

**By- og Landskabsstyrelsens
Referencelaboratorium**

**Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk
prøvetagning af spildevand**

III. Sammenlignende prøvetagning

Strandesplanaden 110
DK-2665 Vallengbæk Strand

Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand

III. Sammenlignende prøvetagning

Tlf: 70 22 42 30
Fax: 70 22 42 55
E-mail: eurofins@eurofins.dk
Web: www.eurofins.dk

Klient	Klientens repræsentant
By- og Landskabsstyrelsen	Lis Morthorst Munk

Projekt		Projekt nr.			
By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium		20404/16			
Forfatter		Dato			
		23. november 2007			
Ulla Lund		Godkendt af			
		Nis Hansen			
	Endelig rapport	UOL	NH	NH	04122007
	Andet udkast til rapport	UOL			23102007
	Udkast til rapport	UOL	NH	NH	20082007
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
Nøgleord		Klassifikation			
Waste water, grab sample, time proportional sample, conductivity, total phosphorus, interlaboratory study, precision, environment, sampling		☒ Åben			
		☐ Intern			
		☐ Tilhører klienten			

Distribution	No. of copies	
	Deltagende laboratorier	
	Referencelaboratoriets Styringsgruppe	
Eurofins		8
		fil
		1

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	INDLEDNING	1-1
2	TILRETTELÆGGELSE AF DEN SAMMENLIGNENDE PRØVETAGNING	2-1
2.1	Praktisk gennemførelse	2-1
2.2	Datarapport	2-2
3	DATABEHANDLING	3-1
4	RESULTATER	4-1
4.1	Anvendt udstyr	4-1
4.2	Tidsserier	4-1
4.3	Metoder til estimering af prøvetagningsvariationen	4-3
4.4	Usikkerhed på analyse og prøvetagning	4-4
4.4.1	Analyse og prøvehåndtering	4-5
4.4.2	Samlet variation på målingen	4-6
4.4.3	Variation på prøvetagning	4-8
4.5	Sammenlignelighed af måleværdier	4-8
5	KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER	5-1
5.1	Konklusioner	5-1
5.2	Sammenfatning af konklusioner i relation til undersøgelsens formål	5-2
5.3	Anbefaling	5-2
6	REFERENCER	6-1

BILAG

BILAG A	DELTAGERLISTE
BILAG B	INFORMATION TIL DELTAGERNE
BILAG C	VEJLEDNING I VARIOGRAFISK ANALYSE
BILAG D	DELTAGERNES RESULTATER, VARIOGRAFISK EKSPERIMENT
BILAG E	DELTAGERNES RESULTATER, GENTAGEN ANALYSE AF STIKPRØVE
BILAG F	SYMBOLER OG FORKORTELSER
BILAG G	REFERENCELABORATORIETS OPFØLGENDE UNDERSØGELSE

1 INDLEDNING

I 2002 blev gennemført en litteraturudredning i Referencelaboratoriet for at klarlægge hvilke metoder, der kunne anvendes i forbindelse med undersøgelser af prøvetagningsusikkerhed /1/. På baggrund heraf blev i 2005 gennemført et pilotforsøg med anvendelse af modellen fra "Teorien om Prøvetagning" (Theory of Sampling, TOS) /2/. Undersøgelsen anvendte variografisk analyse til identifikation af usikkerheden ved udtagning af en delprøve med anvendelse af et bestemt prøvetagningsudstyr i én opstilling. Denne usikkerhed hidrører dels fra selve prøvetagningsudstyret og dels fra heterogenitet på selve prøvetagningsstedet, dvs. ufuldstændig opblanding.

Pilotforsøget /3/ blev udført i tilløb og afløb fra Renseanlæg Lynetten samt i afløbet fra en industrivirksomhed. I 2006 blev arbejdet fortsat med det formål at gennemføre en bredere afprøvning af metodens egnethed til beskrivelse af usikkerheden ved udtagning af en delprøve /4/. Dette arbejde blev udført ved at gentage prøvetagning i tilløb og afløb på Renseanlæg Lynetten og prøvetagning på yderligere tre renseanlæg. Undersøgelsen indikerede, at den variografiske analyse var egnet til at identificere prøvetagningssteder for spildevand, som ikke var ideelle til at sikre repræsentativ udtagning af en stikprøve.

Nærværende rapport indeholder resultater af en afprøvning af proceduren og den variografiske databehandling ved en interlaboratorieundersøgelse, dvs. prøvetagning udført samtidig af måleteknikere fra flere institutioner.

Undersøgelsen har til formål at give bidrag til dokumentation af teorien om, at stikprøvetagning over et kort tidsrum med efterfølgende variografisk analyse er anvendelig til beskrivelse af et prøvetagningssteds bidrag til usikkerhed på målingen.

Afprøvningen vil desuden give generel videnopbygning:

1. Er standardafvigelsen fra prøvetagning af en stikprøve en konstant for et givet anlæg til en given tid, eller har forskelle i prøvetager og måletekniker en målelig indflydelse herpå?
2. Er der signifikant forskel mellem de koncentrationer, der måles med forskellige prøvetagere/måleteknikere?
3. Er den beskrevne procedure for variografisk analyse formuleret på en måde så den umiddelbart kan forstås af måleteknikerne?

Yderligere var det formålet at give de enkelte deltagere tilbagemelding om sammenligneligheden af egen prøvetagning med andre deltageres.

2 TILRETTELÆGGELSE AF DEN SAMMENLIGNENDE PRØVETAGNING

Indbydelse til at deltage i den sammenlignende prøvetagning blev udsendt til laboratorier, Miljøcentre og forhandlere af prøvetagningsudstyr i Danmark den 7. marts 2007. Totalt blev 28 institutioner og virksomheder indbudt. Sammen med indbydelsen blev en oversigt over forsøgsdesign sendt ud. Af de indbudte institutioner gav 8 en positiv tilbagemelding, heraf et med deltagelse af to måleteknikere med hver sit udstyr. Det samlede deltagerantal var således 9. En liste over deltagerne findes i Bilag A.

De tilmeldte modtog den 1. maj 2007 et notat med information om den praktiske gennemførelse af den sammenlignende prøvetagning og et resultatskema (Bilag B), samt en vejledning i variografisk analyse (Bilag C).

Deltagerne samledes den 10. maj 2007 på Vejle Centralrenseanlæg, hvor den praktiske prøvetagning foregik i tilløbsvand til renseanlægget. Referencelaboratoriet var til stede for besvarelse af spørgsmål, og en medarbejder fra Centralrenseanlæggets laboratorium var behjælpelig med de praktiske arrangementer.

Deltagerne indsendte resultater til Capacent A/S, som foretog anonymisering af resultaterne inden aflevering til Referencelaboratoriet. Afleveringsfrist for resultater til Capacent A/S var den 11. juni 2007. Alle resultater var modtaget til tiden. En del af deltagerne havde undladt at udfylde resultatskemaets felt til angivelse af prøvetagningsfrekvens. Disse oplysninger blev efterfølgende indhentet af Capacent A/S.

2.1 Praktisk gennemførelse

Ved den sammenlignende prøvetagning opstillede alle deltagere deres eget prøvetagningsudstyr og udtog stikprøver samtidig. Stikprøverne blev udtaget ved hjælp af automatisk prøvetagningsudstyr, således at de opnåede resultater senere kan anvendes i estimering af usikkerhed på sammensatte prøver.

Prøvetagningen bestod af to elementer:

1. Udtagning af et antal stikprøver og analyse af disse med henblik på at bestemme den samlede standardafvigelse for udtagning af en stikprøve og analyse af denne, samt middelkoncentrationen i den undersøgte periode.
2. Udtagning af en (større) stikprøve og gentagen analyse af denne med henblik på at bestemme standardafvigelsen på håndtering og analyse af stikprøven.

Deltagerne bragte de udtagne stikprøver til et laboratorium efter eget valg til analyse for ledningsevne og total phosphor. Disse to parametre repræsenterer henholdsvis opløste stoffer og stoffer bundet til partikulært materiale. De er valgt ud fra generelt god analysekvalitet i forhold til den gruppe, de repræsenterer.

2.2 *Datarapport*

En foreløbig rapport /5/ med de modtagne data og Referencelaboratoriets indledende databehandling blev udsendt til deltagerne den 29. juni 2007.

3 *DATABEHANDLING*

Deltagerne havde mulighed for selv at gennemføre den statistiske databehandling i henhold til den udsendte vejledning, eller de kunne vælge at lade Referencelaboratoriet foretage databehandlingen. Kun to deltagere valgte at foretage databehandlingen selv.

