

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

## **I. Pilotundersøgelse af variografisk analyse**

**Miljøstyrelsens Referencelaboratorium**

# Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand

## Pilotundersøgelse af variografisk analyse

Strandesplanaden 110  
DK-2665 Vallensbæk Strand,  
Danmark

Tel: +45 7022 4230  
Fax: +45 7022 4255  
e-mail: mik@eurofins.dk  
Web: www.eurofins.dk

Klient  Miljøstyrelsen	Klientens repræsentant  Lis Morthorst Munk
------------------------------	--

Projekt  Bestemmelse af usikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand	Projekt Nr.																		
Forfattere  Kirsten Jebjerg Andersen og Ulla Lund	Dato 29. juni 2006																		
<table border="1"><tr><td></td><td>Endelig rapport</td><td>UOL</td><td>NH</td><td>NH</td><td></td></tr><tr><td></td><td>Andet udkast til rapport</td><td>UOL</td><td>NH</td><td>NH</td><td></td></tr><tr><td></td><td>Udkast til rapport</td><td>KJA</td><td>UOL</td><td>UOL</td><td></td></tr></table>		Endelig rapport	UOL	NH	NH			Andet udkast til rapport	UOL	NH	NH			Udkast til rapport	KJA	UOL	UOL		
	Endelig rapport	UOL	NH	NH															
	Andet udkast til rapport	UOL	NH	NH															
	Udkast til rapport	KJA	UOL	UOL															
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato														
Nøgleord	Klassifikation <input checked="" type="checkbox"/> Åben <input type="checkbox"/> Intern <input type="checkbox"/> Tilhører klienten																		

Distribution	Antal kopier
Miljøstyrelsen Referencelaboratoriets styringsgruppe Eurofins A/S	Lis Morthorst Munk  Ulla Lund
	0 0 1

## Indholdsfortegnelse

<b>1</b>	<b>Baggrund</b> .....	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Indledning</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Prøvetagningsvariation</b> .....	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Estimering af usikkerhed – variografisk analyse</b> .....	<b>7</b>
4.1	Variationer over tid - usikkerhedsbidrag .....	7
4.2	Materialevariation .....	7
4.3	Etablering og anvendelse af variografi .....	8
4.4	Beregninger .....	10
<b>5</b>	<b>Variografisk analyse af automatisk prøvetagning af spildevand – fremgangsmåde</b>	<b>12</b>
5.1	Beskrivelse af prøvetagningssteder og prøvetagningen .....	12
5.2	Analyse .....	12
<b>6</b>	<b>Resultater</b> .....	<b>14</b>
6.1	Elektrisk ledningsevne .....	15
6.2	Kemisk oxygen forbrug .....	18
6.3	NVOC .....	21
6.4	Suspenderet stof .....	22
6.5	Total phosphor .....	24
<b>7</b>	<b>Sammenfatning</b> .....	<b>29</b>
<b>8</b>	<b>Referencer</b> .....	<b>31</b>

## Bilag

Bilag 1 Prøvetagningsjournal

Bilag 2 Analysedata

Bilag 3 Variogrammer - døgnprøvetagning spildevand

# 1 Baggrund

I 2002 blev gennemført en litteraturudredning i Referencelaboratoriet for at klarlægge hvilke metoder, der kunne anvendes i forbindelse med undersøgelser af prøvetagningsusikkerhed.

Der blev identificeret tre forskellige angrebsvinkler til estimering af usikkerhed ved prøvetagning:

1. bottom-up
2. top-down og
3. teorien om sampling

Bottom-up princippet anvender opstilling af usikkerhedsbudgetter, hvor man bestemmer usikkerheden på alle komponenter hver for sig og herefter beregner den samlede usikkerhed. Da der ofte kan være mange usikkerhedselementer forbundet med spildevandsprøvetagning, kan denne angrebsvinkel til estimering af den samlede usikkerhed være omfattende og ressourcekrævende.

Top-down princippet baserer sig på, at alle usikkerhedselementer fra prøvetagning samles under ét, og at alle usikkerhedselementer fra analyse tilsvarende samles under et. For at bestemme usikkerheden fra alle kilder skal størrelsen af fire fejltypen estimeres og summeres. Disse inkluderer to tilfældige fejlkomponenter (prøvetagningspræcision og analysepræcision) og to systematiske fejlkomponenter (prøvetagningskorrekthed og analysekorrekthed).

Ved anvendelse af "Teorien om prøvetagning" (Theory of Sampling, TOS), foretages en teoretisk opdeling af kilder til prøvetagningsfejl og prøvetagningsusikkerheder og estimering af usikkerheden planlægges under hensyntagen hertil. Dette anvendes f.eks. i forbindelse med planlægningen af prøvetagningen. I forhold til automatisk spildevandsprøvetagning efter DS-ISO 5667-10:1994 er der i standarden indarbejdet procedurer, hvis funktion er at tage højde for de mest oplagte fejlbidrag, der kan opstå i forbindelse med prøvetagning af spildevand. Ved i praksis at følge standarden under planlægningen og gennemførelsen af prøvetagningen kan prøvetagningsvariationen mindskes, og det kan tilstræbes at udtage prøver, der er repræsentative for spildevandsstrømmen, der iagttages. Uanset tilrettelæggelsen og gennemførelsen, vil der være en usikkerhed forbundet med prøvetagningen. Denne vil blandt andet være påvirket af prøvens sammensætning og prøvetagningsudstyret.

Et nyttigt analyseredskab til kvantificering af prøvetagningsvariationens bidrag til den totale variation er en såkaldt variografisk analyse. Denne analysemodel blev i konklusion på det gennemførte litteraturstudium foreslået afprøvet ved prøvetagning af spildevand. Modellen findes bl.a. beskrevet af Gy /5/. Ved en undersøgelse af prøvetagningsvariation ved variografisk analyse skelnes mellem processens reelle variationer – enten tilfældige variationselementer eller periodiske variationselementer - og variation, som skyldes variation fra selve prøvetagningen eller fra ukorrekt prøvetagning i forhold til de reelle svingninger.

Nærværende rapport indeholder resultaterne og vurdering af en variografisk analyse af spildevandsstrømme på tre udvalgte prøvetagningssteder.

## 2 Indledning

Prøvetagning af spildevand foretages oftest enten for at karakterisere industriel procesvariation/udledning over tid, for at karakterisere og indstille effektiviteten af en spildevandsrensingsproces eller for at monitorere udledning af spildevandskomponenter til miljøet.

Ønskes et kendskab til det "sande" gennemsnitlige indhold af relevante indholdsstoffer i en spildevandsstrøm i en defineret tidsperiode, da er udfordringen at udtage en prøve, der er repræsentativ for den samlede spildevandsmængde, der f.eks. har passeret et tværsnit af strømmen i den definerede periode.

En tilfredsstillende prøvetagning opnås ved at følge en prøvetagningsprotokol eller standard, der producerer en prøve, hvis sammensætning (kemisk eller fysisk) er

- 1) repræsentative for spildevandsstrømmen, der iagttages og
- 2) sammenlignelig med andre prøver, der ville blive udtaget, hvis hele prøvetagningsproceduren kunne gentages.

For at opnå repræsentative prøver ved en prøvetagning er der behov for at anvende en prøvetagningsteknik, der har så lille bias som muligt.

Automatisk prøvetagning af spildevand findes bl.a. beskrevet i DS ISO 5667-10 /6/ og i teknisk anvisning for punktkilder /7/. Disse standarder er anvendt i tilrettelæggelsen og gennemførelsen af nærværende undersøgelse. Der er gennemført prøvetagning under realistiske forhold og med automatisk prøvetagningsudstyr, der normalt anvendes i prøvetagningsrutiner i kontrollen af spildevandsstrømme. Prøvetagningen er foretaget på prøvetagningssteder, der normalt anvendes i kontrollen af de udvalgte spildevandsstrømme.

I det følgende beskrives kort usikkerhedsbidrag i forhold til prøvetagning af spildevand. Dernæst beskrives anvendelsen af den variografiske analyse med henblik på at afprøve modellen på estimering af prøvetagningsvariationen. Det variografiske eksperiment skal tjene til at adskille prøvetagningsvariationen i en procesvariation (spildevandets reelle variation) og en variation, der hidrører fra materialet (spildevandet) og selve prøvetagningen. Da variation forventes at være forskellig afhængig af analyseparameteren, der iagttages, foretages der både en undersøgelse af parametre, der forventes at være tilnærmelsesvis homogent fordelt i spildevandsstrømmen (eksemplificeret ved ledningsevne), og af parametre, der forventes at være påvirket af indhold af partikulært materiale (eksemplificeret med parametrene COD, NVOG, suspenderet stof og total phosphor).

Det er hensigten med de gennemførte variografiske eksperimenter og beskrivelsen heraf

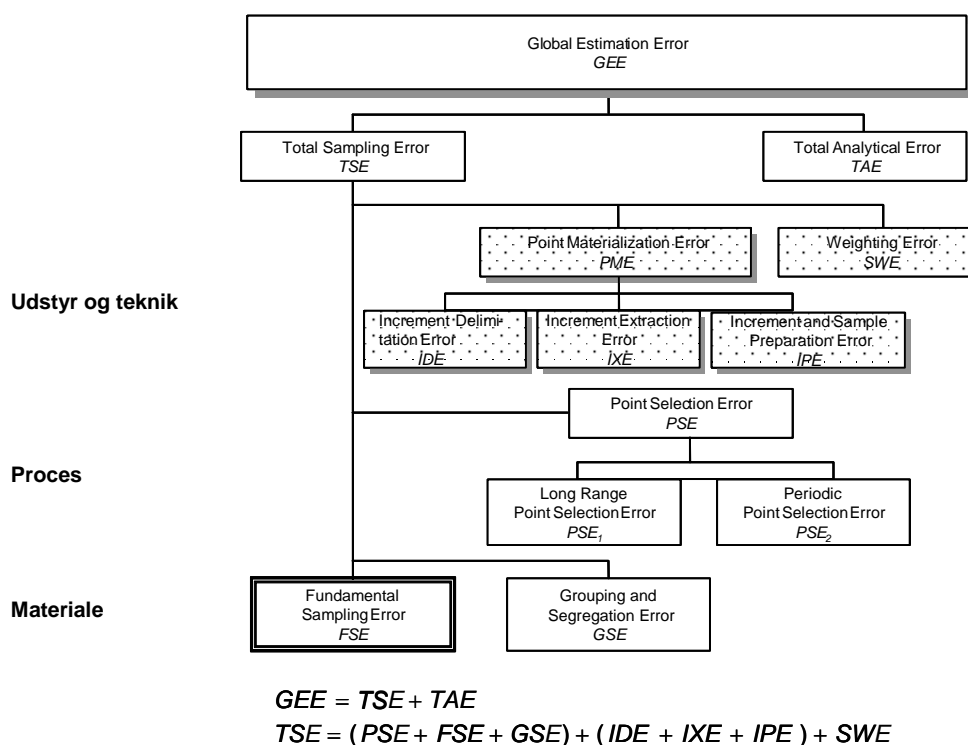
- 1) at illustrere princippet anvendelse i estimeringen af usikkerhed på prøvetagning af spildevand,
- 2) at give et fingerpeg om de forholdsmæssige størrelsesordener af usikkerheder, der kan forventes ved prøvetagning under de udvalgte forhold, samt
- 3) at illustrere, hvordan usikkerhederne afhænger af parametrene, der observeres.

Der fokuseres i undersøgelsen på metoden til estimering af det bidrag til den samlede usikkerhed, der hidrører fra spildevandsstrømmen, selve prøveudtagningen med ét prøvetagningsudstyr og håndteringen af den udtagne prøve efter prøveudtagningen. Undersøgelsen er begrænset til prøvetagning over 24 timer og iagttager således kun procesvariationen i dette tidsrum. Set over et længere tidsrum ville procesvariationen (variation i spildevandssammensætning) give et større bidrag til den samlede usikkerhed.

### 3 Prøvetagningsvariation

Når et analyseresultat afviger fra forventningen tilskrives forskellen ofte "prøvetagningen", således at der skelnes mellem en prøvetagningsvariation og en analysevariation. Ved isoleret at betragte prøvetagning er der først og fremmest behov for at kunne skelne mellem procesvariation og prøvetagningsvariation, og dernæst at kunne beskrive, hvilke faktorer, der påvirker prøvetagningsvariationen. Prøvetagningsvariationen kan yderligere deles i flere bidrag. De elementer i prøvetagningspraksis, der bevirker prøvetagningsvariation, er beskrevet af Gy i /5/ og benævnes i daglig tale "Gy's syv prøvetagningsfejl". DHI rapport /8/ giver en summarisk beskrivelse af de "syv prøvetagningsfejl". De kan grupperes i følgende tre kategorier:

- 1) Procesvariation
- 2) Materiale variation (for spildevand – korttids-variation i spildevandssammensætningen)
- 3) Prøvetagningsudstyr og teknikker, herunder prøvebehandling og analyse



**Figur 1 Skematisk oversigt over faktorer med indflydelse på variationen af et måleresultat /1/.**

Fejlkomponenter eller variansbidrag, der skal overvejes i forbindelse med prøvetagning /1/ fremgår skematisk af Figur 1. Med procesvariationen forstås her variationer i sammensætning og volumen af den udledning, der iagttages. I Figur 1 repræsenteres procesvariation i rubrikken "Point selection error" **PSE**.

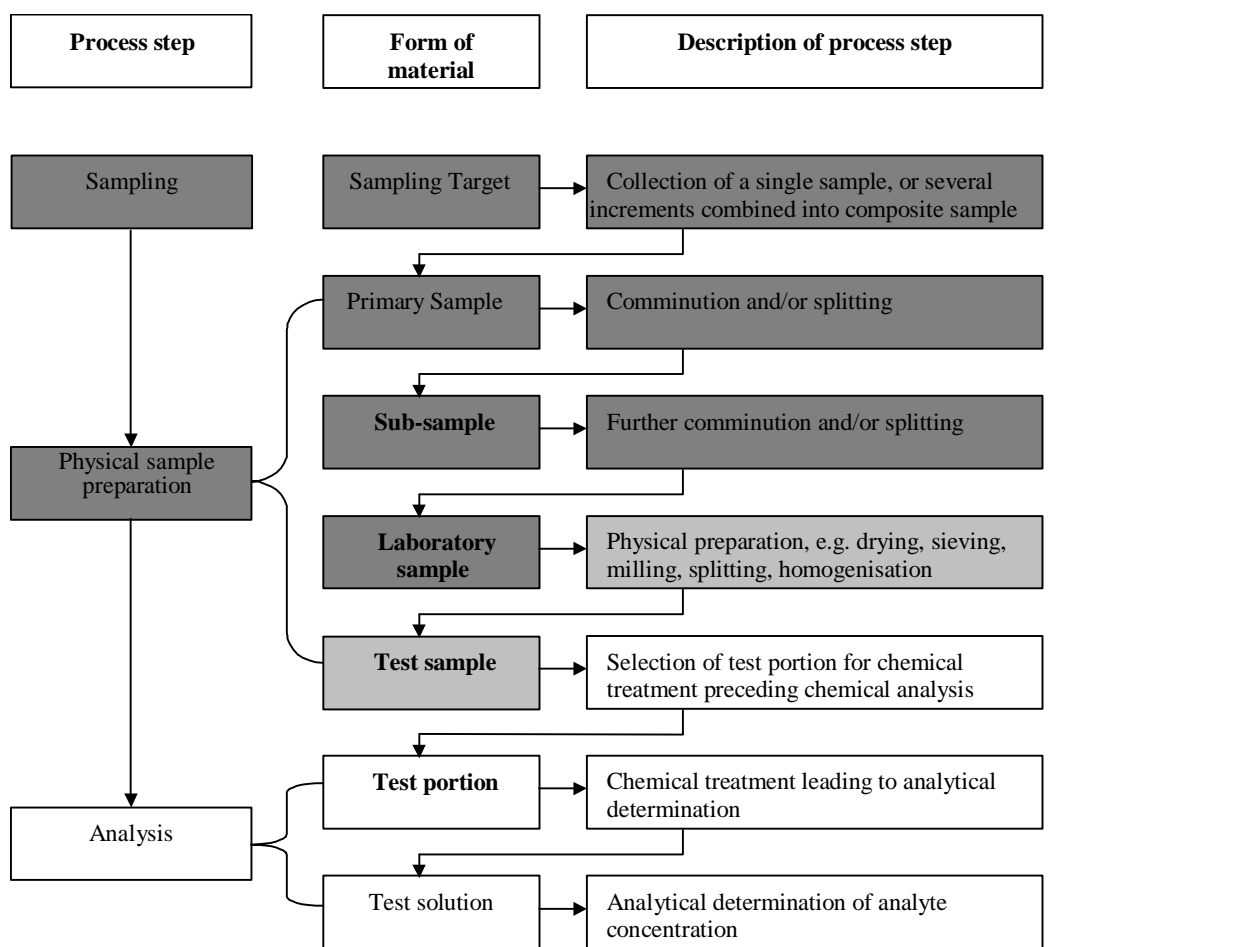
Et materiale vil altid være heterogent i dets sammensætning, omend heterogenitet ofte vil være betydelig mere udtalt for faste materialer end for væsker. For væsker kan det være variation imellem de individuelle molekyler. Sammensætningsheterogenitet (eng. constitution heterogeniety) giver anledning til **den fundamentale prøvetagningsvariation** (eller den fundamentale prøvetagningsfejl **FSE**).

