

Usikkerhed ved prøvetagning i havvand

af Mikael Krysell, Eurofins A/S

En gennemgang af eksisterende data viser, at prøvetagningen normalt er den dominerende kilde til usikkerhed i havvandsdata. Det vurderes, at selve prøvetagningen normalt bidrager med 1,5 - 5 gange mere variation end selve analysen for parametre som næringsstoffer. Årsagen er først og fremmest naturlig variabilitet i kystnære og overfladenære vandmasser samt prøvernes ustabilitet under opbevaring før analyse. For parametre, der knytter sig til partikler, kan yderligere opstå variation under udtagning af delprøve fra vandhenter.

Referencelaboratoriet samlede i 2002 information om undersøgelser af usikkerhed for marine data, herunder prøvetagning og analyse. Resultaterne er udgivet i en rapport /1/, som kan findes på Referencelaboratoriets hjemmeside, www.reference-lab.dk.

Baggrund

Datausikkerhed i marin vandprøvetagning kommer fra flere forskellige kilder fx:

- Naturlig variabilitet i havet (både geografisk og i tid)
- Variabilitet inde i vandhenteren (især for parametre som er knyttet til partikler)
- Kontaminering eller tab i vandhenteren
- Kontaminering eller tab under delprøveudtagningen

Desuden findes flere kilder til datausikkerhed, som har tilknytning til både prøvetagning og analyse:

- Kontaminering eller tab i tiden mellem prøvetagning og analyse (flasker, transport og opbevaring)
- Kontaminering ved konservering af prøver
- Problemer i forbindelse med prøveopbehandling (partikelfjernelse m.v.)

Et af problemerne med usikkerhed ved prøvetagningen er, at der ikke findes en fælles, etableret måde at undersøge den på. Som eksempel på det kan nævnes, at der i forbindelse med et EU projekt, QUASH (Quality Assurance of Sampling and Sample Handling), blev stillet spørgsmål til monitoringslaboratorier om blandt andet, hvordan prøvetagningen blev kvalitetssikret.

Af de 28 QUASH-laboratorier, som returnerede udfyldte skemaer, havde kun 13 erfaring med at sammenligne resultater ved

dobbelt prøvetagning eller lignende tiltag. Desuden var det kun fem laboratorier af disse 13, som udførte nogen form for dobbelt prøvetagning rutinemæssigt. Konklusionen må være, at de 15 laboratorier, som aldrig tjekkede usikkerheden i prøvetagningen, ikke vidste ret meget om den totale usikkerhed på deres monitoringsresultater.

Undersøgelser og eksperimenter

Data er indkommet fra otte forskellige kilder:

- UBA (Umweltbundesamt), Berlin, Tyskland
- BSH (Bundesanstalt für Seeschifffahrt und Hydrographie), Hamburg, Tyskland
- FIMR (Finnish Institute for Marine Research), Helsinki, Finland
- SMHI (Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut), Göteborg, Sverige
- IIM (Instituto de Investigaciones Marinas), Spanien
- Vejle Amt, Danmark
- DMU, Roskilde, Danmark

Resultaterne fra UBA er særlig interessante og beskrives her kort. For en beskrivelse af øvrige resultater - se /1/.



INDHOLD

Usikkerhed ved prøvetagning i havvand	1
Næringsstoffer, organisk stof, farve og turbiditet i drikkevand	3

REFLAB

UBA (Umweltbundesamt), Berlin, Tyskland

I den tyske undersøgelse mødtes tre skibe på Østersøen og hentede vandprøver fra to forskellige dybder flere gange på én dag. Alle analyser blev udført på et af skibene. Resultaterne blev brugt til at beregne usikkerhed for målingen (præcisionen), standardafvigelsen for data inden for et skib og den totale standardafvigelse (alle data fra de tre skibe).