Stikprøver udtaget som en tidsserie blev behandlet statistisk ved variografisk analyse, som beskrevet i /4/ og Bilag C. I den variografiske analyse indgår estimering af den totale variation ved skæring med y-aksen i et variogram. I Bilag C er denne skæring estimeret groft ved lineær regression på punkterne i variogrammet. Denne metode er derfor benyttet i den foreløbige datarapport /5/. Metoden er imidlertid følsom overfor enkelte afvigende resultater, hvorfor nærværende rapport anvender robust estimering, som anbefalet i /4/.

Stikprøver, som blev anvendt til bestemmelse af variation på prøvehåndtering og analyse, blev behandlet statistisk ved beregning af gennemsnit og standardafvigelse med standard statistiske procedurer.

De statistiske symboler, der er anvendt i nærværende rapport, er forklaret i Bilag F.

4 RESULTATER

Metodeafprøvningen havde 8 deltagende institutioner, hvoraf én deltog med to måleteknikere med hvert sit udstyr. Der er således i alt 9 sæt data til rådighed. Resultater fra alle deltagere er vist i bilag D for tidsproportional prøvetagning fra spildevand og i bilag E for stikprøver til beskrivelse af variation fra prøvehåndtering og analyse.

Resultaterne var udsendt til deltagerne med foreløbig databehandling /5/. En af deltagerne (lab 8) meddelte efterfølgende, at der havde været fejl i beregning af de statistiske parametre, og indsendte rettede data. En anden deltager (lab 1) gjorde opmærksom på en indtastningsfejl fra Referencelaboratoriets side, og gav på opfordring tillige et betydende ciffer mere for de afleverede resultater. De rettede data er anvendt i nærværende rapport.

I den periode, hvor den sammenlignende prøvetagning foregik, var spildevandsstrømmen 1687 m³/time. Vejle Centralrenseanlæg renser mellem 9 og 12 mio. m³ spildevand pr. år, hvilket svarer til et gennemsnitligt timeflow mellem 1000 og 1400 m³/time. Flow under prøvetagningen var således tæt på gennemsnittet.

4.1 Anvendt udstyr

Deltagerne anvendte udstyr af forskellige mærker og modeller, se Tabel 1.

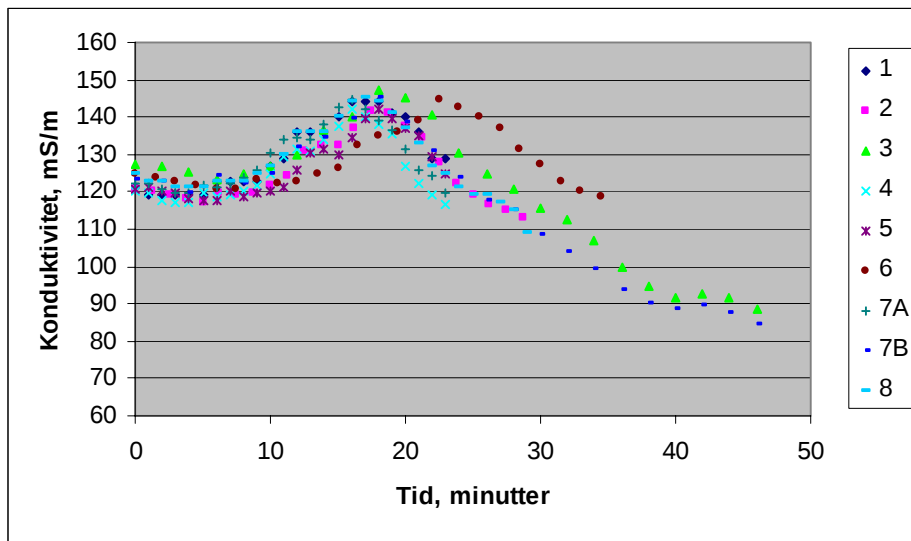
	Prøvetagningsudstyr
Lab 1	Aquasampler HCV 121
Lab 2	Aquasampler HCV 131
Lab 3	MAXX TP 1
Lab 4	Infoscan SA 2100
Lab 5	Aquasampler HCV 120
Lab 6	Bühler BN1029
Lab 7A	Aquasampler HCV 120
Lab 7B	Aquasampler HCV 120
Lab 8	Infoscan SA 2000

Tabel 1 *Prøvetagningsudstyr anvendt af deltagerne ved den sammenlignende prøvetagning.*

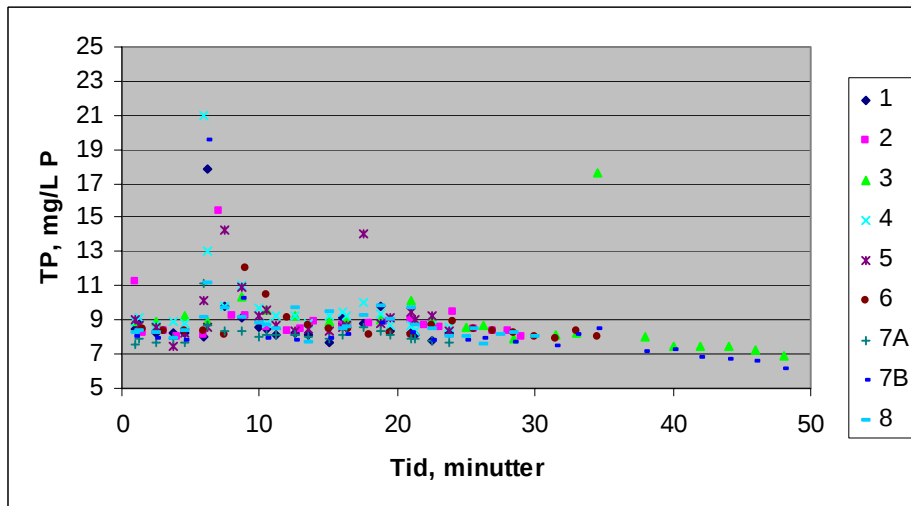
Alle de nævnte udstyr fungerer efter tryk/vakuumprikket, hvilket vil sige, at slangen pustes ren, spildevandet suges ind i prøvekommeret i prøvetageren, spildevandet tømme ud i prøvebeholderen, hvorefter slangen igen pustes ren. Da alle udstyr anvender samme princip, forventes ikke forskelle mellem deltagerne som følge af det valgte udstyr.

4.2 Tidsserier

Deltagernes målinger er afbildet som funktion af prøvetagningstidspunktet i Figur 1 (ledningsevne) og Figur 2 (total phosphor).



Figur 1 Tidsserier for ledningsevne. Data fra alle deltagere.



Figur 2 Tidsserier for total phosphor. Data fra alle deltagere.

Tidsserierne for ledningsevne viser god overensstemmelse i begyndelsen og overensstemmelsen bliver mindre i slutningen af forløbet. Forskellen kan bedst forklares ved uoverensstemmelser i tid, enten fordi der er faldet prøver ud i nogle tidsserier eller fordi de forskellige prøvetageres tidsindstilling ikke er overensstemmende. For total phosphor ses ikke et tilsvarende fænomen, hvilket formodentlig skyldes, at der ikke ses samme løbende tidslige variation som for ledningsevne, samt at variationen på målingen er væsentligt større og dermed skygger for den tidslige variation.

Forskelle i tid vil betyde, at en del af døgnet bliver enten overrepræsenteret eller ikke indgår i "24" timers prøvetagning. Det har næppe praktisk betydning med mindre spildevandet har markante og tilbagevendende koncentrationsforskelle over døgnet.

Det mest markante for tidsserierne for total phosphor er passage af kortvarige høje koncentrationer. I to tilfælde ses koncentrationsændringen kun af én deltager. I perioden mellem 5 og 9 minutter efter start af prøvetagningen ser de fleste deltagere øget koncentration. Øgningen varierer dog fra ca. 15% stigning til mere end en fordobling. Umiddelbart synes alle måleteknikere at have anvendt ensartet fremgangsmåde, og

det er sandsynligt at forskellen skyldes tilfældigheder. Nærværende undersøgelse giver dog ikke mulighed for endegyldigt at konkludere, om forskellen er systematisk.

Hvis de observerede forskelle som formodet er tilfældige, understreger det vigtigheden af at følge eksisterende anvisninger /6/, og lade sammensatte 24-timers prøver bestå af et stort antal delprøver, således at tilfældige variationer kan udjævnes.

