

## Bestemmelse af usikkerhed ved prøvetagning af spildevand

af Ulla Lund, Eurofins Miljø A/S

Referencelaboratoriet har gennem en årrække arbejdet med udarbejdelse af en metode til bestemmelse af usikkerhed ved prøvetagning af spildevand. Metoden er nu udgivet som metode 7 fra referencelaboratoriet. Den beskriver en procedure for bestemmelse af usikkerhed på prøvetagning og analyse af en spildevandsprøve og kan anvendes ved alle standardprocedurer for prøveudtagning. Metoden giver en usikkerhed på prøvetagning og analyse, som gælder den valgte procedure for prøvetagning og en given type af analyseparameter, idet der er forskel på usikkerheden ved prøvetagning af stoffer, der er fuldt opløst i spildevandet, og stoffer der i større eller mindre grad er knyttet til det suspenderede materiale. Prøvetagningsusikkerheden er specifik for den spildevandsstrøm og det prøvetagningssted, hvor bestemmelsen er foretaget.

Metoden er afprøvet ved flowproportional prøvetagning på fire forskellige renseanlæg og for udtagning af stikprøver på syv forskellige renseanlæg. Afprøvningen indikerer, at prøvetagningsusikkerhed er af sammenlignelig størrelsesorden på de fleste prøvetagningssteder, men der er også indikationer af, at visse prøvetagningssteder giver større prøvetagningsusikkerhed end de fleste. Undersøgelserne antyder desuden, at forskellige prøvetagningsudstyr og den praktiske udførelse af prøvetagningen (dvs. forskellige måleteknikere) har mindre betydning i forhold til prøvetagningsstedet. Det er derfor i første omgang relevant at undersøge prøvetagningsusikkerheden for prøvetagningssteder, dvs. på renseanlæg og industrier med spildevandsudledning.

Metoden til bestemmelse af prøvetagningsusikkerhed er udgivet som metode fra Referencelaboratoriet. Metoden giver, når den bliver anvendt bredt, grundlag for at tilvejebringe større viden om den usikkerhed, der er tilknyttet et målested.



# REFLAB

Bestemmelse af måleusikkerhed er indført på miljølaboratorier vedrørende analyser, men bestemmelse af usikkerhed ved prøvetagning er kun sjældent inddraget, blandt andet på grund af manglende metoder. Referencelaboratoriet har gennem en årrække arbejdet med denne problemstilling vedrørende usikkerhed på prøvetagning af spildevand.

Prøvetagning af spildevand er forholdsvis kompleks, fordi sammensætningen af spildevand varierer over tid. Varierende koncentration og flow i spildevandet 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 et automatisk prøvetagningsudstyr opsamler 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.

## Metode til bestemmelse af prøvetagningsusikkerhed

Et variografisk eksperiment, dvs. gentagen prøvetagning, analyse og databehandling ved variografi, er beskrevet generelt som en teknik til at opnå repræsentativ prøvetagning for en bred vifte af prøvetyper i DS 3077 /1/. Referencelaboratoriets undersøgelser har vist, at princippet er egnet til at bestemme den samlede måleusikkerhed fra prøvetagning og analyse både for delprøver til en sammensat spildevandsprøve og for flowproportionale døgnprø-

ver (se /2/ til /7/). Undersøgelserne er sammenfattet i en rapport /8/ i flere detaljer, end der er medtaget i den nærværende artikel. Princippet for en variografisk analyse er beskrevet i rapporten, og desuden sammenfattet i et tidligere nummer af NYT fra REFLAB /9/. Når analyseusikkerheden kendes, kan usikkerheden for prøvetagning beregnes ud fra den samlede måleusikkerhed. Teknikken er anvendt for et variografisk eksperiment bestående af et lille datamateriale (20 – 25 prøvetagninger med tilhørende analyse). Omfanget er dermed ikke større end det, der er nødvendigt for at bestemme usikkerhed på en analyse.

Det er forventeligt, at teknikken også er egnet til andre typer af spildevandsprøvetagning end de undersøgte, f.eks. tidsproportionale døgnprøver, stikprøver og sammensatte stikprøver.

## Bestemmelse af usikkerhed ved udtagning af delprøver

Variografiske eksperimenter for delprøver til en sammensat spildevandsprøve fra flere renseanlæg har vist, at enkelte anlæg skiller sig ud med større spredning end de øvrige. Disse anlæg har prøvetagningssteder, som efter deres indretning kan forventes at være mindre egnede. Et variografisk eksperiment kan derfor anvendes til på objektivt grundlag at identificere prøvetagningssteder, der er mindre egnede end de fleste. Resultatet af en sådan undersøgelse vil desuden sætte tal på betydningen af den mindre hensigtsmæssige indretning i forhold til usikkerheden på prøvetagningen.

