

Metaller i spildevand og perkolat

Analysetekniske vanskeligheder og forslag til forbedring

af Anders Kjærulff Svaneborg

Referencelaboratoriet har gennemgået resultaterne fra tre præstationsprøvninger for sporelementer i spildevand og perkolat og desuden foretaget supplerende undersøgelser af de prøver, der blev anvendt til præstationsprøvningerne. Undersøgelserne har givet anledning til en række anbefalinger vedrørende specifikation af forbehandling (opløst eller totalt metalindhold), valg af måleprincip (ICP-MS, evt. ETAAS, eller ICP-OES hvis koncentrationen er tilstrækkeligt høj) og valg af kalibreringsteknik (f.eks. standardaddition eller intern standard korrektion). Undersøgelserne viser behov for fokus på valg af teknik ved lave koncentrationer, således at der skiftes fra ICP-OES til ICP-MS når prøvernes koncentration for det aktuelle sporelement nærmer sig kvantifikationsgrænsen for ICP-OES, og at der anvendes kollisionsscelle/reaktionscelle ved ICP-MS eller højtopløselig ICP-MS ved koncentrationer tæt på kvantifikationsgrænsen for denne teknik.

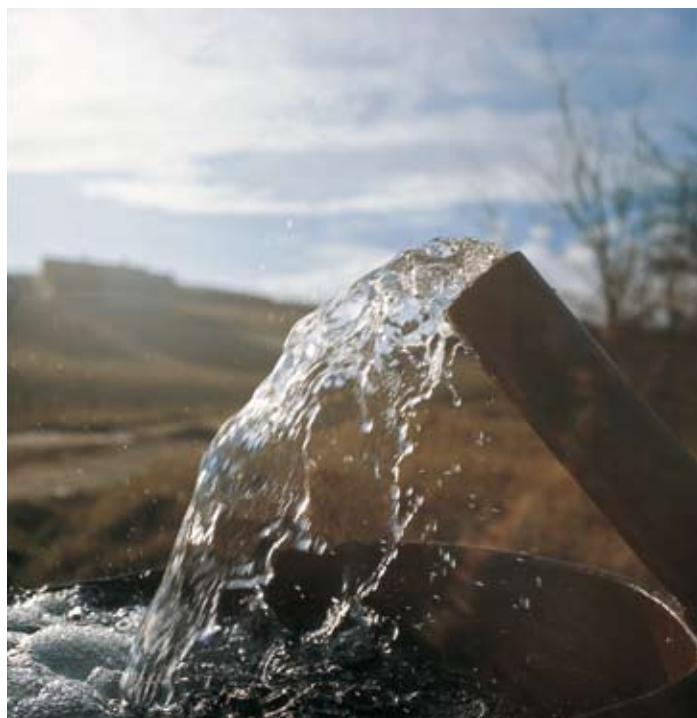
Indledning

Referencelaboratoriet gennemførte i 2006 en metodevurdering for analyse af sporelementer i spildevand og perkolat baseret på resultater fra tre præstationsprøvninger /1/, /2/ og /3/. Resultaterne af metodevurderingen med de konklusioner, der kunne drages på det foreliggende materiale, blev publiceret i NYT fra REFLAB /4/.

Metodevurderingen viste, at analysekvaliteten med enkelte undtagelser ikke var tilfredsstillende.

For at imødekomme behovet for at forbedre analysekvaliteten for sporelementer i spildevand og perkolat gennemførte Referencelaboratoriet i begyndelsen af 2008 en ny metodevurdering, som blev publiceret i en rapport med titlen "Analysekvalitet for metaller i spildevand og perkolat, Analysetekniske vanskeligheder og forslag til forbedring" /8/. Rapporten var baseret dels på generelle betragtninger, dels på gentagen analyse af prøver fra to af de tre præstationsprøvninger (prøver fra den tredje præstationsprøvning var ikke længere til rådighed). Formålet var at finde årsager til den utilfredsstillende analysekvalitet, og på denne baggrund søge at opstille forslag til, hvorledes analysekvaliteten generelt kan forbedres.

Nedenfor er rapporten gengivet i resumé.



Metodevurdering ved data fra præstationsprøvninger

Metodevurdering på basis af tre præstationsprøvninger i perioden 2002 – 2006 er publiceret i NYT fra REFLAB /4/.

Prøverne i de tre præstationsprøvninger var

- 2002: spildevand fra galvanoidindustri
- 2004: industribelastet afløbsvand fra kommunalt renseanlæg
- 2006: lossepladsperkolat.

Generel analysekvalitet

Den generelle analysekvalitet for de enkelte sporelementer er for perkolat vist i tabel 1, både for den seneste præstationsprøvning og tidligere præstationsprøvninger. Resultater for industrielt og kommunalt spildevand ses i tabel 2.

INDHOLD

<i>Metaller i spildevand og perkolat</i>	1
<i>Usikkerhedsbidrag fra stikprøvetagning af spildevand</i>	6
<i>Bekendtgørelse nr. 1353</i>	11
<i>Metodedatablad</i>	11

Tabel 1. Generel analysekvalitet for sporelementer i perkolat. n: antal laboratorier, μ : nominal værdi, $\mu\text{g/L}$; m: gennemsnit, $\mu\text{g/L}$; CV_r : variationskoefficient (repeterbarhed) og CV_R : variationskoefficient (reproducerbarhed).

Parameter	Præstationsprøvning	n	μ $\mu\text{g/L}$	m $\mu\text{g/L}$	CV_r %	CV_R %
Ag	2006-2	10	7,48	6,62	8,1	30,0
As	2006-2	13	26,9	27,5	14,9	40
B	2006-2	8	5541	5593	5,6	6,6
Ba	2006-2	9	13,6	14,7	5,9	21,3
Cd	1997-4 2006-2	22 13	0,590 2,07	0,642 2,14	12,6 14,4	60 15,4
Cr	1997-4 2006-2	31 14	60,0 62,0	61,1 60,6	6,3 6,1	25,6 21,5
Co	2006-2	9	19,9	20,4	5,8	12,1
Cu	2006-2	14	85,5	83,4	7,3	28,0
Hg	1997-4 2006-2	22 13	1,58 12,1	1,71 12,2	13,0 4,9	33,0 13,2
Mo	2006-2	10	62,0	63,2	9,7	10,5
Ni	1997-4 2006-2	27 12	118,3 22,8	118,5 22,9	3,9 12,0	14,5 12,0
Pb	1997-4 2006-2	22 11	48,9 19,6	52,2 19,3	9,9 6,3	20,2 30,5
Sb	2006-2	7	1,79	1,83	10,7	16,1
Se	2006-2	6	24,4	21,7	5,8	100
Sn	2006-2	6	16,7	14,9	13,8	55
Tl	2006-2	7	9,14	8,98	3,7	18,9
U	2006-2	5	0,027	0,024	13,5	57
V	2006-2	6	3,68	2,97	4,0	28,7
Zn	1997-4 2006-2	26 14	166,6 69,8	162,1 68,1	7,1 23,6	14,2 32,0

Tabel 2. Generel analysekvalitet for sporelementer i spildevand. n: antal laboratorier, μ : nominal værdi, $\mu\text{g/L}$; m: gennemsnit, $\mu\text{g/L}$; CV_r : variationskoefficient (repeterbarhed) og CV_R : variationskoefficient (reproducerbarhed).