4.3 Metoder til estimering af prøvetagningsvariationen

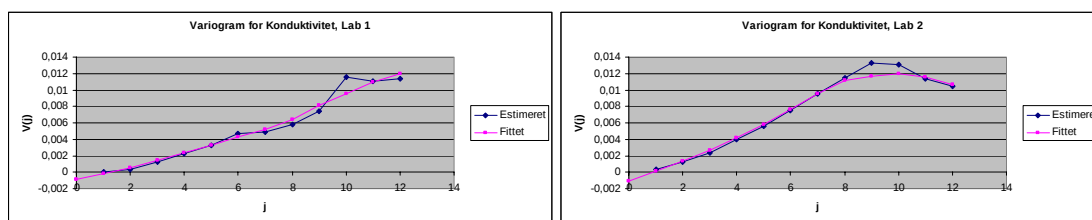
Som omtalt i afsnit 3 havde deltagerne mulighed for selv at foretage databehandling efter en tilnærmet metode med bestemmelse af den samlede måleva-riation ved lineær regression. Referencelaboratoriet anvendte samme metode til den foreløbige tilbage-melding til deltagerne. I afsnit 3 er ligeledes omtalt, at nærværende rapport følger an-befalingen i /4/ og foretager beregningerne ved robust variografi. De forskellige frem-gangsmåder er sammenlignet i Tabel 2 og Tabel 3.

Ledningsevne, mS/m	Variation på målingen, $S_{\text{måling}}$								
Lab nr.	1	2	3	4	5	6	7A	7B	8
Deltagerne				1,81					2,522
Referencelaboratoriet, lineær regression	i.m.	3,369	i.m.	1,806	i.m.	3,154	i.m.	i.m.	2,522
Referencelaboratoriet, robust estimation	i.m.	1,435	0,614	1,777	1,468	1,845	1,503	1,012	i.m.

i.m.: kan ikke estimeres, da $V(0)$ er mindre end nul.

Tabel 2 Sammenligning af variation på måling af ledningsevne estimeret af forskellige institutioner og ved forskellige metoder.

I mange tilfælde giver lineær regression estimerer for $V(0)$, som er mindre end nul. Og så den robuste estimering giver i to tilfælde estimerer under nul. For ledningsevne er variationen på målingen lille, af størrelsesorden 1 - 2 mS/m som det fremgår af Tabel 3. Figur 1 viser, at der sker en tidlig udvikling i ledningsevne på mellem 20 og 50 mS/m, hvilket er langt større end usikkerheden. I variogrammet er de beregnede værdier for $V(j)$ for små værdier af j domineret af variationen på målingen. For store værdier af j får den tidlige udvikling stigende betydning, og da udviklingen er stor i forhold til variationen på målingen bliver de beregnede værdier for $V(j)$ meget store i forhold til værdierne ved små værdier af j . Det er illustreret i Figur 3.



Figur 3 Variogrammets forløb for ledningsevne.

Figur 3 viser variogrammer for ledningsevne, illustreret ved data for deltager nr. 1, hvor $V(0)$ blev estimeret til mindre end nul, og deltager nr. 2, hvor $V(0)$ blev estimeret til større end nul. Som beskrevet i kapitel 3 anvendes robust estimering med $V(0)$ estimeret ved $\hat{V}(1)$. Der fremgår af Figur 3, at der er marginal forskel på $\hat{V}(1)$ for deltager nr. 1 og 2, men matematisk er estimatet for deltager nr. 1 under nul, mens det for deltager nr. 2 er over nul. Forskellen skyldes alene usikkerheden på estimatet.

Total phosphor, mg/L P	Variation på målingen, $s_{\text{måling}}$								
Lab nr.	1	2	3	4	5	6	7A	7B	8
Deltagerne				2,23*					0,758
Referencelaboratoriet, lineær regression	2,217	1,542	2,219	2,625	1,913	0,891	0,756	2,215	0,758
Referencelaboratoriet, robust estimation	0.629	0.549	0.641	0.647	0.958	0.368	0.269	0.823	0.539

* $V(0)$ og dermed $s_{\text{måling}}$ er estimeret ud fra minimum af $V(j)$, konkret som $V(1)$

Tabel 3 Sammenligning af variation på måling af total phosphor estimeret af forskellige institutioner og ved forskellige metoder.

Deltagerne og Referencelaboratoriet får overensstemmende resultater. I det ene tilfælde, hvor der ses en forskel skyldes den, at Referencelaboratoriet har anvendt $V(0)$ som estimator, hvor deltageren har anvendt $V(1)$. Forskellen er dog lille.

Anvendelse af robust estimation medfører generelt lavere estimat af variation på målingen. Det er særlig tilfældet for total phosphor, men den store forskel for total phosphor synes ikke at have sammenhæng med forekomsten af kortvarige høje koncentrationer. Estimererne for de enkelte deltagere er imidlertid i samme størrelsesorden uanset valg af estimator.

Estimering ved lineær regression giver for ledningsevne estimater for $V(0)$, som for 5 af de 9 deltagere er mindre end nul. Det betyder, at variationen på målingen ikke kan estimeres. Dette problem er væsentligt mindre ved anvendelse af robust estimering.

Samlet set vurderes, at robust estimering giver et anvendeligt estimat for variationen på målingen ved udtagning af stikprøve. Denne vurdering bygger på to forhold. Det ene er, at estimatet for den enkelte deltager er af samme størrelsesorden som ved lineær regression og dermed troværdigt. Det andet er, at robust estimering i de fleste tilfælde giver estimat for $V(0)$, som er et positivt tal, hvorfor det er muligt at beregne et estimat for variationen på målingen. Ved lineær regression er det for fem af de ni deltagere (for ledningsevne) ikke muligt, da estimatet for $V(0)$ er et negativt tal. Størrelsen af estimatet er dermed troværdigt og der er færre tilfælde, hvor estimering ikke er mulig.

4.4 Usikkerhed på analyse og prøvetagning

Usikkerhederne på analyse og prøvehåndtering, s_{analyse} , måling, $s_{\text{måling}}$, og udtagning af stikprøven, herunder heterogenitet på prøvetagningsstedet, $s_{\text{prøvetagning}}$, for hver deltager er vist i Tabel 4 for ledningsevne og Tabel 5 for total phosphor. I tabellerne er tillige vist den anvendte prøvetagningsfrekvens og antallet af stikprøver, der er indgået i estimering af $s_{\text{måling}}$.

Imidlertid er der for total phosphor tilfælde af kortvarige høje koncentrationer, som afviger fra den generelle spildevandsstrøm. Under prøvetagning kunne det observeres som passage af fast materiale. I Tabel 5 er anvendt estimater for $CV_{\text{måling}}$, hvor data fra disse kortvarigt høje koncentrationer er udelukket. Grænsen er arbitrært vedtaget som tilfælde, hvor koncentrationen af total phosphor er højere end 12 mg/L P.

Ledningsevne, mS/m									
Lab. nr.	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6	Lab 7A	Lab 7B	Lab 8
Prøvetagningsfrekvens (min.)	1	1,25	2	1	1	1,5	1	2	1
Antal prøver	24	24	24	24	24	24	24	24	30
S _{analyse}	1,633	0,183	0,274	0,194	0,469	0,232	0,098	0,214	1,033
CV _{analyse} , %	1,3	0,15	0,23	0,15	0,37	0,18	0,08	0,19	0,81
V(0)	-1,58*10 ⁻⁴	1,32*10 ⁻⁴	2,65*10 ⁻⁵	1,99*10 ⁻⁴	1,35*10 ⁻⁴	2,06*10 ⁻⁴	1,36*10 ⁻⁴	7,74*10 ⁻⁵	-4,19*10 ⁻⁵
Småling	i.m.	1,435	0,614	1,777	1,468	1,845	1,503	1,012	i.m.
Konfidensinterval for Småling	-	< 0 - 9,08	< 0 - 16,9	< 0 - 6,58	< 0 - 7,36	< 0 - 5,29	< 0 - 6,07	< 0 - 19,3	-
CV _{måling} , %	i.m.	1,15	0,51	1,41	1,16	1,44	1,17	0,88	i.m.
S _{prøvetagning}	i.m.	1,423	0,550	1,767	1,391	1,830	1,500	0,989	i.m.
CV _{prøvetagning} , %	i.m.	1,14	0,46	1,40	1,10	1,43	1,16	0,86	i.m.

i.m.: kan ikke estimeres da V(0) < 0

Tabel 4 Ledningsevne (mS/m). Estimeret variation ved måling over et forsvindende lille tidsrum.

