensartethed mellem de fire undersøgte renseanlæg. I gennemsnit pr. anlæg ses variationskoefficienter mellem 15% og 19%.

- Måleusikkerheden (døgnprøvetagning + analyse) for opløste stoffer eksemplificeret ved konduktivitet viser ikke samme ensartethed som for parametre knyttet til suspenderede stoffer. Selve bestemmelsen af måleusikkerheden er i nærværende undersøgelse derfor mindre sikker for opløste stoffer end for suspenderede stoffer på det enkelte anlæg, og der er større forskel mellem anlæggene. I gennemsnit pr. anlæg ses variationskoefficienter mellem ca. 2% og ca. 12%.
- Måleusikkerheden er éntydigt mindre for opløste stoffer end for parametre knyttet til suspenderede stoffer.
- Usikkerheden på analyse bidrager kun lidt til den samlede måleusikkerhed for prøvetagning + analyse for parametre knyttet til suspenderede stoffer.
- For opløste stoffer er usikkerheden på analyse af nogenlunde samme størrelsesorden som usikkerheden på udtagning af en døgnprøve for nogle renseanlæg, mens usikkerheden på analyse for andre anlæg kun bidrager lidt til den samlede måleusikkerhed.
- Den variografiske analyse er egnet til bestemmelse af måleusikkerheden (prøvetagning + analyse). Resultaterne fra nærværende undersøgelse tyder på en meget sikker bestemmelse af måleusikkerhed for parametre knyttet til suspenderede stoffer og mere usikker, men stadig brugbar, bestemmelse af måleusikkerhed for opløste stoffer.

Konceptet for bestemmelse af prøvetagningsusikkerhed (herunder bilag A) har en kvalitet og nytteværdi, så det hensigtsmæssigt kan publiceres som metode fra referencelaboratoriet. I Dansk Standard arbejdes i øjeblikket på en generel standard vedrørende Theory of Sampling, herunder variografisk analyse. Det vil være nyttigt i andet regi at arbejde på at få konceptet i bilag A optaget som en anerkendt standard for prøvetagning af spildevand i tilknytning den planlagte generelle standard.

7 *REFERENCER*

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Usikkerhed/fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand – Litteraturundersøgelse og forsøgsskitse. Rapport 2003, revideret 2005.
- /2/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – I. Pilotundersøgelse af variografisk analyse. Rapport 2007.
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – II. Variografisk analyse på flere renseanlæg, Rapport 2007.
- /4/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – III. Sammenlignende prøvetagning, Rapport 2007.
- /5/ Dorthe S. Kristensen: Forays in Process Analytical Technologies and Theory of Sampling: Variographic analysis of standard procedures for industrial waste water characterisation (TOS), M.Sc.Eng. dissertation, Aalborg Universitet Esbjerg, 2010.
- /6/ Miljøstyrelsen: Teknisk anvisning for punktkilder, version 3, 2004
- /7/ DS/ISO 5667-10: Vandundersøgelse – Prøvetagning. Del 10: Vejledning i prøvetagning af spildevand, 2004.
- /8/ Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 900 om kvalitetskrav til miljømålinger, 17. august 2011.
- /9/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – V. Sammenfatning af undersøgelser 2003 – 2010, 2012.

B I L A G

B I L A G A

***Koncept for bestemmelse af usikkerhed på udtagning af en
spildevandsprøve***

NATURSTYRELSENS REFERENCELABORATORIUM FOR KEMISKE MILJØMÅLINGER

Koncept for bestemmelse af usikkerhed på udtagning af en spildevandsprøve

Version
2012-09-30

1

Anvendelsesområde

Konceptet kan anvendes til bestemmelse af usikkerhed på udtagning og analyse af en spildevandsprøve, både for flowproportional og tidsproportional udtagning af sammensat spildevandsprøve og for udtagning af stikprøver, herunder sammensat stikprøve.

Prøvetagning

Spildevandsprøve udtages efter normal procedure for den valgte type af prøve (flowproportional, tidsproportional, stikprøve, sammensat stikprøve). Prøvetagningen gentages på et givet anlæg som beskrevet nedenfor.

Gentagelse af prøvetagning

Prøvetagningen med tilhørende analyser gentages mindst 20 gange med ensartet mellemrum. Mellemrummet kan f.eks. være i tid eller i spildevandsmængde, der er passeret igennem renseanlægget. Mellemrummet skal mindst være så langt, at sædvanlig prøvetagningsprocedure kan følges.