Parameter	Præstationsprøvning	n	μ $\mu\text{g/L}$	m $\mu\text{g/L}$	CV_r %	CV_R %
Ag	2002-2 2004-2	16 12	4,83 6,54	4,92 6,69	12,6 5,6	22,1 10,7
As	2002-2 2004-2	17 14	75,3 42,1	75,0 42,4	4,3 7,7	24,6 21,2
B	2004-2	10	390	392	2,1	15,6
Ba	2004-2	12	46,9	46,6	1,8	7,5
Cd	2002-2 2004-2	22 14	8,2 2,06	8,08 2,07	3,5 5,0	10,8 9,7
Cr	2002-2 2004-2	21 14	126 31,8	129 31,4	5,0 4,8	13,6 10,2
Co	2004-2	13	26,4	27,0	2,6	9,9
Cu	2002-2 2004-2	21 13	111 57,2	114 58,5	3,1 2,2	16,6 10,0
Hg	2002-2 2004-2	18 15	2,55 3,98	2,39 4,00	4,9 2,2	23,4 10,6
Mo	2004-2	12	51,7	51,6	1,9	9,4
Ni	2002-2 2004-2	20 13	94,9 10,7	90,1 11,0	4,4 5,4	16,0 15,0
Pb	2002-2 2004-2	23 14	79,7 33,7	82,6 33,9	4,6 3,0	26,0 23,0
Sb	2004-2	9	81,6	82,9	4,2	19,2
Se	2004-2	11	65,7	65,1	3,3	15,2
Sn	2002-2 2004-2	8 10	44,7 37,6	44,4 36,3	4,8 7,7	5,5 21,3
Tl	2004-2	8	89,1	89,6	2,2	6,0
V	2004-2	11	54,6	53,4	3,3	9,0
Zn	2002-2 2004-2	20 12	2779 79,5	2748 79,3	2,8 2,3	13,9 13,8

Analysekvaliteten er vurderet i forhold til krav i bekendtgørelse nr. 1353 /5/ efter følgende principper:

1. Krav til standardafvigelse ($s_{T_{\max}}$ eller $CV_{T_{\max}}$) er vurderet overfor s_r eller CV_r , afhængig af koncentrationen i den givne prøve, jf. bestemmelserne i bekendtgørelse nr. 1353. Såfremt s_r eller CV_r er større end krav til standardafvigelse i Bekendtgørelse nr. 1353 kan det med sikkerhed konkluderes, at krav til standardafvigelse ikke kan overholdes. Det kan imidlertid ikke konkluderes modsat, at krav til standardafvigelse kan overholdes, såfremt s_r , henholdsvis CV_r , er mindre end krav i Bekendtgørelse nr. 1353, idet laboratoriernes dag-til-dag variation ikke belyses ved en præstationsprøvning.
2. Krav til maksimal afvigelse fra nominal værdi er vurderet overfor s_R eller CV_R , afhængig af koncentrationen i den givne prøve. Ved vurderingen er anlagt den synsvinkel, at 95% af laboratorierne bør være i stand til at overholde det stillede krav. s_R , henholdsvis CV_R , skal være mindre end halvdelen af kravet til afvigelse fra nominal værdi i Bekendtgørelse nr. 1353, hvis dette skal opnås, idet 95% af data i en normalfordeling forventes at ligge indenfor et interval omkring middelværdien på ± 2 *standardafvigelsen.

I spildevand (både rensset byspildevand og industrispildevand) er repeterbarhedsstandardafvigelsen i næsten alle tilfælde mindre end kravet til total standardafvigelse, jf. vurderingsprincip 1 beskrevet ovenfor. Der er derfor ikke direkte indikation af utilfredsstillende kvalitet på dette punkt.

Sammenligneligheden i prøver af spildevand er varierende. Den er ikke tilfredsstillende for As, Pb og Zn i både byspildevand og industrispildevand, B, Sb, Se og Sn i byspildevand og Cr, Cu og Ni i industrispildevand.

Analysekvaliteten i perkolat er utilfredsstillende på stort set alle punkter. Særligt bemærkelsesværdigt er det, at standardafvigelsen for repeterbarhed for de fleste af sporelementerne er højere end de gældende krav til total standardafvigelse ($s_{T_{\max}}$ eller $CV_{T_{\max}}$). De eneste sporelementer, hvor standardafvigelsen for repeterbarhed i perkolat måske er tilfredsstillende er Hg (i 2006), Tl og V. Sammenligneligheden af målinger i perkolat er utilfredsstillende for alle sporelementer med undtagelse af B og Mo.

Faktorer, som kan påvirke analysekvaliteten

Når analysekvaliteten som vist ovenfor ikke er tilfredsstillende, er metodiske forskelle den sandsynlige forklaring. Nedenfor er summeret den information om metoder, der har kunnet udrages af data fra præstationsprøvningerne.

Forbehandling

Langt de fleste laboratorier har valgt at oplukke spildevandsprøverne med anvendelse af salpetersyre, enten i autoklave (DS 259) eller eventuelt mikrobølgeovn. Men der er enkelte laboratorier, som har undladt oplukning og som derfor alene har bestemt den fraktion, der er opløst eller bundet på mindre partikler. Antallet af laboratorier, der ikke oplukker prøverne, er så lille, at det ikke er muligt at vurdere data statistisk. Forskellen mellem resul-

REFLAB



tater opnået med og uden oplukning er forholdsvis beskeden, hvilket er forventeligt, da prøver til præstationsprøvning er forbehandlet med henblik på sikring af homogenitet, blandt andet ved fjernelse af suspenderet stof. Den begrænsede forskel kan ikke tages som udtryk for, at oplukning af "rigtige" spildevandsprøver er unødvendig ved bestemmelse af totalt metalindhold.

Metodevurderingen /4/ viste, at mange laboratorier undlader stabilisering af oplukkede prøver til bestemmelse af Ag, og at disse får ca. 20% lavere resultater end laboratorier, der har stabiliseret forskriftsmæssigt. Den store variation i data betyder imidlertid, at forskellen ikke er statistisk signifikant.

Prøver til bestemmelse af sølv bør stabiliseres med ammoniakvand efter oplukning, jf. metodedatablad for sølv i spildevand /6/ og DS/EN ISO 15587-2:2003. Dette er gjort af nogle, men ikke alle laboratorier.

Måling

Valg af måleprincip er generelt forholdsvis ensartet i præstationsprøvningerne, og der er derfor kun i to tilfælde, Cr og Pb, mulighed for at sammenligne resultater målt med forskellige måleprincipper.