Fordelingsheterogenitet (eng.: distribution heterogeneity) er heterogenitet i forhold til fordeling mellem grupper af enheder (partikler eller molekyler). Denne heterogenitet giver anledning til **gruppe- og segregeringsvariation** eller gruppe- og segregeringsfejl, (eng. group- and segregation error **GSE**). Gruppe- og segregeringsvariationen kan eksempelvis i spildevand være bevirket af partikulært materiale eller ikke blandbare væsker, som f.eks. i olieholdigt spildevand. GSE opstår, når enheder i den samlede væskestrøm ikke har den samme sandsynlighed for at blive udtaget, hvilket f.eks. er tilfældet ved placeringen af prøvetagningsstuds i en ikke fuldstændig opblandet spildevandsstrøm med sedimenterende partikulært materiale og i selve prøvetageren, hvor der sker sedimentation af det partikulære materiale samtidig med løft af væskestrømmen igennem slangen fra placeringen af studs til ofte flere meter over studs, hvor prøvetageren er placeret (karakteriseret ved løftehøjden).

Ved automatisk spildevandsprøvetagning udtages oftest enten stikprøver tidsproportionalt eller flowproportionalt. Ved tidsproportional prøvetagning udtages lige store volumen prøver med konstant tidsinterval i det tidsrum spildevandsstrømmen iagttages. Prøverne kan enten analyseres enkeltvis eller som en blandprøve. Hvis de analyseres som blandprøver bidrager blandingsforholdet (og volumenudmålingen) med en usikkerhed. Ved flowproportional prøvetagning udtages et fast volumen prøve med varierende tidsinterval afhængig af det volumen spildevand, der har passeret et prøvetagningstværsnit, eller der udtages forskellige volumen prøver med konstant tidsinterval. Prøvevolumen afhænger i dette tilfælde af det volumen spildevand, der har passeret et prøvetagningstværsnit. Prøverne kan enten analyseres enkeltvis eller som en blandprøve og i begge tilfælde bidrager volumenudmålingen med en usikkerhed. Afhængigheden af væskestrømmens flow betyder, at den parallelle måling af flow og flowsignalets overførsel til apparaturet giver et bidrag til den samlede måleusikkerhed. Usikkerhedsbidraget herfra er uafhængig af usikkerheden af prøvetagningen. Dette variansbidrag til den samlede usikkerhed kan derfor adderes til de øvrige additive bidrag. Variansbidraget fra volumenmåling er i Figur 1 betegnet "weighting error" **SWE**. Usikkerhedsbidraget fra flowmålingen skal altid tages i betragtning ved flowproportional måling. Et mål for usikkerheden ved flowmåling opnås ved en separat vurdering heraf. Der er mulighed og ofte krav til sporbar kalibrering af flowmåleudstyr og flowmåleopstillinger.

Selve prøvetagningsudstyret og måske i endnu højere grad dets opstilling i den konkrete spildevandsstrøm – placering af studs, længde og diameter af slange mv. – giver også et usikkerhedsbidrag. Dette er i Figur 1 betegnet som Point Materialisation error (PME), dvs udstyrets evne til at udtage en prøve, der er repræsentativ for spildevandet i prøvetagningsøjeblikket.

Figur 2 er en generel skitse af hele processen fra prøvetagning til analyse /1/. Denne kan simplificeres for automatisk prøvetagning af spildevand, idet enkelte delprocesser ikke er relevante for håndtering af spildevandsprøver, herunder neddeling og sigtning. Hver delproces bidrager med en usikkerhed til den samlede måleusikkerhed. Hvilke delelementer af processen, der i en given undersøgelsen af usikkerheden vil være omfattet af prøvetagningsusikkerhed, og hvilke vil være omfattet af analyseusikkerheden, afhænger af tilrettelæggelsen af en given undersøgelse. Ofte ses, at prøvehåndteringen efter prøvetagning i en vis udstrækning - som illustreret ved grå skraver i Figur 2 - er medtaget i bidraget til usikkerhed fra prøvetagningen. I figuren er to af delprocesserne anført med lys grå, idet disse i mange tilfælde vil være dækket af usikkerhedsbestemmelsen af analysedelen.



**Figur 2 Skematisk diagram for den typiske måleproces /1/**

## 4 Estimering af usikkerhed – variografisk analyse

### 4.1 Variationer over tid - usikkerhedsbidrag

Materiale strømme findes og undersøges efter prøvetagning i et væld af industrielle processer, i selve produktionen eller i slutfasen, hvor en materialekvalitet ønskes vurderet. Strømme af affaldsprodukter, fast affald eller spildevandsudledninger er eksempler på strømme, der skal kontrolleres, og hvor den reelle totale mængde ofte skal estimeres. Beregning af prøvetagningsvarians fra materiale strømme kan foretages med anvendelse af variografisk analyse. Hvor materialestrømmen varierer over tid ud over tilfældig variation vil en standardberegning af spredning medtage både de ikke-tilfældige variationer og variationer knyttet til prøvetagning og analyse. Variografisk analyse medtager ikke de ikke-tilfældige variationer over tid og analysen kan afsløre tilstedeværelsen af sådanne variationer.

Variationer i tid i forhold til en normal spildevandsstrøm kan karakteriseres ved en en-dimensional model, hvori kan identificeres fire kilder til variation. I parentes er angivet betegnelse fra den generelle oversigt i Figur 1.

1. procesvariation
  - i. ikke-tilfældige langtidstrends (PSE<sub>1</sub>)
  - ii. ikke-tilfældig cyklus (PSE<sub>2</sub>)
2. tilfældige kort-tidsvariationer, der inkluderer materialevariation (FSE og GSE i TOS terminologi), variation forårsaget af prøvetagningsapparatet og prøvetagningsfejl (IDE + IXE + IPE)
3. usikkerhed ved den videre håndtering af den opsamlede prøve, herunder håndterings- og analyseusikkerhed (TAE).
4. variationer i flow eller udtaget volumen (SWE).

Disse variationer er generelt uafhængige og bidrager til den samlede variation. De er således additive.

Det fjerde bidrags varians for så vidt angår prøvetagning af spildevand er et bidrag fra variation i flow eller udtaget volumen af delprøver (weighing error), da beregningen af den samlede udledning vægtes i forhold til det udledte volumen. Såfremt der er et konstant flow af spildevand, hvilke oftest ikke er tilfældet, kan bidraget til usikkerhed fra flowmåling og signaloverførsel negligeres. I langt de fleste tilfælde er flowproportional prøvetagning relevant for spildevand på grund af varierende flow, og komponenten skal derfor medtages.

### 4.2 Materialevariation

I forbindelse med udtagning af spildevand, især urensset spildevand vil gruppe- og segregeringsheterogenitet (GSE) spille en rolle. Det kommer til udtryk afhængig af hvilke parametre, der undersøges i spildevandet.

Det partikulære materiale i en spildevandsstrøm vil - afhængig af strømningshastighed og turbulens i vandet - sedimentere, hvorved der sker en faseopdeling af vandet. Dette medfører en tilfældig variation i indholdet af eksempelvis suspenderet stof i en given udtaget prøve. Derudover vil det medføre en systematisk fejl afhængig af hvor i spildevandsstrømmen prøven udtages og afhængig af graden af opblanding af prøven på prøvetagningspunktet. For andre stoffer eller komponenter i en spildevandsstrøm, vil usikkerhedsbidraget fra gruppe- og segregeringsvariation være afhængig af stoffets affinitet til det partikulære materiale. Afhængig af det partikulære stofs indhold af organiske stoffer vil bidraget have betydning for f.eks. COD; BOD og total nitrogen og phosphor. For stoffer, der primært findes fuldt opløst i spildevandsstrømmen, forventes bidraget fra partikler at have minimal indflydelse.

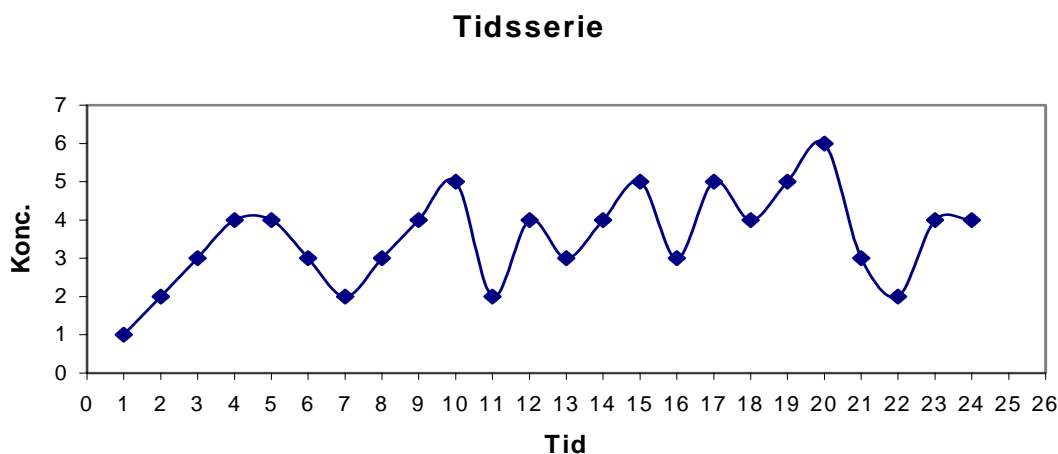
Størrelsesordenen af en given systematisk fejl vil i praksis udelukkende kunne afsløres ved samtidig udtagning af flere prøver over et tværsnit af spildevandsstrømmen, eventuelt foretaget ved opsætning af flere prøvetagningsenheder eller ved gennemførelse af en interlaboratorieundersøgelse af prøvetagningen. Tilstedeværelse af systematiske fejl i opsætningen af prøvetagningsudstyret kan muligvis afsløres ud fra resultaterne af en variografisk undersøgelse, men de kvantificeres ikke. I praksis er minimering af de systematiske prøvetagningsfejls bidrag til den samlede variation endnu den eneste økonomisk farbare vej for håndtering af systematiske fejlbidrag i prøvetagningen. Men der etableres efterhånden eksempler på interlaboratorieundersøgelser, hvor denne problemstilling er søgt belyst, dog ingen kendte undersøgelser, hvor systematisk fejl ved spildevandsprøvetagning er undersøgt. Nærværende undersøgelse har taget sigte på at foretage udtagningen af prøverne under hensyntagen til en minimering af systematiske fejlbidrag, men giver ikke mulighed for at belyse størrelsesordenen af systematiske fejl.

### 4.3 Etablering og anvendelse af variografi

Et tidsserieplot og et variogram er sammen med viden om analyseusikkerhed redskaber til identifikation og kvantificering af usikkerhedsbidrag til den samlede variation fra de to førstnævnte komponenter.

Prøvetagningen, der foretages for at etablere en tidsserie af data til en variografisk analyse, omtales som et variografisk eksperiment. En forudsætning for at gennemføre den variografiske analyse er, at der er lige stor tidsmæssig afstand mellem målingerne. Derfor er data fra tidsproportional prøvetagning af f.eks. spildevand velegnede til at foretage variografisk analyse.

Selve den variografiske analyse og tolkning forklares bedst ud fra et eksempel, hvor det antages, at der er målt et tidsmæssige forløb i koncentrationen af en given parameter som vist i Figur 3.

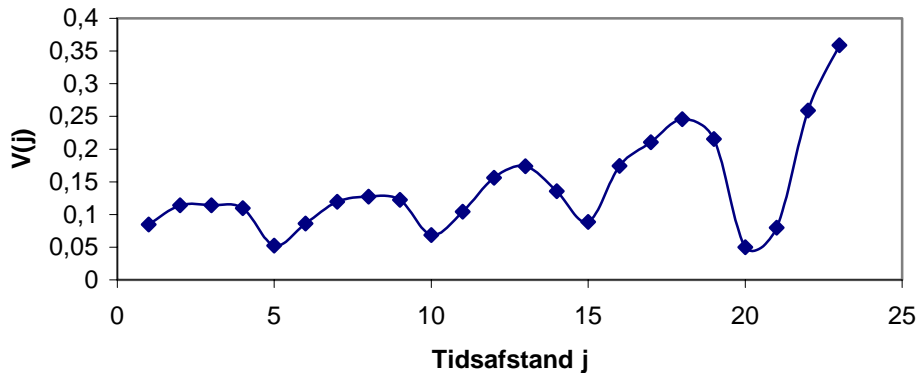


**Figur 3 Eksempel på tidsserie /8/.**

Den variografiske analyse går nu ud på at beregne det såkaldte variogram, der er en beregning af den samlede variation,  $V$ , mellem prøver, der er adskilt af en fast tidsafstand,  $j$  – eksempelvis 2 tidsintervaller eller 3 tidsintervaller – og derefter plote variationerne mod tidsafstandene. Den matematiske beregningen af hver variationspunkt i variogrammet er beskrevet i afsnit 4.4.

Et variogram baseret på tidsserien i Figur 3 er vist i Figur 4.

### Variogram for tidsserie



**Figur 4 Variogram for tidsserien vist i Figur 3 /8/.**

Ud fra variogrammet i Figur 4 kan det bl.a. ses, at den målte proces svinger med en periodisk cyklus på fem tidsintervaller, hvilket kan være vanskeligt at se ud fra de oprindelige data. Dette er væsentligt at vide i forhold til tilrettelæggelsen af prøvetagningen af hensyn til repræsentativitet af den udtagne prøve. Et variogram kan i visse situationer afsløre datastrukturer, der ikke kan ses fra tidsserien og kan derved være et nyttigt redskab i tilrettelæggelsen af prøvetagningsprotokollen. En meget betydningsfuld forudsætning for at kunne designe et prøvetagningsprogram, der vil resultere i data, der er retvisende i forhold til den reelle strøm, er et kendskab til fluktuationer over tid i den proces, der iagttages. Kendskab til fluktuationer er desuden en forudsætning for, at estimering af den samlede prøvetagningsvariation er retvisende.

Ud fra variogrammet estimeres  $V(0)$ , som repræsenterer den matematiske minimumsvariation for prøver udtaget tættere og tættere på hinanden med den anvendte prøvetagningsprocedure. Hvorledes dette gøres ses i afsnit 4.4. Denne minimumsvariation er således et kvantitativt mål for usikkerheden, der repræsenterer den momentane prøvetagning (og vedrører materiale variation, variation i selve udtagningen af prøven med det pågældende apparatur i pågældende opstilling og eventuelt prøvehåndtering) samt den usikkerhed, der stammer fra videre håndtering af prøven (forbehandling og analyse). Minimumsvariationen for den foretagne prøvetagning giver således et kvantitativt mål for, hvor stor en del af den totale variation, der skyldes reelle procesvariationer, og hvor stor en del, der skyldes prøvetagningsusikkerhed, herunder momentan materialevariation (inhomogenitet) og videre håndtering af prøven.

Det variografiske eksperiment skal foretages med så høj en prøvetagningsfrekvens som mulig for at give den mest nøjagtige estimering af skæring med y-aksen og teoretisk repræsentere momentan gentagelse af prøvetagningen. Det svarer til at kunne stoppe strømmen af spildevand og indenfor et uendeligt lille område af tværsnittet kunne udtage mange prøver.