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

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

Prøvetagningsjournal

Der føres normal prøvetagningsjournal, sådan at eventuelle fejl under prøvetagningen kan udelukkes fra databehandling. Det anbefales at følge prøvetagningsjournalen løbende og tilføje ekstra prøver til slut i forløbet, hvis det viser sig, at der tabes prøver under vejs.

Analyse

Hver spildevandsprøve neddeles (hvor det er relevant) og analyseres efter normal procedure. Der udføres det samme antal målinger på hver spildevandsprøve, som beskrevet i normal procedure.

Det er oftest mest hensigtsmæssigt at analysere spildevandsprøverne løbende, efterhånden som de leveres til laboratoriet. Herved sikres, at eventuel ustabilitet af prøverne ikke påvirker resultatet. Desuden medtages usikkerhed på analysen i fuldt omfang, inklusive dag-til-dag variation.

Analyseparameter/-parametre

Der udvælges analyseparametre, der både er repræsentative for den problemstilling, der ønskes belyst med undersøgelsen, og har bedst mulig analysekvalitet, således at usikkerhed på analysen i mindst mulig grad påvirker den samlede måleusikkerhed. Valget påvirkes også af koncentrationen af pågældende parameter i det pågældende

spildevand, idet det bør undgås at anvende en parameter, hvis koncentration er tæt på metodens detektionsgrænse. Grunden er dels, at analyseusikkerheden relativt set er størst tæt på detektionsgrænsen og dels, at der er risiko for at koncentrationen i enkelte prøver er under detektionsgrænse, hvilket medfører behov for at forlænge undersøgelsen.

Usikkerhed på prøvetagning er større for parametre, der er knyttet til suspenderet stof, end for parametre, der er fuldt opløste i spildevandet. Til belysning af måleusikkerheden for parametre knyttet til suspenderet stof, er total phosphor ofte et hensigtsmæssigt valg.

Usikkerhed på analyse

Hvis det ønskes at kende usikkerheden på prøvetagning uafhængigt af usikkerheden på analysen, er det nødvendigt at bestemme usikkerheden på de aktuelle analyser. Det gøres således:

På en af de udtagne prøver gentages analysen. Hvis prøver fra hver prøvetagning analyseres i flere analyseserier, udføres de gentagne analyser også i hver sin analyseserie. Prøven analyseres mindst seks gange og helst flere for at opnå et sikker bestemmelse af spredningen på analysen. Hver analyse udføres med det antal målinger, som anvendes normalt. Hvis der normalt udføres mere end én bestemmelse, skal der beregnes et gennemsnit for alle målinger i hver analyseserie.

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

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

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

Databehandling

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

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

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

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

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

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

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

De detrendede målinger anvendes i den variografiske analyse.

Variografisk analyse: Variografisk analyse indebærer en større beregning (se f.eks. /3/), og det anbefales at anvende et færdigt regneark til formålet. Se f.eks. 0.

Tolkning af resultat

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

$$CV_{\text{måling}} = \sqrt{V(0)}$$

Hvis der skaffes information om analysekvaliteten, er det muligt at skille variationskoefficienten for prøvetagning ud:

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

Prøvetagningsusikkerhed

$CV_{\text{prøvetagning}}$ er standardusikkerheden for prøvetagning, altså usikkerheden udtrykt som standardafvigelse. Denne anvendes til beregning af den ekspanderede prøvetagningsusikkerhed, $U_{\text{prøvetagning}}$, på sædvanlig vis ved at gange med en dækningsfaktor. For analyser anvendes i bkg. nr. 900 en dækningsfaktor på 2, og det vil være rimeligt at anvende den samme dækningsfaktor for prøvetagning.

$$U_{\text{prøvetagning}} = 2 \cdot CV_{\text{prøvetagning}}.$$

Reference

ACABS – Applied Chemometrics, Applied Physics, Bioenergy, Sampling: VARIO software, <http://www.acabs.dk/courses/theory-of-sampling>. Hvis linket ikke virker (f.eks. fordi det fører til krav om password) kan du kopiere det ind i din browser.