Til måling af chrom anvender de fleste laboratorier i dag enten grafitovn AAS (ETAAS), ICP-MS eller optisk ICP (ICP-OES).

Tabel 3. Resultater for bestemmelse af chrom i præstationsprøvning SPIL-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R : variationskoefficient (reproducerbarhed) /4/.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ µg/L	m µg/L	CV_R %
2002-2 industri-spildevand	ICP-MS	5	125,8	130,5	14,6
	ICP-OES	5		116,0	6,0
	ETAAS	10		134,9	14,5
2004-2 afløb fra renselanlæg	ICP-MS	6	31,8	31,3	8,4
	ICP-OES	3		28,0	-
	ETAAS	6		33,0	6,4
2006-2 lossepladsperkolat	ICP-MS	5	62,0	62,8	7,4
	ICP-OES	6		52,5	22,2
	ETAAS	3		73,2	-

Sammenligningen viste en tendens til lavere resultater for chrom ved anvendelse af ICP-OES frem for ICP-MS og ETAAS, men i forhold til ETAAS er forskellen dog kun signifikant i 2002.

Tabel 4. Resultater for bestemmelse af bly i præstationsprøvning SPIL-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R : variationskoefficient (reproducerbarhed) /4/.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ µg/L	m µg/L	CV_R %
2002-2 industri-spildevand	ICP-MS	7	79,7	77,5	10,8
	ICP-OES	4		67,1	26,7
	ETAAS	10		84,2	20,8
2004-2 afløb fra rensanlæg	ICP-MS	7	33,7	35,2	5,8
	ICP-OES	3		32,2	-
	ETAAS	3		33,7	-
2006-2 losseplads-perkolat	ICP-MS	7	19,6	19,5	13,0
	ICP-OES	1		14,0	-
	ETAAS	3		24,6	-

For bly viste sammenligningen, at den generelle analysekvalitet synes markant påvirket af valget af måleprincip. Det er sandsynligt, at der kan opnås en forbedret analysekvalitet for prøver svarende til dem, der er udsendt ved præstationsprøvningerne, ved måling med ICP-MS.

Gentagen analyse af prøver fra to præstationsprøvninger

Prøverne A & B fra SPIL-5 (2002-2) og prøverne A1 & B1 fra SPIL-5 (2006-2) er genanalyseret ved to teknikker, hhv. ICP-MS med intern standard og kalibreringskurve og ICP-OES med kalibreringskurve.

Prøverne fra SPIL-5 (2004-2) kunne desværre ikke skaffes.

Formålet med den gentagne analyse var at tilvejebringe sammenlignelige data for teknikkerne ICP-MS og ICP-OES idet kun relativt få laboratorier har anvendt ICP-OES i præstationsprøvningerne, hvorfor en sammenligning af de to teknikker alene ud fra eksisterende data har vist sig at være vanskelig.

Forud for analyserne er prøverne oplukket i henhold til Dansk Standard 259 (destruktion med HNO_3 i autoklave).

Analyserne ved ICP-OES er foretaget på en Perkin Elmer Optima 3000 DV. Der er anvendt axial analyse for alle metaller.

Analyserne ved ICP-MS er foretaget på en Agilent 7500ce med kollisionscelle. Selen er analyseret med H_2 som cellegas, mens der for øvrige metaller er anvendt He.

De opnåede resultater er nedenfor sammenlignet med resultater fra præstationsprøvningerne, og vurderet i forhold til kvantifikationsgrænser, potentielle interferenser og generel måleusikkerhed.

Vurdering af interferens

Matrixinterferens ved ICP-OES

Ved gennemgang af resultater for de tre præstationsprøvninger /1/, /2/ og /3/ er der observeret en tendens, til at resultater for ICP-OES for flere metaller ligger lidt lavere end resultater for ICP-MS. Samme tendens er observeret ved genanalyse af prøverne fra 2006-2, men ikke ved genanalyse af prøverne fra 2002-2.

Dette indikerer at der optræder matrixinterferens ved analyse af prøverne ved ICP-OES.

Matrixinterferens ved ICP-MS

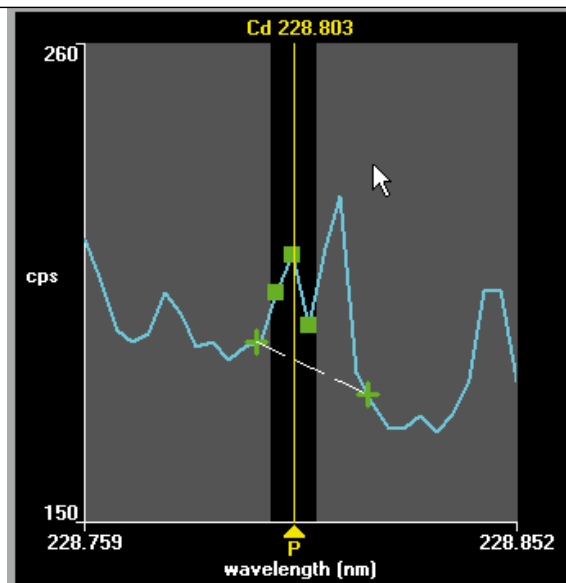
Ved analyse af oplukket spildevand på ICP-MS vil kun de færreste laboratorier analysere prøverne ufordyndet. Det mest almindelige er at fortynde prøverne med en faktor 5-25, både for at undgå matrixinterferens, og for at ramme indenfor måleområdet. Fortyndingen medfører, at matrixinterferens sjældent er et problem på ICP-MS. Hvis der desuden anvendes intern standard korrektion, vil eventuel matrix interferens i de fleste tilfælde blive korrigeret væk af den interne standard.

Spektrale interferenser ved ICP-OES

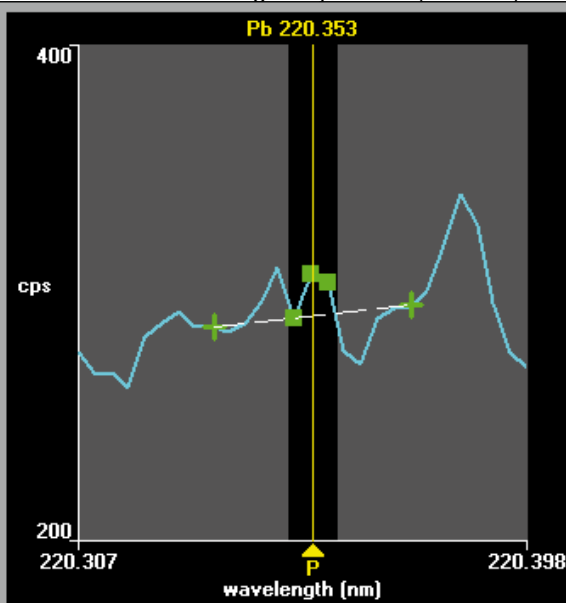
En gennemgang af spektrene for analyse af prøverne fra 2006-2 indikerer at følgende metaller kan være påvirket af spektral interferens: Cd, As, Cu, Ni, Pb og Zn. Indikationen baseres på at topene for disse ikke er "pæne" (éntydige symmetriske toppe uden skuldre og overlappende nabo-toppe).