Total phosphor, mg/L P									
Lab. nr.	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6	Lab 7A	Lab 7B	Lab 8
Prøvetagningsfrekvens (min.)	1	1,25	2	1	1	1,5	1	2	1
Antal prøver	23	23	23	22	22	23	24	23	30
S _{analyse}	0,288	0,106	0,283	0,084	0,197	0,187	0,151	0,069	0,138
CV _{analyse} , %	3,39	1,21	3,29	0,91	2,21	2,20	1,84	0,89	1,58
V(0)	0,00150	0,00133	0,00151	0,000726	0,00343	0,000904	0,00107	0,00293	0,00381
Småling	0,329	0,318	0,334	0,247	0,521	0,255	0,269	0,420	0,539
Konfidensinterval for Småling	< 0 - 1,36	< 0 - 1,00	< 0 - 0,764	< 0 - 0,788	< 0 - 1,26	< 0 - 1,17	< 0 - 1,14	< 0 - 1,19	< 0 - 1,14
CV _{måling} , %	3,87	3,65	3,89	2,68	5,85	3,01	3,28	5,41	6,18
S _{prøvetagning}	0,159	0,300	0,178	0,232	0,482	0,174	0,222	0,415	0,521
CV _{prøvetagning} , %	1,86	3,44	2,07	2,53	5,42	2,05	2,71	5,34	5,97

Tabel 5 Total phosphor (mg/L P). Estimeret variation ved måling over et forsvindende lille tidsrum. Værdier fra kortvarigt høje koncentrationer er udelukket inden databehandling.

4.4.1 Analyse og prøvebehandling

Den analytiske spredning, s_{analyse} , for ledningsevne og total phosphor er sammenlignelig for alle deltagere indenfor den usikkerhed, der kan forventes ved måling på seks prøver. Ved præstationsprøvninger er i perioden 1995 til 2007 målt relativ standardafvigelse indenfor et laboratorium mellem 0,4 og 0,8% for ledningsevne i tilløbsvand /7, 8, 9, 10/. Variationen på analyse i Tabel 4 er i god overensstemmelse med dette.

For total phosphor i spildevand har præstationsprøvninger i perioden 1989 til 2006 /7, 11, 12/ vist relativ standardafvigelse indenfor et laboratorium mellem 1,9 og 3,2%. Variationen på analyse i Tabel 5 er i god overensstemmelse med dette.

Ved præstationsprøvninger er den gentagne analyse maskeret, således at deltagerne ikke kan have forventninger til resultatet af den anden måling ud fra resultatet af den første. Ved den sammenlignende prøvetagning var laboratorierne vidende om at de udførte gentagne måling på den samme prøve, hvilket ubevidst kan have reduceret varia-

tionen. Den sammenlignende prøvetagning indeholder imidlertid både analyse og prøvehåndtering i variationen, hvilket ikke er tilfældet ved præstationsprøvninger.

Samlet set vurderes det, at den analytiske variation, der ses ved den sammenlignende prøvetagning, er som det kunne forventes, og at prøvehåndteringen ikke synes at øge variationen afgørende. Den analytiske variation er sammenlignelig for alle deltagere.

4.4.2 Samlet variation på målingen

Den samlede variation på målingen, $s_{\text{måling}}$, indeholder bidrag fra prøvetagning, herunder materialeheterogenitet og selve prøvetagningen, og fra analyse, herunder prøvehåndtering. Ved den sammenlignende prøvetagning er undersøgt variation på en stikprøve, dvs. variationen over et forsvindende lille tidsrum.

I Tabel 4 og Tabel 5 er, ud over værdien for $s_{\text{måling}}$, vist konfidensintervallet for $s_{\text{måling}}$ for hver af deltagerne. Det ses, at der er overlap for konfidensintervallerne for både ledningsevne og total phosphor. Det betyder, at der ikke er signifikant forskel mellem estimerne for $s_{\text{måling}}$ fra de forskellige deltagere.

Den relative standardafvigelse for målingen ligger for ledningsevne i intervallet mellem 0,5 og 1,4%. Ved del II af nærværende undersøgelse /4/ er vist $CV_{\text{måling}}$ i intervallet 0,1 til 2,9%, målt på fire andre renseanlæg. Resultaterne opnået af deltagerne i den sammenlignende prøvetagning passer således godt ind i sammenhængen fra de tidligere målinger.

For total phosphor ses relativ standardafvigelse for målingen mellem 3 og 6%, med flertallet af estimer mellem 3 og 4%. I del II af nærværende undersøgelse /4/ blev vist $CV_{\text{måling}}$ mellem 3 og 5% med undtagelse af ét renseanlæg, hvor det var vurderet subjektivt, at opblandingsforholdene ikke var optimale, hvorfor materialeheterogenitet kunne forventes at have større indflydelse på usikkerheden end normalt. Den sammenlignende prøvetagning viser således variation, der er sammenlignelig med de tidligere undersøgelser.

Som nævnt ovenfor er der for total phosphor tilfælde af kortvarige høje koncentrationer, som ikke er medtaget ved databehandling. Til sammenligning er i Tabel 6 vist estimer, hvor data fra de kortvarigt høje koncentrationer ikke er udelukket.

Total phosphor, mg/L P									
Lab. nr.	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6	Lab 7A	Lab 7B	Lab 8
Prøvetagningsfrekvens (min.)	1	1,25	2	1	1	1,5	1	2	1
Antal prøver	24	24	24	24	24	24	24	24	30
V(0)	0,00500	0,00372	0,00512	0,00436	0,0105	0,00182	0,00107	0,00995	0,00381
$s_{\text{måling}}$	0,629	0,549	0,641	0,647	0,958	0,368	0,269	0,823	0,539
Konfidensinterval for $s_{\text{måling}}$	< 0 – 2,15	< 0 - 1,60	< 0 - 1,31	< 0 - 1,62	< 0 - 2,26	< 0 - 1,54	< 0 - 1,14	< 0 - 2,19	< 0 - 1,14
$CV_{\text{måling}}$	7,07	6,10	7,15	6,60	10,3	4,26	3,28	9,98	6,18

Tabel 6 Total phosphor (mg/L P). Estimeret variation ved måling over et forsvindende lille tidsrum. Data fra kortvarigt høje koncentrationer er medtaget

Det ses ved sammenligning mellem Tabel 6 og Tabel 5, at estimerne for $CV_{\text{måling}}$ øges betydeligt, når data fra kortvarigt høje koncentrationer ikke er udelukket, således at værdierne ligger mellem 3 og 10%, med relativ standardafvigelse for flertallet af deltagere mellem 6 og 7%. Dette er højere end tidligere estimerede værdier fra andre renseanlæg, som beskrevet ovenfor.

En række andre forklaringer på den forholdsvis store variation blev undersøgt, og viste i alle tilfælde, at den pågældende hypotese ikke kunne forklare den store variation. Disse undersøgelser er beskrevet nedenfor.

En mulighed var, at opblandingen i den kanal, hvor den sammenlignende prøvetagning blev foretaget, ikke var ideel. Referencelaboratoriet har derfor efterfølgende foretaget prøvetagning, analyse og variografisk analyse i kanalen, hvor den sammenlignende prøvetagning blev afholdt, og på det punkt i strømmen af tilløbsvand, hvor renseanlæggets faste station til prøvetagning er placeret. Data fra målingerne er vist i bilag G og resultaterne af den variografiske analyse ses i Tabel 7 nedenfor.

Timeflowet under de to prøvetagninger var 1236 m³/time og dermed af samme størrelsesorden som ved den sammenlignende prøvetagning.

Prøvetagningsstation	Total phosphor, mg/L P	
	Kanal	Fast
Antal prøver	24	24
Koncentration	6,54	7,89
Småling	0,211	0,286
Konfidensinterval for Småling	< 0 - 0,362	< 0 - 0,542
CV _{måling} , %	3,22	3,62

Tabel 7 Total phosphor (mg/L P). Estimeret variation på måling ved prøvetagning to steder i spildevandsstrømmen. Målinger foretaget af Referencelaboratoriet i oktober 2007.

Som det fremgår af Tabel 7 er Referencelaboratoriets estimater på CV_{måling} i overensstemmelse med flertallet af deltagernes, og der ses ikke væsentlig forskel mellem variationen ved renseanlæggets faste prøvetagningsstation og den kanal, hvor den sammenlignende prøvetagning blev foretaget. Spildevandets opblanding må således forventes at være lige god ved de to punkter i spildevandsstrømmen.

