



PROJEKT "SKJULTE KONTROLLER"

Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 20

2013



AARHUS
UNIVERSITET

DCE - NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

[Tom side]

PROJEKT "SKJULTE KONTROLLER"

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 20

2013

Pia Lassen¹

René K. Juhler²

Martin Skjøtt Linneberg³

¹ Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab

² De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, GEUS

³ Naturstyrelsen, Aalborg



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

- Serietitel og nummer: Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 20
- Titel: Projekt "skjulte kontroller"
- Forfattere: Pia Lassen¹, René K. Juhler², Martin Skjøtt Linneberg³
- Institutioner: ¹Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab, ²De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, GEUS, ³Naturstyrelsen, Aalborg
- Udgiver: Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi ©
URL: <http://dce.au.dk>
- Udgivelsesår: April 2013
Redaktion afsluttet: Marts 2013
Faglig kommentering: AVA-gruppen under NOVANA
- Finansiel støtte: Miljøministeriet
- Bedes citeret: Lassen, P., Juhler, R.K. & Linneberg, M.S. 2013. Projekt "skjulte kontroller". Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 46 s. - Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 20
<http://www.dmu.dk/Pub/TR20.pdf>
- Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
- Sammenfatning: Rapporten omhandler undersøgelse af muligheden for at inddrage "skjulte kontroller" som ekstern kvalitetskontrol i den almindelige prøvetagning i forbindelse med det nationale overvågningsprogram. Selve projektet er udført i forbindelse med prøvetagning på grundvand og spikning med udvalgte uorganiske parametre. Resultaterne og den statistiske analyse viser, at anvendelsen af "skjulte kontroller" vil være et egnet redskab til at etablere statistisk baserede kvalitetsparametre.
- Emneord: NOVANA, ekstern kvalitetskontrol, statistisk evaluering, spikning af prøver
- Layout: Grafisk Værksted, AU-Silkeborg
Foto forside: Grundvandsboring DGU nr. 207.2832, Ishøj. Foto: Pia Lassen
- ISBN: 978-87-7156-000-8
ISSN (elektronisk): 2244-999X
- Sideantal: 46
- Internetversion: Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som
<http://www.dmu.dk/Pub/TR20.pdf>

Indhold

Forord	5
Sammenfatning	6
Summary	8
1 Formål og baggrund	9
2 Metode i felten	10
2.1 Princip for metode	10
2.2 Parametre, koncentrationsniveauer og miljøcentre	10
2.3 Kontrol af spike indhold og holdbarhed	12
3 Statistiske beregninger af data	13
3.1 Beregning af spikeværdier	13
3.2 Statistisk databehandling	14
4 Resultater	17
4.1 Nitrat	18
4.2 Total phosphor	20
4.3 Chlorid	23
4.4 Sulfat	25
4.5 Kalium	27
4.6 Natrium	29
4.7 Kontrol og holdbarhed af spike	31
5 Vurdering af metode	34
5.1 Vurdering af metoden rent praktisk i felten	34
5.2 Vurdering af metoden ud fra resultaterne	34
5.3 Vurdering af holdbarhed	35
6 Konklusion	36
7 Tak til	37
Bilag 1	38
Bilag 2	39
Bilag 3	43
Bilag 4	44
Bilag 5	45

[Tom side]

Forord

Projektet omhandler undersøgelse af, hvorvidt det er muligt at inddrage skjulte kontroller som ekstern kvalitetskontrol i den almindelige prøvetagning i det nationale overvågningsprogram. Selve projektet er udført i forbindelse med prøvetagning på grundvand og spikning med udvalgte uorganiske parametre.

Projektet er finansieret af puljen til tværgående indsatser i NOVANA, og har været et samarbejde mellem DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi (det daværende Danmarks Miljøundersøgelser), De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, GEUS og Naturstyrelsen, Aalborg. Endvidere har Naturstyrelsen Roskilde, Nykøbing og Aalborg deltaget i prøvetagningen og spikningen af prøverne.

Sammenfatning

Formålet med dette projekt har været at undersøge, om det er muligt at anvende spikede prøver til "skjulte kontrolprøver" i forbindelse med de almindelige prøver som en supplerende kvalitetskontrol i det nationale overvågningsprogram.

Projektets design er målrettet mod en indledende karakterisering af anvendeligheden af "skjulte kontroller", baseret på en vurdering af såvel praktiske som beregningsmæssige forhold. Antallet af analyser i projektet var forholdsvis begrænset men dog tilstrækkeligt til en indledende statistisk analyse af anvendeligheden af "skjulte kontroller". På de enkelte parametre kan det begrænsede prøveantal give anledning til relativ stor spredning på analyseresultater, og resultaterne fra projektet kan ikke anvendes til at kvalitetsvurdere laboratoriernes analysemetoder eller andre mere tværgående kvalitetsaspekter. Sådanne vurderinger vil kræve et større statistisk grundlag.

Som matrice er der i projektet anvendt grundvand spiket med en række uorganiske parametre. Prøver og parametre blev bla. valgt ud fra kriterier om at det skal være analyser, der laves på flere danske laboratorier, og analyseparametrene forventedes holdbare. Nitrat, total phosphor (TP), chlorid (Cl), sulfat, kalium (K) og natrium (Na) blev udvalgt til forsøget. Projektet er blevet udført i samarbejde med Naturstyrelsens daværende miljøcentre i Roskilde, Nykøbing og Aalborg, som har bidraget i forbindelse med prøvetagning og spikning.

Prøverne blev spiket i felten og sendt til laboratorierne sammen med miljøcentrenes almindelige prøver. Selve spikning foregik ved afvejning af spike og prøve. Der blev udtaget tre ekstra prøver udover miljøcentrets egen prøve, to spiket og en uspiket, således at der for hver prøvetagning var to spikede og to uspikede. Endvidere blev den koncentrerede spikeblanding analyseret for at vurdere holdbarheden af de enkelte parametre. Analyseresultaterne er efterfølgende samlet blevet statistisk evalueret i henhold til DS/ISO 5725.

Generelt ser det afprøvede princip og de anvendte metoder ud til at fungere fint, og fremgangsmåden kan anvendes til "skjulte kontroller" i bredere omfang i overvågningsprogrammet. Erfaringerne viste også, at selve spikemetoden var håndterbar i felten.

På parameterniveau har konceptet generelt også vist sig robust, men på baggrund af dette projekt anbefales det dog at modificere konceptet i forhold til at medtage nitrat, TP og muligvis natrium. Kontrolmålingerne af spikeampullerne viste lav stabilitet af nitrat og for TP's vedkommende ser holdbarhed ud til at være afhængig af temperaturen. For Na, hvor laboratorierne generelt målte lavere end den beregnede spikeværdi, kan resultaterne ikke umiddelbart forklares, da analysen af spiken ikke viste tegn på lav stabilitet. Specielt nitrat er en væsentlig parameter i overvågningssammenhænge, som det derfor er relevant at få med. Der kræves en nærmere undersøgelse af stabiliteten af spikeopløsningerne for de parametre, der ønskes medtaget i et egentligt overvågningskoncept.

Det gennemførte projekt og den statistiske analyse i rapporten viser, at anvendelsen af "skjulte kontroller" vil være et egnet redskab til at etablere statistisk baserede kvalitetsparametre i det nationale overvågningsprogram. Der vil dog være behov for en tilpasning af konceptet samt en bedre statistisk dokumentation, før det rutinemæssigt kan tages i brug i det nationale overvågningsprogram.

Summary

The purpose of this project is to investigate the possibility of using spiked samples as "hidden controls" in connection with the ordinary sampling in the national monitoring program. The design of the project is focused on an evaluation of the applicability of "hidden controls" based on an assessment of practical as well as calculation conditions. The number of analyses is low but considered sufficient for this evaluation. However, for single parameters the statistical data are insufficient for an evaluation of the laboratories' analytical methods or other quality parameters. This will need much larger statistical data.

Groundwater samples were selected as a model and spiked with inorganic parameters. The samples and parameters were selected based on the criteria that the analyses should be performed by several Danish laboratories, and that the analytical parameters should be relatively stable. Nitrate, total phosphor (TP), chloride (Cl), sulphate, potassium (K) and sodium (Na) were selected for investigation. The project was conducted in collaboration with the Nature Agency's former environmental centres in Roskilde, Aalborg and Nykøbing.

The samples were spiked in the field and sent to the laboratories together with the ordinary samples from the environmental centres. The spiking of the samples was performed by weighing sample and spike. Three additional samples were taken together with the sample from the environmental centre, two were spiked and one left unspiked; giving two spiked and two unspiked samples. The spike mixture was also analysed in order to evaluate the stability of the parameters. The analytical results were evaluated according to DS/ISO 5725.

In general the tested principle and the method seem to work well and the procedure can be used for "hidden controls" in a broader range in the monitoring programme. The project also showed that the procedure for spiking samples in the field was easy to handle.

For most of the parameters, the results seemed sufficiently robust. However, according to the results from the project it is recommended to modify the concept in order to be able to include nitrate, TP and sodium. The measurements of the spike mixture showed low stability of nitrate, and TP's stability seemed to depend on the storage temperature. For Na where the laboratories in general measured lower concentrations than the calculated value, the results cannot be explained as the analysis of the spike mixture did not indicate instability. Especially nitrate is an important parameter in the monitoring programme, and further investigations of the stability are needed in order to include these parameters.

The project and the statistical analysis in the report show that "hidden controls" is a suitable tool to establish statistically based quality parameters in the national monitoring programme. There is, however, a need for adjustment of the concept and for a better statistical documentation before it can be used as standard procedure in the monitoring programme.

1 Formål og baggrund

Der er et generelt ønske om at sikre analysekvaliteten i det nationale overvågningsprogram. Præstationsprøvninger, som pt. udgør den eksterne kvalitetskontrol, udbydes kun i begrænset omfang, og tendensen er at der bliver færre præstationsprøvninger. Det kunne derfor være ønskværdigt at supplere kvalitetskontrollen med ekstra kontrolprøver. En mulighed er at medsende "skjulte kontrolprøver" i forbindelse med de almindelige prøver, der udtages i felten. Princippet har med gode resultater fundet anvendelse i det nationale program for pesticidvarsling VAP (www.pesticidvarsling.dk), og erfaringer herfra har bl.a. dannet grundlag for at afklare, om princippet med skjulte kontroller kan anvendes mere udbredt i overvågningssammenhænge. Dette projekt afprøver et princip på andre komponenter end pesticider, og giver en baggrund for at vurdere, om det i praksis kan lade sig gøre at anvende skjulte kontrolprøver som en supplerende kvalitetskontrol i det nationale overvågningsprogram.

Som model for dette er der i projektet anvendt grundvandprøver som er spiket med en række uorganiske parametre. Prøver og parametre er bl.a. valgt ud fra kriterier om at det skal være analyser, der laves på flere danske laboratorier, og analyseparametrene forventes holdbare.

Analyseresultaterne er efterfølgende samlet blevet statistisk evalueret. På basis af dette sammenstiller denne rapport resultaterne og giver en vurdering af hvorvidt kontrolprøver kan inddrages rutinemæssigt i det nationale overvågningsprogram. Der er i dette projekt ikke blevet foretaget sammenligning mellem metoder eller karakterisering af problemstoffer og lignende, da kvalitetskontrollen skal være så nær praksis som mulig og reflektere det samlede niveau for kvaliteten i programmet.

Projektet er udført i samarbejde med Naturstyrelsen, som har forestået prøvetagning og indsamling af analyseresultaterne.

2 Metode i felten

2.1 Princip for metode

Kontrolprøver af grundvand blev indsamlet lokalt og spiket i felten (beskrivelse af procedure findes i bilag 4).

Efter spikning i felten blev de skjulte kontroller sendt til laboratorierne sammen med miljøcentrenes almindelige prøver. Ved hver prøvetagning blev der udtaget tre ekstra prøver udover miljøcentrets egen prøve. Heraf blev to spiket, mens den sidste forblev uspiket og således svarende til miljøcentrets egen prøve. Dette gav et statistisk grundlag for dels at vurdere spredningen på spikningerne, dels spredning ved de almindelige målinger. Ved denne metode vurderes det samtidig, at analyselaboratoriet ikke på forhånd kunne identificere de spikede kontrolprøve. Dermed blev skabt et realistisk udgangspunkt for samlet at kontrollere analyserne i overvågningsprogrammet, helt fra felt til endeligt data resultat.