Nærmere forklaring med Cd og Pb som eksempler er givet i tabellen nedenfor.

En gennemgang af spektrene for analyse af prøverne fra 2002-2 indikerer ikke samme grad af interferens som for 2006-2. Dette kan dels skyldes at koncentrationsniveauerne generelt er højere, dels at prøverne fra 2002-2 ikke indeholder salte og andre matrixkomponenter i samme høje niveau som prøverne fra 2006-2.



Cd er analyseret ved 228,802 nm, da alternativer (Cd214,441 og Cd226,502) er stærkt påvirket af interferens fra Fe. Cd228,802 interfereres imidlertid af As228,812, hvilket ses af spektret ovenfor. Interferensen har givet for høje resultater i én analyseserie og for lave resultater i en anden, uafhængig analyseserie. At interferensen også kan give for lave resultater skyldes usikkerhed omkring placeringen af linien for baggrundskorrektion. For begge serier er CV værdierne meget høje for Cd (11-58 %).



Pb 220,353 har i praksis vist sig at være den eneste linie der dur for Pb. For denne prøve er koncentrationen dog meget tæt på DL, hvorfor toppen næsten drukner i struktureret baggrund fra bl.a. Al og Fe. Ikke overraskende er CV værdierne høje (15 - 110 %), men genfindingen af nominal værdi er relativt pæn, ovenstående taget i betragtning (80-120 % genfinding).

REFLAB

Spektrale interferenser ved ICP-MS

Resultaterne for gentaget analyse af prøverne ved ICP-MS indikerer ikke umiddelbart, at der skulle være interferens. Alle metaller - undtagen monoisotopiske - er analyseret ved mindst 2 forskellige isotoper. Der er ikke i nærværende studie observeret signifikante forskelle mellem forskellige isotoper af samme metal, hvilket tages som indikation for, at der ikke optræder signifikante spektrale interferenser for de analyserede prøver.

Resultater for gentagen analyse

Sammenligning af resultater for ICP-MS og ICP-OES

Resultater for den gentagne analyse viser, at genfinding af nominelle værdier er højest for ICP-OES for prøverne 2002-2, mens genfindingen er højest for ICP-MS for prøverne 2006-2. Sidstnævnte tendens er også observeret ved sammenligning af resultaterne for præstationsprøvningerne (se /4/).

Koncentrationsniveauer i forhold til kvantifikationsgrænser

Kvantifikationsgrænser for en række metaller er givet i ISO standarderne for hhv. ICP-MS og ICP-OES (ICP-MS: ISO 17294, ICP-OES: ISO 11885). På basis af kvantifikationsgrænserne er vurderet, at koncentrationsniveauerne i specielt den seneste præstationsprøvning (2006-2) - for en række metaller - ligger på så lave niveauer, at der må forventes en øget måleusikkerhed ved anvendelse af ICP-OES.

Kvantifikationsgrænser og $s_{T,max}$ krav

Det er vurderet, at krav til $s_{T,max}$ vil kunne holdes for alle metaller på ICP-MS, mens der generelt er problemer med at holde $s_{T,max}$ krav på ICP-OES. Det forventes, at krav til $s_{T,max}$ ikke vil kunne overholdes, hvis ICP-OES anvendes til analyse for As, Pb, Cd, Cr og Ni. Kravet vil muligvis kunne overholdes for Al, Cu og Zn.

Vurdering af dag til dag variation

På basis af resultater for de genanalyserede prøver er konstateret, at dag til dag variationen for ICP-OES er større end dag til dag variationen for ICP-MS. Årsagen tilskrives apparatdrift, idet korrektion med intern standard ikke kan anvendes med samme effekt ved ICP-OES som ved ICP-MS.

Årsagen til lavere resultater for ICP-OES ved perkolat blev vurderet at være matrixinterferens, mens årsagen til højere resultater for ICP-OES ved industrispildevand blev vurderet at være tilfældige udsving grundet sparsomt datamateriale.

Forslag og anbefalinger til forbedring af analysekvaliteten

På basis af ovenstående anbefales følgende, med det formål at forbedre analysekvaliteten ved analyse af spormetaller i spildevand:

- Specifikation af måleparameteren må sikres i tilstrækkelig grad: måling af totalt metalindhold forudsætter oplukning og

måling af opløst metalindhold forudsætter filtrering gennem et nærmere specificeret filter, jf. metodedatablad for metaller i spildevand /7/.

- Ag oplukkes med ammoniak stabilisering, jf. metodedatablad for metaller i spildevand /6/, og analyseres ved ICP-MS eller AAS grafitovn.
- Analyseinstrument skal vælges, således at krav til analysekvalitet kan overholdes for det enkelte sporelement i den enkelte prøve. ICP-OES er i mange tilfælde ikke egnet til analyse af prøver med lav koncentration, da krav til $s_{T,max}$ ikke kan overholdes.
- Generelt anbefales brug af en kalibreringsteknik der korregerer for apparatdrift og evt. matrixinterferens, f.eks. standardaddition, eller intern standard korrektion.
- Ved anvendelse af ICP-OES bør IKKE anvendes almindelig kalibreringskurve, men derimod en kalibreringsteknik der korregerer for apparatdrift og matrixinterferens, f.eks. standardaddition, eller intern standard korrektion.
- Ved analyse af lave koncentrationsniveauer nær $s_{T,max}$ kravene, samt ved analyse af matrixholdige prøver anbefales brug af ICP-MS med kollisionscelle/reaktionscelle, til minimering af interferenser fra polyatomiske interferenter. Alternativt anvendelse af højtopløselig ICP-MS, hvor interferenser fra polyatomiske forbindelser ikke optræder i samme grad grundet bedre spektral opløsning.

Referencer

- /1/ Eurofins A/S: Præstationsprøvning SPIL-5 (2002-2). Delta-gerrapport 2002.
- /2/ Eurofins A/S: Præstationsprøvning SPIL-5 (2004-2). Delta-gerrapport 2004.
- /3/ Eurofins A/S: Præstationsprøvning SPIL-5 (2006-2). Delta-gerrapport 2006.
- /4/ Ulla Lund: Analyse kvalitet for metaller i spildevand og perkolat. NYT fra REFLAB 2007/1.
- /5/ Miljøministeriet. Bekendtgørelse nr. 1353 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v. 12. december 2006.
- /6/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Metodedatablad for sølv i spildevand. 2005 (se www.reference-lab.dk).
- /7/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Metodedatablad for metaller i spildevand. 2006 (se www.reference-lab.dk).
- /8/ By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium: Analyse kvalitet for metaller i spildevand og perkolat. Analysetekniske vanskeligheder og forslag til forbedring. Rapport 2008. (se www.reference-lab.dk).