B I L A G B

Prøvetagningsjournal juni 2010

[illegible]

	Sted	Bemærkninger	Rekvissionsnr.	Start dato	Start kl.	Slut dato	Slut kl.	Antal timer	Antal H ₂ O m ³ *	Antal m ³ H ₂ O pr. inkrement	Måletekniker	Nedbør [mm] **	Volumen udtaget [L]	Antal inkr. pr. døgnprøve	Bemærkninger til prøveudtagningen
Bramming	A		78912	18.06.2010	12:05	19.06.2010	10:20	22:15	1870	15	DVK	0	6,7	124	
Brørup	A		78915	18.06.2010	12:40	19.06.2010	12:43	24:03	1013	15	DVK	0	3,9	67	For få inkremerter
	B		78916	18.06.2010	12:40	19.06.2010	12:43	24:03	1013	15	DVK	0	4	67	For få inkremerter
Vejen	A			18.06.2010	10:00	19.06.2010	10:01	24:01	4354	50	DVK		-	-	Prøvetager ikke startet. V = 54;53;51;53
	B	*6	78911	18.06.2010	10:00	19.06.2010	10:01	24:01		50	DVK		4,5	82	
Fredericia	A	*6	78909	18.06.2010	11:00	19.06.2010	11:16	24:16			DVK		5,4	113	
	B		78910	18.06.2010	11:00	19.06.2010	11:18	24:18			DVK		6,4	113	
Brørup	A		78903	19.06.2010	13:10	20.06.2010		-	2478	10	DVK		10	200	Fejl: 247 impulser. Stoppet ca. 02:00
	B		78904	19.06.2010	13:10	20.06.2010		-	2478	10	DVK		10,2	200	Fejl: 247 impulser. Stoppet ca. 02:00
Vejen	A		78905	19.06.2010	12:40	20.06.2010	12:37	23:57	8557	50	DVK		9,8	190	
	B		78906	19.06.2010	12:40	20.06.2010	12:38	23:58		50	DVK		10,1	190	
Fredericia	A		78907	19.06.2010	11:40	20.06.2010		-			DVK		9,5	200	Fejl. Stoppet ca kl. 01
	B		78908	19.06.2010	11:40	20.06.2010		-			DVK		10,4		
Bramming	A		78981	20.06.2010	10:05	21.06.2010	09:10	23:05	1652	15	DVK	1	6	110	
Brørup	A		78982	20.06.2010	14:00	21.06.2010	12:00	22:00	771	12	DVK		3,8	64	For få inkremerter
	B		78982	20.06.2010	14:00	21.06.2010	12:00	22:00	771	12	DVK		3,8	64	For få inkremerter
Vejen	A			20.06.2010	13:35	21.06.2010	11:35	22:00	5688	50	DVK	12	-		Fejl - problemer med driftsindstillingen
	B		78983	20.06.2010	13:35	21.06.2010	11:35	22:00		50	DVK		4,4	81	
Fredericia	A		78980	20.06.2010	11:15	21.06.2010	10:39	23:24			DVK		8,3	182	
	B		78980	20.06.2010	11:15	21.06.2010	10:39	23:24			DVK		10,1	182	