Denne type af eksperiment og analyse er velegnet til at kvantificere den del af prøvetagningsusikkerheden, der hidrører fra prøvetagningsapparatet og materialevariation, ved de prøvetagningsprocedurer, der anvendes til udtagning af spildevandsprøver. Det variografiske eksperiment kan udføres ved opsætning af en fraktionsprøvetager til at udtage eksempelvis et antal tidsproportionale prøver over det tidsrum, der iagttages (f.eks. et døgn) og derefter til at udtage så mange delprøver som muligt med så kort afstand mellem enkeltprøverne som muligt. Den anden tidsserie kan også foretages med andet end fraktionsprøvetagere, da indsamlingen af prøver sker over et forholdsvis kort tidsrum. Prøvebeholderen skiftes da blot manuelt for hver delprøve. Herefter måles udvalgte parametre

på prøverne, således at der fås en række tidsserier, som kan anvendes til variografisk analyse. Den første tidsserie (langtids) kan give et billede af svingninger i udledningen i den periode, der er målt og den anden tidsserie (korttids) kan anvendes til beregning af prøvetagningsusikkerheden ved variografi. Afhængig af design af prøvetagningsprogrammet kan analysen også muliggøre optimering af de eksisterende prøvetagningsprocedurer med hensyn til delprøvestørrelse og frekvens.

Den matematiske minimumsvariation  $V(0)$ , som skæringen med y-aksen repræsenterer, er altid positiv og består af en sum af forskellige varians-komponenter, der ovenfor blev betegnet som kilde 2 til målevariation. I engelsk litteratur betegnes skæringen ofte som nugget effect, da variografisk analyse oprindeligt blev udviklet til geostatistiske undersøgelser. I punktet  $V(0)$  er procesvariationen (kilde 1) negligeret, således vil punktet i en situation med et konstant flow repræsentere de kilder til usikkerhed, der kan henføres til selve prøvetagningen og de kilder til usikkerhed, der kan henføres til selve håndteringen af prøven. Disse varianskomponenter er uafhængige, og variansen af kilde 2 kan beskrives som:

$$\sigma^2_{meas} = \sigma^2_{sampling} + \sigma^2_{analytical} \quad \text{Formel 1}$$

eller med anvendelse af de statistiske estimater for varians ( $s^2$ ):

$$s^2_{meas} = s^2_{sampling} + s^2_{analytical} \quad \text{Formel 2}$$

$V(0)$  repræsenterer et mål for  $s^2_{meas}$ . Analyseusikkerheden kan f.eks. estimeres fra intern kvalitetskontrol og Formel 2 giver derved mulighed for bestemmelse af et estimat for usikkerheden af prøvetagningen. De anvendte beregninger ses i afsnit 4.4.

$V(0)$  stammer fra ét eksperiment og inkluderer derfor ikke usikkerhed fra gentagen opsætning af prøvetagningsudstyr eller usikkerhed forårsaget af systematisk afvigelse mellem forskellige typer af udstyr.

Ved betragtning af spildevandsstrømmen, der har passeret prøvetagningsstedet i perioden for prøvetagningen (f.eks. 24 timer), skal modellen udvides til at inkludere bidragene til variationen, der hidrører fra måling af flow samt procesvariationen. Modellen i Formel 1 skal herefter udvides til at være en sum af alle 4 varianser.

## 4.4 Beregninger

Beregning af punkterne i et variogram foretages med følgende formel:

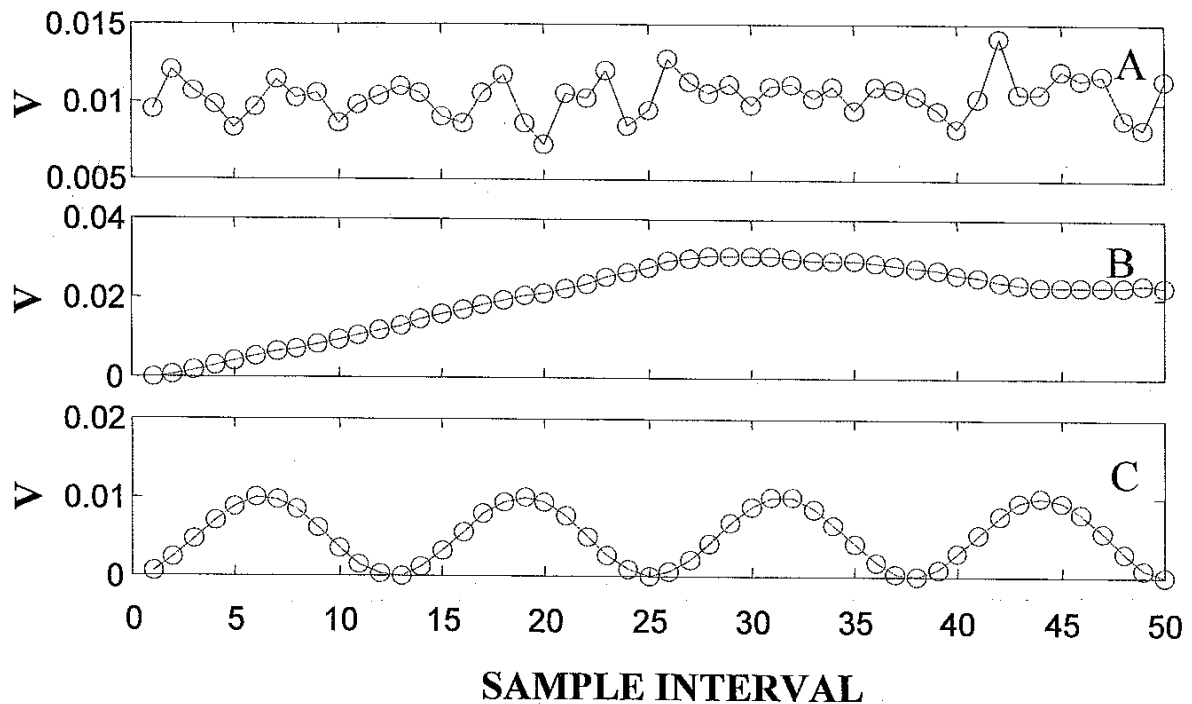
$$V(j) = \frac{\left[ \sum_{i=1}^{n-j} (c_{i+j} - c_i)^2 \right]}{\left[ 2 \cdot (n-j) \cdot A^2 \right]} \quad \text{Formel 3}$$

Hvor  $V(j)$  er den relative varians  
 $c_i$  er de enkelte koncentrationer,  
 $A$  er den gennemsnitlige koncentration,  
 $n$  er det totale antal målinger og  
 $j$  er det antal tidsafstande, hvori variansen beregnes.

Ud fra eksempelvis 24 målinger med fast tidsinterval kan i princippet beregnes 23 forskellige  $V(j)$  fra tidsafstand på 1 til tidsafstand på 23. For de længste tidsafstande kan kun beregnes et begrænset antal differenser,  $(c_{i+j} - c_i)$ , hvorfor  $V(j)$  for de længste tidsafstande bliver dårligt

bestemt. I praksis plottes et variogram derfor med væsentligt færre tidsafstande end det teoretisk mulige.

I variogrammet plottes  $V(j)$  mod tidsafstanden,  $j$ . Figur 5 viser eksempler på variogrammer for forskellige typer af processer.



**Figur 5** Typer af variogrammer. A: tilfældig proces; B: proces med en ikke-periodisk drift; C: Periodisk proces

I Figur 5 er typerne B og C for tydeligheds skyld vist helt uden tilfældig variation. I praksis vil der oveni udviklingen over tid være en tilfældig variation.

Variogrammet ekstrapoleres til skæring med y-aksen i punktet  $V(0)$ . Ved en tilfældig proces eller en proces med ikke-periodisk drift (Figur 5 A og B) gøres dette enkelt ved lineær regression. For en periodisk proces (Figur 5 C) er det mest pålidelige estimat for  $V(0)$  minimum på kurven ved den værdi for  $j$ , der giver det største antal frihedsgrader, hvilket vil sige det første minimum. For en tilfældig proces uden tidsmæssig udvikling vil skæringen med y-aksen i praksis være tæt på den relative varians beregnet ved klassisk statistik ud fra samtlige måledata,  $c_i$ .

$V(0)$  kan omregnes til estimatet  $s(0)$ :

$$s^2(0) = V(0) \cdot A^2 \quad \text{Formel 4}$$

$s(0)$  er et estimat for  $s_{\text{meas}}$ , der sammen med analyseusikkerheden, estimeret ved  $s_{\text{analytical}}$ , giver mulighed for at beregne et estimat for prøvetagningsusikkerheden,  $S_{\text{sampling}}$ :

$$S_{\text{sampling}} = \sqrt{s^2_{\text{meas}} - s^2_{\text{analytical}}} \quad \text{Formel 5}$$

## 5 Variografisk analyse af automatisk prøvetagning af spildevand – fremgangsmåde

### 5.1 Beskrivelse af prøvetagningssteder og prøvetagningen

Der er foretaget et variografisk eksperiment på i alt tre spildevandsstrømme under anvendelse af automatisk prøvetagningsudstyr. De tre spildevandsstrømme repræsenterer tre forskellige typer af spildevandsstrømme:

1. Indløb til kommunalt spildevandsrensningsanlæg (Lynetten, København),
2. Udløb fra kommunalt spildevandsrensningsanlæg (Lynetten, København) og
3. Spildevandsudløb fra en industriel proces (Industri i Københavnsområdet)

Der er på alle tre prøvetagningssteder foretaget en fraktioneret tidsproportional prøvetagning over 24 timer. Prøvetagningerne er foretaget med henblik på dels at beskrive variationen i tidsserien, samt få et kendskab til døgnvariationen på den pågældende lokalitet.

Til prøvetagningen blev anvendt transportabelt prøvetagningsudstyr af mærket EPIC baseret på vakuum princip og med mulighed på fraktioneret opsamling af 24 prøver. Forud for og efter hver 24-timers prøvetagning blev apparaturet indstillet til udtagning af 24 fraktionerede prøver over 60 minutter på de samme lokaliteter og uden at ændre opstilling (sugehøjde, volumen, prøvetagningspunkt etc.). Det blev skønnet, at dette tidsinterval var i nærheden af minimum intervallet for det pågældende udstyr, af hensyn til at tillade en tilstrækkeligt rensning af slanger og prøvetagningsbeholder imellem hver prøvetagning.

Prøverne blev udtaget uden anvendelse af nedkøling under prøvetagningen og blev umiddelbar efter afslutning af prøvetagningen (prøvetagningssekvensen) transporteret til Eurofins laboratorier i Vallensbæk (transporttid maks. 45 min.), hvorefter analyse af følsomme parametre straks blev påbegyndt.

Journal for de udførte prøvetagninger er anført i Bilag 1. Det beregnede usikkerhedsbidrag i de konkrete prøvetagninger gælder en prøve (ca. 500 ml) bestående af tre på hinanden følgende stikprøver (ca. 150 ml) samlet til én spildevandsprøve. Dette er foretaget for at opnå en tilstrækkelig stor prøvemængde af hensyn til den senere opdeling af prøver.

Til vurdering af usikkerheden på delprøveudtagningen og vurdering af analyseusikkerheden på det konkrete spildevand er der udtaget som stikprøve en spildevandsmængde umiddelbart efter fraktioneret prøvetagning på de konkrete lokaliteter.

### 5.2 Analyse

De udtagne spildevandsprøver er efter opdeling i delprøver analyseret for følgende parametre:

1. Ledningsevne (EC)
2. Kemisk oxygenforbrug (COD) eller
3. Ikke-flygtigt organisk stof (NVOC)
4. Suspendert stof (SUSP)
5. Total phosphor (TP).

Analyserne er foretaget i henhold til analyseprogram skitseret i Tabel 1.

Lokalitet	Prøve	Tid	Antal prøver				
			NVOC	COD	TP	EC	SUSP
Kommunalt renseanlæg, indløb	A	24 timer		24	24	24	24
	B	60 min		24	24	24	24
	C	60 min		24	24	24	24
	D	Stikprøve		10	10	10	10
Kommunalt renseanlæg, udløb	K	24 timer	24		24	24	
	L	60 min	24		24	24	
	M	60 min	24		24	24	
	P	Stikprøve	10		10	10	
Industrispildevand	W	24 timer		24	24	24	24
	X	60 min		24	24	24	24
	Y	60 min		24	24	24	24
	Z	Stikprøve		10	10	10	10

**Tabel 1 Analyseplan.**

I udløb fra kommunalt renseanlæg er ikke foretaget måling af suspenderet stof, da koncentrationen er så tæt på målemetodens detektionsgrænse, at analyseusikkerheden vil være dominerende. I afløb fra kommunalt renseanlæg er måling af COD desuden erstattet med NVOC, da analysekvaliteten i koncentrationsområdet for udløbsvand er for lavt i forhold til detektionsgrænsen ved COD-måling.

Prøveserierne A, K og W viser døgnvariationen i spildevandets sammensætning og vil kunne anvendes i planlægning af prøvetagningen. De har ingen funktion i den variografiske analyse.

Prøveserierne B, C, L, M, X og Y anvendes til variografisk analyse.

Prøveserierne D, P og Z anvendes til bestemmelse af variationen fra analyse og prøvehåndtering.

## 6 Resultater

De udtagne prøver er analyseret for ledningsevne, COD/NVOC, suspenderet stof og total phosphor. Analyseresultater for de foretagne 9 serier af prøvetagninger på de tre udvalgte prøvetagningssteder er vist i Bilag 2.

For hver parameter er i de følgende afsnit vist tidsserier for de tre prøvetagningssteder for prøveudtagningen over 24 timer. Disse prøvetagninger er for dette projekt primært gennemført for at beskrive den samlede variation i målte værdier over et døgn i spildevandsprøver fra de tre lokaliteter.

Prøvetagningen i indløb til Renseanlæg Lynetten (Tidsserie A) er startet og sluttet kl. 9 og resultaterne reflekterer et typisk forløb for døgnvariation i indhold af organisk stof og næringsstof indhold i indløb til et kommunalt renseanlæg. For prøver udtaget i afløbet fra renseanlægget ses for total phosphor et mindre indhold (på grund af foretagen rensning) og variationen i udledningen er mindre, om end der i slutningen af prøvetagningen konstateres en stigning til et niveau, der ikke tidligere blev set dette døgn. Indholdet af de målte parametre i industriafløbet ligger på et højere niveau sammenholdt med indløbet til rensningsanlæg Lynetten og variationerne er som følge af peaks højere. Der er ingen oplysninger om sammensætningen af industrispildevandet eller om produktionen i øvrigt.

Variogrammer fra variografisk analyse af samme data fremgår af Bilag 3. I variogrammerne angiver ordinaten den relative variation, hvor variansen er angivet i forhold til kvadratet af middelinholdet i prøverne over det iagttagne tidsrum. Der konstateres ikke indlysende cykliske variationer eller trends i variogrammerne, der ikke også fremgår af tidsserierne.

Resultater fra prøvetagninger foretaget over 60 minutter (med 2½ minutters intervaller) på de tre lokaliteter fremgår sammen med døgnmålingerne af Bilag 2 (Prøverne B og C, L og M, X og Y).

Variogrammerne for disse prøvetagninger er vist i de følgende afsnit. Skæringen  $V(0)$  med ordinaten (y-aksen) efter ekstrapolation er angivet i variogrammerne sammen med liniens ligning. Denne estimerer den relative varians, hvori indgår bidrag fra materialet, selve prøvetagningen og fra håndteringen af prøverne efter prøvetagning, inklusive analyse.

Hvert afsnit afsluttes med to tabeller. Den første tabel summerer informationerne fra den variografiske analyse og statistisk behandling af data fra tidsserierne udtaget over 24 timer. Den samlede variation, der beregnes fra 24 timers prøvetagning, er benævnt  $S_p$  og fremgår af Bilag 2. Det samme er tilfældet for den samlede variationskoefficient og middelværdi.

Tabellerne viser  $V(0)$  estimeret ud fra variogrammerne som relativ varians, og den herudfra beregnede standardafvigelse  $S(0)$ . Herudover angives middelværdier målt i prøveserierne udtaget over 60 minutter.