Usikkerhedsbidrag fra stikprøvetagning af spildevand

af Ulla Lund

Usikkerhed på prøvetagning er formodentlig af langt større betydning end usikkerhed på analysen for mange målinger. Referencelaboratoriet arbejder med prøvetagning i spildevand med henblik på dels at belyse niveauet for usikkerhed på spildevandsprøvetagning og dels at identificere værktøjer til at måle denne usikkerhed.

Prøvetagning i spildevand består normalt i automatisk udtagning af en række stikprøver og sammenstikning af disse til en prøve, der repræsenterer spildevandet i en periode, normalt et døgn. Stikprøverne blandes normalt i forhold til spildevandsmængden i den periode, som stikprøven repræsenterer.

Det arbejde, som præsenteres her, omfatter alene udtagning af de enkelte stikprøver.

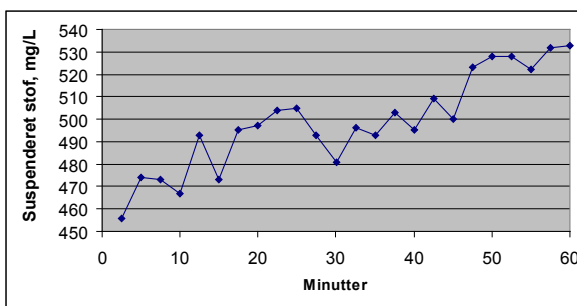
Referencelaboratoriet har som et led i undersøgelse af usikkerhed ved prøvetagning af spildevand arbejdet med beskrivelse af den usikkerhedskomponent, som stammer fra selve prøvetagningen - udstyr og procedurer - og heterogenitet på prøvetagningsstedet, dvs. hvilket omfang det er lykkedes at skabe ideel opblanding.

Usikkerhedskomponenten er estimeret ved tidsproportional udtagning af stikprøver med så kort tidsinterval som muligt, analyse af stikprøverne for ledningsevne (repræsentant for opløste stoffer) og total phosphor (repræsentant for suspenderede stoffer), og statistisk behandling af måleresultaterne ved variografi.

Det påtænkes at fortsætte arbejdet med beskrivelse af usikkerheden på en sammensat prøve, f.eks. en døgnprøve, og repræsentativitetens bidrag til usikkerheden.

Bestemmelse af usikkerhed i en variabel strøm

Variationen i en spildevandsstrøm kan illustreres ved plot af en tidsserie, der f.eks. kan se ud som i figur 1.



Figur 1 Tidsserie for suspenderet stof i tilløbsvand til renselanlæg.

I dette tilfælde er udtaget stikprøver med fast tidsinterval på 2½ minut, og forsøget løber over en time. Variationen mellem stikprøverne består dels af en tilfældig variation, som giver det takkede forløb af kurven, og en udvikling i koncentrationen med

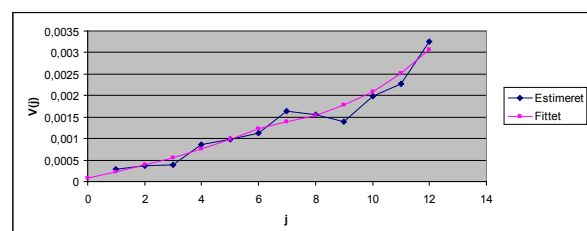


tiden. Beregning af en standardafvigelse på alle de målte koncentrationer giver 21% relativ standardafvigelse, som altså repræsenterer både udtagning og analyse af en stikprøve og udviklingen over tid. Udviklingen i koncentration repræsenterer imidlertid en reel ændring i spildevandets koncentration, og det vil ikke være korrekt at inddrage den i usikkerheden på udtagning af stikprøven.

Udviklingen over tid skal således skilles ud fra den tilfældige variation på udtagning af stikprøven, og det kan gøres ved hjælp af en statistisk teknik ved navn variografi.

Den praktiske udførelse består af tidsproportional udtagning af en række stikprøver, mindst 24, med så kort tidsinterval, som det anvendte udstyr tillader. Stikprøverne analyseres hver for sig og resultaterne behandles statistisk ved variografi.

Princippet i variografi er, at man beregner variationen mellem to prøver, som er udtaget med et bestemt tidsinterval. Det gøres for 1 tidsinterval, 2 tidsintervaller, 3 tidsintervaller osv. indtil antallet af data er så lille, at den beregnede variation bliver for usikker. Beregningerne og de tilhørende formler er nærmere beskrevet i Referencelaboratoriets rapporter /3/. Variationen plottes derefter som funktion af antallet af tidsintervaller i et variogram. Variogrammet for den tidsserie, der er vist i figur 1, ses i figur 2.