En anden hypotese er, at forskellen kan have sammenhæng med forskelle i prøvetagningsfrekvens. Af Tabel 6 fremgår, at det ikke er tilfældet: de to laboratorier med lavest CV_{måling} (lab 6 og 7A) har udtaget prøver med henholdsvis 1 og 1,5 minuts mellemrum. Fem andre deltagere, som finder væsentligt højere variation, har også anvendt kort prøvetagningsinterval, hvorfor det ikke er sandsynligt, at der er sammenhæng med prøvetagningsfrekvensen.

En tredje mulighed er forskelle i prøvetagningsudstyr, idet de tidligere undersøgelser med undtagelse af ét renseanlæg er udført med samme type udstyr og af samme måletekniker. Udstyret anvendt af deltagerne er beskrevet i afsnit 4.1. Det to laboratorier med lavest CV_{måling} anvender udstyr af forskelligt mærke, og det ene anvendes tillige af det laboratorium, som finder højest variation. Alle udstyr anvender desuden samme princip. Der er derfor ikke indikation af, at prøvetagningsudstyret har indflydelse på CV_{måling}.

Endelig kan høj analytisk variation medføre høj variation på målingen, CV_{måling}. Der er ikke sammenhæng mellem høj variation på målingen og høj variation på analysen, hvorfor tilfældene med høj måleværdier ikke kan forklare ad den vej.

Da udelukkelse af måleværdier, der kan tilskrives hændelser, medfører variation på målingen, som er i overensstemmelse med hvad der tidligere er set for tilløbsvand på andre renseanlæg, og da de andre mulige forklaringer har vist sig ikke at holde stik,

konkluderes det, at de forholdsvis høje værdier for $CV_{\text{måling}}$ og dermed for $CV_{\text{prøvetagning}}$, skyldes forekomsten af kortvarigt høje koncentrationer i tidsserien.

4.4.3 Variation på prøvetagning

Det fremgår af Tabel 4 og Tabel 5, at prøvetagning både for ledningsevne og total phosphor er den dominerende kilde til den samlede variation på målingen. For total phosphor er anvendt data efter udelukkelse af værdier, der tilskrives forekomst af kortvarigt høje koncentrationer. For ledningsevne er bidraget fra analysen knap måleligt.

Disse resultater er for total phosphor i god overensstemmelse med de tidligere undersøgelser på fire andre renseanlæg /4/.

Den tidligere undersøgelse /4/ viste i nogle tilfælde, at prøvetagning ikke bidrager måleligt til den samlede variation. I andre tilfælde ses i lighed med denne undersøgelse, at prøvetagning er den dominerende kilde til variation. Resultaterne for ledningsevne er derfor også i overensstemmelse med de tidligere undersøgelser.

Det vurderes derfor samlet, at prøvetagning (herunder materialeheterogenitet) ved denne undersøgelse bidrager væsentligt mere end analysen til den samlede variation på målingen.

4.5 Sammenlignelighed af måleværdier

Deltagerne startede prøvetagning samtidig, men sluttede til forskellig tid enten som følge af forskelle i valg af prøvetagningsfrekvens eller forskelle i antal delprøver. Gennemsnit over samtlige måleværdier for hver deltager kan derfor ikke forventes at være sammenlignelige, specielt ikke for ledningsevne, hvor der i slutningen af måleperioden sker et markant fald i måleværdier. Desuden er der som omtalt i afsnit 4.2 tegn på, at tidsakserne for deltagerne ikke er fuldt sammenfaldende. Det eneste tidspunkt, hvor det med sikkerhed vides at prøvetagningstidspunkt eller -tidsrum er identisk, er ved den sammenlignende prøvetagnings start.

Spredning mellem deltagerne er beregnet for den første prøve i den sammenlignende prøvetagning og sammenlignet med tilsvarende data fra præstationsprøvninger. Resultaterne er vist i Tabel 8 for ledningsevne og Tabel 9 for total phosphor.

Ledningsevne, mS/m						
	m	p	CV_{analyse}	CV_r	CV_R	REF
t = 0	123	9	0,2		2,1	
Præstationsprøvninger	147 - 211	16 - 37		0,4 - 0,8	1,3 - 2,4	7, 8, 9, 10

Tabel 8 Ledningsevne (mS/m). Estimeret middelværdi og relativ standardafvigelse for den første prøve i den sammenlignende prøvetagning.

Total phosphor mg/L P						
	m	p	CV_{analyse}	CV_r	CV_R	REF
t = 0	8,83	9	2,1		11,7	
t = 0, et lab udelukket	8,54	8	2,1		6,4	
Præstationsprøvninger	5,67-7,01	15 - 57		1,9 - 3,2	4,0 - 6,7	7, 11, 12

Tabel 9 Total phosphor (mg/L P). Estimeret middelværdi og relativ standardafvigelse for den første prøve i den sammenlignende prøvetagning.

Tabel 8 og Tabel 9 viser, at variationen indenfor et laboratorium - CV_{analyse} ved den sammenlignende prøvetagning og CV_r ved præstationsprøvning - er af samme størrelsesorden. Det samme er tilfældet for den totale variation ved den første prøve i den

sammenlignende prøvetagning og den totale variation ved præstationsprøvninger, CV_R . For total phosphor skiller ét resultat sig dog ud og betyder en væsentlig større variation, end hvis dette resultat udelukkes. Som vist i tidsserierne for total phosphor (Figur 2) og diskuteret i afsnit 4.4.2 forekommer enkeltstående høje resultater jævnligt i løbet af prøvetagningen. Det er derfor sandsynligt, at variationen med dette resultat inkluderet er et udtryk for en variation, som jævnligt kan forekomme, mens variationen med resultatet udelukket er et udtryk for den generelle variation.

.

5 KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER

Ved den sammenlignende prøvetagning har ni måleteknikere samtidig udtaget stikprøver af tilløbsvand til et renseanlæg. Prøverne er analyseret for ledningsevne og total phosphor.

Nærværende undersøgelse omfatter alene usikkerhedsbidrag til udtagning af en stikprøve hidrørende fra prøvetagningsstedet (heterogenitet) og prøvetagningsudstyret.

Usikkerheden på en sammensat prøve, f.eks. en døgnprøve, herunder bidrag fra flow- eller tidsmåling er ikke omfattet, ligesom repræsentativiteten af den udtagne prøve ikke er behandlet på nuværende tidspunkt.

5.1 Konklusioner

Sammenlignelighed af tidsserier

- Tidsserier fra de ni deltagere i den sammenlignende prøvetagning viser generelt god overensstemmelse. Dog er der tegn på små forskydninger på tidsaksen. Det vurderes, at dette næppe har praktisk betydning.
- Tidsserierne for total phosphor viser forekomst af meget kortvarige, høje koncentrationer, mellem 20% og 100% over det generelle niveau. Disse opfanges i varierende grad af de forskellige deltagere.

Metoder til estimering af usikkerhed på måling ved udtagning af stikprøve

- Estimering af usikkerhed på målingen, dvs den samlede usikkerhed fra analyse og prøvetagning, er undersøgt med to metoder: lineær regression og robust estimering. Robust estimering giver generelt lavere estimater for usikkerheden end lineær regression. Det er særlig tilfældet for total phosphor, hvilket formodes at hænge sammen med forekomsten af kortvarige høje koncentrationer. Alle estimater er i samme størrelsesorden.
- For ledningsevne giver anvendelse af lineær regression i de fleste tilfælde negative værdier for den relative varians for målingen, hvilket vil sige at standardafvigelsen (kvadratrods af varians) ikke kan estimeres.
- Robust estimering er anbefalet i del II af nærværende undersøgelse, og ovenstående resultater støtter denne anbefaling.

Usikkerhed på analyse og prøvehåndtering

- Standardafvigelsen på analyse og prøvehåndtering, som er estimeret i denne undersøgelse, er sammenlignelig med hvad der tidligere er set i præstationsprøvninger for tilsvarende prøvetyper. Det vil sige, at prøvehåndtering, som ikke indgår i præstationsprøvningerne, giver et begrænset bidrag til usikkerheden sammenlignet med analysen.

Samlet usikkerhed på måling

- Deltagerne i den sammenlignende prøvetagning finder usikkerheder på målingen af ledningsevne, estimeret ved den relative standardafvigelse, mellem 0,5% og 1,4%. Det er sammenligneligt med, hvad der er fundet i del I og II af nærværende undersøgelse.
- Deltagerne finder usikkerheder på målingen af total phosphor mellem 2,7% og 6,0%. Det er ligeledes sammenligneligt med, hvad der er fundet i del I og II af nærværende undersøgelse.
- Deltagernes estimeret for usikkerhed på målingen er indbyrdes sammenlignelige, både for ledningsevne og total phosphor.