Den anden tabel opsummerer data for variation. Heri ses variationskoefficienterne,  $CV_{analyse}$ , som svarer til variationskoefficient fra data fra 10 dobbeltanalyse af én prøve udtaget på hver af de tre prøvetagningssteder. Disse er beregnet ud fra data vist i Bilag 4. Tabellerne viser den samlede variation målt over 24 timer samt materiale og prøvetagningsvariationen. Denne er beregnet ud fra Formel 5:

$$s_{sampling} = \sqrt{s_{meas}^2 - s_{analytical}^2} ,$$

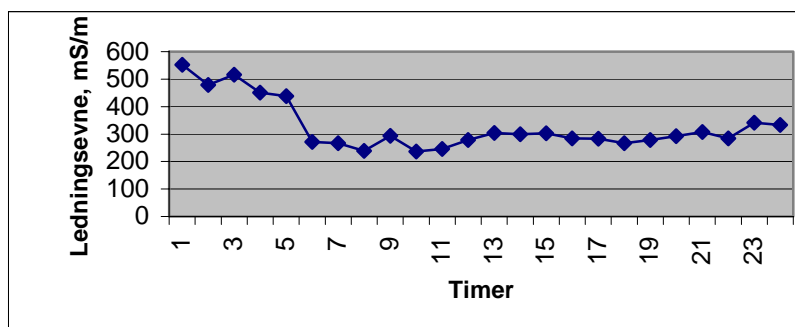
hvor  $s_{meas}^2$  svarer til kvadratet af  $s(0)$  og  $s_{analytical}^2$  svarer til analysevariationen målt ved 10 dobbelt analyse på prøver fra de aktuelle prøvetagningssteder.

I en del tilfælde er differensen angivet til ikke signifikant (n.s.), hvilket gælder når standardafvigelsen fra prøvetagning udgør mindre en ca. 1/3 af den samlede standardafvigelse.

## 6.1 Elektrisk ledningsevne

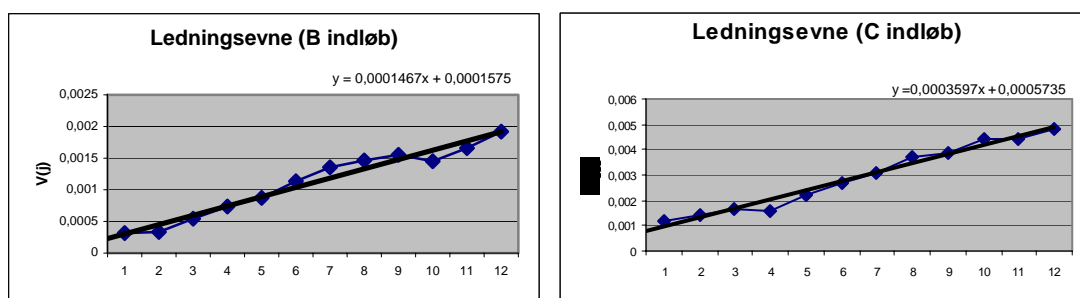
### 6.1.1 Renseanlæg Lynetten - indløb

Et plot af tidsserie for prøvetagning over 24 timer i indløb til Renseanlæg Lynetten er vist i Figur 6.



Figur 6 Tidsserie A – Ledningsevne i spildevand udtaget over 24 timer i indløb til Renseanlæg Lynetten

Variogrammer for de to prøvetagninger over 60 minutter ses i Figur 7.

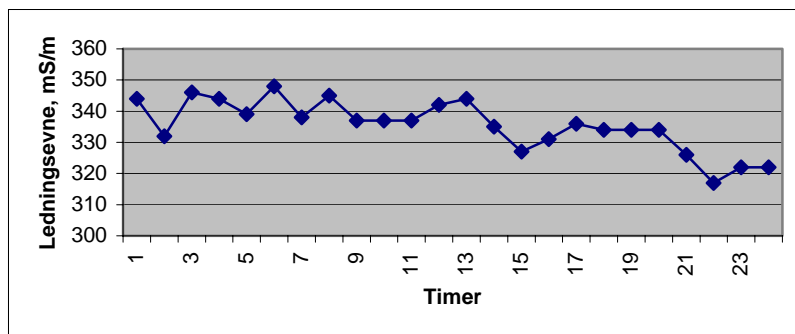


Figur 7 Variogram over tidsserier B og C – Ledningsevne i spildevand udtaget over 60 minutter (med 2,5 minutters interval) i indløb til Renseanlæg Lynetten

Begge variogrammer viser drift i den målte ledningsevne.

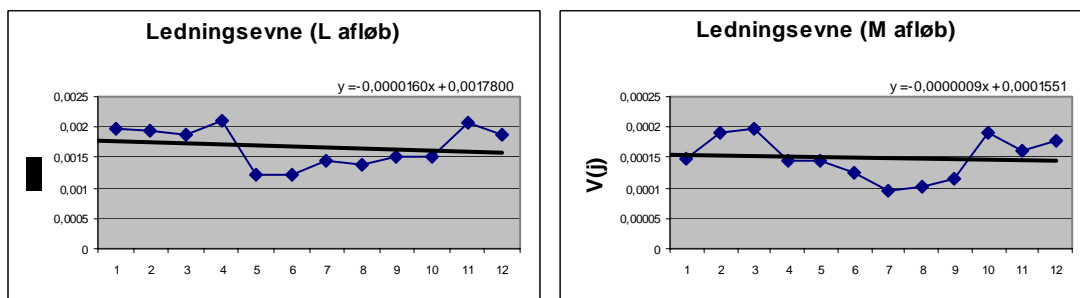
### 6.1.2 Renseanlæg Lynetten – afløb

Et plot af tidsserie for prøvetagning over 24 timer i afløb fra Renseanlæg Lynetten er vist i Figur 8.



**Figur 8 Tidsserie K – Ledningsevne i spildevand udtaget over 24 timer i afløb fra Renseanlæg Lynetten**

Variogrammer for de to prøvetagninger over 60 minutter ses i Figur 9.

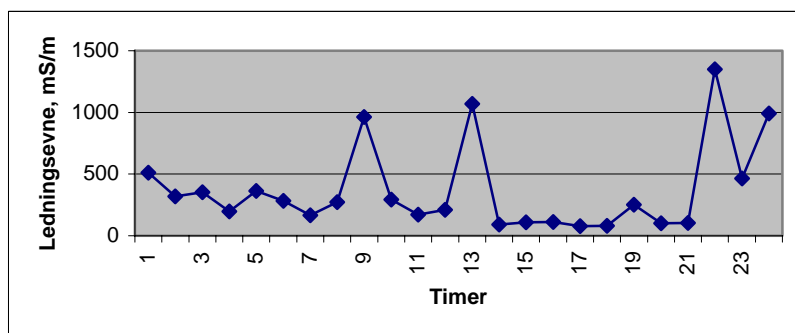


**Figur 9 Variogram over tidsserier L og M – Ledningsevne i spildevand udtaget over 60 minutter (med 2,5 minutters interval) i afløb fra Renseanlæg Lynetten**

Variogrammerne tyder på en tilfældig fordeling af måleværdierne for ledningsevne.

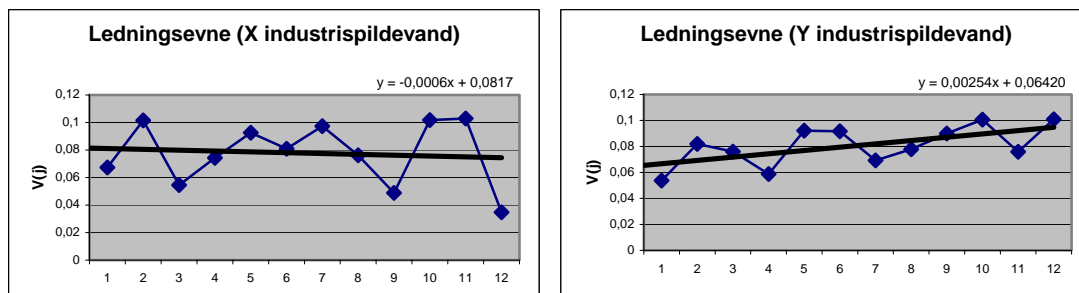
### 6.1.3 Industrispildevand

Et plot af tidsserie for prøvetagning over 24 timer i spildevandsudløb fra industriel proces er vist i Figur 10.



**Figur 10 Tidsserie W – Ledningsevne i spildevand udtaget over 24 timer i udløb fra industriel proces**

Variogrammer for de to prøvetagninger over 60 minutter ses i Figur 11.



**Figur 11 Variogram over tidsserier X og Y – Ledningsevne i spildevand udtaget over 60 minutter (med 2,5 minutters interval) i afløb fra industriel proces**

Ved den første prøvetagning (serie X) er måleværdierne tilnærmelsesvis tilfældigt fordelt, mens den anden tyder på en vis drift i måleværdierne.

### 6.1.4 Oversigt

Resultatet af databehandling fra de 9 prøvetagninger, der er afbildet i Figur 6 til Figur 11 ses i Tabel 2 og Tabel 3.

Ledningsevne	24 timer prøvetagning, total variation	Variografi fra prøvetagning hvert 2,5 min – 24 prøver		Gennemsnit (mS/m)
		V(0)	s(0) (mS/m)	
<b>Indløb Lynetten</b>	$s_p = 90 \text{ mS/m}$ CV = 27%			327
Serie A				
Serie B		0,000158	6,3	499
Serie C		0,000574	8,0	357
<b>Afløb Lynetten</b>	$s_p = 8 \text{ mS/m}$ CV = 2%			335
Serie K				
Serie L		0,00178	11,9	281
Serie M		0,000155	3,5	278
<b>Udløb industri</b>	$s_p = 356 \text{ mS/m}$ CV = 96%			371
Serie W				
Serie X		0,0817	137	481
Serie Y		0,0642	82,6	326

**Tabel 2 Elektrisk ledningsevne. Variation målt over 24 timer og estimeret variation over et uendeligt lille tidsrum**

Ledningsevne	Indløb Lynetten	Afløb Lynetten	Industriudløb
Samlet variation over 24 timer, $CV_p$	27 %	2 %	96 %
Variation fra neddeling, forbehandling og analyse, $CV_{\text{analytical}}$	2,6 %	2,0 %	1,3 %
Variation fra materiale og prøvetagning, $CV_{\text{sampling}}$	B: n.s. C: n.s.	L: 3,7 % M: n.s.	X: 29 % Y: 25 %
Stikprøve, total variation, CV(0)	B: 1,3 % C: 2,4 %	L: 4,2 % M: 1,3 %	X: 29 % Y: 25 %

n.s.: ikke signifikant

**Tabel 3 Variationsbidrag ved måling af elektrisk ledningsevne i spildevand**

For målinger i både indløb og afløb på Lynetten ses for elektrisk ledningsevne, at bidraget til variationen på målingen fra materiale variation og prøvetagning enten ikke er signifikant eller at

det højst er af samme størrelsesorden som analysevariationen. Der ses ikke stor forskel på usikkerhed på måling i indløb og udløb.

Ved betragtning af målingen af ledningsevne i udløbet fra industri ses et betydeligt bidrag fra prøvetagningen. Variationsbidragene fra spildevandssammensætningen og den automatiske prøvetagning er en størrelsesorden over analyse variationen, og analysevariationen er således uden betydning for den samlede variation fra prøvetagning og analyse. Dette følger af, at ledningsevnen varierer betydeligt i spildevandet. Det kan ikke afvises, at bidraget også er påvirket af procesvariation, såfremt 2 minutters intervallet ikke er tilstrækkeligt for elimination af procesvariation i det givne tilfælde. På grund af et meget højt indhold af partikulært materiale i spildevandet var selve den fysiske udtagning af prøverne (f.eks. tendens til tilstopning, stor sugehøjde) under forløbet vanskelig, hvilket gav sig udtryk i et let varierende volumen i de udtagne prøver. Dette kan have en afgørende betydning for de opnåede resultater, men er sandsynligvis en meget realistisk situation, så vidt angår prøvetagning af urensset spildevand på vanskelige prøvetagningssteder.

For renseanlæg Lynetten udgør bidraget fra selve prøvetagningen samme størrelsesorden som analysevariationen. Forskellen fra de opnåede data fra Renseanlæg Lynetten og industriudledningen illustrerer tydeligt, at det er relevant at den samlede måleusikkerhed fra både prøvetagning og analyse knyttes til analyseresultater.

Den samlede relative standardafvigelse (beregnet ud fra summen af prøvetagningsvarians og analysevarians) for måling af ledningsevne i prøver fra indløbet til Lynetten er 3 %, idet der tages hensyn til den største af de estimerede usikkerheder. Usikkerheden skyldes hovedsagelig analysen.

Den samlede relative standardafvigelse (beregnet ud fra summen af prøvetagningsvarians og analysevarians) for måling af ledningsevne i prøver fra udløbet fra Lynetten beregnes til 4 %, idet der tages hensyn til den største af de to estimerede usikkerheder på prøvetagningen.

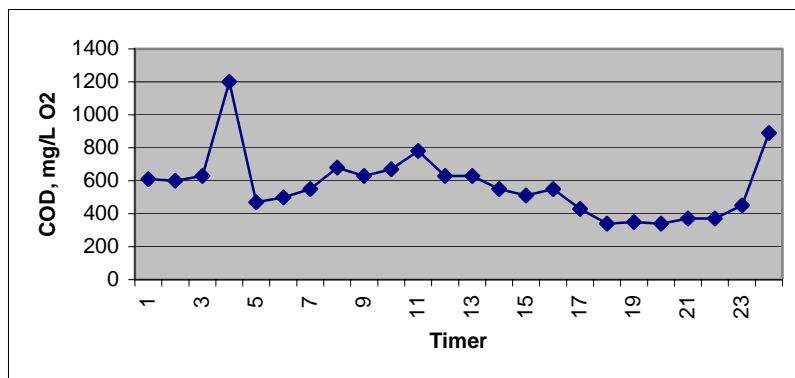
Den samlede relative standardafvigelse (beregnet ud fra summen af prøvetagningsvarians og analysevarians) for måling af ledningsevne i prøver fra industriudløb beregnes til 29 %, idet der tages hensyn til den største af de to estimerede usikkerheder på prøvetagningen.

## **6.2 Kemisk oxygen forbrug**

COD er kun målt i indløb til Renseanlæg Lynetten og i industrispildevand. I afløb fra Renseanlæg Lynetten er i stedet målt NVOC (se afsnit 6.3) af hensyn til den utilfredsstillende analysekvalitet for COD i afløbsvand.

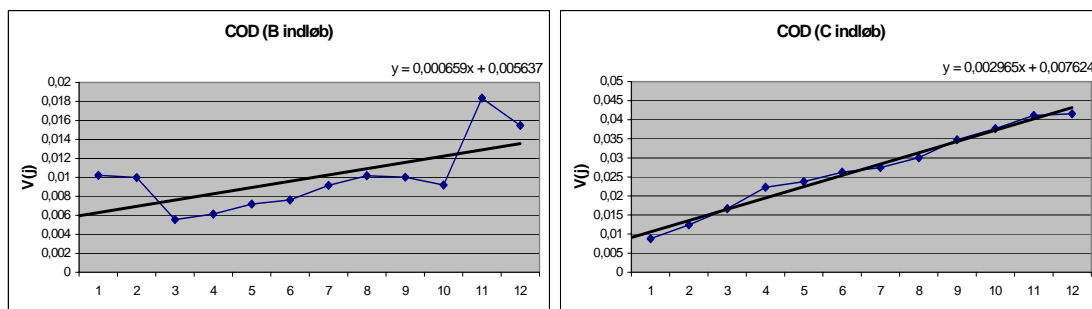
### **6.2.1 Renseanlæg Lynetten - indløb**

Et plot af tidsserie for prøvetagning over 24 timer i indløb til Renseanlæg Lynetten er vist i Figur 12.



**Figur 12 Tidsserie A – COD i spildevand udtaget over 24 timer i indløb til Renseanlæg Lynetten**

Variogrammer for de to prøvetagninger over 60 minutter ses i Figur 13.

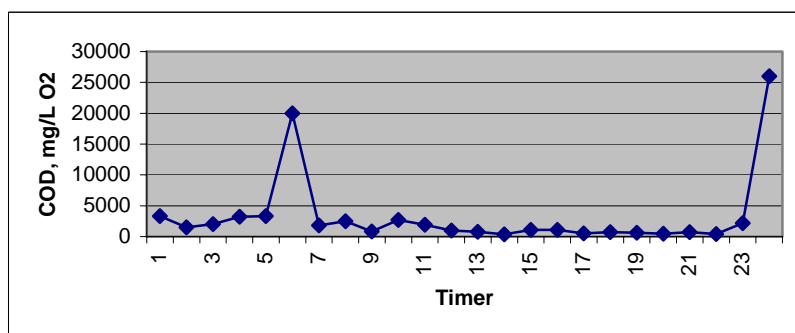


**Figur 13 Variogram over tidsserier B og C – COD i spildevand udtaget over 60 minutter (med 2,5 minutters interval) i indløb til Renseanlæg Lynetten**

Variogrammerne, særlig serie C, tyder på drift i måleværdierne for COD.

