

INTERKALIBRERING af
GRUNDVANDSPRØVETAGNINGEN 2007
NOVANA

Særudgivelse

Titel: Interkalibrering af grundvandsprøvetagningen 2007
NOVANA

Udgiver: GEUS, Afdeling for Grundvandskortlægning

Udgivelsesår: 2008

Forfattere: Birgitte Hansen og Lærke Thorling

ISBN: 978-87-7871-215-8

Rapporten kan hentes på internettet: www.grundvandsovervaagning.dk

Rapporten udkommer kun elektronisk.

Indholdsfortegnelse

Forord	4
1. Sammenfatning	5
2. Introduktion	6
2.1 Baggrund	6
2.2 Interkalibrering 2007	7
3. Planlægning og måleprogram	8
3.1 Tid og sted	8
3.2 Deltagende hold	8
3.3 Statistisk design af prøvetagningen	9
3.4 Den prøvetagne grundvandsboring.....	12
4. Resultater	13
4.1 Laboratoriemålinger	13
4.2 Feltmålinger	18
5. Diskussion og konklusion	20
5.1 Måleteknik og metoder.....	20
5.2 Interkalibreringer	21
6. anbefalinger og perspektiver	23
6.1 anbefalinger.....	23
6.2 Felt målinger	23
6.3 Vandkemiske analyser på laboratoriet	24
6.4 Filtrering	24
6.6 Forpumpning.....	24
6.7 Interkalibrering 2008	25
7. Referencer	26
Bilag 1: Borerapport for grundvandsboringen med DGU nr. 107.1497.	28
Bilag 2: Laboratoriedel. GEO-laboratoriet d. 21. maj 2007, Vitus Bering.	31
Bilag 3: Feltemålingerne ved boring med DGU nr. 107.1497 d. 22. maj 2007, Vitus Bering.	35

Forord

I maj 2007 blev der for prøvetagerne fra de statslige miljøcentre afholdt en workshop som led i den nationale grundvandsovervågning, GRUMO under NOVANA. Formålet var at interkalibrere grundvandsprøvetagningen. Alle deltagere havde medbragt deres eget feltgrej til workshoppen, der forløb over 2 dage. På den første dag blev miljøcentrenes feltanalyseinstrumenter interkalibreret i laboratoriet over for kendte standarder. På den anden dag blev prøvetagning og filtrering af vandprøver fra en udvalgt boring med konstant op-pumpning interkalibreret efter en statistisk designet prøvetagningsstrategi med gentagelse og split. Foruden interkalibrering af online feltanalyseinstrumenterne og af feltfiltreringsudstyr med tilhørende beregninger af usikkerheder, resulterede workshoppen i netværksdannelse og erfaringsudveksling mellem prøvetagerne.

Jette Bjerre Hansen fra DHI takkes for hjælp med statistisk design af prøvetagningen og Inga Sørensen for at stille faciliteter til rådighed på Vitus Bering Centeret. Desuden takkes Per Misser og Per Jørgensen for arrangement af workshoppen og ikke mindst alle de andre prøvetagere fra de statslige miljøcentre for aktiv deltagelse og entusiasme på workshoppen.

1. Sammenfatning

Denne rapport præsenterer resultaterne fra den første interkalibrering af feltanalyser og prøvetagning inden for grundvandsovervågningen udført i maj 2007, hvor miljøcentrenes medarbejdere lavede en intensiv og effektiv interkalibrering af grundvandsprøvetagningen.

I forbindelse med strukturreformen i 2007 blev mange daglige rutiner i felten inden for Grundvandsovervågningen lagt om. I flere af de nydannede statslige miljøcentre stod man med nyt personale til prøvetagningsopgaver eller nye feltlokaliteter, der skulle prøvetages og vedligeholdes.

Det blev derfor allerede på det første møde i Styringsgruppen for Grundvandsovervågningen i januar 2007 besluttet at lave et fagmøde med interkalibrering af feltanalyser og prøvetagningsteknikker. Fagmødet skulle være målrettet prøvetagerne i miljøcentrene, for samtidig at give en fælles faglig platform og dannelse af faglige netværk for denne gruppe medarbejdere, der kan have få eller slet ingen fagkollegaer i dagligdagen.

Interkalibreringen viste, at grundvandsprøverne fra miljøcentrene generelt havde god præcision på målingerne af ilt, temperatur og pH. Til gengæld var præcisionen ikke lige så god på målingerne af ledningsevne og redoxpotentiale. Den dårlige præcision på redoxpotentialemålingerne var acceptabel, da der ikke stilles krav til kalibrering af elektroden.

Prøvetagerne havde også generelt en bedre præcision end nøjagtighed på målingerne. Dette pointerer behovet for teknisk eftersyn og nøjagtig kalibrering af instrumenterne.