For at skabe et tilstrækkeligt statistisk grundlag deltog tre miljøcentre i projektet med hver fire prøvetagningssteder.

2.2 Parametre, koncentrationsniveauer og miljøcentre

Som udgangspunkt for projektet var det planlagt, at der skulle foretages 5 prøvetagninger ved tre miljøcentre. Imidlertid viste prøvetagningerne sig at være meget tidskrævende, og antallet af prøver pr miljøcenter blev derfor reduceret til fire. Der var således i alt 12 prøver til den statiske vurdering, hvilket blev vurderet som acceptabelt.

2.2.1 Miljøcentre

Miljøcentrene i Roskilde, Nykøbing og Aalborg indvilligede i at deltage. Dermed blev det muligt at inddrage tre forskellige laboratorier til at foretage analyserne. De udvalgte borerer ses i Bilag 1.

2.2.2 Parametre

GEUS anbefalede følgende parametre til projektet: NVOC ("ikke flygtigt organisk kulstof"), nitrat, total phosphor (TP), chlorid (Cl), sulfat, kalium (K) og natrium (Na). Parametre blev bla. valgt ud fra kriterier om at det skal være analyser, der laves på flere danske laboratorier, og analyseparametrene forventedes holdbare. NVOC viste sig imidlertid ikke håndterbar, da den bliver udtaget i prøveflasker på 100 ml, hvilket ville give for stor usikkerhed i henhold til spikningsmetoden (se nedenfor). De øvrige parametre indgik i projektet.

2.2.3 Spikekoncentrationer

Data fra det nationale overvågningsprogram indsamles og lagres løbende i en national database. På baggrund af disse historiske data estimerede GEUS gennemsnitlige koncentrationer i danske grundvandsboringer, og dette vidensgrundlag blev anvendt til at fastsætte forslag til en række spikekoncentrationer. Imidlertid viste det sig, at det var vanskeligt ved de tre specifikke miljøcentre at finde borerer, hvor grundvandet indeholdt relevante koncentrationer af de udvalgte parametre, hvorfor spikekoncentrationer blevet hævet på basis af koncentrationsniveauerne i de udvalgte borerer for ikke at

give for høj usikkerhed på bestemmelse af de spikede værdier. Dette kan være tilfældet, hvis koncentrationsniveauet i boringen ligger meget højere end spikeværdien.

2.2.4 Referencematerialer til spiken

Der blev primært anvendt certificerede referencematerialer til sammensætning af spiken. Der anvendtes to forskellige VKI reference materialer: Hovedkomponenter til drikkevandsanalyser (QC DWB) og næringsstoffer til vandanalyser (QC WW3). For nitrat anvendtes Aldrich Ultrapure NaNO₃ (99,995% renhed), da det ikke var muligt at skaffe et certificeret opløst referencemateriale af nitrat i tilstrækkelig høj koncentration. Aldrich Ultrapure NaNO₃ blev afvejet og opløst i demineraliseret vand.

Der blev anvendt et sammenstik af de to certificerede referencematerialer og stamopløsningen af nitrat i demineraliseret vand, som blev anvendt som spikeopløsning. Koncentrationsniveauerne i spikeopløsningen kan ses i tabel 2.1. Ved beregning af koncentrationen af natrium indgik der således også et bidrag fra NaNO₃.

Der blev fremstillet friske spikeopløsninger, således at der ikke var mere end 14 dage mellem fremstilling af spikeopløsning og prøvetagninger.

Tabel 2.1. Gennemsnitlig koncentration af den spikeopløsning, som blev anvendt til spikning af prøverne i felten.

Parameter	Nitrat	Total phosphor	Chlorid	Sulfat	Kalium	Natrium
spikekoncentration i stamopløsning (mg/l)	416	3,8	597	599	49	654

2.2.5 Spikningsmetode

Efter dialog med miljøcentrene blev der valgt en spikningsmetode, hvor en kendt mængde spikeopløsning blev tilsat i et forholdsvis stort volumen (fortyndingsfaktor 1:20) kombineret med afvejning af prøven før og efter tilsætning af spikeopløsningen, således at koncentrationen af spike i prøven kunne beregnes. Fordelen var bla. at man ikke behøvede at skylle spikeflasken, da de sidste dråber i flasken ikke ville have statistisk betydning for usikkerheden. Ved vejning på en 1 grams vægt vil afvejning et prøveløbet på 1000 ml give en usikkerhed på 0,1 %. For afvejning af 50 ml spike vil usikkerheden blive 2 % under ideelle forhold. Imidlertid vil usikkerheden i felten reelt nok være større. Kravet til præcision, i henhold til Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 866 af den 1/6 2010: "Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.", er for flere parametre 1-2 %, mens kravet for præstationsprøvninger er 10-20 % afvigelse fra referenceværdi, se også afsnit 5.1. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 866 af den 1/6 2010 var gældende på tidspunktet for projektet, og vurderingerne er derfor foretaget i forhold til kravene heri. Bekendtgørelsen er efterfølgende blevet afløst af Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 900 af 25. august 2011: "Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger".

En alternativ metode, hvor selve spikningen skulle foregå i målekolber med efterfølgende omhældning til prøveflasker, blev vurderet uanvendelig. Metoden forekom for besværlig for prøvetageren under feltforhold og kontrolprøverne og miljøcentrets egne prøver ville blive håndteret forskelligt efter denne procedure.

Selve spikningen af prøver foregik i forbindelse med prøvetagningen ved direkte spikning. Prøveflaskerne blev vejlet tomme, efter tilsætning af spike og efter fyldning. Derved kan den faktiske spikeværdi beregnes. Der blev anvendt en vægt med 1 grams præcision. Spiken var i et passende volumen (50 ml/1000 ml prøve) i en vial med skruelåg med teflonindlæg.

Prøvetageren udtog 4 prøver, hvoraf den ene var miljøcentrets sædvanlige prøve. Af de tre ekstra prøver forblev en prøve uspiket, mens de 2 andre blev spikket som beskrevet nedenfor. Der blev udfærdiget en vejledning for prøvetagerne, se bilag 4 og et vejeskema til notering af vejetal, se bilag 5.

Den praktiske udførsel af prøvetagning af de to uspikede prøver var som ved normal prøvetagning. For de spikede prøver var proceduren følgende:

- Prøveflasken vejes og vægten noteres. Der skal anvendes en vægt med følsomhed på 1 gram til afvejningen
- Spiken tilsættes/overføres til prøveflasken og flasken vejes igen og vægten noteres
- Prøveflasken fyldes op til normalt volumen. Flasken vejes igen og vægten noteres. Prøven opblandes under påfyldning
- Prøverne mærkes på en sådan måde, at laboratorierne ikke kan kolbe dem til de almindelige prøver

Resultaterne fra laboratorierne for tre ekstra prøver, som blev taget sammen med MC's prøve, blev sendt direkte til projektet, således at der ikke blev indrapporteret fejlagtige data til Jupiter.

2.3 Kontrol af spike indhold og holdbarhed

En række spikeopløsninger blev analyseret for at teste for indhold og holdbarhed. Der blev dels testet tre spikes i vials opbevaret ved stuetemperatur efter 3 måneder, dels fra den tilsvarende stamflaske opbevaret 3 måneder på køl og en spike opbevaret 14 dage på køl. Alle prøver blev analyseret i tripelbestemmelse.

3 Statistiske beregninger af data

3.1 Beregning af spikeværdier

Baseret på afvejningerne af de tilsatte spikevolumener blev spikeværdierne for de enkelte prøver beregnet. Disse blev så sammenholdt med de af laboratoriet målte værdier på de spikede prøver minus de målte værdier på de ikke spikede prøver, korrigeret for det tilsatte spikevolumen (svarede til ca. 5%).

Beregningsformler:

Bestemmelse af koncentrationen $C_{\text{prøve}}$ af tilsat spike i prøveflasken

$$C_{\text{prøve}} = \frac{m_{\text{spike}} * C_{\text{spike}}}{m_{\text{prøve}}}$$

m_{spike} er vægten af tilsat spike i prøven, C_{spike} er koncentration af spiken, $m_{\text{prøve}}$ er vægten af den endelige prøve inklusiv spike.

Den ikke-spikede prøve bliver ikke ligesom den spikede prøve "fortyndet" med den væskemængde, som er indeholdt i spiken. Spikevolumenet er forholdsvis højt (ca. 5 %). Før nulprøven kan fratrækkes laboratoriets målte værdi af den spikede prøve, skal der foretages en korrektion af den målte koncentrationen i nulprøven, svarende til fortynding med spikevolumenet.

$$C_{0\text{korr}} = C_0 - \frac{C_0 * m_{\text{spike}}}{m_{\text{prøve}}}$$

C_0 er den målte koncentration af nulprøven, dvs. den ikke-spikede prøve, mens m_{spike} og $m_{\text{prøve}}$ refererer til den spikede prøve. Koncentrationen i nulprøven korrigeret for tilsat spikevolumen ($C_{0\text{korr}}$) skal beregnes individuelt for hver spiket prøve.

Laboratoriernes målte koncentration af den tilsatte spike $C_{\text{måltspike}}$ beregnes som

$$C_{\text{måltspike}} = C_{\text{måltprøve}} - C_{0\text{korr}}$$

$C_{\text{måltprøve}}$ er laboratoriets målte værdi af den spikede prøve. For nulprøver, hvor måleværdien er under detektionsgrænsen, er detektionsgrænsen anvendt til beregning af den målte spikeværdi.

I bilag 2 ses de oprindelige måledata sammenlignet med de præcise spikekoncentrationer.

På grund af den anvendte spikemetode med afvejning varierede spikekoncentrationerne i de enkelte prøveflasker en smule. For at kunne sammenligne alle prøverne blev en gennemsnitlig spikekoncentration beregnet, og alle målte koncentrationer blev normaliseret i forhold til denne. Derved kunne datamaterialet behandles statistisk som ægte dobbeltbestemmelser, og alle data kan sammenlignes.

Den normaliserede målte spikekoncentration (C_{nms}) beregnes som

$$C_{nms} = C_{m\ddot{a}ltspike} * \frac{C_{bs-gns}}{C_{bs}}$$

C_{bs} er den beregnede spikekoncentration for den pågældende prøve og C_{bs-gns} er den gennemsnitlige beregnede spikekoncentration.

3.2 Statistisk databehandling

De normaliserede data blev behandlet statistisk efter DS/ISO 5725: Nøjagtighed (korrekthed og præcision) af målemetoder og resultater.

3.2.1 Indledende analyse af prøvepar for statistisk afvigende resultater

Indledningsvis blev de enkelte datapar vurderet på, om de var statistisk forskellige fra de andre datapar (de såkaldte outliers) som gruppe og derfor ikke bør indgå i den videre databehandling.

Data blev testet for outliers vha. Cochran's og Grubb's tests i henhold til ISO 5725:

Cochran's test gennemføres for at identificere par med usædvanlig stor indbyrdes spredning, dvs. to målinger som giver relativt stor forskel i målt indhold set i forhold til andre prøvepar

Derefter udføres Grubb's test for at identificere parvise målinger hvor gennemsnittet afviger når der sammenlignes med et gennemsnit på tværs af alle prøvepar

Endvidere blev der testet for Grubb's dobbelt outlier for at identificere "dobbelt outliers". I denne test sammenlignes de to mest ekstreme prøvepar med afvigende gennemsnit af de øvrige prøvepar. Outliere af denne type vil ikke komme til udtryk i den almindelige Grubb's outlier test

Signifikant afvigende resultater på 99% niveau (outlier) på basis af disse tests udelukkes fra den videre statistiske databehandling, mens resultater som afviger på 95%-niveau (stragglers) bibeholdes.

Til beskrivelse af intern-laboratorie variabilitet og inter-laboratorie variabilitet blev der lavet Youden plots. I denne type plot afbildes de enkelte laboratoriers måleresultater overfor hinanden, og det er samtidigt muligt at vurdere niveauet i forhold til det normerede indhold (normaliseret). I plottet er der endvidere indlagt hjælpelinjer i forhold til Grubb's og Cochran's outlier tests, og en række statiske nøgleparametre blev beregnet og angivet i tabeller:

Der blev beregnet middelværdi og spredning på de normaliserede værdier fra både prøvepar og generelt af alle prøver. På baggrund af den generelle middelværdi, $C_{nms-gns}$, over alle prøver blev den overordnede genfinding i % bestemt i forhold til den gennemsnitlige beregnede spikeværdi (C_{bs-gns}).