	Sted	Bemærkninger	Rekvissionsnr.	Start dato	Start kl.	Slut dato	Slut kl.	Antal timer	Antal H ₂ O m ³ *	Antal m ³ H ₂ O pr. inkrement	Måletekniker	Nedbør [mm] **	Volumen udtaget [L]	Antal inkr. pr. døgnsprøve	Bemærkninger til prøveudtagningen
Bramming	A		79027	21.06.2010	09:15	22.06.2010	09:12	23:57	1769	15	DVK	0	6,2	117	
Brørup	A		79024	21.06.2010	12:00	22.06.2010	11:24	23:24	1235	15	DVK		4,4	82	
	B		79024	21.06.2010	12:00	22.06.2010	11:24	23:24	1235	15	DVK		4,6	82	
Vejen	A		79025	21.06.2010	11:40	22.06.2010	10:58	23:18	4310	50	DVK	0	4,9	87	
	B		79025	21.06.2010	11:40	22.06.2010	10:58	23:18		50	DVK		4,9	87	
Fredericia	A		79026	21.06.2010	10:40	22.06.2010	10:16	23:36			DVK		6,2	137	
	B		79026	21.06.2010	10:40	22.06.2010	10:16	23:36			DVK		7,9	137	
Bramming	A		79475	22.06.2010	09:15	23.06.2010	09:15	24:00	1659	15	DVK	0	5,9	110	
Brørup	A		79476	22.06.2010	11:28	23.06.2010	11:28	24:00	1272	12	DVK		5,2	106	
	B		79479	22.06.2010	11:28	23.06.2010	11:28	24:00	1272	12	DVK		5,8	106	
	B		79480	22.06.2010	11:04	23.06.2010	11:06	24:02		50	DVK		4,8	87	
Fredericia	A		79478	22.06.2010	10:22	23.06.2010	10:22	24:00			DVK		6,8	134	Slange A flyttet efter anmodning fra renseanlægget
	B		79481	22.06.2010	10:22	23.06.2010	10:22	24:00			DVK		7,8	134	
Bramming	A			23.06.2010	09:26	24.06.2010	-	-		15	DVK	0			Fejl - sikring sprunget
Brørup	A		79862	23.06.2010	11:28	24.06.2010	10:40	23:12	1229	12	DVK		5,7	102	
	B		79862	23.06.2010	11:28	24.06.2010	10:40	23:12	1229	12	DVK		5,3	102	
Vejen	A		79863	23.06.2010	11:19	24.06.2010	10:12	22:53	4328	50	DVK	0	4,7	84	
	B		79863	23.06.2010	11:19	24.06.2010	10:12	22:53		50	DVK		4,6	84	
Fredericia	A		79864	23.06.2010	10:25	24.06.2010	09:32	23:07			DVK		5,1	100	
	B		79864	23.06.2010	10:25	24.06.2010	09:32	23:07			DVK		6	100	

	Sted	Bemærkninger	Rekvissionsnr.	Start dato	Start kl.	Slut dato	Slut kl.	Antal timer	Antal H ₂ O m ³ *	Antal m ³ H ₂ O pr. inkrement	Måletekniker	Nedbør [mm] **	Volumen udtaget [L]	Antal inkr. pr. døgoprøve	Bemærkninger til prøveudtagningen
Bramming	A		79946	24.06.2010	12:15	25.06.2010	12:34	22:19	1264	15	UOL	0	5	90	
Brørup	A		79880	24.06.2010	10:42	25.06.2010	09:49	23:07	1178	12	UOL		5	98	
	B		79880	24.06.2010	10:42	25.06.2010	09:49	23:07	1178	12	UOL		5,4	98	
Vejen	A		79879	24.06.2010	10:20	25.06.2010	09:02	22:42	4398	50	UOL	0	4,8	82	
	B		79879	24.06.2010	10:20	25.06.2010	09:02	22:42		50	UOL		4,6	82	
Fredericia	A		79881	24.06.2010	09:32	25.06.2010	07:32	22:05			UOL		4	81	
	B		79881	24.06.2010	09:32	25.06.2010	07:32	22:05			UOL		5	81	
Bramming	A		79947	25.06.2010	12:37	26.06.2010	12:38	24:01	1377	15	DVK	0	4,6	91	Vandet løbet ved siden af dunken
Brørup	A		79949	25.06.2010	10:01	26.06.2010	10:01	24:00	1111	10	DVK		3,5	111	Vandet løbet ved siden af dunken
	B		79949	25.06.2010	10:01	26.06.2010	10:01	24:00	1111	10	DVK		6	111	
Vejen	A		79948	25.06.2010	09:10	26.06.2010	09:11	24:01	4213	50	DVK		4	82	
	B		79948	25.06.2010	09:10	26.06.2010	09:11	24:01		50	DVK		-	82	Vandet løbet ved siden af dunken
	B		79950	25.06.2010	07:45	26.06.2010	07:45	24:00			DVK		5	83	
Bramming	A		79952	26.06.2010	13:27	27.06.2010	13:27	24:00	1353	15	DVK	0	5	90	
Brørup	A		79944	26.06.2010	11:22	27.06.2010	11:23	24:01	581	10	DVK		3,1	58	For få inkremitter
	B		79944	26.06.2010	11:22	27.06.2010	11:23	24:01	581	10	DVK		3,2	58	For få inkremitter
Vejen	A		79945	26.06.2010	11:45	27.06.2010	11:45	24:00	3848	50	DVK		4,4	75	
	B		79945	26.06.2010	11:45	27.06.2010	11:45	24:00		50	DVK		4,2	75	
Fredericia	A		79943	26.06.2010	12:36	27.06.2010	12:36	24:00			DVK		3,9	68	For få inkremitter
	B		79943	26.06.2010	12:36	27.06.2010	12:36	24:00			DVK		4	68	For få inkremitter