Overfladevand (1 m)				
Parameter	Gennemsnit [µM]	Standardafvigelse, måling [%]	Standardafvigelse inden for et skib [%]	Total standardafvigelse (mellem skibe) [%]
Salinitet [PSU]	16,83	enkeltprøve	0,73	3,80
Cl [g/L]	9,32	enkeltprøve	0,73	3,91
PO ₄	< 0,1	-	-	-
SiO ₄	9,05	1,01	2,79	5,39
NH ₄	1,89	6,57	8,07	14,15
NO ₂₊₃	2,13	5,68	19,72	58,73
NO ₂	0,619	1,23	8,11	28,60
Bundvand (1 m over bunden)				
Salinitet [PSU]	19,12	enkeltprøve	0,26	1,01
Cl [g/L]	10,58	enkeltprøve	0,32	0,96
PO ₄	0,417	3,79	1,96	8,11
SiO ₄	14,35	0,59	1,12	5,16
NH ₄	2,64	4,60	6,45	13,18
NO ₂₊₃	8,94	1,22	1,49	2,54
NO ₂	1,51	0,33	1,20	3,31

Tabel 1. Oversigt over resultater fra den tyske undersøgelse i Østersøen

Resultaterne giver altså en mulighed for at sammenligne standardafvigelse på måling, som er det laboratorierne normalt angiver med den totale standardafvigelse.

Resultaterne er et meget godt eksempel på, at måleusikkerhed og total datausikkerhed er to helt forskellige ting. Især i overfladevandet, hvor den naturlige variabilitet er større end tæt på bunden, ser vi, at den totale datausikkerhed er meget større - faktisk op til 20 gange højere end måleusikkerheden. Den store forskel i usikkerhed mellem og inden for skibe kan sandsynligvis ikke kun skyldes naturlig variabilitet, men også forskelle i prøvetagningsrutiner, prøvebehandling, valg af flaskematerialer m.v.

Konklusioner og anbefalinger

Konklusioner

De samlede resultater peger ret samstemmende på, at den totale datausikkerhed ved marin monitoring, inklusive naturlig variabilitet, prøvetagning, prøvebehandling og opbevaring kan være flere gange større end den måleusikkerhed (præcision), som laboratorierne har i selve analysetrinet.

Resultaterne udpeger to store kilder til datausikkerhed: Naturlig variabilitet i vandet samt instabilitet/kontaminering under stabilisering og opbevaring af prøverne før analyse. Desuden er delprøveudtagning i mange tilfælde en kilde til datausikkerhed. Dette kan fx skyldes kontaminering fra luft eller dårligt rensede delprøveflasker, men det er helt sikkert i mange tilfælde også en effekt af prøvernes henstand før analyse.

		UBA	SMHI	DMU
		%rsd	%rsd	%rsd
NH ₄	Datausikkerhed	8,07	-	23,0
	Måleusikkerhed	6,57	-	20,0
	Forhold	1,2	-	1,2
NO ₂	Datausikkerhed	8,11	15,8	23,0
	Måleusikkerhed	1,23	3,19	8,00
	Forhold	6,6	5,0	2,9
NO ₃	Datausikkerhed	19,7	12,2	12,0
	Måleusikkerhed	5,68	2,13	5,00
	Forhold	3,5	5,8	2,4
PO ₄	Datausikkerhed	-	4,95	16,0
	Måleusikkerhed	-	1,09	8,00
	Forhold	-	4,5	2,0
SiO ₄	Datausikkerhed	2,79	2,31	22,0
	Måleusikkerhed	1,01	1,55	13,0
	Forhold	2,8	1,5	1,7
Salin.	Datausikkerhed	-	0,16	-
	Måleusikkerhed	-	0,005	-
	Forhold	-	33	-

Tabel 2. Forholdet mellem måleusikkerhed og total datausikkerhed for udvalgte parametre.

Tre af de datasæt, som er indkommet, indeholder tal både for såvel den totale datausikkerhed og måleusikkerhed (præcision) i kystnært vand. I Tabel 2 er beregnet forholdet mellem "total datausikkerhed" og "måleusikkerhed". Resultaterne varierer fra 1,2 for NH₄ op til 33 for salinitet. Resultatet er ventet, idet NH₄ har den største måleusikkerhed af de pågældende parametre og salinitet den mindste. Rent generelt for næringsstoffer er den totale datausikkerhed 1,5-5 gange større end måleusikkerheden i selve analysen.

Anbefalinger

Alle, som bruger data fra marin monitoring, er nødt til at tage hensyn til, at opgivne analyseusikkerheder fra laboratorierne ikke siger alt om den totale usikkerhed på monitoringsdata. Det er et ansvar for den institution, som udtager prøverne, sammen med laboratorierne at tilse, at der findes information om usikkerheden i prøvetagningen.