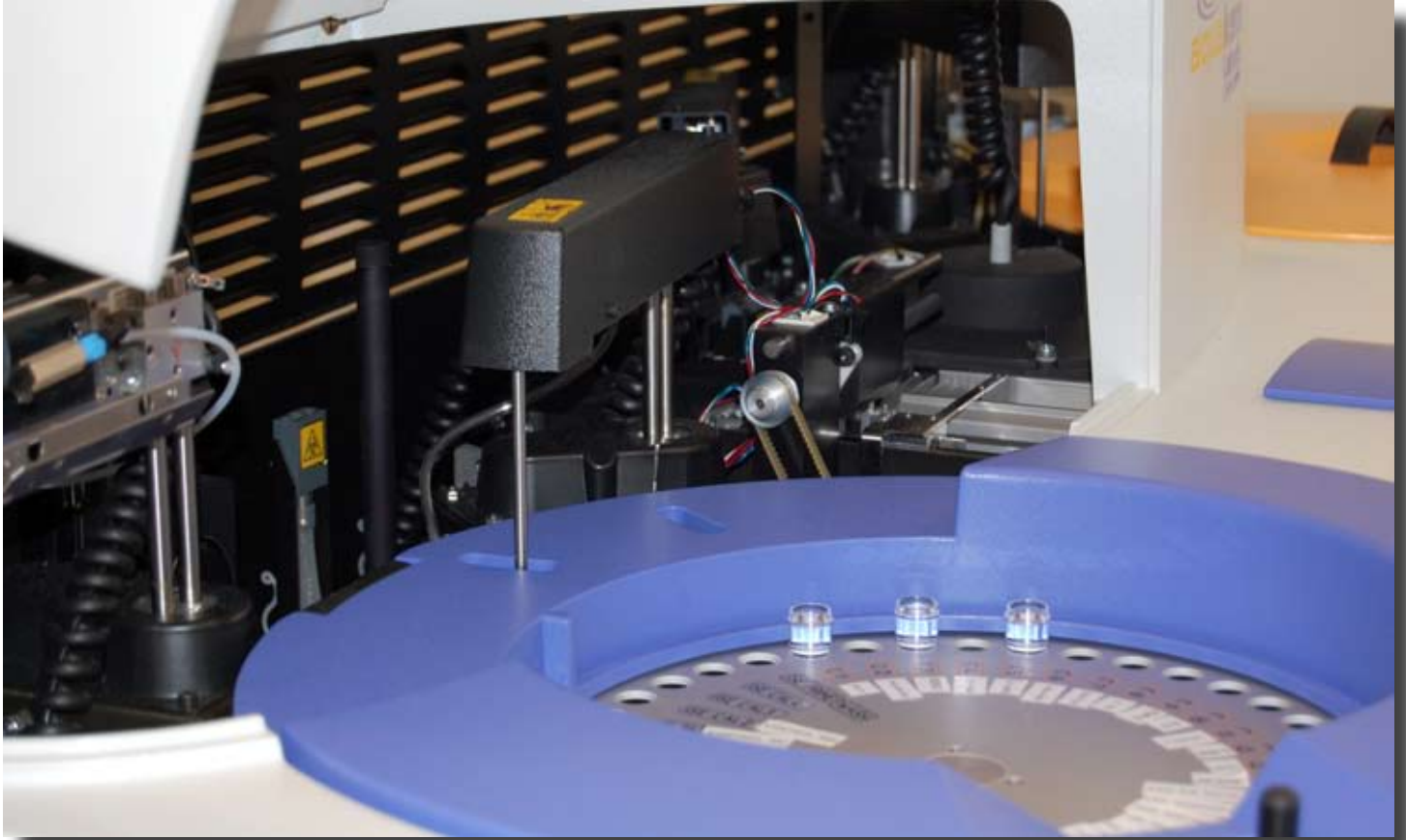


j: antallet af tidsintervaller; $V(j)$: den relative varians for tidsintervallet j.

Figur 2 Variogram for tidsserie vist i figur 1

I figuren ses, at den relative varians, $V(j)$, stiger jo flere tidsintervaller, der er mellem målinger anvendt til beregning af variansen. Det er en naturlig følge af den tidlige udvikling i figur 1, idet der

REFLAB



bliver større forskel mellem de målte koncentrationer, jo længere tid der er imellem to målinger.

Variogrammet tilpasses med en kurve, og den mindste relative varians på kurven antages at repræsentere variansen, hvis det havde været muligt at udtage et stort antal stikprøver i løbet af et forsvindende lille tidsrum, dvs. hvor der ingen ændring er i spildevandets reelle koncentration. Dette er et estimat for variationen på udtagning af en stikprøve.

Estimering af variationen fra stikprøvetagning ved variografisk analyse på de data, der ligger til grund for figur 1, giver en samlet måleusikkerhed (stikprøvetagning og analyse) på 1,5%. Det er betydeligt under de 21% relativ standardafvigelse, der fremkom ved direkte beregning på måleresultaterne.

Statistical Consulting Center på Danmarks Tekniske Universitet har for Referencelaboratoriet udarbejdet et beregningsmodul, som foretager kurvetilpasningen og de statistiske beregninger. Modulet er til rådighed på Referencelaboratoriets hjemmeside.

Betydning af måleusikkerhed på en stikprøve

Måleusikkerheden på en stikprøve indeholder bidrag fra stikprøvetagningen og analysen. Disse bidrag kan beskrives ved:

- Prøvens heterogenitet, hvilket for spildevand er ikke-ideel opblanding på prøvetagningsstedet

- Variation fra selve prøvetagningen, dvs. udstyr og teknik
- Håndtering af prøven mellem prøvetagning og analyse
- Analyse.

Usikkerhedsbidrag fra analysen er generelt kendt fra usikkerhedsbudgetter, intern kvalitetskontrol mv.

Usikkerhedsbidrag fra prøvehåndtering er sjældent kendt. Referencelaboratoriet har derfor i de foretagne undersøgelser bestemt den samlede variation fra prøvehåndtering og analyse ved at udtage en stor stikprøve, der umiddelbart efter prøvetagning er omrustet grundigt og fordelt på en række prøveflasker, som er analyseret individuelt.

Referencelaboratoriets undersøgelser gør ikke forsøg på at adskille usikkerhedsbidrag fra heterogenitet og selve prøvetagningen, og disse er derfor bestemt samlet som prøvetagningsbidraget. Variationsbidrag fra udstyr må forventes at være uafhængigt af prøvetagningsstedet for et givet udstyr, men der kan tænkes at være målelig forskel mellem forskellige udstyr.

Den væsentligste forskel mellem prøvetagningssteder må imidlertid forventes at være selve prøvetagningsstedets opbygning. Bestemmelse af usikkerhed på en stikprøve kan derfor være en metode til på objektivt grundlag at identificere prøvetagningssteder, hvor opblanding ikke er ideel, eller prøvetagning af andre grunde er forbundet med usædvanligt stor usikkerhed.

REF LAB

Referencelaboratoriets undersøgelser

Referencelaboratoriets undersøgelser er sket i fire dele:

1. Litteraturundersøgelse og identifikation af procedure for de kommende forsøg /1/.
2. Pilotundersøgelse, hvor proceduren blev afprøvet på indløb og udløb fra et renseanlæg (Renseanlæg 1) samt et industriudløb /2/.
3. Underbygning af procedurens anvendelighed ved undersøgelse på tre renseanlæg og gentagelse af undersøgelser på Renseanlæg 1 /3/.
4. Afprøvning af proceduren ved en sammenlignende prøvetagning med deltagelse af ni måleteknikere /4/.

Pilotundersøgelsen blev gennemført med måling af ledningsevne, COD eller TOC, suspenderet stof og total phosphor. På basis af resultaterne blev det besluttet at udføre de fortsatte undersøgelser med ledningsevne som repræsentant for opløste stoffer og total phosphor som repræsentant for suspenderede stoffer.

Undersøgelserne blev i alt gennemført på fem renseanlæg, fem tilløb og tre afløb, og et industriudløb. Et af renseanlæggene (Renseanlæg 4) var valgt ud fra at der kunne tænkes at være ikke-ideel opblanding af tilløbsvand som følge af samling af to tilløb i en brønd med utilstrækkelig turbulens. Samme renseanlæg var kendt for lejlighedsvis problemer med slam i afløbsvandet.

Undersøgelserne på Renseanlæg 1 blev udført i alt fire gange og på Renseanlæg 4 og industriudløbet to gange hver med henblik på at undersøge konsistens i estimerne.

Resultater

Estimering af usikkerhed på prøvetagning

Estimerede usikkerheder på måling (prøvetagning og analyse) i en stikprøve og bidraget fra prøvetagning for ledningsevne er vist i tabel 1.