	Sted	Bemærkninger	Rekvissionsnr.	Start dato	Start kl.	Slut dato	Slut kl.	Antal timer	Antal H ₂ O m ³ *	Antal m ³ H ₂ O pr. inkrement	Måletekniker	Nedbør [mm] **	Volumen udtaget [L]	Antal inkr. pr. døgnprøve	Bemærkninger til prøveudtagningen
Bramming	A		79953	27.06.2010	12:30	28.06.2010	10:37	22:07	1984	15	DVK	0	4	72	
Brørup	A		79955	27.06.2010	14:38	28.06.2010	12:38	22:00	782	10	DVK		4,5	78	
	B		79955	27.06.2010	14:38	28.06.2010	12:38	22:00	782	10	DVK		4,6	78	
Vejen	A		79956	27.06.2010	14:13	28.06.2010	12:14	22:01	3772	50	DVK	0	4	68	
	B		79956	27.06.2010	14:13	28.06.2010	12:14	22:01		50	DVK		3,9	68	
Fredericia	A		79954	27.06.2010	13:37	28.06.2010	11:37	22:00			DVK		3,9	69	
	B		79954	27.06.2010	13:37	28.06.2010	11:37	22:00			DVK		4	69	
Bramming	A		80169	28.06.2010	10:38	29.06.2010	08:41	22:03	1164	15	DVK	0	4,1	77	
Brørup	A		80167	28.06.2010	12:40	29.06.2010	10:53	22:13	1094	10	DVK		5,4	109	
	B		80167	28.06.2010	12:40	29.06.2010	10:53	22:13	1094	10	DVK		5,8	109	
	B		80168	28.06.2010	12:17	29.06.2010	10:21	22:04		50	DVK		4,1	76	
Fredericia	A		80170	28.06.2010	11:38	29.06.2010	09:45	22:07			DVK		4	70	
	B		80170	28.06.2010	11:38	29.06.2010	09:45	22:07			DVK		4,1	70	
Bramming	A			29.06.2010	08:45	30.06.2010	08:45	24:00	1581	15	NIO		5,2	105	
Brørup	A			29.06.2010	10:57	30.06.2010	10:50	23:53	1402	10	NIO		7	140	
	B			29.06.2010	10:57	30.06.2010	10:50	23:53	1402	10	NIO		7	140	
Vejen	A			29.06.2010	10:25	30.06.2010	10:15	23:50	4128	50	NIO	0,5	4	81	
	B			29.06.2010	10:25	30.06.2010	10:15	23:50		50	NIO		4	81	
Fredericia	A			29.06.2010	09:48	30.06.2010					PEH		3,7	77	
	B			29.06.2010	09:48	30.06.2010	-	-			PEH				Ingen prøve