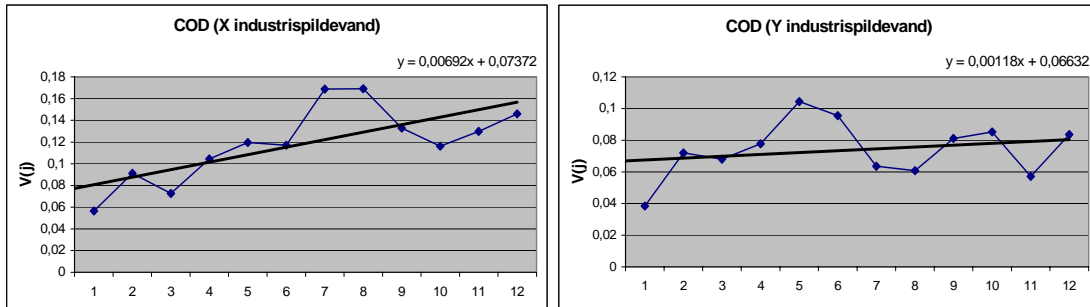
### 6.2.2 Industrispildevand

Et plot af tidsserie for prøvetagning over 24 timer i spildevandsudløb fra industriel proces er vist i Figur 14.



**Figur 14 Tidsserie W – COD i spildevand udtaget over 24 timer i udløb fra industriel proces**

Variogrammer for de to prøvetagninger over 60 minutter ses i Figur 15.



**Figur 15 Variogram over tidsserier X og Y – COD i spildevand udtaget over 60 minutter (med 2,5 minutters interval) i afløb fra industriel proces**

Det første variogram (serie X) tyder på drift i måleværdierne, mens det andet viser tilnærmelsesvis tilfældig fordeling af måleværdierne for COD.

### 6.2.3 Oversigt

Resultatet af databehandling fra de 6 prøvetagninger, der er afbildet i Figur 12 til Figur 15 ses i Tabel 4 og Tabel 5.

COD	24 timer prøvetagning, total variation	Variografi fra prøvetagning hvert 2,5 min – 24 prøver		Gennemsnit (mg/L O <sub>2</sub> )
		V(0)	s(0) (mg/L O <sub>2</sub> )	
<b>Indløb Lynetten</b>	s <sub>p</sub> = 195 mg/L O <sub>2</sub> CV = 34%			572
Serie A				
Serie B		0,00564	53,9	
Serie C		0,00762	47,3	541
<b>Udløb industri</b>	s <sub>p</sub> = 6207 mg/L O <sub>2</sub> CV = 188%			3294
Serie W				
Serie X		0,0737	812	
Serie Y		0,0663	555	2155

**Tabel 4 Kemisk oxygenforbrug (COD). Variation målt over 24 timer og estimeret variation over et uendeligt lille tidsrum**

Kemisk oxygenforbrug (COD)	Indløb Lynetten	Industriudløb
Samlet variation over 24 timer, CV <sub>p</sub>	34 %	188 %
Variation fra neddeling, forbehandling og analyse, CV <sub>analytical</sub>	10,7%	4,6 %
Variation fra materiale og prøvetagning, CV <sub>sampling</sub>	B: n.s. C: n.s.	X: 27 % Y: 25 %
Stikprøve, total variation, CV(0)	B: 7,5 % C: 8,7 %	X: 27 % Y: 26 %

n.s.: ikke signifikant

**Tabel 5 Variationsbidrag ved måling af COD i spildevand**

Resultaterne for estimering af usikkerhedsbidrag for måling af kemisk oxygen forbrug illustrerer i eksemplet fra Renseanlæg Lynetten, at usikkerhedsbidraget fra håndteringen af prøverne efter prøvetagning og selve analysen af prøverne er af en sådan størrelse, at bidraget fra spildevandsstrømmens sammensætning og selve prøvetagningen kan negligeres. For målingen af COD i industriudløbet er usikkerheden fra selve prøveudtagningen signifikant større end prøvehåndteringsusikkerheden og vil være afgørende for måleusikkerheden for det samlede forløb.

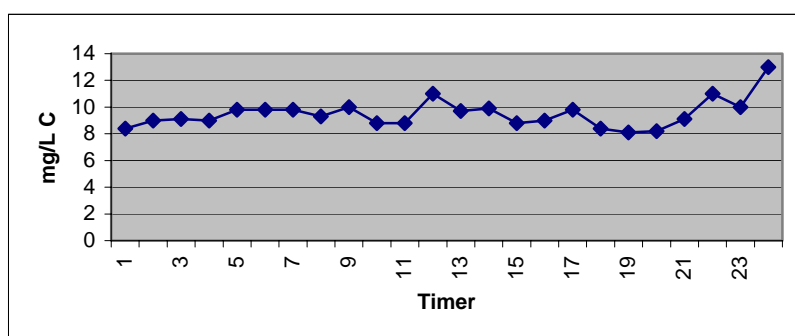
Måleusikkerheden - angivet i relativ standardafvigelse - for måling af COD i spildevandsindløb til Lynetten kan angives til 11 %, hvor usikkerheden hovedsagelig beror på analyse- og forbehandlingsvariation.

Måleusikkerheden - angivet i relativ standardafvigelse - for måling af COD i industriudløb kan angives til 27 %, idet der her tages hensyn til den højeste estimerede usikkerhed i forhold til materiale variation og prøvetagning. Langt størstedelen af denne usikkerhed beror på variation under prøvetagningen.

## 6.3 NVOC

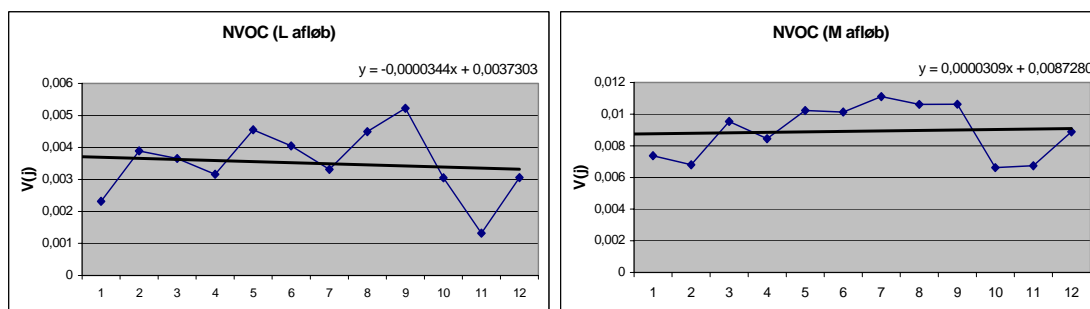
### 6.3.1 Renseanlæg Lynetten - afløb

Et plot af tidsserie for prøvetagning over 24 timer i afløb fra Renseanlæg Lynetten er vist i Figur 16.



Figur 16 Tidsserie K – NVOC i spildevand udtaget over 24 timer i afløb fra Renseanlæg Lynetten

Variogrammer for de to prøvetagninger over 60 minutter ses i Figur 17.



Figur 17 Variogram over tidsserier L og M – NVOC i spildevand udtaget over 60 minutter (med 2,5 minutters interval) i afløb fra Renseanlæg Lynetten

Begge variogrammer tyder på tilfældig fordeling af måleværdierne.

### 6.3.2 Oversigt

Resultatet af databehandling fra de 3 prøvetagninger, der er afbildet i Figur 16 til Figur 17 ses i Tabel 6 og Tabel 7.

NVOC	24 timer prøvetagning, total variation	Variografi fra prøvetagning hvert 2,5 min – 24 prøver		Gennemsnit (mg/L C)
		V(0)	s(0) (mg/L C)	
Afløb Lynetten Serie K	SP = 1 mg/L C CV = 11%			9

Serie L		0,00373	0,465	7,6
Serie M		0,00873	0,683	7,3

**Tabel 6 NVOC. Variation målt over 24 timer og estimeret variation over et uendeligt lille tidsrum**

NVOC	Afløb Lynetten
Samlet variation over 24 timer, $CV_p$	11 %
Variation fra neddeling, forbehandling og analyse, $CV_{analytical}$	5,8 %
Variation fra materiale og prøvetagning, $CV_{sampling}$	L: 1,8 % M: 7,3 %
Stikprøve, total variation; $CV(0)$	L: 6,1 % M: 9,3 %

n.s.: ikke signifikant

**Tabel 7 Variationsbidrag ved måling af NVOC i spildevand**

I den ene prøvetagningsrunde (M) opnås at bidraget fra materiale variation og automatisk prøvetagning (7,3 %) er af samme størrelsesorden som bidraget fra den videre håndtering af prøven. I den anden runde (L) er prøvetagningsbidraget signifikant mindre end analysevariationen.

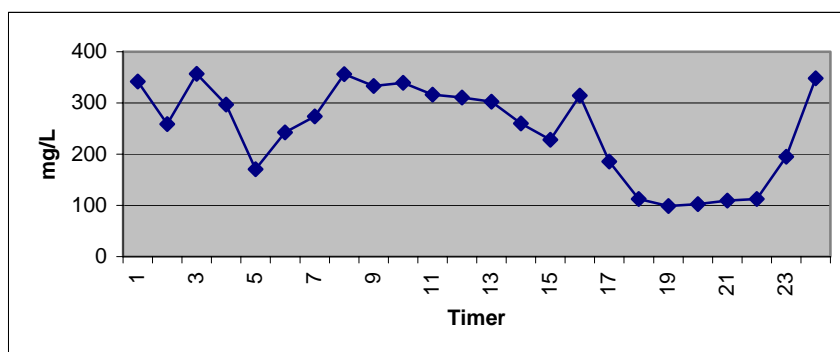
Måleusikkerheden - angivet i relativ standardafvigelse - for måling af NVOC i spildevandsafløb fra Lynetten kan angives til 9 %, idet der tages hensyn til den største variation målt.

## 6.4 Suspenderet stof

Suspenderet stof er ikke målt i afløb fra Renseanlæg Lynetten, da usikkerheden på analysen er meget stor ved de lave koncentrationer, der ses i afløbsvand.

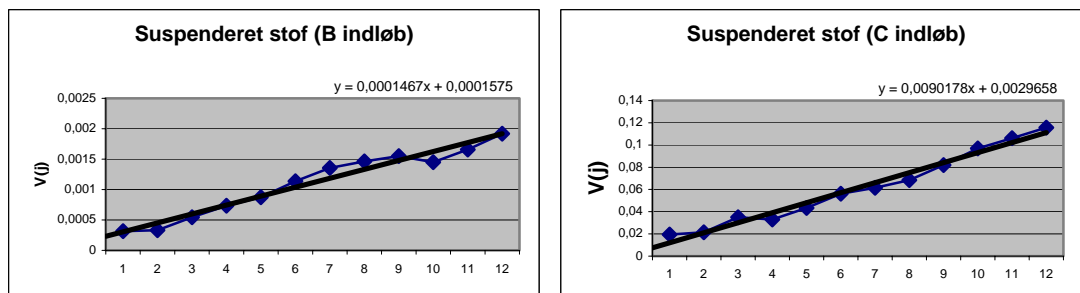
### 6.4.1 Renseanlæg Lynetten - indløb

Et plot af tidsserie for prøvetagning over 24 timer i indløb til Renseanlæg Lynetten er vist i Figur 18.



**Figur 18 Tidsserie A – Suspenderet stof i spildevand udtaget over 24 timer i indløb til Renseanlæg Lynetten**

Variogrammer for de to prøvetagninger over 60 minutter ses i Figur 19.

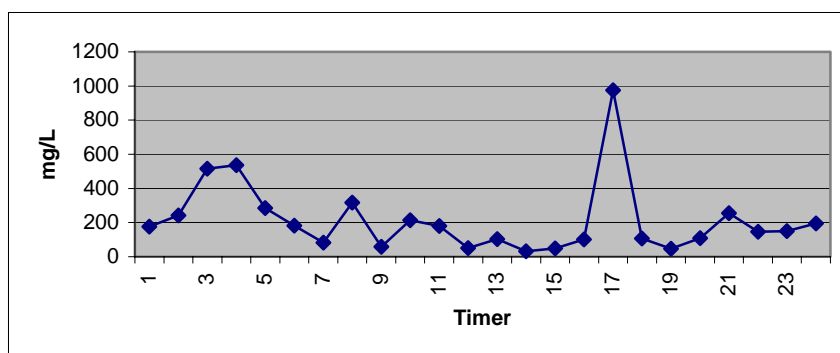


**Figur 19 Variogram over tidsserier B og C – Suspenderet stof i spildevand udtaget over 60 minutter (med 2,5 minutters interval) i indløb til Renseanlæg Lynetten**

Variogrammerne viser drift i måleværdierne for suspenderet stof for begge måleserier.

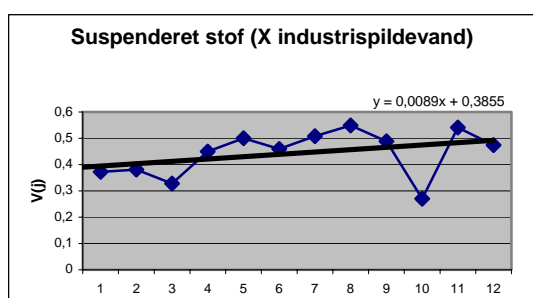
### 6.4.2 Industrispildevand

Et plot af tidsserie for prøvetagning over 24 timer i spildevandsudløb fra industriel proces er vist i Figur 20.



**Figur 20 Tidsserie W – Suspenderet stof i spildevand udtaget over 24 timer i udløb fra industriel proces**

Variogram for prøvetagning over 60 minutter ses i Figur 21.



**Figur 21 Variogram over tidsserie X – Suspenderet stof i spildevand udtaget over 60 minutter (med 2,5 minutters interval) i afløb fra industriel proces**

Variogrammet tyder på en svag drift i måleværdierne for suspenderet stof.

### 6.4.3 Oversigt

Resultatet af databehandling fra de 5 prøvetagninger, der er afbildet i Figur 18 til Figur 21 ses i Tabel 8 og Tabel 9.

Suspenderet stof	24 timer prøvetagning, total variation	Variografi fra prøvetagning hvert 2,5 min – 24 prøver		Gennemsnit (mg/L)
		V(0)	s(0) (mg/L)	
<b>Indløb Lynetten</b>	s <sub>P</sub> = 91 mg/L CV = 37%			249
Serie A				
Serie B		0,000158	6,26	499
Serie C		0,00297	19,9	365
<b>Udløb industri</b>	s <sub>P</sub> = 209 mg/L CV = 98%			213
Serie W				
Serie X		0,386	157	253

**Tabel 8 Suspenderet stof. Variation målt over 24 timer og estimeret variation over et uendeligt lille tidsrum**

Suspenderet stof	Indløb Lynetten	Industriudløb
Samlet variation over 24 timer, CV <sub>p</sub>	37 %	98 %
Variation fra neddeling, forbehandling og analyse, CV <sub>analytical</sub>	16,8 %	15,4 %
Variation fra materiale og prøvetagning, CV <sub>sampling</sub>	B: n.s. C: n.s.	X: 60 %
Stikprøve, total variation, CV(0)	B: 1,3 % C: 5,5 %	X: 62 %

n.s.: ikke signifikant

**Tabel 9 Variationsbidrag ved måling af suspenderet stof i spildevand**

Resultaterne for suspenderet stof viser, at usikkerhedsbidraget fra håndteringen af prøverne efter prøvetagning og analyse af prøverne er af en sådan størrelse (henholdsvis 16,8 og 15,4 %), at bidraget fra spildevandsstrømmens sammensætning og selve prøvetagningen kan negligeres i eksemplet fra indløb til Renseanlæg Lynetten. For målingen af suspenderet stof i industriudløbet er usikkerheden fra selve prøveudtagningen signifikant større (60 %) end prøvehåndteringsusikkerheden (15,4 %) og vil være afgørende for måleusikkerheden for det samlede forløb.

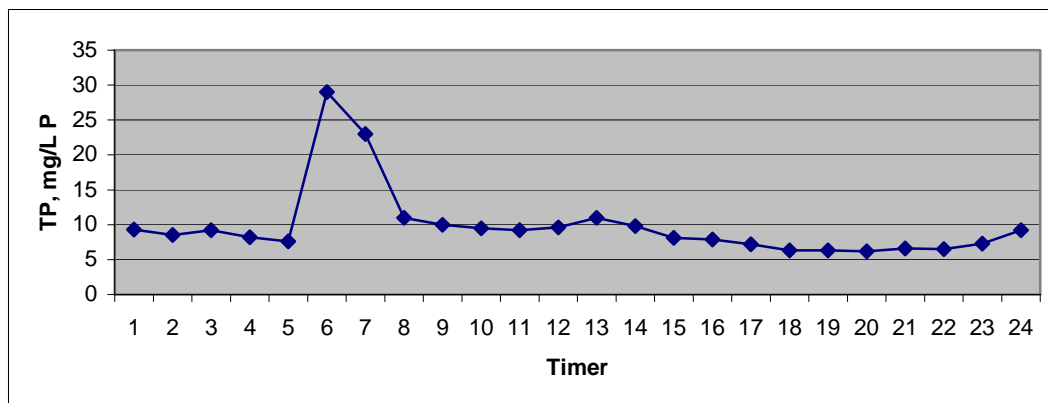
Måleusikkerheden - angivet i relativ standardafvigelse - for måling af suspenderet stof i spildevandsindløb til Lynetten kan angives til 17 %.