REFLAB

Det anbefales, at usikkerheden i prøvetagningen dokumenteres løbende - fx ved at udtage dobbeltprøver fra to forskellige kast til samme dybde. Resultaterne fra dobbeltprøven afsættes i et r-kort (forskil mellem dobbeltprøverne som procent af gennemsnittet), og vil dermed give en meget god opfattelse af den totale datausikkerhed.

Da usikkerheden i prøvetagningen blandt andet er afhængig af lokale hydrografiske forhold, udstyr og prøvetagningsteknik, anbefales det, at alle prøvetagere/laboratorier dokumenterer deres egen prøvetagningsusikkerhed.

Resultaterne, som er blevet undersøgt i rapporten /1/, giver grund til et antal forslag til forbedring af prøvetagningsteknik og -strategi fx:

- Dobbeltanalyse af alle prøver er ikke nødvendig, da måleusikkerheden er lille i forhold til andre usikkerheder. Det er bedre at bruge tid og ressourcer på at udtage og analysere dobbeltprøver. Dobbeltanalyse udføres stikprøvevis som et led i laboratoriets kvalitetskontrol.
- Salinitet skal måles i alle vandprøver. Det er ikke tilstrækkeligt at bruge CTD-salinitet til at fastlægge dybde.
- Rosethenteren skal holdes stille på det ønskede dybde i ca. 30 sekunder før prøvetagning.
- Prøver, som indeholder biologisk aktivitet af betydning, skal analyseres så hurtigt som muligt.
- Delprøveflasker til næringsstofprøver skal renses og steriliseres fx ved brug af 10% saltsyre.

Reference

/1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Usikkerhed ved prøvetagning af havvand. 2002.



Næringsstoffer, organisk stof, farve og turbiditet i drikkevand

af Ulla Lund, Eurofins A/S

En præstationsprøvning, DRINK-4 for næringsstoffer, organisk stof, farvetal og turbiditet i drikkevand har vist god sammenlignelighed for de fleste parametre. Metodevalget har generelt været ensartet, og der er kun påvist forskel af betydning for farvetal. Metodesammenligning for farvetal viser, at DS 289:1992 giver mindre spredning end DS/EN ISO 7887-4:1996. Det er forventeligt, da DS 289 udføres ved spektrofotometri og DS/EN ISO 7887-4 ved visuel sammenligning.

Bestemmelsen af turbiditet viser stor variation, men variationen kan ikke forklares ved anvendelse af forskellige metoder. Bestemmelsen af ammonium viser ligeledes utilfredsstillende variation. Variationen er sammenlignelig med den, der tidligere er set for ammonium i drikkevand, mens der ved tilsvarende koncentrationer i fersk overfladevand ses betydeligt mindre variation. Det kan muligvis skyldes, at deltagerne har anvendt forskellige enheder, da forskellen mellem resultater med enheden mg/L NH₄ og mg/L N er så lille, at resultater med anden enhed ikke med sikkerhed kan identificeres.

I 2002 og igen i 2004 blev gennemført præstationsprøvnin-ger, DRINK-4 (2002-1, 2004-1), som omfattede ammonium (NH₄), nitrit (NO₂), nitrat (NO₃), orthophosphat (PO₄), total phosphor (TP), permanganattal (COD_{Mn}), ikke-flygtigt organisk kulstof (NVO), farvetal og turbiditet i drikkevand /1, 2/. I 2002 var udsendt ét prøvepar bestående af råvand fra et vandværk og i 2004 drikkevand tappet hos en forbruger. I begge tilfælde var vandet middelhårdt. Præstationsprøvningen var arrangeret af Eurofins A/S efter aftale med DANAK.

I forbindelse med præstationsprøvnin-gerne er foretaget en metodevurdering for de analyseparametre, hvor mindst to metoder hver er anvendt af mindst fire deltagende laboratorier.

Laboratorierne har hovedsagelig anvendt samme metode for COD_{Mn} og TOC, hvorfor en sammenligning af metoder ikke har været mulig.