3.2.2 Spredning og variation indenfor og mellem prøvepar

Spredning og variation kan forekomme både på det enkelte laboratoriums parvise målinger og mellem laboratorierne. I metodeafprøvning kigges der generelt på spredning mellem prøvepar (reperterbarhed, $S(r)$), spredning

mellem prøvepar målt på de forskellige laboratorier (laboratoriespredning S(L)) og den totale spredning (reproducerbarhed S(R)).

I dette projekt blev der beregnet repeterbarhed S(r), som er spredningen mellem prøvepar. Dette beregnes som gennemsnittet på standardafvigelsen mellem de enkelte prøvepar.

Laboratoriespredningen S(L), som er spredningen mellem de forskellige prøvepar. S(L) beregnes som standardafvigelsen, S(m), mellem prøvernes middelværdi og fratrukket repeterbarheden, S(r). Ved beregning af S(L) betragtes alle prøvepar som uafhængige, og der tages således ikke hensyn til, at der kun er 3 deltagende laboratorier.

$$S(L)^2 = S(m)^2 - \frac{S(r)^2}{2}$$

Reproducerbarheden S(R), som er den totale spredning og som beregnes som:

$$S(R)^2 = S(r)^2 + S(L)^2$$

De værdier for spredning og variation, der er beregnet ovenfor, kan omregnes til relative værdier, som er mere sammenlignelige på tværs af de forskellige stoffers koncentrationsniveauer. Interlaboratorie variationskoefficienten, CV(r), og den totale variationskoefficient, CV(R), er de relative værdier af S(r) og S(R) i forhold til den beregnede spikeværdi, $C_{\text{prøve}}$.

Interlaboratorie variationskoefficienten, CV(r)

$$CV(r) = \frac{S(r)}{C_{\text{prøve}}} * 100$$

Den totale variationskoefficient, CV(R)

$$CV(R) = \frac{S(R)}{C_{\text{prøve}}} * 100$$

3.2.3 Afvigelse mellem prøvepar og i forhold til spikeværdi

Repeterbarheds- og reproducerbarhedsgrænser beskriver, hvor meget værdierne i et prøvepar maksimal må afvige fra hinanden for ikke at være signifikant forskellige (repeterbarhedsgrænse, r) samt hvor meget to forskellige prøvepar må afvige fra hinanden for ikke at være signifikant forskellige (reproducerbarhedsgrænse, R). Dette blev beregnet for 95 % fraktilen som:

$$r = 2,8 * S(r)$$

$$R = 2,8 * S(R)$$

Endvidere blev der foretaget en tosidet t-test for følgende nul-hypoteser (H_0) (se tabellerne 4.1.3 til 4.6.3):

1) H_0 : "De to prøvepar er ens".

Her beregnes t-værdien som

$$t = \left| \sqrt{n} * \frac{d_c}{s_{diff}} \right|$$

hvor n er antal prøvepar, d_c er den gennemsnitlige differens mellem prøver og s_{diff} er spredningen på prøvedifferencen. På baggrund af n og t kan der findes en P-værdi som viser, om den gennemsnitlige differens mellem hver prøve i et prøvepar er tæt på nul. Ligger P-værdien over 0,05 betragtes de to prøver som værende ens. Er P-værdien under 0,05 afvises nul-hypotesen.

2) H_0 : "Den målte middelværdi af spiken afviger ikke signifikant fra den beregnede værdi."

Her beregnes t-værdien som

$$t = \left| \sqrt{n} * \frac{C_{nms-gns} - C_{bs-gns}}{s_y} \right|$$

hvor $C_{nms-gns}$ er den normaliserede målte middelværdi af prøverne, C_{bs-gns} er den gennemsnitlige beregnede spikeværdi og s_y er den gennemsnitlige spredning på prøvepars middelværdi. Igen kan n og t anvendes til at fastlægge en P-værdi, som her kan anvendes til at teste om den normaliserede målte middelværdi afviger signifikant fra den beregnede spikeværdi. Ligger P-værdien under 0,05 afvises nul-hypotesen. For P-værdi over 0,05 betragtes den beregnede spikeværdi som værende sand, og de godkendte prøvepars middelværdier ikke er signifikant forskellige fra den nominelle værdi.

4 Resultater

I dette kapitel gennemgås kvalitetsdata for de målte stoffer enkeltvis. I nedenstående afsnit er knyttet forklaringer til tabeller og figurerer samt uddybende generelle bemærkninger, som gælder alle stoffer. Lokalteterne, hvor prøverne er udtaget, er angivet i Bilag 1. Tabellerne 4.1.1 til 4.6.1 indeholder de målte spikeværdier på de to prøver (B og C prøven) efter normalisering i henhold til en gennemsnitlig spikeværdi. De oprindelige data, som indgår i beregningerne, findes i Bilag 2, mens feltmålinger foretaget i forbindelse med prøvetagning findes i Bilag 3. Endvidere angives gennemsnitværdier og spredning af prøvepar samt absolut og relativ afvigelse mellem den beregnede spikeværdi og gennemsnitværdierne af prøvepar.

Outliere i henhold til Cochran's og Grubb's test er i tabellerne markeret med en parentes.

For prøvetagningssted 1 blev der ved en fejl ikke analyseret for natrium og kalium i nulprøven samt de to spikede prøver (A, B og C).

Tabellerne 4.1.2 til 4.6.2 indeholder de af laboratoriet målte værdier for nulprøven uden spike (A prøven) samt den tilsvarende miljøcenter prøve (MC prøven), som repræsenterer den almindelige prøvetagning i overvågningsprogrammet. Værdier markeret med fed er under detektionsgrænsen (angivet). Endvidere angives gennemsnitværdier samt absolut og relativ og spredning af prøvepar.

For 2MC er der ingen målinger, da prøven ved en fejl ikke blev afleveret til laboratoriet.

Youden plottene anvendes til at give et visuelt billede af analyseresultaternes fordeling. I Youden plottene er de målte spikekoncentrationer fra prøveparrene i skemaerne 4.1.1 til 4.6.1 afbildet mod hinanden. De beregnede spikeværdier er afbildet med grønne linjer parallelle med y- hhv. x-aksen. Den røde linje repræsenterer $y = x$. Afskæringslinjerne repræsenterer grænsen for outlier data og såkaldte stragglers baseret på Cochran's (lys blå) henholdsvis Grubb's (gul) enkelt outlier tests. En straggler er et datapunkt der, ifølge Cochran's test, ligger udenfor på 5 % (tynd lys blå linje) men indenfor 1 % (fed lys blå linje) niveau. Stragglers medtages i den videre statistiske analyse. Datasæt der ligger udenfor 1 % outlier niveau linjen (fed lys blå linje) diskvalificeres og udgår af datamaterialet i den videre statistiske analyse.

Analogt gælder det for Grubb's enkelt outlier test, at stragglers, dvs. datapunkter, der ligger udenfor de tynde gule linjer men indenfor de fede gule linjer, bibeholdes i den videre analyse. Datasæt der ligger udenfor fede gule linjer afviger signifikant fra det fælles laboratoriegennemsnit og udelades i den videre statistiske behandling. I tilfælde hvor der er dobbelt outliere, ifølge Grubb's dobbelt outlier test, vil disse være specifikt markeret med blå, fed font på 5 % niveau og rød, fed, kursiv font på 1 % niveau.

Tabellerne 4.1.3 til 4.6.3 indeholder en række statistiske nøgleparametre. Disse er dels beskrevet i selve tabellerne dels i afsnit 3.2.

Resultaterne er sammenlignet med analysekvalitetskravene i Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 866 af den 1/6 2010: "Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.". Der er taget udgangspunkt i kravene til ekstern kvalitetskontrol, dvs. præstationsprøvninger.

Krav til ekstern kvalitetskontrol i bekendtgørelse nr. 866 er fastlagt ud fra kvalitetsklasser og er opstillet som to krav. Dels et absolut krav baseret på s_{Tmax} og dels et relativt krav. Kravene er angivet nedenfor.

Krav til ekstern kvalitetskontrol, maksimal afvigelse i forhold til en nominal værdi:

Kvalitetsklasse 1: $3 \cdot s_{Tmax}$ eller 10 %

Kvalitetsklasse 2: $4 \cdot s_{Tmax}$ eller 20 %

Kvalitetsklasse 3: $5 \cdot s_{Tmax}$ eller 30 %

I vurdering af overholdelse af krav skal kun det krav, der giver den højeste værdi anvendes. Typisk anvendes absolutte krav til lave koncentrationsniveauer og relative krav til høje koncentrationsniveauer.

Det er ikke muligt at vurdere spredningen mellem de enkelte prøvepar ud fra s_{Tmax} , da s_{Tmax} er fastlagt ud fra den gennemsnitlige spredning på en serie af dobbeltbestemmelser.

I afsnit 4.7 opsummeres resultaterne for analyse af selve spikeopløsningen.

4.1 Nitrat

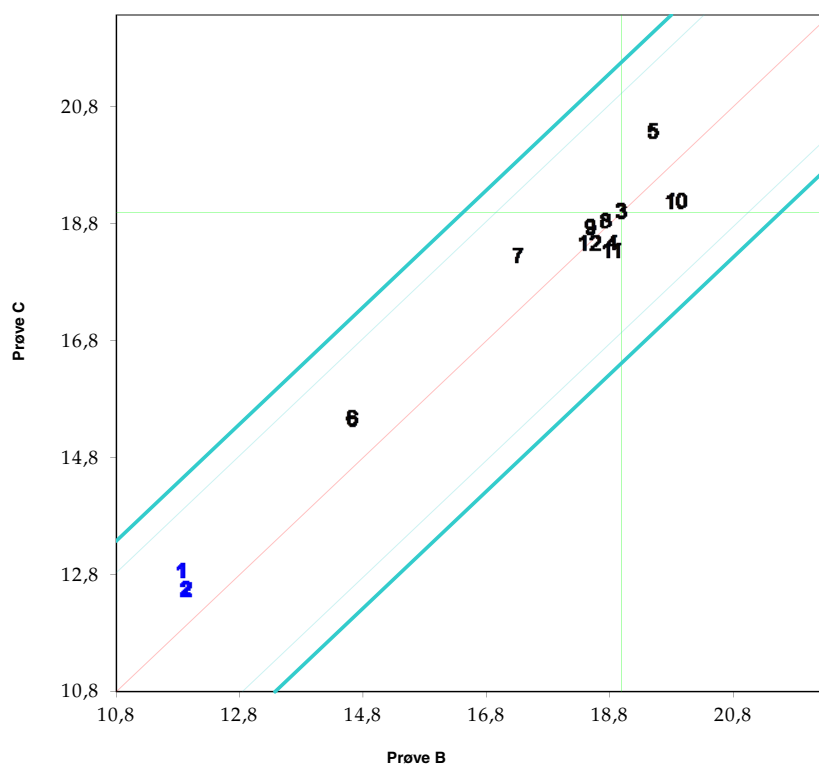
Kvalitetskrav fra bkg. nr. 866 for nitrat er kvalitetsklasse 1 og s_{Tmax} 0,3 mg/l. Det betyder at den tilladelige afvigelse fra nominal værdi er 0,9 mg/l eller 10 %. Den største værdi af de to krav anvendes.

Tabel 4.1.1. Normaliserede måleværdier for spike for nitrat [mg/L], Spikeværdi: 19,0 mg/l.

Prøvetagningssted	normaliseret måleværdi B	normaliseret måleværdi C	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	abs afv. fra spikeværdi	rel afv. % fra spikeværdi
1	11,9	12,8	12,4	0,67	-6,6	-34,9
2	11,9	12,5	12,2	0,40	-6,8	-35,6
3	19,0	18,9	19,0	0,03	0,0	-0,1
4	18,9	18,4	18,6	0,30	-0,3	-1,8
5	19,5	20,3	19,9	0,59	0,9	4,9
6	14,6	15,4	15,0	0,55	-4,0	-20,9
7	17,3	18,2	17,8	0,63	-1,2	-6,4
8	18,7	18,8	18,8	0,04	-0,2	-1,1
9	18,5	18,7	18,6	0,14	-0,4	-2,2
10	19,9	19,1	19,5	0,53	0,5	2,8
11	18,9	18,3	18,6	0,40	-0,4	-2,2
12	18,5	18,4	18,4	0,04	-0,6	-2,9

Tabel 4.1.2. Indrapporterede analyseresultater for uspikede nulprøver (C₀), nitrat [mg/L].
Værdier markeret med fed er under detektionsgrænsen (angivet).