Måleusikkerheden - angivet i relativ standardafvigelse - for måling af suspenderet stof i industriudløb kan angives til 62 %. Eksemplet illustrerer, at der er en betydelig måleusikkerhed forbundet med prøvetagning på det konkrete prøvetagningssted og med den konkrete udledning.

## 6.5 Total phosphor

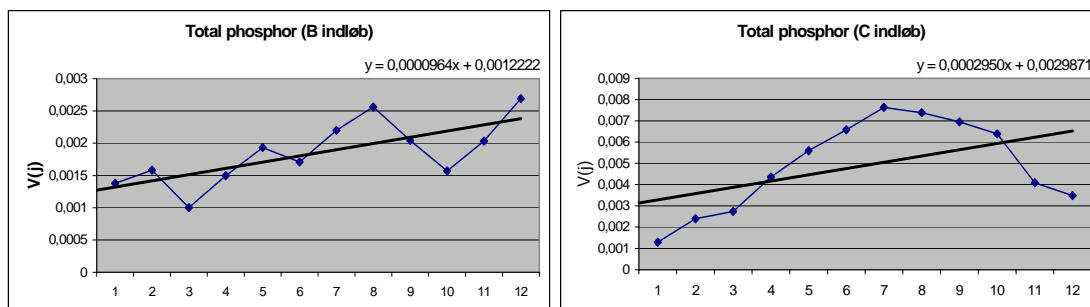
### 6.5.1 Renseanlæg Lynetten - indløb

Et plot af tidsserie for prøvetagning over 24 timer i indløb til Renseanlæg Lynetten er vist i Figur 22.



**Figur 22 Tidsserie A – Total phosphor i spildevand udtaget over 24 timer i indløb til Renseanlæg Lynetten**

Variogrammer for de to prøvetagninger over 60 minutter ses i Figur 23.

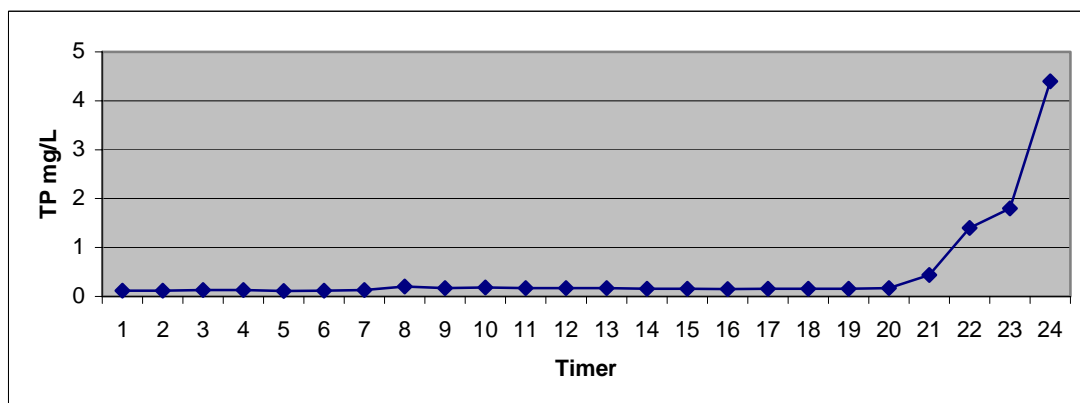


**Figur 23 Variogram over tidsserier B og C – Total phosphor i spildevand udtaget over 60 minutter (med 2,5 minutters interval) i indløb til Renseanlæg Lynetten**

Det første variogram (serie B) tyder på drift i måleværdierne for total phosphor, mens det andet variogram kunne betyde en cyklisk variation. Da det første minimum, som ses ved  $j = 12$ , giver omtrent samme værdi for  $V(j)$ , som  $V(0)$  estimeret ved lineær regression, er det valgt at anvende  $V(0)$  estimeret ved lineær regression.

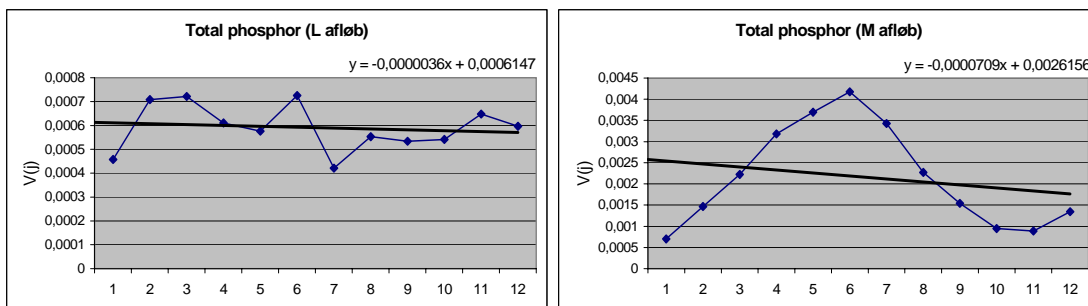
### 6.5.2 Renseanlæg Lynetten – afløb

Et plot af tidsserie for prøvetagning over 24 timer i afløb fra Renseanlæg Lynetten er vist i Figur 24.



**Figur 24 Tidsserie K – Total phosphor i spildevand udtaget over 24 timer i afløb fra Renseanlæg Lynetten**

Variogrammer for de to prøvetagninger over 60 minutter ses i Figur 25.

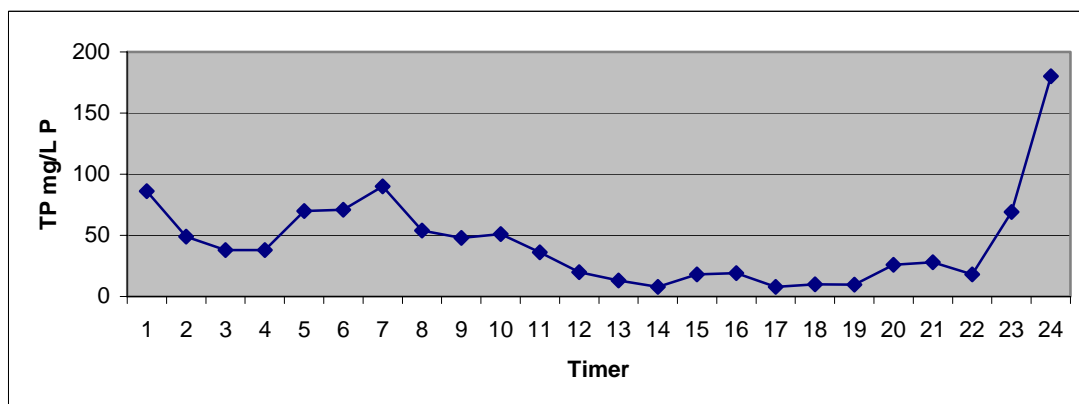


**Figur 25 Variogram over tidsserier L og M – Total phosphor i spildevand udtaget over 60 minutter (med 2,5 minutters interval) i afløb fra Renseanlæg Lynetten**

Dey første variogram tyder på tilnærmelsesvis tilfældig fordeling af måleværdierne, mens det andet tyder på en cyklisk variation. Til estimering af  $V(0)$  er derfor anvendt minimum, som ses ved  $j = 11$ .

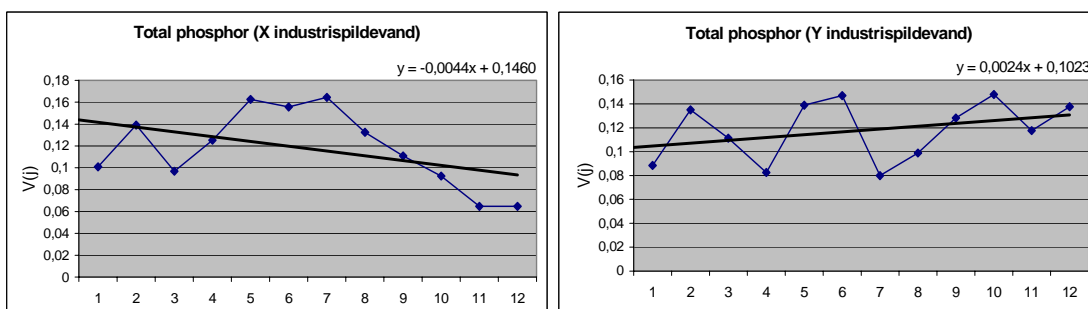
### 6.5.3 Industrispildevand

Et plot af tidsserie for prøvetagning over 24 timer i spildevandsudløb fra industriel proces er vist i Figur 26.



**Figur 26 Tidsserie W – Total phosphor i spildevand udtaget over 24 timer i udløb fra industriel proces**

Variogrammer for de to prøvetagninger over 60 minutter ses i Figur 27.



**Figur 27 Variogram over tidsserier X og Y – Total phosphor i spildevand udtaget over 60 minutter (med 2,5 minutters interval) i afløb fra industriel proces**

De to variogrammer tyder primært på en tilfældig fordeling af måleværdierne.

#### 6.5.4 Oversigt

Resultatet af databehandling fra de 9 prøvetagninger, der er afbildet i Figur 22 til Figur 27 ses i Tabel 10 og Tabel 11.

Total phosphor	24 timer prøvetagning, total variation	Variografi fra prøvetagning hvert 2,5 min – 24 prøver		Gennemsnit (mg/L P)
		V(0)	s(0) (mg/L P)	
<b>Indløb Lynetten</b>	s <sub>P</sub> = 5,3 mg/L P CV = 53 %			9,9
Serie A				
Serie B		0,00122	0,32	9,3
Serie C		0,00299	0,46	8,4
<b>Afløb Lynetten</b>	s <sub>P</sub> = 0,94 mg/L P CV = 203 %			0,46
Serie K				
Serie L		0,000615	0,0085	0,35
Serie M		0,001*	0,011*	0,35
<b>Udløb industri</b>	s <sub>P</sub> = 38 mg/L P CV = 87%			44
Serie W				
Serie X		0,146	32,4	85
Serie Y		0,102	19,0	59

\*: estimeret ud fra minimum i variogrammet, da dette tyder på en cyklisk variation af måleværdierne.

**Tabel 10 Total phosphor. Variation målt over 24 timer og estimeret variation over et uendeligt lille tidsrum**

Total phosphor	Indløb Lynetten	Afløb Lynetten	Industriudløb
Samlet variation over 24 timer, CV <sub>p</sub>	53 %	203 %	87 %
Variation fra neddeling, forbehandling og analyse, CV <sub>analytical</sub>	2,5 %	3,6 %	8,3 %
Variation fra materiale og prøvetagning, CV <sub>sampling</sub>	B: 2,5 % C: 4,9 %	L: n.s. M: n.s.	X: 37 % Y: 31 %
Stikprøve, total variation, CV(0)	B: 3,5 % C: 5,5 %	L: 2,5% M: 3,2 %	X: 38 % Y: 32 %

n.s.: ikke signifikant

**Tabel 11 Variationsbidrag ved måling af total phosphor i spildevand**

Resultaterne for estimering af usikkerhedsbidrag for måling af total phosphor viser, at usikkerhedsbidraget fra håndteringen af prøverne efter prøvetagning og udførelsen af analysen af prøverne er af en sådan størrelse i eksemplet fra prøvetagning i udløbet fra Renseanlæg Lynetten, at bidraget fra spildevandsstrømmens sammensætning og selve prøvetagningen kan negligeres. Dette er ikke tilfældet for måling i indløbet, hvor bidraget fra materiale variation og automatisk prøvetagning er mindst af samme størrelsesorden som bidraget fra den videre håndtering af prøven. For målingen af total phosphor i industriudløbet er usikkerheden fra selve prøveudtagningen signifikant større end prøvehåndteringsusikkerheden og vil være afgørende for måleusikkerheden for det samlede forløb.

Måleusikkerheden - angivet i relativ standardafvigelse - for måling af total phosphor i spildevandsindløb til Lynetten kan angives til 6 %, idet der tages hensyn til den største variation målt.

Måleusikkerheden - angivet i relativ standardafvigelse - for måling af total phosphor i spildevandsudløb fra Lynetten kan på tilsvarende måde angives til 4 %, idet variationen hovedsagelig kan henføres til analyse og prøvebehandling.

Måleusikkerheden - angivet i relativ standardafvigelse - for måling af total phosphor i industriudløb kan angives til 38 %, idet der også her tages hensyn til den højeste værdi.

## 7 Sammenfatning

Der er gennemført en undersøgelse af måleusikkerhed og prøvetagningsusikkerhed ved automatisk prøvetagning af spildevand fra tre udvalgte prøvetagningssteder: ind- og udløb fra et kommunalt spildevandsrensningsanlæg samt udløb fra en industriel proces.

På alle prøvetagningssteder er der foretaget fraktioneret tidsproportional prøvetagning af 24 prøver over 24 timer, samt to gange fraktioneret prøvetagning af 24 prøver over 60 minutter. Der er anvendt almindeligt anvendt prøvetagningsudstyr – i alt er udtaget 9 serier af prøver. Tilsvarende spildevandsprøvetagningsudstyr anvendes af økonomiske grunde i langt de fleste sammenhænge til udtagning af blandingsprøver, men kan monteres flasker til fraktioneret prøvetagning.

De opnåede data er analyseret ved hjælp af afbildning af tidsserier og ved variografisk analyse. Tidsserier og den variografiske analyse er foretaget for at få et kendskab til variationernes størrelse på lokaliteten og illustration af mulighed for identifikation af trends ved variografisk analyse.

Der er gennemført variografisk analyse af data fra de fraktionerede prøver og herfra er estimeret de samlede usikkerhedsbidrag fra materialevariation, selve prøvetagningen og bidrag fra håndteringen efter prøvetagningen (inklusive analyse). Ud fra samtidig udtaget og målt prøvemateriale fra de tre aktuelle prøvetagningssteder er der opnået information over usikkerhedsbidraget fra prøvehåndteringen og analyse. Fra den samlede information estimeres bidraget fra prøvematerialet og selve prøveudtagningen.

	Analyseusikkerhed ( $CV_{\text{analytical}}$ %)	Usikkerhed ved prøvetagning ( $CV_{\text{sampling}}$ %)	Samlet måleusikkerhed - Prøvetagning og analyse ( $CV_{\text{total}}$ %)
Elektrisk ledningsevne	1 - 3	n.s. – 29	3 – 29
COD	5 – 11	n.s. – 27	11 - 27
NVOC	6	2 – 7	6 - 9
Suspenderet stof	15 - 17	n.s. – 60	17 - 62
Total phosphor	3 - 8	n.s. - 37	4 - 38

Oversigten illustrerer betydningen af estimering af prøvetagningsusikkerhed og værdien af at medtage dette bidrag i vurdering af måleusikkerhed ved afrapportering af data. Den anden kolonne illustrerer størrelsesordenen af usikkerhed (angivet i variationskoefficienter), der vil blive afrapporteret, såfremt kun usikkerheden fra prøvehåndtering/analyse blev lagt til grund. Den sidste kolonne illustrerer størrelsesordenen af usikkerhed (angivet i variationskoefficienter), der vil blive afrapporteret, såfremt både usikkerhed fra prøvetagning og prøvehåndtering/analyse blev lagt til grund. Usikkerhedsbidraget fra prøveforberedelse og analyse har stort set været af samme størrelsesorden for prøver fra de tre prøvetagningssteder. Det har derimod været karakteristisk for alle analyseparametre (med undtagelse af NVOC, der udelukkende er analyseret i prøver af rensed spildevand fra Renseanlæg Lynetten), at prøvetagningsvariationen for prøver af industrispildevand har været op til 60 gange større end variationen opnået for spildevand fra indløb til renselanlæg.

De største variationer fra prøvetagningen ses i industrispildevand. Størrelsen af variationen synes uafhængig af måleparameter.