Interkalibreringen viste også, at klorid – og jernanalyserne af grundvandet generelt havde lave usikkerheder både hvad angår analyseusikkerhed, prøvetagningsusikkerhed og usikkerhed mellem holdene. Den samlede usikkerhed var 9,9 % for jernanalyserne og kun 2,2 % for kloridanalyserne.

I forbindelse med undersøgelser af grundvandskvaliteten har fokus hidtil været på at opnå en høj sikkerhed i den kemiske analysekvalitet på laboratoriet. Betydningen af selve prøvetagningen for den statistiske sikkerhed i analyseresultaterne er et nyt udviklingsområde. Overraskende var det derfor, at resultaterne fra interkalibreringen i 2007 viste, at prøvetagningsusikkerheden (0-3,1 %) var lavere end analyseusikkerheden (1,8–7,2 %), med de laveste usikkerheder for kloridanalyserne.

Resultaterne fra interkalibreringen i 2007 tydeliggør, at grundvandsprøvetagningen i de statslige miljøcentre er på et højt fagligt niveau, hvad angår de undersøgte parametre. Inden for Grundvandsovervågningen vil der blive arbejdet videre med at undersøge og videreudvikle den statistiske sikkerhed i prøvetagningen. Der er igangsat en opfølgende interkalibrering i 2008, som fokuserer på betydningen af forpumpningen af boringen inden prøvetagning og på mere ustabile kemiske parametre fra karbonatsystemet.

2. Introduktion

2.1 Baggrund

Som led i NOVANA-programmets gennemførelse, skal der afholdes fagmøder inden for hvert delprogramområde. I programbeskrivelsen for NOVANA fremgår det, at kvalitetssikringen af data skal opprioriteres.

For alle programområder er der udarbejdet tekniske anvisninger, der er bindende vejledninger i, hvorledes overvågningen skal gennemføres. På grundvandsområdet rummer den f. eks. et afsnit om boringsetablering, dataoverførsel og prøvetagningsteknikker (GEUS, 2004).

Kvalitetssikring af data kræver fokus på kvalitet i alle led i datafrembringelsen. Fra vurdering af repræsentativitet af borer og boringskvalitet og prøvetagningstekniske overvejelser, til analysekvalitet og fejl samt den EDB-mæssige datahåndtering.

Der har ikke tidligere været udført interkalibrering af feltanalyser og prøvetagning inden for grundvandsovervågningen, mens der på det marine område i mange år har været regelmæssig interkalibrering af prøvetagning og feltanalyser.

I forbindelse med strukturreformen i 2007 blev mange daglige rutiner i felten lagt om. I flere miljøcentre stod man med nyt personale til prøvetagningsopgaver eller nye feltlokaliteter, der skulle prøvetages og vedligeholdes.

Det blev derfor allerede på det første møde i Styringsgruppen for Grundvandsovervågningen i januar 2007 besluttet at lave et fagmøde med interkalibrering af feltanalyser og prøvetagningsteknikker. Fagmødet skulle være målrettet prøvetagerne i miljøcentrene, for samtidig at give en fælles faglig platform og dannelse af faglige netværk for denne gruppe medarbejdere, der kan have få eller slet ingen fagkollegaer i dagligdagen.

På grundvandsområdet udføres der feltanalyser for ilt, pH, ledningsevne, temperatur og redoxpotentiale som standardprocedure ved alle prøvetagninger. Disse parametre analyseres udelukkende i felten af miljøcentrenes prøvetagere.

Det var derfor oplagt, at den første interkalibrering af feltarbejdet fokuserede på interkalibrering af feltanalyserne. Interkalibreringen kunne udføres i laboratoriet på syntetiske prøver, men der var et stort ønske om også at gøre det som led i en egentlig prøvetagning af en boring. Et andet aspekt, der relativt let kunne belyses, var usikkerheden tilknyttet selve filtreringsproceduren. Derimod ville det kræve en betydelig organisatorisk indsats, hvis selve forpumpningen og pumpevalg mv. skulle interkalibreres, og det blev besluttet at se bort fra disse aspekter i første omgang.

2.2 Interkalibrering 2007

Formålet med interkalibreringen i 2007 var at estimere den statistiske usikkerhed på felt-analyserne samt udvalgte parametre, som skulle analyseres på laboratoriet, for at sikre og dokumentere den faglige kvalitet i målingerne.

Desuden medvirkede workshoppen til netværksdannelse og erfaringsudveksling mellem prøvetagerne. Workshoppen havde indledningsvis elementer af efteruddannelse af prøvetagerne, idet en række oplægsholdere gennemgik emner som elektrodernes opbygning, pumpetyper mv. Derudover blev hele den teoretiske og praktiske ramme for interkalibrering gennemgået. Der var således en vekslen mellem foredrag i auditorium, laboratoriearbejde og feltarbejde.

Programmet for workshoppen fremgår af box 1.