Den opnåede generelle analysekvalitet er opsummeret i tabel 1. Kvalitetskrav i drikkevand angives typisk som mg/L NH₄, mg/L NO₂ osv., hvor enhederne i miljøprøver oftest er mg/L N. I præstationsprøvningen var valgt de enheder, som er anvendt i EUs drikkevandsdirektiv eller den danske drikkevandsbekendtgørelse. Resultaterne viste for NO₂, NO₃ og COD_{Mn} tydeligt, at en del laboratorier anvendte en anden enhed end forudsat. Der-ved opstår en variation, som ikke skyldes analysetekniske forhold. Det er derfor valgt at udelukke de data, som åbenlyst var angivet med "forkert" enhed. For NH₄ kan anvendelse af forkert enhed ikke identificeres med sikkerhed, da forskellen mellem de to sandsynlige enheder er lille. Anvendelse af forskellige enheder kan dog påvirke spredningen væsentligt.

REFLAB

Den opnåede analysekvalitet, der er vist i tabel 1, var i 2002 for turbiditet og farvetal dårligere, end hvad der tidligere er set /3/, men mærkbart bedre i 2004. For øvrige parametre er kvaliteten på linie med hvad tidligere præstationsprøvninger har vist. Analyse kvaliteten er ikke tilfredsstillende for ammonium, farvetal og turbiditet /4/.

Parameter	Ref.	n	μ	m	Enhed for μ og m	CV _R %
NH ₄	2002-1	22	0,28	0,263	mg/L NH ₄	17,3
	2004-1	23	0,38	0,333		11,3
NO ₂	2002-1	24	0,021	0,022	mg/L NO ₂	13,1
	2004-1	17	0,026	0,026		10,0
NO ₃	2002-1	22	1,44	1,455	mg/L NO ₃	11,7
	2004-1	18	3,60	3,58		4,4
PO ₄	2002-1	22	0,086	0,085	mg/L P	10,7
	2004-1	19	0,059	0,059		4,1
TP	2002-1	18	0,125	0,126	mg/L P	6,0
	2004-1	21	0,061	0,063		7,6
COD _{Mn}	2002-1	14	20,3	20,17	mg/L KMnO ₄	10,2
	2004-1	18	7,4	7,83		13,6
NVOC	2002-1	16	6,4	6,04	mg/L C	12,9
	2004-1	13	2,37	2,43		9,5
Farvetal	2002-1	16	5,7	5,71	mg/L Pt	45,4
	2004-1	17	8,1	8,06		22,2
Turbiditet	2002-1	23	1,7	1,65	FTU	42,3
	2004-1	19	3,0	3,37		22,6

Tabel 1. Generel analysekvalitet for parametre i præstationsprøvning DRINK-4. n: antal laboratorier, μ : nominal værdi, m: gennemsnit og CV_R: variationskoefficient.

Ammonium

For ammonium er anvendt indophenolblåmetoden, DS 224:1975 (18 deltagere i 2002 og 13 i 2004) og salicylatmetoden, ISO 7150-1:1984 og -2:1986 (tre deltagere i 2002 og fire i 2004). Der kunne ikke påvises forskel på de to metoder, hverken for gennemsnit eller spredning i 2004 og i 2002 blev ikke foretaget statistisk analyse pga. det begrænsede antal laboratorier, der anvendte salicylatmetoden. Resultaterne for de to metoder lå dog meget tæt.

Nitrit

Nitrit er bestemt ved kobling til et azofarvestof med spektrofotometrisk måling efter DS 222:1975 (ophævet) eller DS/EN 26777:2003 (17 deltagere i 2002 og 14 i 2004) eller ved flow-analyse i henhold til EN ISO 13395:1996 (en deltager i 2002 og fem i 2004). De to metoder giver statistisk set samme gennemsnit, mens der i 2004 er signifikant større spredning ved EN ISO 13395 end for DS 222 og DS/EN 26777. Datamaterialet er dog spinkelt.

Nitrat

For nitrat er anvendt cadmiumreduktionsmetoden, DS 223:1991 (ni deltagere i 2002 og seks i 2004), ionkromatografi fortrinsvis efter EN ISO 10304-1:1995 (syv deltagere i 2002 og seks i 2004) og forskellige typer flow-analyse, EN ISO 13395:1996 (fem deltagere i 2002 og tre i 2004). Der kunne ikke påvises forskel på de tre metoder, hverken for gennemsnit eller spredning.