Prøvetagningerne foretaget over 60 minutter (24 prøver med 2½ minutters interval) er gentaget enten umiddelbart efter hinanden (afløb fra renseanlæg og industrispildevand) eller med et døgn interval (tilløb til renseanlæg). Overensstemmelsen af usikkerhedsbidrag er nogenlunde for de sammenlignelige prøvetagningssituationer.

For prøver af spildevand udtaget i tilløbet til Renseanlæg Lynetten og i afløbet fra renseanlægget er usikkerhedsbidraget fra prøvetagningen for COD og suspenderet stof (parametre, hvor der ses den største relative analysevariation) ikke betydende i forhold til analysevariationen. For elektrisk ledningsevne, NVOC og total phosphor, hvor der er mindre relativ analysevariation, er usikkerhedsbidraget fra prøvetagningen enten ikke betydende eller af samme størrelsesorden som analysevariationen.

Prøvetagningsbidraget er markant for industriudløbet. I den konkrete situation kan der peges på flere mulige årsager til det store bidrag. Dels er beliggenheden af prøvetagningsstedet 4 – 5 m under terræn. Sugehøjden er således 4 – 5 m, hvilket vanskeliggør prøvetagningen væsentligt. Desuden indeholdt prøven større partikler og var uensartet og viskøs.

Resultaterne fra estimering af usikkerhedsbidrag fra prøvetagning i industriafløbet peger først og fremmest på, at prøvetagningsstedet er uhensigtsmæssig indrettet så vidt angår kvaliteten af prøveudtagningen. Dette må naturligvis ses i sammenhæng med den sikkerhed, der kræves for den givne måleproces.

Overordnet set viser resultaterne, at usikkerhedsbidrag fra prøveudtagning først og fremmest skal knyttes til prøvetagningsstedet. Undersøgelsen indeholder ikke tilstrækkelige data til belysning af repeterbarhed for udstyr (gentagen prøvetagning med samme udstyr) eller reproducerbarhed (gentagen prøvetagning med forskelligt udstyr), ligesom den ikke belyser repræsentativiteten af den foretagne prøvetagning. Desuden kvantificerer undersøgelsen ikke eventuelle systematiske fejl, der kan være forbundet med manglende opblanding af spildevandsstrømmen på prøvetagningsstedet.

## 8 Referencer

1. Estimation of measurement uncertainty arising from sampling. 5th Committee Draft of the Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest Guide. January 2005
2. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, 1993 (2<sup>nd</sup> printing 1995)
3. ISO 3534-1:1993. Statistics – Vocabulary and symbols.
4. P.L.Smith. A primer for Sampling, Solids, Liquids, and Gases. Based on the seven Sampling Errors of Pierre Gy. ASA. 2001 ISBN 0-89871-473-7
5. P.Gy. Sampling for Analytical Purposes. Wiley 1999. ISBN 0-471-97956-2.
6. DS ISO 5667-10:2004. Vandanalyse – Prøvetagning – Part 10. Vejledning i prøvetagning af spildevand.
7. Miljøstyrelsen. Teknisk anvisning for punktkilder. Version 2 (2003)
8. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Usikkerhed/fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand – Litteraturundersøgelse og forsøgsskitse. Rapport Februar 2003, Revideret november 2005. [www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk)

***B I L A G***

# **B I L A G 1**

## ***Prøvetagningsjournal***

Lokalitet	Lynette tilløb				Lynette afløb				Industri afløb, brønd 1D			
Prøver mærket	A	B	C	D	K	L	M	P	W	X	Y	Z
Fraktionering/ stikprøve	24 prøver over 1 døgn	24 prøver over 48 min	24 prøver over 48 min	stikprøve	24 prøver over 1 døgn	24 prøver over 48 min	24 prøver over 48 min	stikprøve	24 prøver over 1 døgn	24 prøver over 112 min	24 prøver over 112 min	stikprøve
Dato	19-20 dec.	19-dec	20. Dec	20.dec	19-20 dec.	21. Dec	21. Dec.	20. Dec	20-21 dec	21. Dec	21 dec.	21. Dec
Tid	09.20-08.20	08.15-09.15	08.25-09.11	08.45	12.06-11.06	07.05-07.51	07.55- 0841	09.50	11.50-10.50	11.15-12.24	12.45-13.54	10.40
Apparat nr.	HP11	HP11	HP11		HP07	HP07	HP07		HP11	HP11	HP11	
Delprøvevolumen (ml)	170	170	170		155	155	155		170	170	170	
Sugehastighed (m/s)	0,5	0,5	0,5		0,5	0,5	0,5		0,5	0,5	0,5	
Sugeslange længde (m)	1	1	1		1	1	1		4-5	4-5	4-5	
Sugeslange diameter (mm)	10	10	10		10	10	10		10	10	10	
Program:												
Skud/prøve	3	3	3		3	3	3		3	3	3	
Fjernstart	nej	nej	nej		nej	nej	nej		nej	nej	nej	
Start prøvetagning	straks	straks	straks		straks	straks	straks		straks	straks	straks	
Metode	tid	tid	tid		tid	tid	tid		tid	tid	tid	
Tidsinterval (mellem serier)	60	2	2		60	2	2		60	3	3	
Kontinuerlig prøvetagning	nej	nej	nej		nej	nej	nej		nej	nej	nej	
Programmet løbetid	24 timer	48 min	48 min		24 timer	48 min	48 min		24 timer	112 min	112min	
Videre løbetid	nej	nej	nej		nej	nej	nej		nej	nej	nej	
Antal flasker	24	24	24		24	24	24		24	24	24	
Nyt flaskeskift	nej	nej	nej		nej	nej	nej		nej	nej	nej	
Skud pr. flaske	3	3	3		3	3	3		3	3	3	
Pumpecyclus												
Forrensning(sek)	5	5	5		5	5	5		5	5	5	
Max. sugetid(sek)	25	25	25		25	25	25		25	25	25	
Efter rensning(sek)	2	2	2		2	2	2		2	2	2	
Opholdstid i målekammer (sek)	7	7	7		7	7	7		7	7	7	

## **B I L A G 2**

*Analysedata*

Resultater fra analyse af elektrisk ledningsevne i prøver udtaget i spildevandstilløb til Renseanlæg Lynetten – prøvetagning A, B og C

Time	EC - Serie A	Time	EC - Serie B	EC - Serie C
Hours	mS/m	Minutes	mS/m	mS/m
1	552	2	456	368
2	479	4	474	370
3	516	6	473	337
4	451	8	467	383
5	438	10	493	375
6	271	12	473	383
7	267	14	495	354
8	239	16	497	367
9	294	18	504	385
10	237	20	505	385
11	246	22	493	378
12	279	24	481	368
13	304	26	496	361
14	299	28	493	354
15	303	30	503	349
16	284	32	495	333
17	283	34	509	345
18	267	36	500	336
19	278	38	523	326
20	293	40	528	334
21	307	42	528	336
22	284	44	522	334
23	341	46	532	337
24	333	48	533	373

Average	327	499	357
Overall SD	90	21	20
Overall CV %	27%	4%	6%

Resultater fra analyse af elektrisk ledningsevne i prøver udtaget i spildevandsafløb fra Renseanlæg Lynetten – prøvetagning K, L og M

Time	EC - Serie K	Time	EC - Serie L	EC - Serie M
Hours	mS/m	Minutes	mS/m	mS/m
1	344	2	286	273
2	332	4	279	279
3	346	6	300	285
4	344	8	283	274
5	339	10	283	278
6	348	12	284	273
7	338	14	282	280
8	345	16	283	278
9	337	18	289	281
10	337	20	282	278
11	337	22	283	281
12	342	24	282	278
13	344	26	284	274
14	335	28	283	279
15	327	30	283	278
16	331	32	280	276
17	336	34	277	281
18	334	36	281	284
19	334	38	283	277
20	334	40	227	273
21	326	42	283	271
22	317	44	283	278
23	322	46	284	278
24	322	48	285	278

Average	335	281	278
Overall SD	8	12	3
Overall CV %	2%	4%	1%

Resultater fra analyse af elektrisk ledningsevne i prøver udtaget i afløb fra industri – prøvetagning W, X og Y

Time	EC - Serie W	Time	EC - Serie X	EC - Serie Y
Hours	mS/m	Minutes	mS/m	mS/m
1	512	2	307	350
2	318	4	585	406
3	353	6	771	424
4	197	8	572	339
5	364	10	553	369
6	284	12	560	371
7	165	14	605	373
8	273	16	386	328
9	963	18	370	412
10	292	20	291	416
11	170	22	614	391
12	210	24	670	322
13	1069	26	329	354
14	89,7	28	452	470
15	108,5	30	649	148
16	110,4	32	397	99,8
17	77,4	34	494	221
18	80,3	36	583	437
19	251	38	386	239
20	100	40	381	332
21	105,1	42	443	292
22	1350	44	210	247
23	464	46	416	218
24	991	48	509	268

Average	371	481	326
Overall SD	356	138	93
Overall CV %	96%	29%	29%

Resultater fra analyse af COD i prøver udtaget i spildevandstilløb til Renseanlæg Lynetten – prøvetagning A, B og C

Time	COD - Serie A	Time	COD - Serie B	COD - Serie C
Hours	mg/L O2	Minutes	mg/L O2	mg/L O2
1	610	2	590	460
2	600	4	560	540
3	630	6	880	600
4	1200	8	620	500
5	470	10	640	400
6	500	12	680	440
7	550	14	670	420
8	680	16	680	460
9	630	18	680	440
10	670	20	660	510
11	780	22	690	480
12	630	24	710	620
13	630	26	830	530
14	550	28	700	600
15	510	30	780	630
16	550	32	730	570
17	430	34	750	660
18	340	36	760	640
19	350	38	770	730
20	340	40	740	660
21	370	42	790	540
22	370	44	870	570
23	450	46	750	510
24	890	48	700	480

Average	572	718	541
Overall SD	195	80	87
Overall CV %	34%	11%	16%

Resultater fra analyse af COD i prøver udtaget i spildevandsafløb fra industri – prøvetagning W, X og Y

Time	COD - Serie W	Time	COD - Serie X	COD - Serie Y
Hours	mg/L O2	Minutes	mg/L O2	mg/L O2
1	3300	2	6100	1700
2	1500	4	5600	2100
3	2000	6	4900	2600
4	3200	8	3600	1800
5	3300	10	3100	1800
6	20000	12	3200	1500
7	1800	14	3500	2000
8	2500	16	2100	1900
9	830	18	1700	2200
10	2700	20	1400	3700
11	1900	22	3400	4600
12	1000	24	4000	2300
13	760	26	1800	2100
14	360	28	2600	3300
15	1100	30	3700	1200
16	1100	32	1900	810
17	500	34	2600	1600
18	720	36	3600	3000
19	620	38	2000	2500
20	480	40	2000	2200
21	740	42	2700	1900
22	440	44	1100	1700
23	2200	46	2400	1400
24	26000	48	2800	1800

Average	3294	2992	2155
Overall SD	6207	1265	827
Overall CV %	188%	42%	38%

Resultater fra analyse af NVOC i prøver udtaget i spildevandsafløb fra Renseanlæg Lynetten – prøvetagning K, L og M

Time	NVOC - Serie K	Time	NVOC - Serie L	NVOC - Serie M
Hours	mg/L C	Minutes	mg/L C	mg/L C
1	8,4	2	7,7	7,1
2	9	4	7,1	7,1
3	9,1	6	7,6	6,6
4	9	8	8,1	6,8
5	9,8	10	7,8	7,1
6	9,8	12	7,3	6,7
7	9,8	14	7,9	6,6
8	9,3	16	7,5	6,9
9	10	18	7,5	7,1
10	8,8	20	7,8	9,9
11	8,8	22	8,8	7,4
12	11	24	7,6	7,7
13	9,7	26	7,2	7,1
14	9,9	28	7	7,7
15	8,8	30	7,3	6,9
16	9	32	7,2	7,4
17	9,8	34	7,1	7,4
18	8,4	36	7,7	7,5
19	8,1	38	7,4	7,4
20	8,2	40	7,5	7,6
21	9,1	42	8,3	7,5
22	11	44	8,3	7,1
23	10	46	7,7	7,9
24	13	48	7,3	7

Average	9	8	7
Overall SD	1	0	1
Overall CV %	11%	6%	9%

Resultater fra analyse af suspenderet stof i prøver udtaget i spildevandstilløb til Renseanlæg Lynetten – prøvetagning A, B og C

Time Hours	Suspended matter - A mg/L	Time Minutes	Suspended matter - B mg/L	Suspended matter - C mg/L
1	342	2	456	351
2	259	4	474	281
3	357	6	473	383
4	297	8	467	238
5	170	10	493	284
6	242	12	473	246
7	274	14	495	257
8	356	16	497	240
9	333	18	504	293
10	340	20	505	285
11	316	22	493	333
12	311	24	481	353
13	303	26	496	392
14	260	28	493	427
15	228	30	503	412
16	314	32	495	420
17	186	34	509	464
18	112	36	500	521
19	99	38	523	432
20	103	40	528	488
21	110	42	528	575
22	113	44	522	422
23	195	46	532	411
24	348	48	533	259

Average	249	499	365
Overall SD	91	21	95
Overall CV %	37%	4%	26%

Resultater fra analyse af suspenderet stof i prøver udtaget i spildevandsafløb fra industri – prøvetagning W, X og Y

Time	Suspended matter - W	Time	Suspended matter - X	Suspended matter - Y
Hours	mg/L	Minutes	mg/L	mg/L
1	175	2	638	350
2	241	4	163	406
3	515	6	260	424
4	537	8	359	339
5	285	10	104	369
6	182	12	133	371
7	82	14	166	373
8	317	16	205	328
9	58	18	51	412
10	213	20	229	416
11	180	22	326	391
12	51	24	69	322
13	103	26	117	354
14	31	28	572	470
15	49	30	260	148
16	102	32	592	100
17	974	34	270	221
18	107	36	111	437
19	48	38	170	239
20	110	40	282	332
21	255	42	204	292
22	146	44	163	247
23	149	46	171	218
24	194	48	455	268

Average	213	253	326
Overall SD	209	164	93
Overall CV %	98%	65%	29%

Resultater fra analyse af total phosphor (TP) i prøver udtaget i spildevandstilløb til Renseanlæg Lynetten – prøvetagning A, B og C

Time	TP - Serie A	Time	TP - Serie B	TP - Serie C
Hours	mg/L P	Minutes	mg/L P	mg/L P
1	9,3	2	8,7	9,8
2	8,5	4	8,6	9,3
3	9,2	6	8,8	8,1
4	8,2	8	8,7	8,5
5	7,6	10	8,8	8,4
6	29	12	8,9	8,1
7	23	14	9,3	8
8	11	16	9,7	7,7
9	10	18	9,4	7,6
10	9,5	20	9,8	7,7
11	9,2	22	9,5	7,5
12	9,6	24	9,2	8,1
13	11	26	9,3	8,5
14	9,8	28	9,6	8,4
15	8,1	30	9,5	8,8
16	7,9	32	8,9	9,2
17	7,2	34	9,5	8,5
18	6,3	36	9,6	9
19	6,3	38	9,4	8,6
20	6,2	40	9,5	8,4
21	6,6	42	9,8	8,2
22	6,5	44	8,5	7,9
23	7,3	46	9,9	8
24	9,2	48	10	8,3

Average	9,85	9,29	8,36
Overall SD	5,25	0,44	0,56
Overall CV %	53%	5%	7%

Resultater fra analyse af total phosphor (TP) i prøver udtaget i spildevandsafløb fra Renseanlæg Lynetten – prøvetagning K, L og M

Time	TP - Serie K	Time	TP - Serie L	TP - Serie M
Hours	mg/L P	Minutes	mg/L P	mg/L P
1	0,12	2	0,36	0,38
2	0,12	4	0,35	0,37
3	0,13	6	0,34	0,35
4	0,13	8	0,34	0,36
5	0,11	10	0,35	0,34
6	0,12	12	0,34	0,34
7	0,13	14	0,33	0,33
8	0,2	16	0,34	0,33
9	0,17	18	0,34	0,36
10	0,18	20	0,36	0,35
11	0,17	22	0,35	0,35
12	0,17	24	0,35	0,36
13	0,17	26	0,34	0,37
14	0,16	28	0,33	0,35
15	0,16	30	0,35	0,33
16	0,15	32	0,34	0,32
17	0,16	34	0,34	0,32
18	0,16	36	0,35	0,32
19	0,16	38	0,35	0,34
20	0,17	40	0,34	0,34
21	0,44	42	0,33	0,35
22	1,4	44	0,35	0,36
23	1,8	46	0,35	0,36
24	4,4	48	0,35	0,37