Anlæg	Tilløb		Afløb	
	Måling totalt	Prøvetagning	Måling totalt	Prøvetagning
Relativ standardafvigelse, CV, %				
Renseanlæg 1	0,09-0,21	n.s.-0,09	0,09-1,6	n.s.
Renseanlæg 2	0,74	0,71	0,12	n.s.
Renseanlæg 3	0,34	n.s.		
Renseanlæg 4	0,60-0,67	0,56-0,64	0,04-0,25	0,15-n.s.
Renseanlæg 5	0,51	0,46		
Industriudløb			19-29	19-29

n.s.: ikke signifikant

Tabel 1 Variation for ledningsevne i en stikprøve fra tilløbs- og afløbsvand /2,3,4/.

I tilløbsvand udgør prøvetagning af en stikprøve til tider den største del af den samlede variation og til tider den mindste del.



Usikkerheden på analysen er mellem 0,2 og 0,35%. Prøvetagning og analyse er dermed af nogenlunde samme størrelsesorden. I afløbsvand fra renseanlæg er bidraget fra prøvetagning generelt ikke måleligt.

Det tolkes som, at opblanding for opløste stoffer generelt er god for både tilløbsvand og afløbsvand fra renseanlæg.

For det undersøgte industriafløb var prøvetagning derimod den altdominerende kilde til variation.

De tilsvarende resultater for total phosphor er vist i tabel 2.

Anlæg	Tilløb		Afløb	
	Måling totalt	Prøvetagning	Måling totalt	Prøvetagning
Relativ standardafvigelse, CV, %				
Renseanlæg 1	3,1-4,8	1,8-4,1	2,1-3,5	n.s.
Renseanlæg 2	3,8	2,8	3,4	n.s.
Renseanlæg 3	3,9	2,0		
Renseanlæg 4	13-15	13-15	3,7-7,2	1,0-6,2
Renseanlæg 5	3,6	2,6		
Industriudløb			24-34	23-33

n.s.: ikke signifikant

Tabel 2 Variation for total phosphor i en stikprøve fra tilløbs- og afløbsvand /2,3,4/.

REFLAB



Prøvetagning bidrager ved måling af total phosphor nogenlunde lige så meget som analyse til den totale variation på målingen ved udtagning af en stikprøve af tilløbsvand. Den analytiske variation er mellem 2,5 og 3,6%. Resultaterne fra Renseanlæg 4 adskiller sig markant fra dette mønster, idet prøvetagning her er den dominerende kilde til variation. Undersøgelsen bekræfter dermed forhåndsantagelsen om utilfredsstillende opblanding på det pågældende renseanlæg.

I afløbsvand fra renseanlæg er variation fra prøvetagning i de fleste tilfælde enten ikke målelig eller lille i forhold til den analytiske variation. Ved den ene prøvetagning adskiller Renseanlæg 4 sig fra dette mønster. Anlægget har lejlighedsvis problemer, og det antages, at det ene tilfælde med stor variation hidrører fra et sådant tilfælde.

I industriafløbet ses lige som for ledningsevne et meget stort variationsbidrag fra prøvetagning.

Undersøgelserne i tilløbsvand til fem renseanlæg, afløbsvand fra tre renseanlæg og afløbsvand fra en industri viser, at variationen for opløste stoffer i en stikprøve, eksemplificeret ved ledningsevne, i vidt omfang kan beskrives ved den analytiske variation. I det undersøgte industriafløb var prøvetagning dog den dominerende kilde til variation.

Variation fra udtagning af de enkelte stikprøver til en sammensat prøve med analyse for opløste stoffer kan dermed negligeres undtagen i særlige tilfælde.

For parametre knyttet til suspenderet stof i afløbsvand, eksemplificeret ved total phosphor, er analytisk variation ligeledes dominerende i de fleste tilfælde. I tilløbsvand bidrager analyse og prøvetagning generelt nogenlunde lige meget til den samlede usikkerhed på udtagning af en stikprøve.

Undersøgelsen viser, at anlæg, hvor opblanding ikke er ideel, udskiller sig klart ved en langt større variation på måling af parametre knyttet til suspenderet stof. Prøvetagning er i så tilfælde den dominerende kilde til variation på måling i stikprøven. Den variografiske analyse kan således identificere anlæg med utilfredsstillende opblanding i tilløbsvand, og der er indikation på, at lejlighedsvis utilfredsstillende opblanding i afløbsvand ligeledes kan identificeres.

Sammenlignelighed af gentagne estimater af variation

Det foregående afsnit viser, at den variografiske analyse giver et objektivt mål til identifikation og kvantitativ beskrivelse af ikke-ideel opblanding. Det er imidlertid vigtigt for anvendeligheden af metoden, at gentagne estimater af variationen på et givet prøvetagningssted giver sammenlignelige resultater med mindre opblandingsforholdene på det enkelte prøvetagningssted er variable.

Prøvetagning er foretaget i alt fire gange på Renseanlæg 1. To prøvetagninger foretaget med ca. et døgn mellemrum med prøvetageren i uændret opstilling mellem de to prøvetagninger. Ca. et år senere er prøvetagningen gentaget to gange, men prøvetager er nedtaget og genopstillet mellem de to prøvetagninger /2, 3/.

På Renseanlæg 4 er prøvetagning foretaget to gange med ca. et års mellemrum. Resultaterne ses i tabel 3 for ledningsevne og tabel 4 for total phosphor.

Renseanlæg	Tilløb		Afløb	
	Måling totalt	Prøvetagning	Måling totalt	Prøvetagning
Nr. 1 2005	1,7	n.s.	1,6	n.s.
Nr. 1 2005	2,9	1,3	1,2	n.s.
Nr. 1 2006	0,21	0,09	0,05	n.s.
Nr. 1 2006	0,09	n.s.	0,09	n.s.
Nr. 4 2006	0,67	0,64	0,04	n.s.
Nr. 4 2007	0,60	0,56	0,25	0,15

n.s.: ikke signifikant

Tabel 3 Variation for ledningsevne ved gentagen prøvetagning og estimering af variation fra udtagning af en stikprøve.

Estimater på relativ standardafvigelse på målingen af ledningsevne er for Renseanlæg 1 i 2005 væsentligt større end alle andre estimater. Det gælder både tilløbsvand og afløbsvand. Årsagen er imidlertid, at standardafvigelsen på analyse i 2005

REF LAB

var langt større end ved de senere målinger. Sammenlignes standardafvigelsen på prøvetagning ses da heller ikke signifikant forskel.

Der ses ikke signifikant forskel mellem estimerne for standardafvigelse på prøvetagning uanset om prøvetager er nedtaget og genopstillet, og uanset der er gået ca. et år mellem nogle af undersøgelserne.

	Tilløb		Afløb	
	Relativ standardafvigelse, CV, %			
Renseanlæg	Måling totalt	Prøvetagning	Måling totalt	Prøvetagning
Nr. 1 2005	3,1	1,8	2,1	n.s.
Nr. 1 2005	3,8	2,8	2,2	n.s.
Nr. 1 2006	4,8	4,1	3,5	n.s.
Nr. 1 2006	3,7	2,7	3,5	n.s.
Nr. 4 2006	13,0	12,7	7,2	6,2
Nr. 4 2007	14,7	14,5	3,7	1,0

n.s.: ikke signifikant

Tabel 4 Variation for total phosphor ved gentagne prøvetagning og estimering af variation fra udtagning af en stikprøve.