	Sted	Bemærkninger	Rekvissionsnr.	Start dato	Start kl.	Slut dato	Slut kl.	Antal timer	Antal H ₂ O m ³ *	Antal m ³ H ₂ O pr. inkrement	Måletekniker	Nedbør [mm] **	Volumen udtaget [L]	Antal inkr. pr. døgnsprøve	Bemærkninger til prøveudtagningen
Bramming	A		81344	30.06.2010	08:44	01.07.2010	08:00	23:15	1208	15	DVK	0	4,5	80	
Brørup	A			30.06.2010	10:55	01.07.2010	10:45	23:50	1321	10	NIO		6,6	132	
	B			30.06.2010	10:55	01.07.2010	10:45	23:50	1321	10	NIO		6,6	132	
Vejen	A		81341	30.06.2010	10:23	01.07.2010	09:35	23:12	4028	50	DVK	0	4,5	76	
	B		81341	30.06.2010	10:23	01.07.2010	09:35	23:12		50	DVK		4,2	76	
Fredericia	A			30.06.2010	07:40	01.07.2010	07:40	24:00			DVK		4,1	79	
	B			30.06.2010	07:40	01.07.2010	07:40	24:00			DVK		4,8	79	
Bramming	A			01.07.2010	08:03	02.07.2010	08:03	24:00	1337	12	DVK	0	6	111	
Brørup	A			01.07.2010	10:50	02.07.2010	10:35	23:45	1241	10	NIO		6,2	124	
	B			01.07.2010	10:50	02.07.2010	10:35	23:45	1241	10	NIO		6,2	124	
Vejen	A			01.07.2010	09:39	02.07.2010	09:39	24:00	3927	50	DVK	0	4,5	76	
	B			01.07.2010	09:39	02.07.2010	09:39	24:00		50	DVK		4,4	76	
Fredericia	A			01.07.2010	08:59	02.07.2010	09:00	24:01			DVK		4,1	82	
	B			01.07.2010	08:59	02.07.2010	09:00	24:01			DVK		4,9	82	
Bramming	A			02.07.2010	09:31	03.07.2010	09:31	24:00	1270	12	DVK	0	5,7	105	
Brørup	A			02.07.2010	10:40	03.07.2010	10:40	24:00	1080	10	DVK		5,1	108	
	B			02.07.2010		03.07.2010		24:00	1080	10	DVK		5	108	
Vejen	A			02.07.2010	11:03	03.07.2010	11:03	24:00	3893	50	DVK		4,1	78	
	B			02.07.2010		03.07.2010		24:00		50	DVK		4	78	
Fredericia	A			02.07.2010	10:30	03.07.2010	10:30	24:00			DVK		3,9	74	
	B			02.07.2010	10:30	03.07.2010	10:30	24:00			DVK		4,4	74	

	Sted	Bemærkninger	Rekvissionsnr.	Start dato	Start kl.	Slut dato	Slut kl.	Antal timer	Antal H ₂ O m ³ *	Antal m ³ H ₂ O pr. inkrement	Måletekniker	Nedbør [mm] **	Volumen udtaget [L]	Antal inkr. pr. døgnprøve	Bemærkninger til prøveudtagningen
Bramming	A			03.07.2010	09:45	04.07.2010			2516	12	DVK	20	10,1	200	Stoppet efter ca. 23 timer
Brørup	A			03.07.2010	12:02	04.07.2010			3640	8	DVK		10	200	Stoppet mellem kl. 02 og 03
	B			03.07.2010	12:02	04.07.2010			3640	8	DVK		10,1	200	Stoppet mellem kl. 02 og 03
Vejen	A			03.07.2010	11:23	04.07.2010	11:27	24:04	3634	50	DVK		8,2	155	
	B			03.07.2010	11:23	04.07.2010	11:27	24:04		50	DVK		8,2	155	
Fredericia	A			03.07.2010	10:42	04.07.2010	10:42	24:00			DVK		4	78	
	B			03.07.2010	10:42	04.07.2010	10:42	24:00			DVK		4,5	78	
Brørup	A			04.07.2010	12:03	05.07.2010	10:51	22:48	821	10	DVK		4,5	82	
	B			04.07.2010	12:03	05.07.2010	10:51	22:48	821	10	DVK		4,8	82	
Vejen	A			04.07.2010	11:36	05.07.2010	10:27	22:51	7962	50	DVK	7	4	72	
	B			04.07.2010	11:36	05.07.2010	10:27	22:51		50	DVK		4	72	
Fredericia	A			04.07.2010	10:48	05.07.2010	09:48	23:00			DVK		3	56	For få inkremitter
	B			04.07.2010	10:48	05.07.2010	09:48	23:00			DVK		3,2	56	For få inkremitter
Bramming	A			05.07.2010	08:59	06.07.2010	08:35	23:36	1401	15	DVK	0	5	93	
Brørup	A			05.07.2010	10:53	06.07.2010	10:23	23:30	1161	10	DVK		6	116	
	B			05.07.2010	10:53	06.07.2010	10:23	23:30	1161	10	DVK		6,1	116	
Vejen	A			05.07.2010	10:29	06.07.2010	10:02	23:33	3788	50	DVK	0	4,1	75	
	B			05.07.2010	10:29	06.07.2010	10:02	23:33		50	DVK		4,1	75	
Fredericia	A			05.07.2010	09:51	06.07.2010	09:24	23:33			DVK		4	82	
	B			05.07.2010	09:54	06.07.2010	09:24	23:33			DVK		5	82	