Prøvetagnings- sted	Måleværdi MC	Måleværdi A	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	rel afv. % mellem prøvepar
1	<0,01	0,038	0,024	0,020	82,5
2		<0,01			
3	0,231	0,225	0,228	0,004	1,9
4	2,55	2,43	2,490	0,085	3,4
5	66	63	65	2,121	3,3
6	120	120	120	0,000	0,0
7	81	79	80	1,414	1,8
8	18	18	18	0,000	0,0
9	0,195	0,22	0,208	0,018	8,5
10	0,041	0,042	0,042	0,001	1,7
11	<0,03	<0,03	0,03	0,000	0,0
12	<0,03	<0,03	0,03	0,000	0,0



Figur 4.1. Youden plot for nitrat (mg/L).

Tabel 4.3.3. Statistiske parametre for nitrat.

Beskrivelse af parameter	Værdi
Antal prøvepar som indgår i statistikken, n (B,C)	12
Gennemsnitlig beregnet spikekoncentration, C_{bs-gns} , [$\mu\text{g/L}$] (B,C)	19,0
Middelværdi af prøver (normaliseret), $C_{nms-gns}$ [$\mu\text{g/L}$]	17,4
Genfinding [%]	91,6
Laboratoriespredning, S(L)	2,66
Repetérbarhed, S(r)	0,42
Reproducerbarhed, S(R)	2,69
Repetérbarhedsgrænse, r	1,18
Reproducerbarhedsgrænse, R	7,53
Interlaboratorie variationskoefficient CV(r)	2,2
Total variationskoefficient, CV(R)	14,0
Gennemsnitlig differens mellem prøvepar, d_c	-0,203
Spredning på prøve-differensen mellem prøvepar, S_{diff}	0,598
Gennemsnitlig spredning på prøvepars middelværdi, s_y	2,673
t-værdi for nul-hypotesen: Prøvepar er ens	1,174
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,265
t-værdi for nul-hypotesen: Spikeværdi og målte værdier er ens	2,062
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,064

For nitrat overholder tre prøvepar (nr. 1, 2 og 6) ud af tolv ikke bekendtgørelsens krav baseret på afvigelse fra beregnet spikeværdi, deres værdier er generelt for lave. For den ene er koncentrationen i nulprøven dog seks gange så høj som spiken og det kan give en højere usikkerhed. Genfindingen ligger noget lavt, men det skyldes primært de tre afvigende resultater. Fjernes disse fra beregningen er genfindingen 98,9 %. Bortset fra de tre prøvepar ligger resten jævnt fordelt rundt om den beregnede spikeværdi. Selv når de tre prøvepar med lave værdier inddrages i den statistiske dataanalyse er de to nul-hypoteser sande, dvs. prøverne er ens og de afviger ikke signifikant fra den beregnede spikeværdi. Den totale variationskoefficient er ca. 6 gange højere end interlaboratorie variationskoefficienten, hvilket viser, at det primære bidrag til den totale spredning kommer fra spredningen mellem forskellige laboratoriers målinger.

4.2 Total phosphor

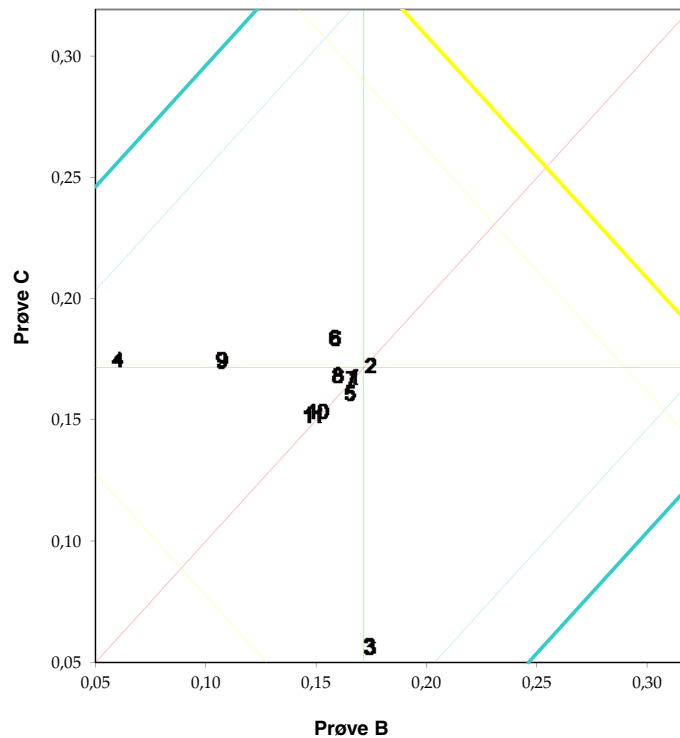
Kvalitetskrav fra bkg. nr. 866 for total phosphor er kvalitetsklasse 2 og S_{Tmax} 0,003 mg/l. Det betyder at den tilladelige afvigelse fra nominal værdi er 0,012 mg/l eller 20 %. Den største værdi af de to krav anvendes.

Tabel 4.2.1. Normaliserede måleværdier for spike for total phosphor [mg/L], Spikeværdi: 0,172 mg/l.

Prøvetagningssted	normaliseret måleværdi B	normaliseret måleværdi C	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	abs afv. fra spikeværdi	rel afv. % fra spikeværdi
1	0,169	0,167	0,168	0,0010	-0,004	-2,4
2	0,175	0,172	0,174	0,0025	0,001	0,8
3	0,175	0,056	0,115	0,0843	-0,057	-33,1
4	0,061	0,174	0,118	0,0800	-0,054	-31,6
5	0,166	0,161	0,163	0,0039	-0,009	-5,0
6	0,159	0,183	0,171	0,0167	-0,001	-0,7
7	0,167	0,166	0,166	0,0002	-0,006	-3,3
8	0,161	0,168	0,164	0,0051	-0,008	-4,5
9	0,108	0,174	0,141	0,0465	-0,031	-18,3
10	0,152	0,153	0,152	0,0009	-0,020	-11,5
11	0,150	0,151	0,150	0,0011	-0,022	-12,6
12	(0,151)	(2,654)	(1,403)	(0,0000)	(1,231)	(715,0)

Tabel 4.2.4. Indrapporterede analyseresultater for uspikede nulprøver (C₀), total phosphor [mg/L]. Værdier markeret med fed er under detektionsgrænsen (angivet).

Prøvetagnings- sted	Måleværdi MC	Måleværdi A	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	rel afv. % mellem prøvepar
1	0,03	0,025	0,028	0,004	12,9
2		0,045	0,045		
3	0,022	0,021	0,022	0,001	3,3
4	<0,01	<0,01	0,010	0,000	0,0
5	0,019	0,02	0,020	0,001	3,6
6	0,038	0,039	0,039	0,001	1,8
7	0,026	0,019	0,023	0,005	22,0
8	0,019	0,017	0,018	0,001	7,9
9	0,093	0,094	0,094	0,001	0,8
10	0,011	0,016	0,014	0,004	26,2
11	0,021	0,02	0,021	0,001	3,4
12	0,026	0,019	0,023	0,005	22,0



Figur 4.2. Youden plot for total phosphor (mg/L). Prøvetagningssted 12 (outlier) er ikke medtaget på figuren af grafiske årsager.

Tabel 4.2.3. Statistiske parametre for total phosphor.

Beskrivelse af parameter	Værdi
Antal prøvepar som indgår i statistikken, n (B,C)	11
Gennemsnitlig beregnet spikekoncentration, C_{bs-gns} , [$\mu\text{g/L}$] (B,C)	0,172
Middelværdi af prøver (normaliseret), $C_{nms-gns}$ [$\mu\text{g/L}$]	0,153
Genfinding [%]	88,9
Laboratoriespredning, S(L)	0,0000
Repetierbarhed, S(r)	0,0396
Reproducerbarhed, S(R)	0,0396
Repetierbarhedsgrænse, r	0,1109
Reproducerbarhedsgrænse, R	0,1109
Interlaboratorie variationskoefficient CV(r)	23,0
Total variationskoefficient, CV(R)	23,0
Gennemsnitlig differens mellem prøvepar, d_c	0,008
Spredning på prøve-differensen mellem prøvepar, S_{diff}	0,056
Gennemsnitlig spredning på prøvepars middelværdi, s_y	0,021
t-værdi for nul-hypotesen: Prøvepar er ens	0,444
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,666
t-værdi for nul-hypotesen: Spikeværdi og målte værdier er ens	3,0839
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,0116

For total phosphor er en prøve blevet testet som outlier (nr. 12). Endvidere viste den statistiske nul-hypotese, at de målte værdier var forskellige fra den beregnede spikeværdi. Imidlertid skyldtes dette primært to prøvepar (nr. 3 og 4) som afveg mere end kravene i bkg. nr. 866. Dog tyder noget på, at der var problemer for de to analyser, da disse to havde langt den største spredning mellem prøvepar (der ses bort fra outlieren) i forhold til resten af de analyserede prøvepar. Prøvepar nr. 9 havde også forholdsvis stor spredning mellem prøvepar, men her overholdes bkg. nr. 866 baseret på relativ afvigelse fra nominel værdi.

Imidlertid er der generelt høj relativ spredning på værdierne imellem prøvepar, hvilket også kan ses af repeterbarheden, som er høj i forhold til spredningen mellem de forskellige prøvepar. Dermed bliver den beregnede laboratoriespredning, S(L), (se afsnit 3.2) negativ, hvorfor den i tabellen er sat til nul. Det betyder, at hele bidraget til den totale spredning kommer fra spredningen mellem dobbeltbestemmelserne, dvs. indenfor analyseresultater på det enkelte laboratorium. Koncentrationsniveauet lå dog ca. 50-100 gange lavere end de andre parametre, hvilket er relevant for total phosphor, men det kan være årsagen til den højere relative spredning i prøveparrene.

Ses der bort fra prøvepar nr. 3 og 4 er der ikke signifikant forskel på de målte og de beregnede spikeværdier (data ikke vist). Resultaterne fra prøvepar ligger pænt fordelt rundt om den beregnede spikeværdi, bortset fra de afvigende prøvepar (nr. 3, 4 og 9) og outlier lokaliteten 12. Ingen af koncentrationsniveauerne i nulprøver oversteg spikeværdien.

4.3 Chlorid

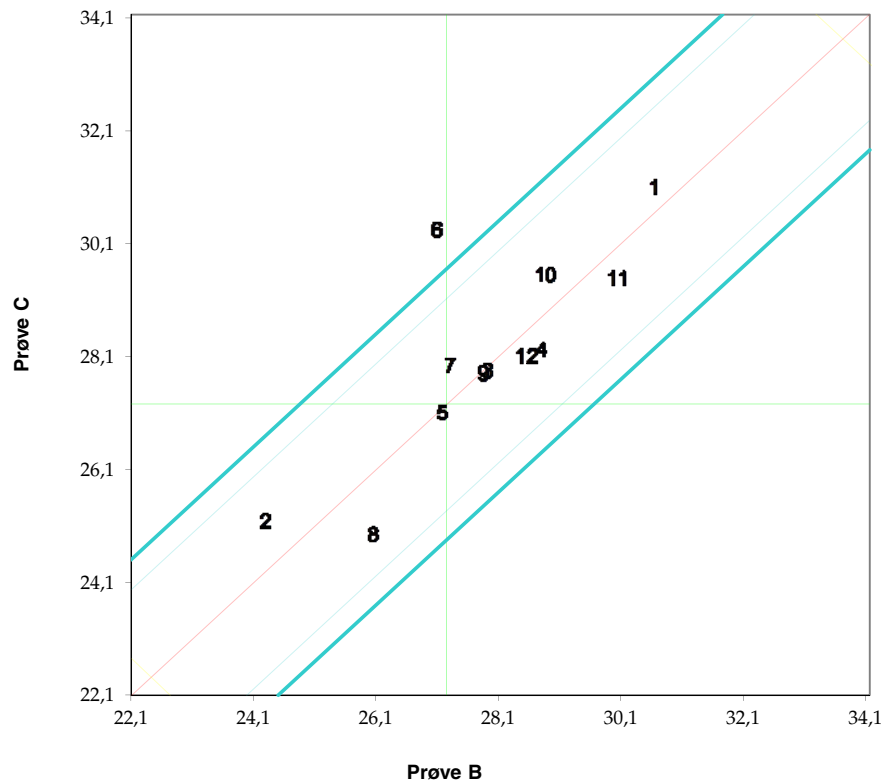
Kvalitetskrav fra bkg. nr. 866 for chlorid er kvalitetsklasse 1 og s_{Tmax} 1,5 mg/l. Det betyder at den tilladelige afvigelse fra nominal værdi er 4,5 mg/l eller 10 %. Den største værdi af de to krav anvendes.