De gentagne estimer for standardafvigelse både på måling og prøvetagning er sammenlignelige for alle undersøgelser i tilløbsvand og for Renseanlæg 1 tillige i afløbsvand. For Renseanlæg 4 er der periodiske vanskeligheder i afløbsvandet, hvilket formodes at forklare forskellen mellem estimer for total phosphor i 2006 og 2007.

Der er således god overensstemmelse mellem estimer for prøvetagningsvariation ved gentagne målinger, også ved langt tidsmellemlum.

Sammenlignelighed mellem måleteknikere

Sammenlignelighed af estimer for variation på prøvetagning blev undersøgt ved en sammenlignende prøvetagning udført på Renseanlæg 5 /4/. Den sammenlignende prøvetagning blev gennemført på tilløbsvand. Af hensyn til de pladmæssige forhold omkring prøvetagningsstedet blev prøvetagningen foretaget i en forholdsvis bred spildevandskanal med kraftigt flow.

Måleteknikerne anvendte eget udstyr og tilpassede selv prøvetagningsfrekvens og udtaget volumen i forhold til eget udstyr og behov på analyselaboratoriet. Prøvetagningen strakte sig derfor over forskellig tid for de enkelte måleteknikere, hvorfor en sammenligning af middelværdien af samtlige målinger ikke giver mening.

Under prøvetagningen forekom et tilfælde, hvor total phosphor var markant højere i enkelte stikprøver. Hændelsen kunne observeres visuelt som passage af fast materiale. Det er vurderet, at dette ikke er et udtryk for den generelle opblanding på prøvetagningsstedet, hvorfor det er valgt at foretage databehandling efter udelukkelse af disse resultater.

Deltagernes resultater for ledningsevne ses i tabel 5 og for total phosphor i tabel 6.

Deltager nr.	Relativ standardafvigelse CV, %		
	Måling	Analyse	Prøvetagning
1	i.m.	1,3	i.m.
2	1,15	0,15	1,14
3	0,51	0,23	0,46
4	1,41	0,15	1,40
5	1,16	0,37	1,10
6	1,44	0,18	1,43
7A	1,17	0,08	1,16
7B	0,88	0,19	0,86
8	i.m.	0,81	i.m.

i.m.: ikke målelig

Tabel 5 Variation for ledningsevne estimeret ud fra stikprøver indsamlet af ni forskellige måleteknikere.

Deltager nr.	Relativ standardafvigelse CV, %		
	Måling	Analyse	Prøvetagning
1	3,87	3,39	1,86
2	3,65	1,21	3,44
3	3,89	3,29	2,07
4	2,68	0,91	2,53
5	5,85	2,21	5,42
6	3,01	2,20	2,05
7A	3,28	1,84	2,71
7B	5,41	0,89	5,34
8	6,18	1,58	5,97

Tabel 6 Variation for total phosphor estimeret ud fra stikprøver indsamlet af ni forskellige måleteknikere.

I to tilfælde er det ikke lykkedes at estimere en standardafvigelse for måling for ledningsevne. Det skyldes, at variationen på måling af ledningsevne er meget lille i forhold til den udvikling i ledningsevne, der er sket i løbet af undersøgelsen. Variansen ved gentagne stikprøvetagning i et forsvindende lille tidsrum estimeres ved kurvetilpasning, og på grund af tilfældig variation kan estimatet på variansen blive mindre end nul. Standardafvigelsen (kvadratroden af variansen) kan derved ikke bestemmes. Fænomenet ses ikke for total phosphor, hvor variationen på målinger er større, og ændringen i koncentration i løbet af undersøgelsen mindre.

De relative standardafvigelser for de enkelte deltagere er ikke signifikant forskellige. Det gælder både for målingen og for prøvetagning alene og for både ledningsevne og total phosphor. Standardafvigelserne fundet ved den sammenlignende prøvetagning passer også godt med den variation, der er fundet på andre renseanlæg med god opblanding, jvf. tabel 1 og 2.

Forskellige måleteknikere og prøvetagningsudstyr har således ikke signifikant indflydelse på størrelsen af den estimerede målevariation på det enkelte anlæg.

Konklusion

Referencelaboratoriets undersøgelser omhandler indtil videre alene udtagning af en stikprøve med usikkerhedsbidrag fra prøvetagningsstedet (grad af opblanding) 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.

Undersøgelser viser, at variografisk analyse med måling af en parameter knyttet til suspenderet stof, f.eks. total phosphor, er egnet til at identificere prøvetagningssteder i en spildevandsstrøm, hvor opblanding ikke er ideel. Opblanding for opløste stoffer, her undersøgt ved ledningsevne, er ikke måleligt påvirket af mindre ideel opblanding på renseanlæg. I et stærkt heterogent industriafløb viser både opløst stof og suspenderet stof, at opblandingen og eventuelt andre faktorer ved prøvetagningsstedet ikke er ideelle.

Estimater for variation fra prøvetagning af en stikprøve, dvs. effekten af heterogenitet på prøvetagningsstedet og selve prøvetagningen, er sammenlignelige ved gentagelse af undersøgelsen til forskellig tid, med forskellige udstyr og udført af forskellige måleteknikere.

Referencer

Artiklen er baseret på nedenstående rapporter, som kan hentes på Referencelaboratoriets hjemmeside: www.reference-lab.dk.

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Usikkerhed/fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand - Litteraturundersøgelse og forsøgsskitse, Rapport, 2003.
- /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 i spildevand, Rapport, 2007.

Bekendtgørelse nr. 1353

Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse nr. 1353 af 11. december 2006 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer mv.

Nedenstående notat, som udgør en administrativ tydeliggørelse af specifikke bestemmelser i bekendtgørelse nr. 1353, er den 24. juli 2008 publiceret på Referencelaboratoriets hjemmeside, www.reference-lab.dk:

- Bilag 1.6 Perkolat – analysemetode for COD (19. juni 2008)

Notatet er udarbejdet i samarbejde med By- og Landskabsstyrelsen og er derfor også udtryk for styrelsens opfattelse af bekendtgørelsens bestemmelser.

Metodedatablade

Nedenstående metodedatablad indeholder præciseringer til analysemetode ved målinger, der udføres som grundlag for myndigheders forvaltningsafgørelser, i medfør af bekendtgørelse nr. 1353 af 11. december 2006 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer mv. Metodedatabladet er den 11. juli 2008 publiceret på Referencelaboratoriets hjemmeside, www.reference-lab.dk.

- COD i perkolat (version 1, 08.02.2008)



Telefon: 70 22 42 66
Fax: 70 22 42 55
E-mail: uol@eurofins.dk
Adresse: Strandepplanaden 110
2665 Vallensbæk Strand

www.reference-lab.dk