Usikkerhed på prøvetagning

- Prøvetagning er for alle deltagere den dominerende kilde til usikkerhed på målingen både for ledningsevne og total phosphor.

Sammenlignelighed af måleværdier

- Måleværdierne fra de ni deltagere i den sammenlignende prøvetagning er generelt lige så sammenlignelige, som det ses ved præstationsprøvninger. For total phosphor gælder dette imidlertid kun såfremt ét resultat udelukkes. Da tidsserierne flere gange i forløbet viser kortvarige høje koncentrationer, som ikke nødvendigvis opfanges af alle deltagere, svarer det generelle billede til hvad der ses ved præstationsprøvninger, men større variation vil jævnligt forekomme.

5.2 *Sammenfatning af konklusioner i relation til undersøgelsens formål*

- Den undersøgte procedure er egnet til beskrivelse af prøvetagningsstedets bidrag til usikkerheden på udtagning af en stikprøve.
- Forskelle i prøvetagere og måleteknikere har ikke signifikant indflydelse på størrelsen af den estimerede måleusikkerhed.
- Der er ikke signifikant forskel i de koncentrationer, der måles i stikprøverne med forskellige prøvetagere/måleteknikere. Dog ses for total phosphor kortvarige høje koncentrationer, som i varierende grad opfanges af de forskellige deltagere. Væsentlige forskelle kan derfor forekomme i kortvarige perioder.
- Deltagerne gennemførte det praktiske program for den variografiske analyse uden problemer. Der var imidlertid kun to deltagere, som valgte at gennemføre den statistiske databehandling. Referencelaboratoriet har efterfølgende fået udviklet et modul til regneark, som kan foretage den statistiske databehandling.

5.3 *Anbefaling*

Det anbefales at fortsætte undersøgelserne af usikkerhed ved prøvetagning med inddragelse af de efterfølgende led i prøvetagningen:

- Beskrivelse af repræsentativitet.

- Udstrækning af de opnåede resultater til at dække usikkerhed ved blandprøver, herunder tids- og flowproportional prøvetagning.

6 **REFERENCER**

1. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Usikkerhed/fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand – Litteraturundersøgelse og forsøgsskitse. Rapport Februar 2003, Revideret november 2005. www.reference-lab.dk
2. P.Gy. Sampling for Analytical Purposes. Wiley 1999. ISBN 0-471-97956-2.
3. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand. I. Pilotundersøgelse af variografisk analyse. Rapport Maj 2007.
4. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand. II. Variografisk analyse på flere renseanlæg. Rapport November 2007.
5. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Sammenlignende prøvetagning i spildevand, 10. maj 2007 - Standardafvigelse for stikprøve. Datarapport Juni 2007.
6. Miljøstyrelsen, Vand. Teknisk anvisning for punktkilder, version 3. Oktober 2004.
7. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Rådgivning ved revision af Bekendtgørelse nr. 637. Sammenstilling af analysekvalitet fra præstationsprøvnings 1990 - 2001. Teknisk notat Marts 2002.
8. Eurofins A/S. Præstationsprøvning SPIL-2 (2003-1). Kvælstofparametre, konduktivitet og pH i spildevand. Deltagerrapport Marts 2003.
9. Eurofins A/S. Præstationsprøvning SPIL-2 (2005-6). Kvælstofparametre, konduktivitet og pH i spildevand. Deltagerrapport Juli 2005.
10. Eurofins Miljø A/S. Præstationsprøvning SPIL-2 (2005-6). Kvælstofparametre, konduktivitet og pH i spildevand (tilløbsvand). Deltagerrapport Marts 2007.
11. Eurofins A/S. Præstationsprøvning SPIL-1 (2004-8). Organisk stof, phosphor, chlorid og sulfat i spildevand. Deltagerrapport Oktober 2004.
12. Eurofins A/S. Præstationsprøvning SPIL-3 (2006-9). Organisk stof, phosphor, chlorid og sulfat i spildevand (tilløbsvand). Deltagerrapport September 2006.

B I L A G

B I L A G A

Deltagerliste

NAVN
Eurofins Miljø A/S
Lantmännen AnalyCen A/S
Hach Lange A/S
Højvang Miljølaboratorium A/S
Miljøcenter Aalborg
Miljøcenter Ribe
Miljøcenter Vestjylland I/S
ROVESTA Miljø I/S

B I L A G B

Information til deltagerne

INFORMATIONSNOTAT

1. Sammenlignende prøvetagning af spildevand finder sted **den 10. maj 2007** på Vejle Centralrenseanlæg, Toldbodvej 20, 7100 Vejle.
2. For at give plads under opstilling af prøvetagerne er mødetiderne forskudt.
Følgende møder **kl 09:30** og opstiller prøvetager klar til start:
Analycen
Eurofins
Miljøcenter Ribe
Miljøcenter Vestjylland

Følgende møder kl **10:00** og opstiller prøvetager:
Højvang Miljølaboratorium
Miljøcenter Aalborg
Hach Lange
ROVESTA Miljø
3. Prøvetagning starter når andet hold er klar. Prøvetagning foretages som beskrevet i det medfølgende notat: *Vejledning i variografisk analyse for spildevand*. Prøvetagning vil ske i tilløbsvand. Prøvetagningsstedet er indendørs.
4. En medarbejder fra Referencelaboratoriet (Ulla Lund) vil være til stede til at besvare spørgsmål.
5. Når prøvetagning i tilløbsvand er afsluttet, vil der være mulighed for at foretage den samme øvelse på afløbsvand, såfremt der er tilstrækkelig interesse herfor. Prøvetagning i afløbsvand vil ske udendørs.
6. Alle delprøver, i alt 30 stk. pr. prøvetagning, analyseres for total phosphor og ledningsevne. Af hensyn til den statistiske databehandling er det vigtigt, at prøverne analyseres i samme analyseserie.
7. Databehandling kan foretages af laboratoriet selv, som beskrevet i notatet *Vejledning i variografisk analyse for spildevand*. Såfremt det ønskes, kan Referencelaboratoriet tilbyde at foretage databehandlingen.
8. Deltagerne udfylder normalt registreringsskema for prøvetagning. Dette skema skal ikke indsendes, men oplysninger herfra kan vise sig nyttige under udarbejdelse af Referencelaboratoriets rapport.
9. Resultater for den sammenlignende prøvetagning anføres i resultatskemaet. Resultatskema er vedlagt dette notat. Såfremt det ønskes, at Referencelaboratoriet foretager den variografiske analyse, bedes resultaterne afleveret i regneark.
10. Resultater skal være Capacent A/S i hænde på nedenstående adresse **senest den 11. juni 2007**.

Capacent A/S
Att.: Gitte Goldschmidt/Jette Skjølstrup
(fax nr. +45 4130 8889 – tlf. nr. +45 4130 8848)
Tuborg Parkvej 8
DK-2900 Hellerup

11. De behandlede data sendes fra Capacent A/S til laboratorierne **senest den 6. juli 2007**. Det enkelte laboratoriums resultater vil blive angivet med et kodenummer, der meddeles laboratoriet selv og Miljøstyrelsen. Referencelaboratoriet udarbejder en rapport over hele forløb af den sammenlignende prøvetagning med vurdering af den variografiske metode og anbefalinger baseret på afprøvningen. Rapporten vil blive forelagt Miljøstyrelsen inden udgangen af september 2007, og efter godkendelse udsendt til deltagerne.

RESULTATSKEMA

NB! Af hensyn til den statistiske databehandling angives resultater med ét betydende ciffer mere end den anvendte metode foreskriver

Variografisk eksperiment			
Tidsinterval mellem delprøver, minutter			
Prøvetype			
Parameter		Ledningsevne	Total phosphor
Enhed		mS/m	mg/L P
Prøve nr.			
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			

Bestemmelse af variation fra prøvehåndtering og analyse		
Prøvetype		
Parameter	Ledningsevne	Total phosphor
Enhed	mS/m	mg/L P
Prøve nr.		
1		
2		
3		
4		
5		
6		

Resultater af statistisk databehandling (frivillig)		
Prøvetype		
Parameter	Ledningsevne	Total phosphor
Enhed	mS/m	mg/L P
Sanalyse		
V(0)		
s(0)		
Sprøvetagning		

Kommentarer: _____

Kodenr.:
Udfyldes af Capacent

Denne del opbevares af Capacent A/S

Underskrift og dato:

Laboratorium:

Kodenr.:
Udfyldes af Capacent

Adresse:

Resultatskemaet sendes til Capacent A/S att.: Gitte Goldschmidt/Jette Skjølstrup (fax nr.: (+45) 4130 8889) (tlf: (+45) 4130 8848), således at det er Capacent A/S i hænde **senest den 11. juni 2007**.