Tabel 4.3.1. Normaliserede måleværdier for spike for chlorid [mg/L], Spikeværdi: 27,3 mg/l.

Prøvetagnings- sted	normaliseret måleværdi B	normaliseret måleværdi C	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	abs afv. fra spikeværdi	rel afv. % fra spikeværdi
1	30,7	31,1	30,9	0,29	3,6	13,2
2	24,3	25,1	24,7	0,58	-2,5	-9,3
3	27,9	27,8	27,9	0,10	0,6	2,2
4	28,8	28,2	28,5	0,46	1,2	4,6
5	27,2	27,1	27,1	0,09	-0,1	-0,5
6	(27,1)	(30,3)	(28,7)	(0,00)	(1,4)	(5,2)
7	27,3	27,9	27,6	0,40	0,4	1,3
8	26,1	24,9	25,5	0,82	-1,8	-6,5
9	27,9	27,7	27,8	0,09	0,5	1,9
10	28,9	29,5	29,2	0,44	1,9	7,1
11	30,1	29,5	29,8	0,43	2,5	9,1
12	28,6	28,1	28,3	0,37	1,0	3,8

Tabel 4.3.2. Indrapporterede analyseresultater for uspikede nulprøver (C_0), chlorid [mg/L].

Prøvetagnings- sted	Måleværdi MC	Måleværdi A	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	rel afv. % mellem prøvepar
1	97,2	95	96,1	1,56	1,6
2		42,2			
3	38,1	38	38,1	0,07	0,2
4	97	97,2	97,1	0,14	0,1
5	42	40	41,0	1,41	3,4
6	35	34	34,5	0,71	2,0
7	33	32	32,5	0,71	2,2
8	32	31	31,5	0,71	2,2
9	28	28	28,0	0,00	0,0
10	17	17	17,0	0,00	0,0
11	14	14	14,0	0,00	0,0
12	24	24	24,0	0,00	0,0



Figur 4.3. Youden plot for chlorid (mg/L).

Tabel 4.3.3. Statistiske parametre for chlorid.

Beskrivelse af parameter	Værdi
Antal prøvepar som indgår i statistikken, n (B,C)	11
Gennemsnitlig beregnet spikekoncentration, C_{bs-gns} , [$\mu\text{g/L}$] (B,C)	27,3
Middelværdi af prøver (normaliseret), $C_{nms-gns}$ [$\mu\text{g/L}$]	27,9
Genfinding [%]	102,4
Laboratoriespredning, S(L)	1,73
Repetérbarhed, S(r)	0,44
Reproducerbarhed, S(R)	1,79
Repetérbarhedsgrænse, r	1,24
Reproducerbarhedsgrænse, R	5,00
Interlaboratorie variationskoefficient CV(r)	1,6
Total variationskoefficient, CV(R)	7,0
Gennemsnitlig differens mellem prøvepar, d_c	0,083
Spredning på prøve-differensen mellem prøvepar, S_{diff}	0,627
Gennemsnitlig spredning på prøvepars middelværdi, s_y	1,759
t-værdi for nul-hypotesen: Prøvepar er ens	0,441
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,669
t-værdi for nul-hypotesen: Spikeværdi og målte værdier er ens	1,257
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,237

Chlorid vurderes generelt som en meget robust analyse og kun et prøvepar (nr. 1) afviger fra kravene i bkg. nr. 866. Der blev testet en outlier, nr. 6. Koncentrationerne i nulprøverne varierer en del, men selv de høje koncentrationer ser ikke ud til at give problemer. Nul-hypotesen er i begge tilfælde sand. Data ligger pænt fordelt omkring den beregnede spikeværdi (se Youden plot). Interlaboratorie variationskoefficienten ligger ca. en faktor 4 under den totale variationskoefficient, hvilket er forventet.

4.4 Sulfat

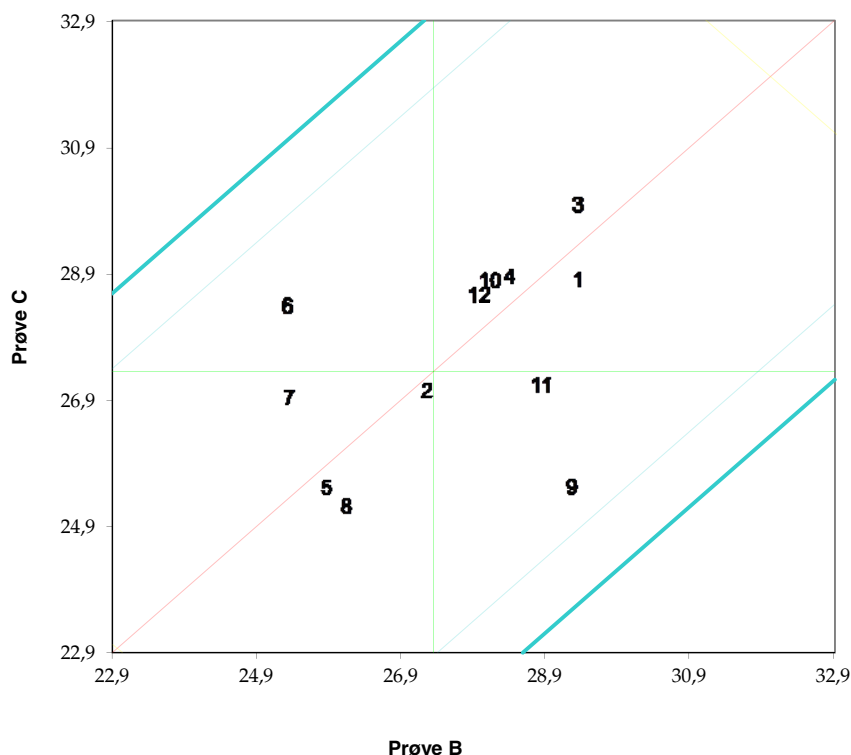
Kvalitetskrav fra bkg. nr. 866 for sulfat er kvalitetsklasse 1 og s_{Tmax} 1,5 mg/l. Det betyder at den tilladelige afvigelse fra nominal værdi er 4,5 mg/l eller 10 %. Den største værdi af de to krav anvendes.

Tabel 4.4.1. Normaliserede måleværdier for spike for sulfat [mg/L], Spikeværdi: 27,4 mg/l.

Prøvetagnings- sted	normaliseret måleværdi B	normaliseret måleværdi C	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	abs afv. fra spikeværdi	rel afv. % fra spikeværdi
1	29,4	28,8	29,1	0,42	1,7	6,2
2	27,3	27,0	27,1	0,19	-0,2	-0,8
3	29,4	29,9	29,6	0,40	2,3	8,3
4	28,4	28,8	28,6	0,28	1,3	4,6
5	25,9	25,5	25,7	0,28	-1,7	-6,2
6	25,3	28,3	26,8	2,13	-0,5	-1,9
7	25,4	26,9	26,1	1,08	-1,2	-4,5
8	26,2	25,2	25,7	0,69	-1,7	-6,2
9	29,3	25,5	27,4	2,69	0,0	0,0
10	28,1	28,8	28,5	0,44	1,1	4,0
11	28,9	27,1	28,0	1,25	0,6	2,3
12	28,0	28,5	28,2	0,37	0,9	3,2

Tabel 4.4.2. Indrapporterede analyseresultater for uspikede nulprøver (C_0), sulfat [mg/L]. Værdier markeret med fed er under detektionsgrænsen (angivet).

Prøvetagnings- sted	Måleværdi MC	Måleværdi A	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	rel afv. % mellem prøvepar
1	83,3	81,8	82,6	1,06	1,3
2		9,1			
3	115	113	114,0	1,41	1,2
4	106	107	106,5	0,71	0,7
5	32	30	31,0	1,41	4,6
6	40	38	39,0	1,41	3,6
7	36	34	35,0	1,41	4,0
8	11	11	11,0	0,00	0,0
9	110	110	110,0	0,00	0,0
10	<0,5	1	0,8	0,35	47,1
11	<0,5	<0,5	0,5	0,00	0,0
12	<0,5	<0,5	0,5	0,00	0,0



Figur 4.4. Youden plot for sulfat (mg/L).

Tabel 4.4.3. Statistiske parametre for sulfat

Beskrivelse af parameter	Værdi
Antal prøvepar som indgår i statistikken, n (B,C)	12
Gennemsnitlig beregnet spikekoncentration, C_{bs-gns} , [$\mu\text{g/L}$] (B,C)	27,4
Middelværdi af prøver (normaliseret), $C_{nms-gns}$ [$\mu\text{g/L}$]	27,6
Genfinding [%]	100,8
Laboratoriespredning, S(L)	1,01
Repetérbarhed, S(r)	1,20
Reproducerbarhed, S(R)	1,57
Repetérbarhedsgrænse, r	3,36
Reproducerbarhedsgrænse, R	4,39
Interlaboratorie variationskoefficient CV(r)	4,4
Total variationskoefficient, CV(R)	6,0
Gennemsnitlig differens mellem prøvepar, d_c	0,095
Spredning på prøve-differensen mellem prøvepar, S_{diff}	1,696
Gennemsnitlig spredning på prøvepars middelværdi, s_y	1,317
t-værdi for nul-hypotesen: Prøvepar er ens	0,194
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,849
t-værdi for nul-hypotesen: Spikeværdi og målte værdier er ens	0,550
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,594

Sulfat vurderes generelt som en meget robust analyse, og alle prøvepar overholder kravene i bkg. nr. 866. Interlaboratorie variationskoefficienten ligger kun lidt under den totale variationskoefficient, men det vurderes primært at skyldes, at analysen er robust med lave variationer mellem forskellige prøvepar. Koncentrationerne i nulprøverne varierer en del, men selv de høje koncentrationer ser ikke ud til at give problemer i forhold til at bestemme koncentrationsniveauet i prøverne. Nul-hypotesen er i begge tilfælde sand. Data ligger pænt fordelt omkring den beregnede spikeværdi (se Youden plot).

4.5 Kalium

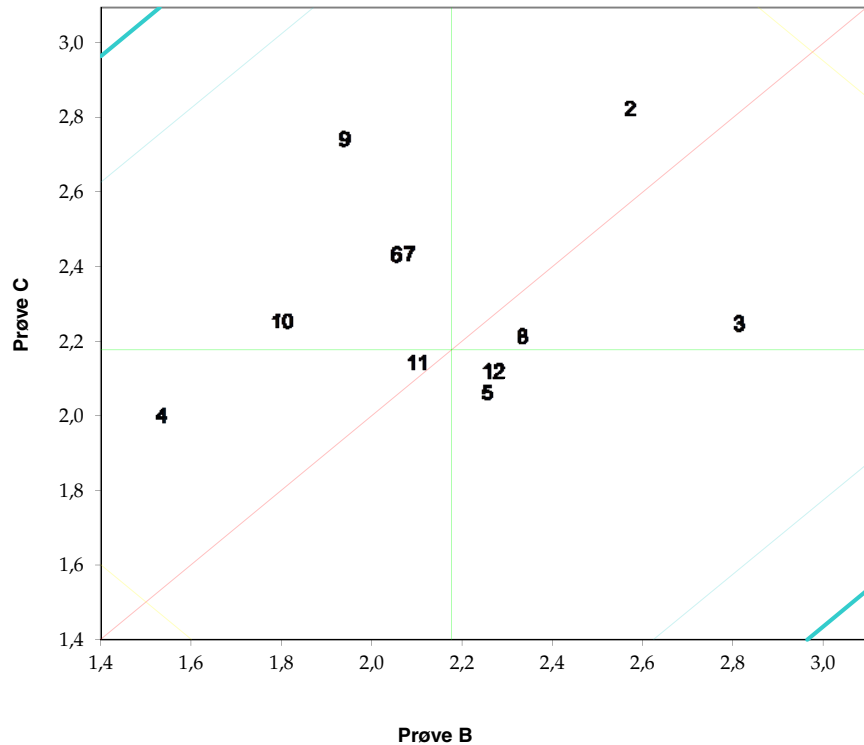
Kvalitetskrav fra bkg. nr. 866 for kalium er kvalitetsklasse 2 og s_{Tmax} 0,06 mg/l. Det betyder at den tilladelige afvigelse fra nominal værdi er 0,24 mg/l eller 20 %. Den største værdi af de to krav anvendes.