Orthophosphat

De deltagende laboratorier anvendte molybdænblåmetoden, enten efter DS 291:1985 (ophævet) eller DS/EN 1189:1997 (ophævet). Metoderne anvender samme princip og må forventes at give sammenlignelige resultater. Resultaterne er angivet i nedenstående tabel.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ mg/L P	m mg/L P	CV _R %
2002-1 råvand	DS 291:1985	15	0,086	0,090	15,6
	DS/EN 1189:1997	5		0,081	6,2
2004-1 drikkevand	DS 291:1985	16	0,059	0,059	5,1
	DS/EN 1189:1997	3		0,060	1,7

Tabel 2. Resultater for bestemmelse af orthophosphat i præstationsprøvning DRINK-4. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R: variationskoefficient

Ved databehandlingen er det valgt at udelukke resultaterne fra ét laboratorium, som fandt næsten 1000 gange højere koncentration end de øvrige, og som desuden fandt en tilsvarende forskel for TP.

De to metoder giver sammenlignelige gennemsnit, men forskellig spredning i 2002. I 2004 kan materialet ikke vurderes statistisk. Forskellen i spredning skyldes imidlertid ét laboratorium, som anvender DS 291:1985, og som var identificeret som outlier. Det formodes derfor, at metoderne også for spredning giver sammenlignelige resultater.

Total phosphor

Deltagerne anvender peroxodisulfatoplukning efterfulgt af bestemmelse af orthophosphat ved molybdænblåmetoden enten i henhold til DS 292:1985 (ophævet) eller DS/EN 1189-6:1997 (ophævet). De to metoder giver som forventeligt sammenlignelige resultater.

REFLAB

Farvetal

Bestemmelsen af farvetal er sket ved spektrofotometrisk måling, enten i henhold til DS 289:1992 (ophævet) eller DS/EN ISO 7887-4:1996. Resultaterne er angivet i nedenstående tabel.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ mg/L Pt	m mg/L Pt	CV _R %
2002-1 råvand	DS 289:1992	8	5,7	5,84	19,7
	DS/EN ISO 7887-4:1996	6		5,98	58
2004-1 drikkevand	DS 289:1992	7	8,1	8,60	14,4
	DS/EN ISO 7887-4:1996	6		7,93	22,2

Tabel 3. Resultater for bestemmelse af farvetal i præstationsprøvning DRINK-4. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R: variationskoefficient

Gennemsnittene ved de to metoder er sammenlignelige, men der er - særligt i 2002 - betydelig forskel i spredning. DS/EN ISO 7887-4 giver langt større variation end den nu udgåede DS 289. Forskellen i spredning er forventelig, idet DS 289 udføres ved spektrofotometrisk måling, mens DS/EN ISO 7887-4 er en visuel sammenligning med Pt-standarder. Pt-standarderne fremstilles med samme stof, som anvendes til kalibrering i DS 289. De to metoders gennemsnit forventedes derfor også at være sammenlignelige. Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr 637 /4/ kræver måling af farve med anvendelse af DS 289:1992.

Den store spredning for DS/EN ISO 7887-4 kan forklare, at den generelle analysekvalitet, som er beskrevet i tabel 1, er dårligere, end det tidligere er set for farvetal.

Turbiditet

Turbiditet bestemmes med flere metoder, som hver anvendes af nogenlunde samme antal laboratorier. Metoderne er alle nephelometriske, men anvender måling ved forskellige bølgelængder. Metoderne er DS 290:1974 (fem deltagere i 2002, ingen i 2004), DS 290:1990 (seks deltagere i 2002 og ti i 2004), DS/EN ISO 7027:2001 (seks deltagere i 2002 og fire i 2004) og HACH 18900 (fire deltagere i 2002 og tre i 2004).

Der er ikke signifikant forskel på de anvendte metoder, hverken for gennemsnit eller spredning.

/1/ Eurofins A/S. Præstationsprøvning DRINK-4 (2002-1). Deltagerrapport. April 2002.

/2/ Eurofins A/S. Præstationsprøvning DRINK-4 (2004-1). Deltagerrapport. Februar 2004.

/3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Kompendium over metoder til miljøanalyser. Gennemgang af metoder i forhold til kvalitet og kemikalieanvendelse. 1997 og 2002.

/4/ Miljø- og Energiministeriet. Bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v. 30. juni 1997.

Telefon: 70 22 42 30
Fax: 70 22 42 55
E-mail: uol@eurofins.dk
Adresse: Strandplanaden 110
2665 Vallensbæk Strand

www.reference-lab.dk