Average	0,46	0,34	0,35
Overall SD	0,94	0,01	0,02
Overall CV %	203%	2%	5%

Resultater fra analyse af total phosphor (TP) i prøver udtaget i spildevandsafløb fra industri – prøvetagning W, X og Y

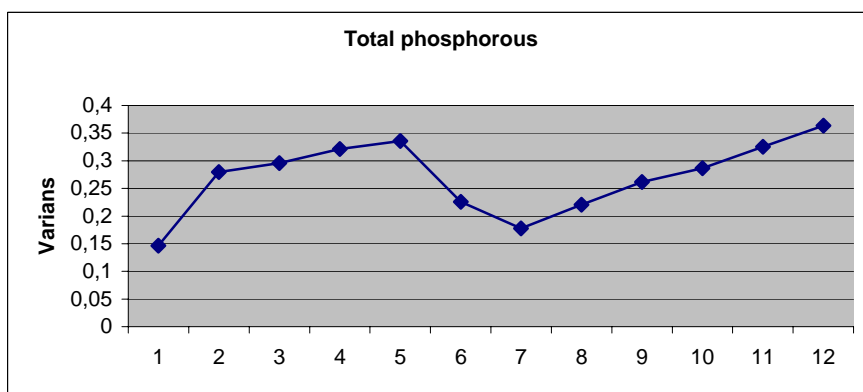
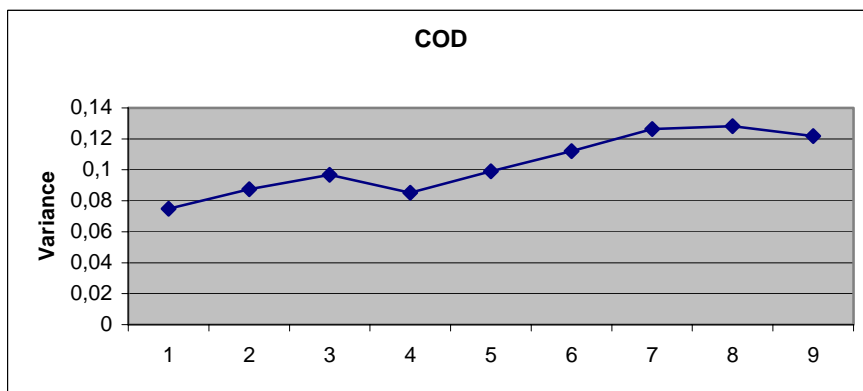
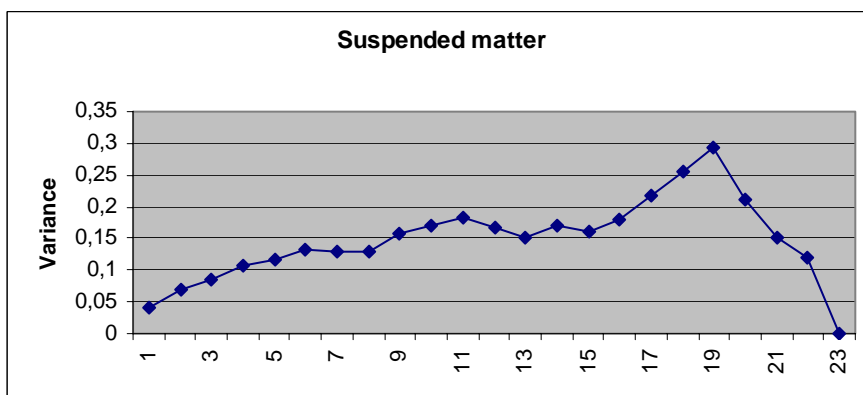
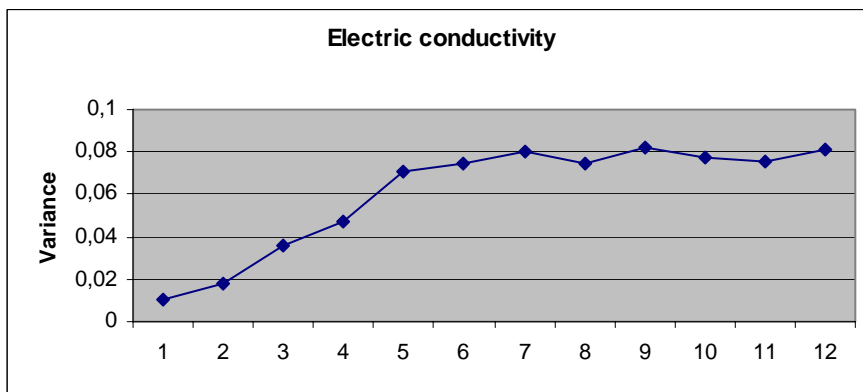
Time	TP - Serie W	Time	TP - Serie X	TP - Serie Y
Hours	mg/L P	Minutes	mg/L P	mg/L P
1	86	2	61	59
2	49	4	97	65
3	38	6	130	70
4	38	8	100	59
5	70	10	87	62
6	71	12	96	54
7	90	14	110	59
8	54	16	70	58
9	48	18	64	66
10	51	20	11	74
11	36	22	93	79
12	20	24	120	60
13	13	26	71	80
14	7,8	28	88	97
15	18	30	150	34
16	19	32	68	28
17	7,8	34	88	61
18	10	36	110	110
19	9,8	38	61	40
20	26	40	66	54
21	28	42	51	50
22	18	44	81	39
23	69	46	83	30
24	180	48	78	37

Average	44,06	84,75	59,38
Overall SD	38,32	28,49	19,93
Overall CV %	87%	34%	34%

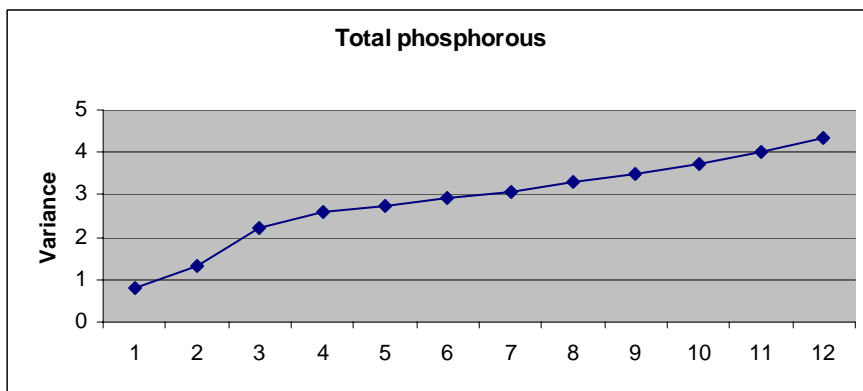
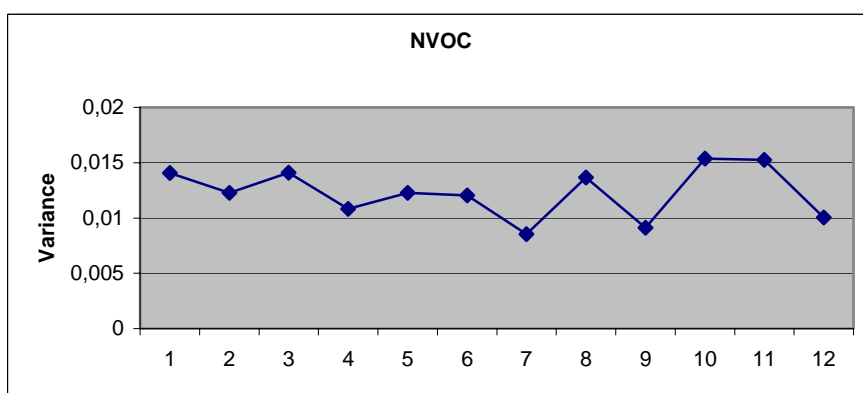
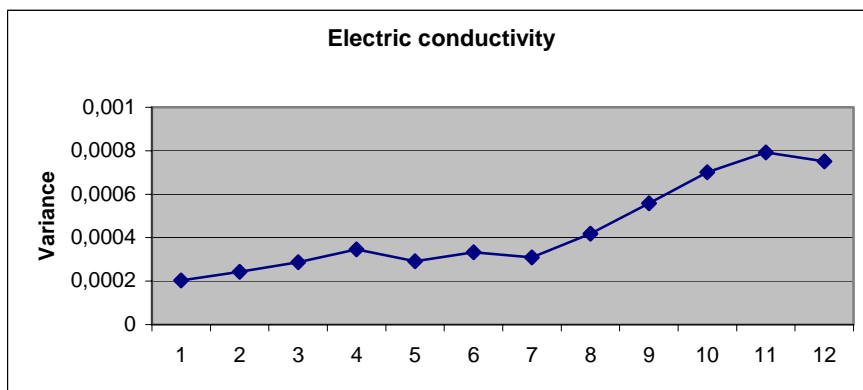
## **B I L A G 3**

***Variogrammer – døgnprøvetagning spildevand***

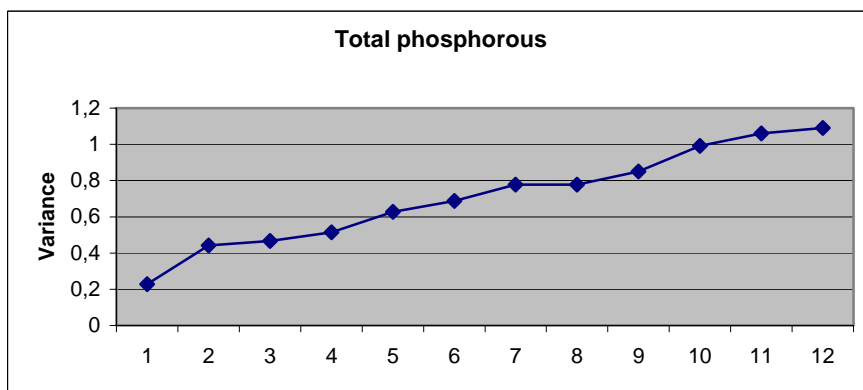
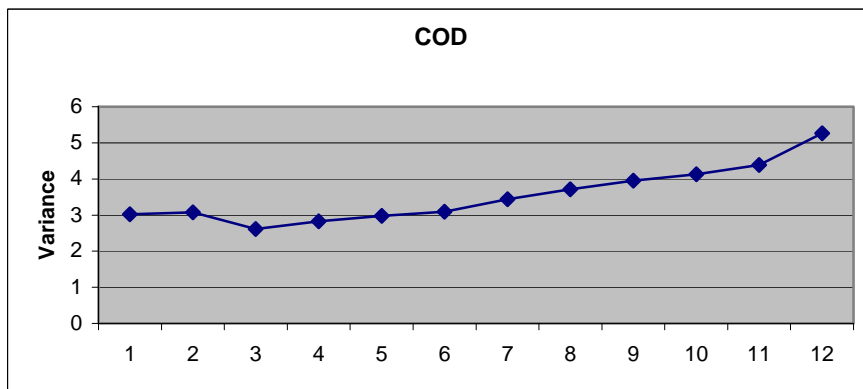
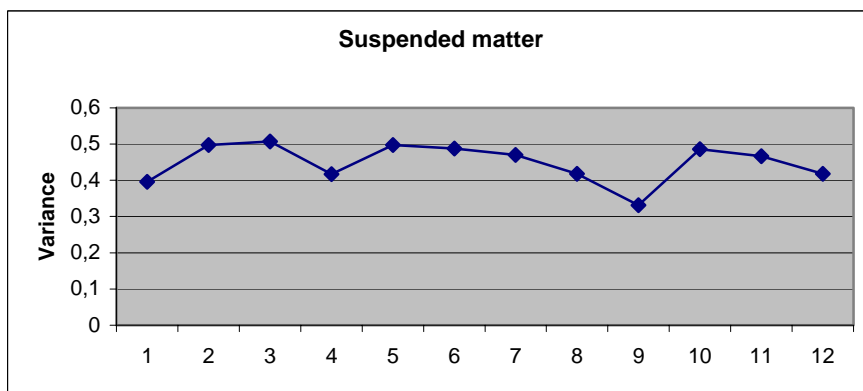
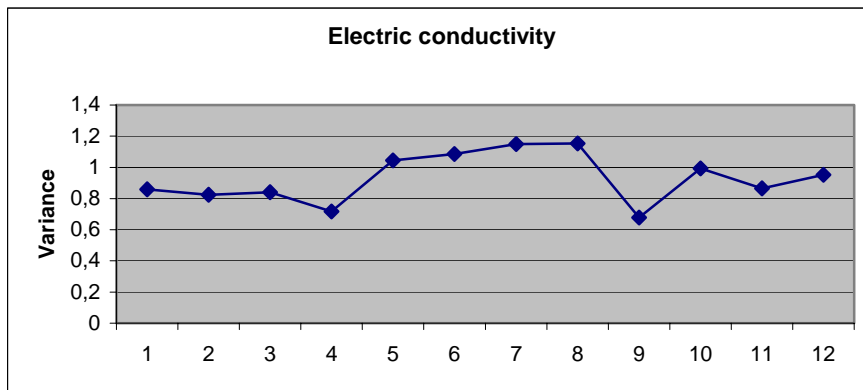
Variogram for tidsserier A – Ledningsevne, suspenderet stof, COD og total phosphor i spildevand udtaget over 24 timer i spildevandsindløb til Renseanlæg Lynetten.



Variogram for tidsserier K – Ledningsevne, NVOC og total phosphor i spildevand udtaget over 24 timer i spildevandsudløb fra Renseanlæg Lynetten.



Variogram for tidsserier W- Ledningsevne, suspenderet stof, COD og total phosphor i spildevand udtaget over 24 timer i spildevandsudløb fra industri.



## **B I L A G 4**

***Data for bestemmelse af analyseusikkerhed***

Resultater fra analyse af elektrisk ledningsevne (mS/m) i delprøver til bestemmelse af analyseusikkerhed – prøvetagning D, P og Z

	Renseanlæg Lynetten		Industrispildevand
	Tilløb	Afløb	
	346	327	240
	327	313	243
	338	325	235
	326	328	241
	339	318	235
	342	317	237
	350	328	241
	334	327	242
	350	330	237
	349	315	242
Middelværdi	340,1	322,8	239,3
Standardafvigelse	8,498	6,321	3,020
Relativ standardafvigelse	2,5%	2,0%	1,3%

Resultater fra analyse af COD (mg/L O<sub>2</sub>) i delprøver til bestemmelse af analyseusikkerhed – prøvetagning D og Z

	Renseanlæg Lynetten		Industrispildevand
	Tilløb	Afløb	
	730		250000
	640		240000
	570		240000
	610		240000
	610		230000
	750		240000
	540		230000
	590		210000
	610		230000
	590		240000
Middelværdi	624		235000
Standardafvigelse	66,87		10801,23
Relativ standardafvigelse	10,7%		4,6%

Resultater fra analyse af NVOC (mg/L) i delprøver til bestemmelse af analyseusikkerhed – prøvetagning P

	Renseanlæg Lynetten		Industrispildevand
	Tilløb	Afløb	
		13	
		14	
		14	
		14	
		14	
		14	
		14	
		13	
		14	
		16	
		14	
Middelværdi			
Standardafvigelse		0,8165	
Relativ standardafvigelse		5,8%	

Resultater fra analyse af suspenderet stof (mg/L) i delprøver til bestemmelse af analyseusikkerhed – prøvetagning D og Z

	Renseanlæg Lynetten		Industrispildevand
	Tilløb	Afløb	
	426,3		297
	495,8		327,4
	371,8		332,9
	341,2		454,5
	370,2		444,1
	533,3		323,7
	392		408,3
	305,6		431,7
	421,7		393,2
	438,3		336,6
Middelværdi	409,62		374,94
Standardafvigelse	68,93		57,71
Relativ standardafvigelse	16,8%		15,4%

Resultater fra analyse af total phosphor (mg/L P) i delprøver til bestemmelse af analyseusikkerhed – prøvetagning D, P og Z

	Renseanlæg Lynetten		Industrispildevand
	Tilløb	Afløb	
	9	1,4	80
	8,5	1,4	65
	8,5	1,5	65
	8,3	1,4	60
	8,8	1,4	66
	8,5	1,5	65
	8,6	1,4	66
	8,4	1,5	62
	8,7	1,5	71
	8,8	1,4	66
Middelværdi	8,61	1,44	66,6
Standardafvigelse	0,21318	0,05164	5,5015
Relativ standardafvigelse	2,5%	3,6%	8,3%