Tabel 4.5.1. Normaliserede måleværdier for spike for kalium [mg/L], Spikeværdi: 2,15 mg/l.

Prøvetagnings- sted	normaliseret måleværdi B	normaliseret måleværdi C	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	abs afv. fra spikeværdi	rel afv. % fra spikeværdi
1						
2	2,55	2,79	2,67	0,171	0,52	24,1
3	2,79	2,21	2,50	0,408	0,35	16,2
4	1,51	1,97	1,74	0,323	-0,41	-19,1
5	2,23	2,03	2,13	0,142	-0,02	-0,9
6	2,03	2,40	2,21	0,260	0,06	2,8
7	2,06	2,40	2,23	0,241	0,08	3,7
8	2,31	2,18	2,25	0,091	0,09	4,4
9	1,91	2,71	2,31	0,559	0,16	7,4
10	1,78	2,22	2,00	0,313	-0,15	-7,1
11	2,08	2,11	2,09	0,024	-0,06	-2,7
12	2,25	2,09	2,17	0,113	0,01	0,6

Tabel 4.5.2. Indrapporterede analyseresultater for uspikede nulprøver (C_0), kalium [mg/L].

Prøvetagnings- sted	Måleværdi MC	Måleværdi A	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	rel afv. % mellem prøvepar
1	3,6				
2		4,9			
3	2,4	1,2	1,8	0,849	47,1
4	3,1	3	3,1	0,071	2,3
5	1,1	1,2	1,2	0,071	6,1
6	1,1	1,2	1,2	0,071	6,1
7	0,78	0,86	0,82	0,057	6,9
8	0,97	1	0,99	0,021	2,2
9	16	17	16,5	0,707	4,3
10	4,9	5,4	5,2	0,354	6,9
11	5,1	5,3	5,2	0,141	2,7
12	4,4	4,5	4,5	0,071	1,6



Figur 4.5. Youden plot for kalium (mg/L).

Tabel 4.5.3. Statistiske parametre for kalium.

Beskrivelse af parameter	Værdi
Antal prøvepar som indgår i statistikken, n (B,C)	11
Gennemsnitlig beregnet spikekoncentration, C_{bs-gns} , [$\mu\text{g/L}$] (B,C)	2,15
Middelværdi af prøver (normaliseret), $C_{nms-gns}$ [$\mu\text{g/L}$]	2,21
Genfinding [%]	102,7
Laboratoriespredning, S(L)	0,146
Repetérbarhed, S(r)	0,276
Reproducerbarhed, S(R)	0,312
Repetérbarhedsgrense, r	0,772
Reproducerbarhedsgrense, R	0,874
Interlaboratorie variationskoefficient CV(r)	12,8
Total variationskoefficient, CV(R)	14,0
Gennemsnitlig differens mellem prøvepar, d_c	0,146
Spredning på prøve-differensen mellem prøvepar, S_{diff}	0,390
Gennemsnitlig spredning på prøvepars middelværdi, s_y	0,244
t-værdi for nul-hypotesen: Prøvepar er ens	1,244
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,2418
t-værdi for nul-hypotesen: Spikeværdi og målte værdier er ens	0,782
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,452

Kalium vurderes generelt som en meget robust analyse og kun et prøvepar afviger fra kravene i bkg. nr. 866. Interlaboratorie variationskoefficienten ligger kun lidt under den totale variationskoefficient, men det vurderes primært at skyldes, at analysen er robust med lave variationer mellem forskellige prøvepar. Koncentrationerne i nulprøverne er forholdsvis kontante, hvilket forventes at resultere i mindre usikkerhed på bestemmelsen. Nulhypotesen er i begge tilfælde sand. Data ligger pænt fordelt omkring den beregnede spikeværdi (se Youden plot).

4.6 Natrium

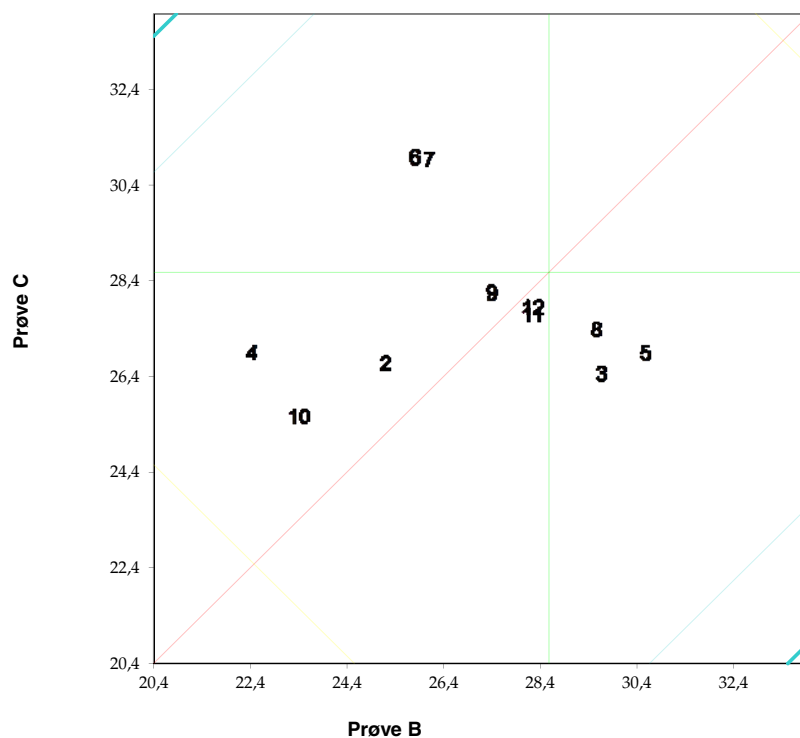
Kvalitetskrav fra bkg. nr. 866 for natrium er kvalitetsklasse 1 og s_{Tmax} 0,3 mg/l. Det betyder at den tilladelige afvigelse fra nominal værdi er 0,9 mg/l eller 10 %. Den største værdi af de to krav anvendes.

Tabel 4.6.1. Normaliserede måleværdier for spike for natrium [mg/L], Spikeværdi: 28,6 mg/l.

Prøvetagnings- sted	normaliseret måleværdi B	normaliseret måleværdi C	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	abs afv. fra spikeværdi	rel afv. % fra spikeværdi
1						
2	25,2	26,6	25,9	1,00	-2,7	-9,3
3	29,7	26,4	28,0	2,33	-0,6	-2,0
4	22,4	26,8	24,6	3,12	-3,9	-13,8
5	30,6	26,8	28,7	2,65	0,1	0,5
6	25,8	30,9	28,3	3,60	-0,2	-0,8
7	26,1	30,9	28,5	3,37	-0,1	-0,3
8	29,6	27,3	28,5	1,59	-0,1	-0,4
9	27,4	28,1	27,7	0,48	-0,8	-3,0
10	23,4	25,5	24,5	1,48	-4,1	-14,4
11	28,2	27,6	27,9	0,43	-0,6	-2,2
12	28,2	27,8	28,0	0,34	-0,6	-2,0

Tabel 4.6.2. Indrapporterede analyseresultater for uspikede nulprøver (C_0), natrium [mg/L].

Prøvetagnings- sted	Måleværdi MC	Måleværdi A	Middelværdi mellem prøvepar	Spredning mellem prøvepar	rel afv. % mellem prøvepar
1	19				
2		44			
3	18	11	14,5	4,9	34,1
4	13	12	12,5	0,7	5,7
5	17	18	17,5	0,7	4,0
6	15	16	15,5	0,7	4,6
7	15	15	15,0	0,0	0,0
8	14	15	14,5	0,7	4,9
9	19	20	19,5	0,7	3,6
10	24	31	27,5	4,9	18,0
11	28	28	28,0	0,0	0,0
12	23	24	23,5	0,7	3,0



Figur 4.6. Youden plot for natrium (mg/L).

Tabel 4.6.3. Statistiske parametre for natrium.

Beskrivelse af parameter	Værdi
Antal prøvepar som indgår i statistikken, n (B,C)	11
Gennemsnitlig beregnet spikekoncentration, C_{bs-gns} , [$\mu\text{g/L}$] (B,C)	28,6
Middelværdi af prøver (normaliseret), $C_{nms-gns}$ [$\mu\text{g/L}$]	27,3
Genfindning [%]	95,7
Laboratoriespredning, S(L)	0,00
Repeterbarhed, S(r)	2,23
Reproducerbarhed, S(R)	2,23
Repeterbarhedsgrænse, r	6,25
Reproducerbarhedsgrænse, R	6,25
Interlaboratorie variationskoefficient CV(r)	7,8
Total variationskoefficient, CV(R)	8,0
Gennemsnitlig differens mellem prøvepar, d_c	0,736
Spredning på prøve-differensen mellem prøvepar, s_{diff}	3,154
Gennemsnitlig spredning på prøvepars middelværdi, s_y	0,774
t-værdi for nul-hypotesen: Prøvepar er ens	0,457
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,265
t-værdi for nul-hypotesen: Spikeværdi og målte værdier er ens	2,630
Signifikansniveauet P, for $P > 0,05$ nul-hypotese sand	0,025

To ud af 11 prøvepar (nr. 4 og 10) overholder ikke kravene fra bkg. nr. 866 baseret på den relative afvigelse, hvilket som sådan ikke er anderledes end de andre parametre. I henhold til nul-hypotesen er prøvepar ikke forskellige. Imidlertid ligger stort set alle måleresultater under den beregnede spikeværdi (se Youden plot), hvilket betyder, at nul-hypotesen viser, at middelværdien af de målte værdier er signifikant forskellig fra den beregnede spikeværdi.

Det ses, at repeterbarheden er høj i forhold til laboratorie spredningen mellem de forskellige prøvepar, således at laboratoriespredningen (se afsnit 3.2) reelt bliver negativ, hvorfor den er sat til nul. Det betyder, at hele bidraget til den totale spredning kommer fra spredningen mellem dobbeltbestemmelserne.

Koncentrationerne i nulprøverne ligger indenfor det samme måleområde og dette kan derfor ikke være årsag til en forhøjet usikkerhed på bestemmelsen.

4.7 Kontrol og holdbarhed af spike

En række spikes blev analyseret for at teste for indhold og holdbarhed. Tre spikes i vials (SP1-SP3) blev opbevaret ved stuetemperatur i 3 måneder for at teste holdbarheden ved stuetemperatur og for at teste over tid på vials. Spikeopløsning fra den tilsvarende stamflaske (SP4) blev opbevaret 3 måneder på køl for at teste om temperaturen havde en betydning. Endelig blev en spike opbevaret 14 dage på køl (SP5). Alle prøver var opbevaret indpakket i stanniol, så der ikke var nogen lyspåvirkning. Alle prøver blev analyseret i trippelbestemmelse.

I nedenstående tabeller ses resultaterne fra målingerne sammenlignet med den beregnede spikeværdi. Endvidere er spredningen på trippelbestemmelsen angivet.

Tabel 4.7.1. Kontrol og holdbarhed af spike nitrat (mg/L).

Prøve	beregnet	målt gennemsnit	trippelbest. spredning	Afv. fra beregnet	relativ % afvigelse	opbevaring	periode
SP1	427,73	367,1	1,7	-60,7	-14,2	stuetemp	3 måneder
SP2	427,73	355,7	1,5	-72,0	-16,8	stuetemp	3 måneder
SP3	427,73	358,5	5,8	-69,2	-16,2	stuetemp	3 måneder
SP4	427,73	346,9	15,8	-80,8	-18,9	køl	3 måneder
SP5	438,60	420,4	5,8	-18,2	-4,1	køl	14 dage

Tabel 4.7.2. Kontrol og holdbarhed af spike total phosphor (mg/L).

Prøve	beregnet	målt gennemsnit	trippelbest. spredning	Afv. fra beregnet	relativ % afvigelse	opbevaring	periode
SP1	3,825	3,207	0,080	-0,6	-16,2	stuetemp	3 måneder
SP2	3,825	3,155	0,043	-0,7	-17,5	stuetemp	3 måneder
SP3	3,825	3,305	0,076	-0,5	-13,6	stuetemp	3 måneder
SP4	3,825	3,632	0,030	-0,2	-5,0	køl	3 måneder
SP5	3,825	3,776	0,037	0,0	-1,3	køl	14 dage

Tabel 4.7.3. Kontrol og holdbarhed af spike chlorid (mg/L).