B I L A G C

Vejledning i variografisk analyse for spildevand

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser

NOTAT

Til: Deltagerne i sammenlignende prøvetagning

cc:

Fra: Ulla Lund

Dato: 30. april 2007

Emne: **Vejledning i variografisk analyse for spildevand**

Variografisk analyse anvendes for prøvetagning af spildevand til at bestemme variationskomponenter fra heterogenitet på prøvetagningsstedet (ufuldstændig opblanding) og prøvetagningsudstyr.

Analysen består af udtagning af prøver ved hjælp af en prøvetager så hurtigt som muligt efter hinanden, fulgt af en statistisk analyse, der ved ekstrapolation giver den variation man ville få, hvis det var muligt i et givet øjeblik at udtage mange prøver i spildevandsstrømmen.

Den variografiske analyse giver således usikkerhedskomponenter fra de fysiske forhold på prøvetagningsstedet. Den variation, der bestemmes, dækker alene den enkelte delprøve. Den variografiske analyse dækker ikke usikkerhedsbidrag fra sammenstikning af en række delprøver til en blandprøve (usikkerhed fra flow og det udtagne volumen) eller fra graden af repræsentativitet i forhold til den spildevandsstrøm, der repræsenteres af en given prøve.

Prøvetagning

Prøver til variografisk analyse udtages ved hjælp af det prøvetagningsudstyr, som sædvanligvis anvendes ved den type prøvetagning, som man søger at bestemme usikkerheden på. Udstyret opstilles efter de gældende forskrifter for den givne type prøvetagning med følgende undtagelser:

- Delprøver skal udtages med fast tidsinterval, dvs. tidsproportional prøvetagning.
- Intervallet mellem hver delprøve skal være så kort som det er muligt under hensyntagen til prøvetagningsudstyret, herunder slangernes længde mv. Intervallet skal tillade, at udstyr og slanger skylles behørigt igennem, således at hver delprøve er uafhængig af den foregående prøve. Tidsintervallet noteres.
- Hver delprøve skal have tilstrækkeligt volumen til analyse af de valgte parametre. Konsulter evt. analyselaboratoriet.
- Hver delprøve opsamles i en separat beholder, hvilket for de fleste prøvetagningsudstyr betyder manuelt skift af prøvebeholder.

Rækkefølgen af delprøver skal markeres på prøveflaskerne.

Antallet af delprøver skal være så stort som det er praktisk muligt, og ikke under 24.

Yderligere udtages en stikprøve, som er tilstrækkeligt stor til at den kan fordeles på 6 prøveflasker til analyse for de samme parametre, som anvendes til den variografiske analyse. Stikprøven omrystes grundigt og fordeles på 6 prøveflasker. Disse prøver anvendes til bestemmelse af variation fra prøvehåndtering og analyse.

Analyse

Hver delprøve analyseres for parametre med god analysekvalitet, typisk en parameter, der repræsenterer opløst stof, og en parameter, der repræsenterer suspenderet stof.

Forslagsvis kan anvendes ledningsevne og total phosphor.

Alle prøver, både fra det variografiske eksperiment og de 6 delprøver fra en stikprøve, analyseres i samme analyseserie.

Databehandling

Principperne for databehandling er beskrevet nedenfor. Referencelaboratoriet tilbyder at foretage beregningerne, men de deltagende laboratorier er også meget velkomne til selv at beregne.

Variogram

På basis af analyseresultaterne beregnes den relative varians, $V(j)$:

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

hvor

j er antallet af tidsintervaller mellem to delprøver. Der er ét tidsinterval mellem delprøver, der er udtaget umiddelbart efter hinanden, to tidsintervaller mellem f.eks. delprøve 1 og delprøve 3 eller delprøve 2 og delprøve 4, etc.

c_i er koncentrationen til tiden i

c_{i+j} er koncentrationen j tidsintervaller efter tiden i

n er det totale antal af delprøver

A er middeldkoncentrationen for alle delprøver.

Ved hjælp af denne formel udregnes de relative varianser $V(1)$, $V(2)$, $V(3)$ osv. I princippet kan udregnes $n-1$ sådanne relative varianser, men de, hvor j er størst, er dårligt bestemt. Derfor beregnes $V(j)$ kun op til den værdi for j , hvor $(n-j)$ er 12.

Estimering af $V(0)$

$V(0)$ fås ved ekstrapolering af variogrammet til skæring med y-aksen. $V(0)$ estimerer den relative varians i et tænkt eksperiment, hvor der til et bestemt tidspunkt udtages så mange delprøver, at det er muligt at estimere en standardafvigelse ud fra måleresultater på disse delprøver. $V(0)$ repræsenterer således spredningen hidrørende fra graden af opblanding (heterogenitet) og variationer forårsaget af prøvetagningsudstyret, samt prøvehåndtering og analyse.

Estimering af variation fra håndtering og analyse

De 6 delprøver, der blev udtaget ud fra en stikprøve, anvendes til estimering af variation fra prøvehåndtering og analyse, $s_{analyse}$. Variationen estimeres ved simpel beregning af standardafvigelse for måleresultaterne.

Estimering af standardafvigelse fra prøvetagning

$V(0)$ anvendes til beregning af den tilsvarende variationskoefficient, $CV(0)$:

$$CV^2(0) = V(0)$$

CV(0) er et estimat for variationskoefficienten for målingen (prøvetagning plus analyse) i stikprøven, dvs. $CV_{\text{måling}}$. Den omregnes til standardafvigelsen for den aktuelle prøve ved hjælp af prøvens middelmåling, A:

$$s(0) = \frac{CV(0) \cdot A}{100}$$

Med kendskab til $s(0)$ og s_{analyse} er det muligt at beregne et estimat for variation forårsaget af prøvetagningsudstyr og selve prøvetagningsstedet, $s_{\text{prøvetagning}}$:

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

B I L A G D

Deltagernes resultater, variografisk eksperiment

Sammenlignende prøvetagning
Standardafvigelse for stikprøve
10. maj 2007

Deltagernes resultater

Variografisk eksperiment

Lab. nr.	1	2	3	4	5	6	7A	7B	8
Tidsinterval mellem delprøver, minutter	1	1,25	2	1	1	1,5	1	2	1

	Ledningsevne, mS/m								
Lab nr.	1	2	3	4	5	6	7A	7B	8
Prøve nr.									
1	121	120,8	127,3	120,3	120,7	124,6	122,5	123,4	125
2	119	120,2	126,8	119,6	121,0	123,8	122,1	122,9	123
3	119	119,4	125,2	117,8	120,0	123,0	120,7	119,9	123
4	119	118,1	123,4	117,2	119,7	121,7	119,8	124,1	121
5	119	117,2	125	117,0	118,0	120,7	119,8	122,3	121
6	119	119,5	126,7	119,6	117,6	120,7	121,9	124,6	121
7	123	119,3	129,7	118,9	117,8	123,3	121,4	132,1	123
8	123	119,6	136,4	119,3	120,1	122,5	122,3	134,6	123
9	123	121,8	140	120,4	118,9	123,0	123,9	139,6	123
10	123	124,5	147,5	121,9	119,7	124,7	125,6	145,2	125
11	127	130,7	145,3	124,8	120,4	126,4	130,3	138,8	127
12	129	132,2	140,8	129,6	121,1	132,4	133,8	130,7	130
13	136	132,5	130,6	131,2	125,6	135,2	134,6	123,7	136
14	136	137,0	124,7	130,9	130,2	135,8	133,8	117,8	136
15	136	141,8	120,6	134,2	131,5	139,3	138,1	115,1	136
16	140	141,2	115,4	137,8	130,1	144,5	142,4	108,6	140
17	144	137,5	112,7	141,9	134,4	142,9	144,6	104,1	144
18	144	134,6	106,7	140,3	139,4	140,0	142,3	99,1	145
19	144	128,1	99,8	137,9	142,2	137,1	139	93,6	144
20	141	122,4	94,8	135,5	139,4	131,3	136,5	90,3	141
21	140	119,1	91,4	126,6	136,9	127,3	131,3	88,7	137
22	136	116,4	92,5	122,4	135,0	122,6	125,6	89,4	133
23	129	115,1	91,7	119,4	129,4	120,0	124,2	87,8	127
24	129	113,1	88,5	116,7	124,6	118,5	119,6	84,4	125
25									121
26									119
27									119
28									117
29									115
30									109