Undersøgelserne viste ikke væsentlige forskelle mellem usikkerhedsbestemmelse foretaget af forskellige måleteknikere med forskelligt prøvetagningsudstyr.

Disse undersøgelser er tidligere beskrevet i flere detaljer i NYT fra REFLAB /9/.

For flertallet af renseanlæg er usikkerheden udtrykt som variationskoefficient for udtagning af en delprøve af tilløbsvand få procent for parametre knyttet til suspenderede stoffer (eksemplificeret ved total fosfor) og få tiendedele af en procent for opløste stoffer (eksemplificeret ved konduktivitet). I afløbsvand er variationskoefficienten for udtagning af en delprøve i de fleste tilfælde ikke målelig for både opløste og suspenderede stoffer.

## Bestemmelse af usikkerhed ved udtagning af flowproportionale døgnprøver

Variationskoefficienten for udtagning af en flowproportional døgnprøve af afløbsvand (sammensat spildevandsprøve) er undersøgt på fire renseanlæg. For parametre knyttet til suspenderede stoffer (eksemplificeret ved total fosfor) ses prøvetagningsusikkerhed udtrykt som variationskoefficienter mellem 11% og 20% mens variationskoefficienterne for opløste stoffer (eksemplificeret ved konduktivitet) varierer mere: mellem 0,3% og 14%.

Der er ikke udført undersøgelser af prøvetagningsusikkerhed for en flowproportional døgnprøve af tilløbsvand.



# REFLAB

## Procedure for bestemmelse af prøvetagningsusikkerhed i spildevand

Det koncept for bestemmelse af prøvetagningsusikkerhed, der er anvendt i Referencelaboratoriets undersøgelser, er detaljeret beskrevet og udgivet som metode fra referencelaboratoriet /10/. Proceduren har generel anvendelighed, idet fremgangsmåden er gentagen prøvetagning med en given metode. Den er således ikke knyttet til en bestemt prøvetagningsmetode. Proceduren knytter sig til en Dansk Standard, som beskriver en metode til repræsentativ prøvetagning, DS 3077 /1/.

## Konklusion

Referencelaboratoriets procedure for bestemmelse af usikkerhed ved spildevandsprøvetagning bygger på de principper, der er beskrevet i DS 3077. Afprøvning af proceduren tyder på, at prøvetagningsstedet er af afgørende betydning for prøvetagningsusikkerhedens størrelse. Bestemmelse af prøvetagningsusikkerhed retter sig derfor i første omgang mod renseanlæg og industrier med spildevandsudledning som en teknik til at bestemme usikkerheden ved prøvetagning på et givet prøvetagningssted.

Datamaterialet antyder, at de fleste prøvetagningssteder giver sammenlignelige usikkerhedsbidrag, men der er også indikationer af, at visse prøvetagningssteder giver et større usikkerhedsbidrag end de fleste. Datamaterialet er dog beskedent, men metoden giver, når den bliver anvendt bredt, grundlag for at tilvejebringe større viden om den usikkerhed, der er tilknyttet et målested.

## Referencer

- /1/ DS 3077, Repræsentativ prøvetagning - Horisontal standard, 2013.
- /2/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Usikkerhed/fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand – Litteraturundersøgelse og forsøgsskitse. Rapport 2003, revideret 2005.
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – I. Pilotundersøgelse af variografisk analyse. Rapport 2007.
- /4/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – II. Variografisk analyse på flere renseanlæg, Rapport 2007.
- /5/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – III. Sammenlignende prøvetagning, Rapport 2007.

- /6/ Dorthe S. Kristensen: Forays in Process Analytical Technologies and Theory of Sampling: Variographic analysis of standard procedures for industrial waste water characterisation (TOS), M.Sc.Eng. dissertation, Aalborg Universitet Esbjerg, 2010.
- /7/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium: Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand – IV. Usikkerhed på flowproportionale døgnprøver, Rapport 2012.
- /8/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium: Prøvetagningsusikkerhed for spildevand – V. Sammenfatning af undersøgelser 2003 – 2010, Rapport 2012.
- /9/ Ulla Lund: Usikkerhedsbidrag fra stikprøvetagning af spildevand, NYT fra REFLAB 2008/2, side 6.
- /10/ Reflab metode 7: Bestemmelse af usikkerhed ved prøvetagning af spildevand ved et variografisk eksperiment, 2013.

Referencerne /2/ til /5/ og /7/ til /10/ kan hentes på Referencelaboratoriets hjemmeside,  
<http://www.reference-lab.dk/kemiske.aspx>.

Telefon: 70 22 42 66  
Fax: 70 22 42 55  
E-mail: kemi@reference-lab.dk  
Adresse: Ladelundvej 85  
6600 Vejen

[www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk)