	Sted	Bemærkninger	Rekvissionsnr.	Start dato	Start kl.	Slut dato	Slut kl.	Antal timer	Antal H ₂ O m ³ *	Antal m ³ H ₂ O pr. inkrement	Måletekniker	Nedbør [mm]**	Volumen udtaget [L]	Antal inkr. pr. døgnprøve	Bemærkninger til prøveudtagningen
Bramming	A			06.07.2010	08:38	07.07.2010	-			15	DVK	0			Fejl - sikring sprunget. Prøvetager nedtaget
Brørup	A			06.07.2010	10:24	07.07.2010	10:24	24:00	1303	10	DVK		6,8	130	
	B			06.07.2010	10:24	07.07.2010	10:24	24:00	1303	10	DVK		7	130	
Vejen	A			06.07.2010	10:05	07.07.2010	10:05	24:00	3702	50	DVK	0	4,1	73	
	B			06.07.2010	10:05	07.07.2010	10:05	24:00		50	DVK		4	73	
Fredericia	A			06.07.2010	09:28	07.07.2010	09:28	24:00			DVK		4,5	87	
	B			06.07.2010	09:28	07.07.2010	09:28	24:00			DVK		5,1	87	
Brørup	A			07.07.2010	10:51	08.07.2010	10:16	23:25	1194	10	DVK		6	119	
	B			07.07.2010	10:51	08.07.2010	10:16	23:25	1194	10	DVK		6,3	119	
Vejen	A			07.07.2010	10:30	08.07.2010	09:50	23:20	3757	50	DVK	0	3,9	71	
	B			07.07.2010	10:30	08.07.2010	09:50	23:20		50	DVK		4	71	
Fredericia	A			07.07.2010	09:45	08.07.2010	09:16	23:31			DVK		5,4	112	
	B			07.07.2010	09:45	08.07.2010	09:16	23:31			DVK		6,3	112	

*: døgnvolumen fra Vejen er registreret fra midnat til midnat, og dermed tidsforskudt i forhold til prøvetagningen.

** : nedbør i Vejen på mandage dækker regnmængder fra fredag til mandag, dvs. tre døgn

B I L A G C

Databehandling: bestemmelse af analytisk variation

	Konduktivitet, mS/m						$\bar{x}$	s_b	CV_b
Bramming Renseanlæg Nord	50,1	50,2	50,7	49,9	50,9	(53,6)	50,4	0,422	0,84%
Brørup Renseanlæg	79,7	79,1	79,1	79,1	79,8	79,9	79,5	0,389	0,49%
Vejen Renseanlæg	66,0	65,7	65,9	65,8	66,2	66,4	66,0	0,261	0,40%
Fredericia Centralrenseanlæg	607	605	601	606	613	602	606	4,27	0,71%

Gennemsnitlig CV_b 0,63%

	Total phosphor, mg/L P						$\bar{x}$	s_b	CV_b
Bramming Renseanlæg Nord	0,2657	0,2729	0,2635	0,2720	0,2750	0,2853	0,2724	0,0077	2,83%
Brørup Renseanlæg	0,8970	0,8554	0,8478	0,8947	0,8792	0,8637	0,8730	0,0206	2,36%
Vejen Renseanlæg	0,4408	0,4386	0,4302	0,4556	0,4419	0,4588	0,4443	0,0108	2,44%
Fredericia Centralrenseanlæg	0,5319	0,5235	0,5141	0,5396	0,5209	0,5394	0,5282	0,0104	1,97%

Gennemsnitlig CV_b 2,42%

B I L A G D

Måleresultater for døgnprøver

Bramming Renseanlæg Nord			
Dag	Dato	Total phosphor mg/L P	Konduktivitet, mS/m
1	16-06-2010	0,272	48,3
2	17-06-2010	0,204	49,9
3	18-06-2010	0,169	49,9
4	19-06-2010	0,160	49,3
5	20-06-2010	0,184	45,3
6	21-06-2010	0,226	43,0
7	22-06-2010	0,249	47,8
8	23-06-2010	0,274	50,4
9	24-06-2010		
10	25-06-2010	0,381	52,2
11	26-06-2010	0,726	58,1
12	27-06-2010	0,511	54,5
13	28-06-2010	0,497	54,5
14	29-06-2010	0,552	55,5
15	30-06-2010	0,533	53,4
16	01-07-2010	0,611	51,9
17	02-07-2010	0,659	53,4
18	03-07-2010	0,440	54,4
19	04-07-2010	0,430	50,0
20	05-07-2010	0,294	33,4
21	06-07-2010	0,550	35,2