	Total phosphor, mg/L P								
Lab nr.	1	2	3	4	5	6	7A	7B	8
Prøve nr.									
1	8,47	11,23	8,920	8,9	9,0	9,13	7,607	7,987	8,27
2	8,90	8,235	8,920	9,1	8,7	8,41	7,945	7,91	8,30
3	8,25	8,344	9,201	8,7	8,6	8,40	7,708	7,81	8,23
4	8,27	8,037	8,857	8,9	7,5	8,30	7,86	19,58	7,92
5	8,26	8,167	10,35	8,8	8,2	8,39	7,698	10,21	8,31
6	8,07	15,36	9,608	21	10,1	8,11	11,17	7,866	9,17
7	17,9	9,251	9,260	13	8,6	12,0	8,71	7,827	11,2
8	9,80	9,284	8,927	9,8	14,3	10,5	8,401	7,892	9,71
9	9,08	8,570	8,973	11	10,9	9,10	8,369	8,117	9,11
10	8,54	8,349	9,061	9,7	9,3	8,67	7,992	8,841	8,79
11	8,43	8,498	10,090	8,8	9,6	8,44	8,097	8,236	8,70
12	8,15	8,866	9,058	9,2	8,7	8,47	8,104	7,741	8,47
13	8,20	8,688	8,580	9,2	8,3	8,18	8,167	7,762	9,72
14	8,18	8,724	8,725	8,8	8,5	8,19	8,01	7,941	7,66
15	7,69	8,792	7,953	9,2	8,3	8,09	7,927	7,728	9,45
16	9,17	8,953	8,150	9,5	8,6	8,66	8,078	7,438	8,51
17	8,62	8,991	8,234	9,2	8,7	8,89	8,547	8,164	8,62
18	8,84	8,736	17,63	10	14,1	8,47	8,595	8,493	9,30
19	9,82	8,522	8,072	9,4	8,8	8,35	8,308	7,134	9,78
20	8,35	9,519	7,506	8,7	9,1	8,19	8,137	7,256	9,03
21	8,29	8,480	7,441	8,7	9,5	7,97	7,952	6,838	9,64
22	8,18	8,313	7,460	8,4	9,0	7,94	7,957	6,685	8,69
23	7,75	8,312	7,277	8,7	9,3	8,31	7,818	6,534	8,49
24	8,28	8,004	6,863	8,6	8,4	8,01	7,696	6,065	8,04
25									8,05
26									8,48
27									7,56
28									8,10
29									8,27
30									7,99

B I L A G E

Deltagernes resultater, gentagen analyse af stikprøve

Sammenlignende prøvetagning
Standardafvigelse for stikprøve
10. maj 2007

Deltagernes resultater

Variation fra prøvehåndtering og analyse

	Ledningsevne, mS/m								
Lab nr.	1	2	3	4	5	6	7A	7B	8
Prøve nr.									
1	129	132,4	84,5	126,0	130,2	129,4	132,7	137,2	129
2	129	132,2	84,5	125,9	129,9	129,4	132,6	137,1	129
3	133	132,0	84,6	126,2	129,4	129,3	132,7	136,7	131
4	129	132,3	83,9	126,3	129,9	129,3	132,5	136,8	129
5	129	132,0	84,6	126,4	130,5	129,1	132,5	136,8	129
6	129	132,4	84,6	126,3	130,7	128,8	132,5	136,7	131

	Total phosphor, mg/L P								
Lab nr.	1	2	3	4	5	6	7A	7B	8
Prøve nr.									
1	8,03	8,093	6,501	8,4	8,2	8,56	7,56	7,652	7,82
2	8,70	7,998	6,427	8,4	8,3	8,50	7,71	7,549	7,69
3	8,04	7,973	6,783	8,3	8,2	8,43	7,646	7,57	7,93
4	7,92	8,202	7,115	8,2	8,7	8,54	7,511	7,527	7,93
5	7,97	7,982	6,440	8,4	8,2	8,62	7,94	7,634	8,04
6	8,07	8,196	6,898	8,4	8,4	8,10	7,625	7,708	7,71

B I L A G F

Symboler og forkortelser

Tabeller

i.m. Kan ikke estimeres da $V(0)$ er mindre end nul

Statistiske symboler

μ	Nominal værdi
p	Antal laboratorier der indgår i beregningerne. Dette svarer til antal rapporterede resultater minus eventuelle udelukkelser
m	Middelværdi af alle ikke-udelukkede resultater
S_r	Standardafvigelse inden for ét laboratorium (analyse)
S_L	Standardafvigelse mellem laboratorierne (analyse)
S_R	Standardafvigelse på reproducerbarheden (analyse)
S_{analyse}	Standardafvigelse indenfor et laboratorium på analyse og prøve-håndtering
$S_{\text{prøvetagning}}$	Standardafvigelse på hidrørende fra prøvetagningsudstyr og teknik samt materialeheterogenitet
$S_{\text{måling}}$	Standardafvigelse på målingen. $s_{\text{måling}} = \sqrt{s_{\text{analyse}}^2 + s_{\text{prøvetagning}}^2}$
CV_r	Variationskoefficient inden for ét laboratorium (analyse) $(S_r \cdot 100)/\mu$
CV_R	Total variationskoefficient (analyse) $(S_R \cdot 100)/\mu$
CV_{analyse}	Variationskoefficient for analyse og prøvehåndtering $(S_{\text{analyse}} \cdot 100)/m$
$CV_{\text{prøvetagning}}$	Variationskoefficient for prøvetagning $(S_{\text{prøvetagning}} \cdot 100)/m$
$CV_{\text{måling}}$	Total variationskoefficient (måling) $(S_{\text{måling}} \cdot 100)/m$

B I L A G G

Referencelaboratoriets opfølgende undersøgelse

Beskrivelse

Lokalitet	Dato	Karakteristika for prøvetagningsstedet	
		Kanal - tilløb	Prøvetagningsbrønd - tilløb
Vejle Centralrenseanlæg	03/10/2007	Prøvetagningslokalitet som blev brugt ved den sammenlignende prøvetagning. Det er en ca. 1 – 1,5 m bred kanal. Prøvetagningsted er ikke så godt som prøvetagningsbrønd. Pga. den brede kanal vil der kunne ske en bundfældning.	Prøvetagningslokalitet som normalt bruges til prøvetagning. Det er en delstrøm af det samlede spildevand som bliver presset op gennem et lodret rør med samme hastighed. God opblanding af spildevandet.

Prøvetagningsjournal

Lokalitet	Vejle tilløb kanal	Vejle tilløb fast station
Prøver mærket	87520701-87523001	87523101-87525401
Fraktionering/ stikprøve	24 prøver	24 prøver
Dato	3/10 2007	3/10 2007
Tid	09.02-09.14	09.46-09.58
Apparat nr.	Infoscan EUF72	Infoscan EUF72
Delprøvevolumen (ml)	200	200
Sugehastighed (m/s)	0,5	0,5
Sugeslange længde (m)	1	1
Sugeslange diameter(mm)	10	10
<u>Program:</u>		
skud/prøve	2	2
Fjernstart	nej	nej
Start prøvetagning	straks	straks
Metode	tidsproportional	tidsproportional
Tidsinterval (mellem serier), min.	0,5	0,5
Kontinuerlig prøvetagning	nej	nej
Programmet løbetid	12 min	12 min
Videre løbetid	nej	nej
Antal flasker	24	24
Nyt flaskeskift	nej	nej
Skud pr. flaske	2	2
<u>Pumpecyclus</u>		
forrensning(sek)	5	5
max. Sugetid(sek)	25	25
efter rensning(sek)	2	2
Opholdstid i målekammer(sek)	7	7

Analysedata

	Total phosphor mg/L P	
Prøvetagningsstation	Kanal	Fast
Prøve nr.		
1	6,45	8,41
2	6,96	8,04
3	6,66	8,09
4	6,34	8,75
5	6,56	7,70
6	7,14	7,62
7	6,38	7,62
8	6,59	7,66
9	6,50	7,65
10	6,49	7,90
11	6,62	8,34
12	6,73	7,68
13	6,51	7,96
14	6,39	8,91
15	6,37	8,28
16	6,64	8,15
17	6,47	7,62
18	6,79	7,44
19	6,70	7,48
20	6,27	7,67
21	6,34	7,37
22	6,45	7,86
23	6,23	7,43
24	6,45	7,69

Tidsserie og variogram