Prøve	beregnet	målt		Afv. fra beregnet	relativ % afvigelse	opbevaring	periode
		gennemsnit	trippelbest. spredning				
SP1	603,25	584,0	3,4	-19,3	-3,2	stuetemp	3 måneder
SP2	603,25	586,6	3,8	-16,7	-2,8	stuetemp	3 måneder
SP3	603,25	587,9	1,6	-15,3	-2,5	stuetemp	3 måneder
SP4	603,25	592,1	0,7	-11,2	-1,9	køl	3 måneder
SP5	603,85	586,3	1,0	-17,6	-2,9	køl	14 dage

Tabel 4.7.4. Kontrol og holdbarhed af spike sulfat (mg/L).

Prøve	beregnet	målt		Afv. fra beregnet	relativ % afvigelse	opbevaring	periode
		gennemsnit	trippelbest. spredning				
SP1	605,25	568,8	3,2	-36,5	-6,0	stuetemp	3 måneder
SP2	605,25	561,0	4,2	-44,2	-7,3	stuetemp	3 måneder
SP3	605,25	559,2	13,0	-46,1	-7,6	stuetemp	3 måneder
SP4	605,25	564,9	7,3	-40,4	-6,7	køl	3 måneder
SP5	605,85	576,3	2,7	-29,5	-4,9	køl	14 dage

Tabel 4.7.5. Kontrol og holdbarhed af spike kalium (mg/L).

Prøve	beregnet	målt		Afv. fra beregnet	relativ % afvigelse	opbevaring	periode
		gennemsnit	trippelbest. spredning				
SP1	49,72	47,2	0,5	-2,6	-5,1	stuetemp	3 måneder
SP2	49,72	47,2	0,9	-2,5	-5,1	stuetemp	3 måneder
SP3	49,72	47,5	1,0	-2,2	-4,4	stuetemp	3 måneder
SP4	49,72	47,9	0,9	-1,8	-3,7	køl	3 måneder
SP5	49,77	48,7	0,2	-1,1	-2,2	køl	14 dage

Tabel 4.7.6. Kontrol og holdbarhed af spike natrium (mg/L).

Prøve	beregnet	målt		Afv. fra beregnet	relativ % afvigelse	opbevaring	periode
		gennemsnit	trippelbest. spredning				
SP1	662,22	633,5	2,9	-28,7	-4,3	stuetemp	3 måneder
SP2	662,22	633,3	2,0	-28,9	-4,4	stuetemp	3 måneder
SP3	662,22	645,0	3,3	-17,3	-2,6	stuetemp	3 måneder
SP4	662,22	637,0	4,3	-25,3	-3,8	køl	3 måneder
SP5	662,87	665,8	3,1	2,9	0,4	køl	14 dage

Det ligger udenfor projektets rammer at kvalitetsevaulere de anvendte parametres holdbarhed generelt. Spike kontrollen er derfor ikke designet til at genere et stort datamateriale til at udføre robuste statistiske tests. I stedet er afvigelserne fra beregnet værdi samt effekten af tid og temperatur vurderet i forhold til spredningen på analyserne.

Resultaterne viser, at kun for chlorid var afvigelserne fra den beregnede spikeværdi på samme niveau i alle fem testspikes. Dette indikerer, at chlorid som den eneste af de undersøgte parametre er fuldstændig stabil over længere perioder. For de andre parametre er afvigelsen fra den beregnede spikeværdi lavere for SP5 sammenlignet med de andre (afv. SP1-SP4 > afv. SP5). Medtages spredningen på analyserne tyder resultaterne på at specielt TP og nitrat er følsomme overfor længere tids opbevaring. For TP er prøverne dog

tilsyneladende stabile, hvis de opbevares koldt. For nitrat, der lettest omdannes, ses også en større spredning mellem de enkelte spikevials (SP1-SP4). For natrium ser der også ud til at være et tab over 3 måneder, men dette er forholdsvis lavt (under 5 %) og dermed indenfor spredningen, som generelt ligger på samme niveau som de andre parametre.

Med forbehold for det begrænsede datamateriale vurderes temperaturen kun at have betydning for stabiliteten for TP, men for resten af parametrene ses ingen effekt af temperatur, når spredningen på resultaterne medtages.

5 Vurdering af metode

5.1 Vurdering af metoden rent praktisk i felten

Metoden der blev anvendt til fremstillingen af de "skjulte kontroller" fungerede fint i felten. Der var dog visse ting, man skulle være opmærksom på.

Deltagelse i felten ved prøvetagning foretaget af MC Aalborg og MC Roskilde, gav en god indsigt i hvordan projektets procedurer fungerede i praksis i forhold til at spike i felten. MC Nykøbing foretog selv spikningerne, og tilbagemeldingen her var, at det havde fungeret fint både med hensyn til at følge den beskrevne procedure (Bilag 4) og rent praktisk.

Prøveemballage var leveret af de analyselaboratorier, som forestod miljøcentrenes analysearbejde. I to af miljøcentrene blev der anvendt 500 ml plastflasker, for det sidste miljøcenter 1000 ml plastflasker. Der blev således tilsat ca. 25 ml spike til 500 ml prøveflaskerne og ca. 50 ml til 1000 ml prøveflaskerne. For et miljøcenter blev visse parametre målt i en særskilt flaske på 250 ml, hvorfor der til disse prøveflasker kun blev tilsat ca. 12,5 ml spike.

Forskellen i volumen forventes ikke at kunne påvirke resultaterne i projektet, da nøjagtig vejning (1 g) blev anvendt til bestemmelse af spikevolumener på alle lokaliteter. Dog blev det i praksis bemærket at anvendelse af de forholdsvis lette plastflasker gav visse problemer i blæsevejret ved selve afvejningen af den tomme flaske. Dette kan eksempelvis optimeres ved at afveje og evt. tilsætte spikeopløsningen til flaskerne hjemmefra, eller i læ f.eks. i det køretøj, der anvendes ved prøvetagningen.

Ved vejning på en 1 grams vægt vil afvejning et prøvevolumen på 500 ml give en usikkerhed på 0,2 %. For afvejning af 25 ml spike vil usikkerheden blive 4 % under ideelle forhold, hvilket er for højt i forhold til de krav til præcision, der er til parametrene. Imidlertid skal resultaterne vurderes overfor kravene ved præstationsprøvning, dvs. 10-20 %. Alle spike vials var vejet i laboratoriet (præcision: 0,01 g) i forbindelse med fremstilling, og de tomme vials ligeledes vejet ved tilbagekomsten. Vægten af spike i felten stemte godt overens med de i laboratoriet bestemte værdier. Ønskes der en højere præcision på vægten af spiken, kan det overvejes enten at anvende en vægt med 0,1 g præcision, eller alternativt den i laboratoriet målte vægt af spiken og så anvende vægten af spiken i felten som en kontrol af, at der ikke sker spild under spikningen.

Endvidere skal man være opmærksom på, at man ved hver afvejning sikrer sig at proppen er skruet på flasken og vejes med, da dette kan glemmes i felten, specielt lige efter spiken er tilsat, og dette ville medføre fejl i bestemmelsen på spikevolumenet.

5.2 Vurdering af metoden ud fra resultaterne

I forbindelse med den statistiske behandling er de 12 prøvepar behandlet som uafhængige prøvepar, hvilket er en tilnærmelse, da kun tre laboratorier har bidraget med data. Det kan give en skævvridning af data, i det tilfælde hvor et laboratorium har problemer med analyse af en specifik parameter. Dette fremgår bla. af den statistiske gennemgang for eksempelvis nitrat. Det lave antal prøvepar betyder også et enkelt afvigende prøveresultat kan få be-

tydning for det samlede billede. Imidlertid er projektet designet til at give en indikation af, om metoden kan vurderes anvendelig.

I det afprøvede design forekommer nitrat problematisk at anvende som parameter i en "skjult kontrol" procedure, da der let kan forekomme omdannelse ved oxidation. Kontrolmålingerne af spikeampuller viste lav stabilitet, men ud fra laboratoriernes resultater sås der ikke en tendens til signifikant lavere resultater i forhold til den beregnede spikeværdi. Dette kan skyldes at spikeopløsningerne, som blev anvendt i projektet, var forholdsvis friske. Måling af natrium koncentrationer udviste visse problemer for lave niveauer og spredning indenfor prøvepar. Total phosphor viste også relativ stor afvigelse mellem prøvepar, men dette vurderedes primært at skyldes TP's temperaturfølsomhed, idet spikeopløsninger blev opbevaret ved stuetemperatur. Opbevares spikeopløsninger til total phosphor på køl vurderes det, at denne parameter godt kan indgå i kontrollen. De øvrige parametre virkede tilstrækkelig robuste til at kunne anvendes i forbindelse med indførelse af "skjulte kontroller" i overvågningens prøvetagningsprogram.

Der er ikke fundet fejlkilder i forbindelse med fremstilling af selve spikeopløsningen. Dette begrundes i, at den samme spike er blevet brugt til flere laboratorier / prøvetagninger, så i tilfælde hvor analysen er forløbet dårligt, har der været tilsvarende andre analyser på samme spike, som var tilfredsstillende. Selve spikemetoden ser heller ikke ud til at give systematiske fejlkilder, da ingen af de analyserede prøver lå systematisk enten for højt eller for lavt for alle parametre (se Bilag 2).

5.3 Vurdering af holdbarhed

Spike prøverne viste sig generelt ikke at være så holdbare som forventet. Specielt nitrat viste tegn på at være følsom overfor opbevaring, og for TP var der tegn på at temperaturen havde betydning for stabiliteten. TP kan erfaringsmæssigt binde sig til glas (spikene blev opbevaret i glasflasker) ved længere tids opbevaring. Det var dog ikke forventet at det ville have betydning ved den forholdsvis høje spike koncentration. Imidlertid er det muligt, at kombinationen af opbevaring i glas og stuetemperatur kan have en større effekt end forventet.

For resten af parametrene, formentlig også TP hvis den opbevares koldt, lå afvigelsen indenfor en acceptabel værdi i henhold til kvalitetskravene i bekendtgørelse nr. 866. På basis af resultaterne fra holdbarhedstesten kan det konkluderes, at det vil være bedst at anvende forholdsvis frisk fremstillede (maks. en måned) spikeopløsninger i forbindelse med prøvetagningen, og i forbindelse med indførelse af mere udbredt anvendelse i overvågningsprogrammet skal måleparametrenes følsomhed overfor opbevaring undersøges i større detaljeringsgrad. Problemet kan muligvis imødekommes ved at anvende spike i specialfremstillede ampuller, som vil være mere stabile og evt. på køl af hensyn til TP og andre komponenter. Der vil skal dog i givet fald undersøges også i forhold til risiko for udfældning i højt koncentrerede kolde opløsninger osv.

6 Konklusion

Projektets design var målrettet mod en indledende karakterisering af anvendeligheden af "skjulte kontroller", baseret på en vurdering af såvel praktiske som beregningsmæssige forhold. Antallet af analyser i projektet var 12, et forholdsvis begrænset antal som dog vurderes tilstrækkelig til denne indledende statistiske analyse af anvendeligheden af "skjulte kontroller". På de enkelte parametre kan det begrænsede prøveantal give anledning til relativ stor spredning på analyseresultater, og resultaterne fra projektet kan ikke anvendes til at kvalitetsvurdere laboratoriernes analysemetoder, robustheden og den generelle usikkerhed på analyseresultater i overvågningsprogrammet, eller andre mere tværgående kvalitetsaspekter. Sådanne vurderinger vil kræve et større statistisk grundlag.

Generelt ser det afprøvede princip og de anvendte metoder ud til at fungere fint i praksis, og resultaterne kan anvendes i en kvalitetssikring. Fremgangsmåden kan efter tilpasning anvendes til at implementere brugen af "skjulte kontroller" i bredere omfang i overvågningsprogrammet, og selve spikemetoden virker også håndterbar i felten.