Brørup Renseanlæg					
		Sted A		Sted B	
Dag	Dato	Total phosphor mg/L P	Konduktivitet, mS/m	Total phosphor mg/L P	Konduktivitet, mS/m
1	18-06-2010	0,873	78,7	0,770	75,2
2	19-06-2010	1,06	85,8	1,27	85,7
3	20-06-2010	1,50	88,2	1,52	87,3
4	21-06-2010	1,90	79,5	2,03	79,3
5	22-06-2010	1,99	77,4	2,02	77,5
6	23-06-2010	2,03	79,5	1,71	80,4
7	24-06-2010	1,03	88,3	1,01	84,1
8	25-06-2010	0,718	86,9	0,744	87,1
9	26-06-2010	0,5704	91,1	0,605	91,2
10	27-06-2010	0,822	94,3	0,841	94,3
11	28-06-2010	1,73	96,4	1,66	96,7
12	29-06-2010	1,87	96,9	2,03	97,0
13	30-06-2010	1,43		1,43	98,1
14	01-07-2010	1,03	99,0	1,06	99,4
15	02-07-2010	1,18	97,4	1,21	98,3
16	03-07-2010	1,18	100,6	1,29	101,2
17	04-07-2010	1,9	100,1	1,93	100,4
18	05-07-2010	1,16	71,8	1,05	71,9
19	06-07-2010	1,42	68,6	1,53	68,3
20	07-07-2010	1,22	74,1	1,29	74,8
21	08-07-2010	1,03	79,9	1,13	80,4

Vejen Renseanlæg					
		Sted A		Sted B	
Dag	Dato	Total phosphor mg/L P	Konduktivitet, mS/m	Total phosphor mg/L P	Konduktivitet, mS/m
1	19-06-2010			0,444	79,3
2	20-06-2010	0,327	71,0	0,332	71,1
3	21-06-2010			0,647	53,9
4	22-06-2010	0,451	58,1	0,443	58,2
5	23-06-2010	0,650	66,0	0,656	66,0
6	24-06-2010	0,717	71,8	0,724	72,1
7	25-06-2010	0,768	74,8	0,768	74,9
8	26-06-2010	0,823	77,6		
9	27-06-2010	0,549	80,2	0,551	80,0
10	28-06-2010	0,514	79,3	0,539	79,1
11	29-06-2010	0,808	78,2	0,813	79,0
12	30-06-2010	0,700	79,6	0,705	80,4
13	01-07-2010	0,827	80,4	0,777	80,4
14	02-07-2010	0,726	82,8	0,729	82,3
15	03-07-2010	0,788	83,1	0,790	83,3
16	04-07-2010	0,573	80,7	0,579	80,6
17	05-07-2010	0,439	61,9	0,451	62,1
18	06-07-2010	0,418	60,0	0,443	60,1
19	07-07-2010	0,429	69,9	0,437	70,4
20	08-07-2010	0,440	76,9	0,460	76,9

Fredericia Centralrenseanlæg					
		Sted A		Sted B	
Dag	Dato	Total phosphor mg/L P	Konduktivitet, mS/m	Total phosphor mg/L P	Konduktivitet, mS/m
1	19-06-2010	0,528	729	0,455	728
2	20-06-2010	1,35	719	2,02	719
3	21-06-2010	0,270	535	0,273	533
4	22-06-2010	0,314	554	0,268	557
5	23-06-2010	0,365	606	0,339	604
6	24-06-2010	0,373	683	0,318	693
7	25-06-2010	0,418	731	0,439	739
8	26-06-2010	0,426	757	0,450	759
9	27-06-2010	0,399	796	0,403	791
10	28-06-2010	0,410	828	0,429	832
11	29-06-2010	0,530	847	0,508	850
12	30-06-2010	0,497	807		
13	01-07-2010	0,479	732	0,494	734
14	02-07-2010	0,512	669	0,515	667
15	03-07-2010	0,599	698	0,611	699
16	04-07-2010	0,436	727	0,469	735
17	05-07-2010	0,349	647	0,350	649
18	06-07-2010	0,515	605	0,515	602
19	07-07-2010	0,628	613	0,594	612
20	08-07-2010	0,531	627	0,519	641