På parameterniveau har konceptet generelt også vist sig robust, men på baggrund af dette projekt anbefales det dog at modificere konceptet i forhold til at medtage nitrat, TP og muligvis natrium. Specielt nitrat er en væsentlig parameter i overvågningssammenhænge, som det derfor er relevant at få med. Der kræves en nærmere undersøgelse af stabiliteten af spikeopløsningerne for de parametre, der ønskes medtaget i et egentligt overvågningskoncept, så det sikres at det er kvalitetsparametre i kæden fra felt til database der undersøges og ikke stabiliteten af spikeopløsningen. Hvis spikeopløsningen viser sig at være stabil vil det være relevant at medtage de måleparametre, hvor der er usikkerheder og afvigelser på måleresultaterne, da dette vil give en bedre beskrivelse af bredden i kvalitetsniveauet indenfor programmet i kombination med øvrige tiltag som interkalibrering og anden kvalitetsdokumentation vil det styrke grundlaget for at udføre kvalitetskontrol af programmet. I det udførte pilotprojekt kan resultaterne for natrium ikke umiddelbart forklares, da analyse af spikeopløsningerne ikke viste et andet mønster end de andre parametre.

For de øvrige målte parametre virker fremgangsmåden og de anvendte metoder tilstrækkelig robuste, såfremt der tages hensyn til TP's temperaturfølsomhed, og det vil også være mulighed for at udvide med andre uorganiske parametre og evt. forureningskomponenter.

Det gennemførte projekt og den statistiske analyse i rapporten viser, at anvendelsen af "skjulte kontroller" vil være et egnet redskab til at etablere statistisk baserede kvalitetsparametre i det nationale overvågningsprogram. Der vil dog være behov for en tilpasning af konceptet samt en bedre statistisk dokumentation, før det rutinemæssigt kan tages i brug i det nationale overvågningsprogram.

7 Tak til

En essentiel ting for projektets udførelse var samarbejde med Naturstyrelsens daværende miljøcentre, da prøverne skulle spiknes og fremsendes sammen med miljøcentrenes egne prøver.

René West, Miljøcenter Nykøbing, Tina Larsen, Miljøcenter Roskilde, og Jørgen Sivertsen, Miljøcenter Aalborg, takkes for deres hjælpsomhed og gode samarbejde både mht. prøvetagning og spikning af prøverne og for en god sparring i forbindelse med den praktiske udførelse af projektet.

Endvidere takkes Christian Monies og Dorete W. Jensen, DMU, for holdbarhedsanalyserne af spikeopløsninger. Carsten Langtofte Larsen og Lærke Thorling, GEUS, takkes for bidrag til udvælgelse af måleparametre til projektet.

Bilag 1

Boringer anvendt i dette projekt.

prøve- sæt	DGU nr.	indtag nr i			lokalitet	postnr.	Miljøcenter
		boring	top	bund			
1	207.2832	1	10,3	11	Ishøj	2635 Ishøj	Miljøcenter Roskilde
2	207.3004	1	17,6	19,6	Ishøj	2635 Ishøj	Miljøcenter Roskilde
3	201.3797	3	28	29	Søborg	2860 Søborg	Miljøcenter Roskilde
4	201.3797	2	34	35	Søborg	2860 Søborg	Miljøcenter Roskilde
5	34.1646	1	38	50	Drastrup	9200 Aalborg SV	Miljøcenter Aalborg
6	34.1743	3	21	24	Drastrup	9200 Aalborg SV	Miljøcenter Aalborg
7	34.1743	2	36	39	Drastrup	9200 Aalborg SV	Miljøcenter Aalborg
8	34.1743	1	61	64	Drastrup	9200 Aalborg SV	Miljøcenter Aalborg
9	216.691	3	4	5	Hjelmsøllille	4160 Herlufmagle	Miljøcenter Nykøbing
10	216.691	1	42	43	Hjelmsøllille	4160 Herlufmagle	Miljøcenter Nykøbing
11	216.693	2	55	56	Hjelmsøllille	4160 Herlufmagle	Miljøcenter Nykøbing
12	216.693	1	64	65	Hjelmsøllille	4160 Herlufmagle	Miljøcenter Nykøbing

Bilag 2

Laboratoriets resultater og spikeberegninger

Parameter	Værdier målt af laboratoriet (mg/l)				Målt spikekonc. korr for indhold af uspiket		Koncentration af spike i stamopl. (mg/l)	Beregnet spikekonc i prøve		Absolut afvigelse mellem målt og beregnet		Relativ afvigelse mellem målt og beregnet spikeværdi	
	1MC	1A	1B	1C	1B	1C		1B	1C	1B	1C	1B	1C
Nitrat	0,01	0,038	13,8	21,5	13,8	21,5	428	22,0	31,8	-8,23	-10,31	-37,4%	-32,4%
Total phosphor	0,03	0,025	0,217	0,3	0,19	0,28	3,84	0,20	0,28	0,00	-0,01	-2,0%	-2,8%
Chlorid	97,2	95	125	139	34,9	51,1	603	31,0	44,8	3,86	6,24	12,4%	13,9%
Sulfat	83,3	81,8	111	123	33,4	47,3	605	31,1	45,0	2,28	2,31	7,3%	5,1%
Kalium	3,6						49,7						
Natrium	19						662						
Vægt af prøve (g)			525	350									
vægt af spike (g)			27	26									
	2MC	2A	2B	2C	2B	2C		2B	2C	2B	2C	2B	2C
Nitrat		0,01	14,5	12,9	14,5	12,9	428	23,0	19,6	-8,54	-6,66	-37,1%	-34,1%
Total phosphor		0,045	0,253	0,218	0,21	0,18	3,84	0,21	0,18	0,00	0,00	1,9%	-0,2%
Chlorid		42,2	68,9	65,7	29,0	25,4	603	32,5	27,6	-3,51	-2,15	-10,8%	-7,8%
Sulfat		9,1	41,1	36	32,5	27,3	605	32,6	27,7	-0,10	-0,35	-0,3%	-1,3%
Kalium		4,9	7,6	7,5	2,9	2,8	49,7	2,5	2,2	0,46	0,64	18,5%	29,7%
Natrium		44	71	69	29,2	26,9	662	33,1	28,9	-3,91	-1,98	-11,8%	-6,8%
Vægt af delprøve 1 (g)			520	525									
vægt af delspike 1 (g)			28	24									
Vægt af delprøve 2 (g)			280	275									
vægt af delspike 2 (g)			14	12									

Forklaring: markeret med fed: under detektionsgrænsen. Prøve 2MC blev ved en fejltagelse ikke indleveret til laboratoriet.

Parameter	Værdier målt af laboratoriet (mg/l)				Målt spikekonc. korr for indhold af uspiket		koncentration af spike i stamopl. (mg/l)	Beregnet spikekonc i prøve		absolut afvigelse mellem målt og beregnet		Relativ afvigelse mellem målt og beregnet spikeværdi	
	6MC	6A	6B	6C	6B	6C		6B	6C	6B	6C	6B	6C
Nitrat	120	120	130	130	15,5	15,1	438	20,1	18,6	-4,63	-3,52	-23,0%	-18,9%
Total phosphor	0,038	0,039	0,2	0,21	0,16	0,17	3,83	0,18	0,16	-0,01	0,01	-7,5%	6,2%
Chlorid	35	34	60	61	27,6	28,4	603	27,7	25,6	-0,16	2,83	-0,6%	11,1%
Sulfat	40	38	62	63	25,7	26,6	605	27,8	25,7	-2,07	0,92	-7,4%	3,6%
Kalium	1,1	1,2	3,3	3,5	2,2	2,4	49,7	2,3	2,1	-0,13	0,24	-5,7%	11,4%
Natrium	15	16	43	46	27,7	30,7	668	30,7	28,4	-2,99	2,30	-9,7%	8,1%
Vægt af prøve (g)			522	518									
vægt af spike (g)			24	22									
	7MC	7A	7B	7C	7B	7C		7B	7C	7B	7C	7B	7C
Nitrat	81	79	93	93	17,4	17,2	438	19,1	18,0	-1,68	-0,73	-8,8%	-4,1%
Total phosphor	0,026	0,019	0,18	0,17	0,16	0,15	3,83	0,17	0,16	-0,01	-0,01	-3,2%	-3,3%
Chlorid	33	32	57	56	26,4	25,3	603	26,3	24,7	0,07	0,58	0,3%	2,3%
Sulfat	36	34	57	57	24,5	24,4	605	26,4	24,8	-1,93	-0,42	-7,3%	-1,7%
Kalium	0,78	0,86	2,9	3,1	2,1	2,3	49,7	2,2	2,0	-0,09	0,24	-4,2%	11,6%
Natrium	15	15	41	44	26,7	29,6	668	29,2	27,4	-2,52	2,21	-8,6%	8,0%
Vægt af prøve (g)			504	512									
vægt af spike (g)			22	21									
	8MC	8A	8B	8C	8B	8C		8B	8C	8B	8C	8B	8C
Nitrat	18	18	37	34	19,8	16,7	438	20,1	16,9	-0,25	-0,16	-1,3%	-1,0%
Total phosphor	0,019	0,017	0,18	0,16	0,16	0,14	3,83	0,18	0,15	-0,01	0,00	-6,6%	-2,4%
Chlorid	32	31	56	51	26,4	21,2	603	27,6	23,2	-1,21	-2,00	-4,4%	-8,6%
Sulfat	11	11	37	32	26,5	21,4	605	27,7	23,3	-1,22	-1,85	-4,4%	-7,9%
Kalium	0,97	1	3,4	2,9	2,4	1,9	49,7	2,3	1,9	0,17	0,03	7,4%	1,4%
Natrium	14	15	46	39	31,7	24,6	668	30,6	25,7	1,07	-1,13	3,5%	-4,4%
Vægt af prøve (g)			502	520									
vægt af spike (g)			23	20									

Bilag 3

Feltnålinger i forbindelse med prøvetagning

Prøvetagnings- sted/sæt	Konduktivitet (mS/m)	pH	Redox (mV)	Temperatur
1	85,9	7,04	-47	9,9
2				
3	87,0	7,09	-4	9,2
4	85,8	7,23	85	9,1
5	66,2	7,25	275,6	8,9
6	64,6	7,67	224	8,5
7	54,7	7,74	190,5	8,5
8	43,8	7,64	178,5	8,6
9	78,3	7,24	-80	10,6
10	55,5	7,44	-75	9,3
11	59,4	7,41	-91	9,2
12	61,0	7,44	-74	9,3

Bilag 4

Aug 2009

Spikningsprocedure i forbindelse med projektet om skjulte kontroller

Prøvetageren udtager 4 prøver, hvoraf den ene er miljøcentrets sædvanlige prøve. Af de tre ekstra prøver lades en prøve uspiket, mens de 2 andre spikes som anvist nedenfor.

Selve spikning

Prøverne spikes ud fra de retningslinjer, som er anvist. Der udarbejdes en meget detaljeret beskrivelse af spikningsproceduren til prøvetagerne. Selve spikningen af prøver foregår i felten i forbindelse med prøvetagningen.

Ved selve spikning foregår direkte i prøveflaskerne som vejes før og efter fyldning derved kan den faktiske spikeværdi beregnes. Spiken vil være i et passende volumen i en vial med skruelåg.

Den praktiske udførsel vil være følgende. Denne procedure er kun nødvendig for de to spikede prøver. For de to uspikede prøver fyldes flaskerne som normalt.

1. Prøveflasken vejes og vægten noteres i skemaet – vær opmærksom på om låget vejes med eller ej.
2. Spikens kodenr. Noteres i skemaet.
3. Spiken tilsættes/overføres til prøveflasken og flasken vejes igen og vægten noteres. Derved tages der højde for evt. spild.
4. Prøveflasken fyldes op til normalt volumen. Flasken vejes igen og vægten noteres. Prøven opblandes automatisk under påfyldning.
5. Prøverne mærkes på en sådan måde, at miljøcentrene kan skelne dem fra de almindelige prøver.

Bilag 5

Skema anvendt til spikning i felten

Skema spikede prøve

Boring	Prøvenavn på flaske	Kodenr. på spike	Vægt af flaske tom (gram) Husk prop	Vægt af flaske +spike (gram) Husk prop	vægt af flaske påfyldt (gram) Husk prop	Spike konc. fortyndingsfaktor

PROJEKT "SKJULTE KONTROLLER"

Rapporten omhandler undersøgelse af muligheden for at inddrage "skjulte kontroller" som ekstern kvalitetskontrol i den almindelige prøvetagning i forbindelse med det nationale overvågningsprogram. Selve projektet er udført i forbindelse med prøvetagning på grundvand og spikning med udvalgte uorganiske parametre. Resultaterne og den statistiske analyse viser, at anvendelsen af "skjulte kontroller" vil være et egnet redskab til at etablere statistisk baserede kvalitetsparametre.