<i>Program</i>	
(A=auditorium L=laboratorium F=felt)	
<u>Den 21. maj</u>	
10.15-10.30: A	Velkomst.
10.30-11.10: A	Gennemgang af vandkemi/vandtyper/redoxforhold, GEUS, (Birgitte Hansen).
11.10-11.50: A	Prøvetagningskemi, GEUS (Lærke Thorling).
11.50-12.15: A	Præsentation af Referencelaboratoriet, samt projekt om prøvers holdbarhed (Ulla Lund, Referencelaboratoriet/Eurofins)
12.15-13.00:	Frokost.
13.00-13.45: A/L	Instrument-/målenøjagtighed (Carsten Madsen, Fagerberg).
13.45-14.15: A/L	Analyseprogrammer, flaskefyldning og opbevaring (Rikard Jensen, Eurofins).
14.15-14.45: A	Dokumentation/kvalitetssikring. (feltskemaer/instrumentidentifikation/rekvisitioner).
15.15-15.30: L	Introduktion til målinger og registreringsskemaer (Lærke Thorling)
15.30-17.15: L	Kalibrering af instrumenter og feltmålinger (Per Misser)
19.00-20.00:	Indkvartering på Bygholm Parkhotel.
20.00-21.30:	Diskussion af kvalitetsniveau og ensartetheden af centrene udstyr. Oplæg ved kontorchef Jan Reisz
<u>Den 22. maj</u>	
08.30-09.15: A	De mest anvendte pumper og sugeceller, Miljøcenter Århus (Per Misser).
09.15-09.30: A	Introduktion til interkalibreringen i felten (Lærke Thorling/Jette Bjerre).
09.30-12.00: F	Feltemålinger og prøvetagning fra reduceret boring.
12.30-14.30: F	Fortsat feltemålinger og prøvetagning fra reduceret boring
14.30-15.00: A	Afslutning.

Boks 1 program for GRUMO fagmøde maj 2007, Vitus Bering, Horsens.

I interkalibreringen var der fokus på online feltemålinger af ilt, pH, ledningsevne, redoxpotentiale og temperatur samt på de udvalgte parametre klorid og jern.

3. Planlægning og måleprogram

3.1 Tid og sted

Interkalibreringen fandt sted på Vitus Bering Centeret i Horsens d. 21. og 22. maj 2007, hvor Inga Sørensen havde stillet faciliteter til rådighed.

På Vitus Bering Centeret blev online-instrumenterne interkalibreret på GEO-laboratoriet d. 21. maj 2007. Den næste dag blev der udført prøvetagning fra en grundvandsboring, der er beliggende lige uden for GEO-laboratoriet og som anvendes til undervisningsformål. Rammerne på Vitus Bering centeret var derfor optimale for en effektiv og praktisk interkalibrering af grundvandsprøvetagningen.

3.2 Deltagende hold

I alt deltog 20 prøvetagere fra miljøcentrene. Der blev dannet 12 hold til laboratorieinterkalibreringen d. 21. maj og 8 hold til feltinterkalibreringen ved boringen d. 22. maj 2007.

A:

<i>Miljøcenter</i>	<i>Hold nr.</i>
MC Odense	1
MC Roskilde	2
MC Århus	3
MC Ribe	4
MC Ringkøbing	5
MC Århus	6
MC Ålborg	7
MC Nykøbing F	8
MC Ålborg	9
MC Roskilde	10
MC Ribe	11
MC Nykøbing F	12

B:

<i>Miljøcenter</i>	<i>Hold nr.</i>
MC Roskilde	1
MC Roskilde	2
MC Nykøbing F	3
MC Odense	4
MC Ringkøbing	5
MC Ribe	6
MC Ålborg	7
MC Århus	8

Tabel 1. De deltagende prøvetagningshold under **A:** Laboratorieinterkalibreringen d. 21. maj 2007 og **B:** Feltinterkalibreringen d. 22. maj 2007.

3.3 Statistisk design af prøvetagningen

Interkalibrering af måleudstyr i laboratoriet

På workshoppens 1. dag blev potentiometrene, der anvendes til online feltanalyser af ilt, pH, og ledningsevne, interkalibreret i laboratoriet af de 12 hold fra miljøcentrene. Hver af holdene lavede 4-dobbelte målinger af:

- pH: 2 standarder (pH 4,01 og pH 10,01),
- ilt: 2 standarder (mættet ilt og ukendt standard)
- ledningsevne: 3 standarder (141,3 mS/m, 5850 mS/m og 63 mS/m (postevand))

Desuden blev der fremstillet kalibreringskurver for pH- og iltelektroderne.

Formålet med interkalibreringen var at vurdere præcision og nøjagtighed af feltmålingerne for det enkelte hold og imellem holdene. Endelig gav det mulighed for at sammenligne kvaliteten af feltmålingerne med kravene i Analysekvalitetsbekendtgørelsen. (MIM, 2006)

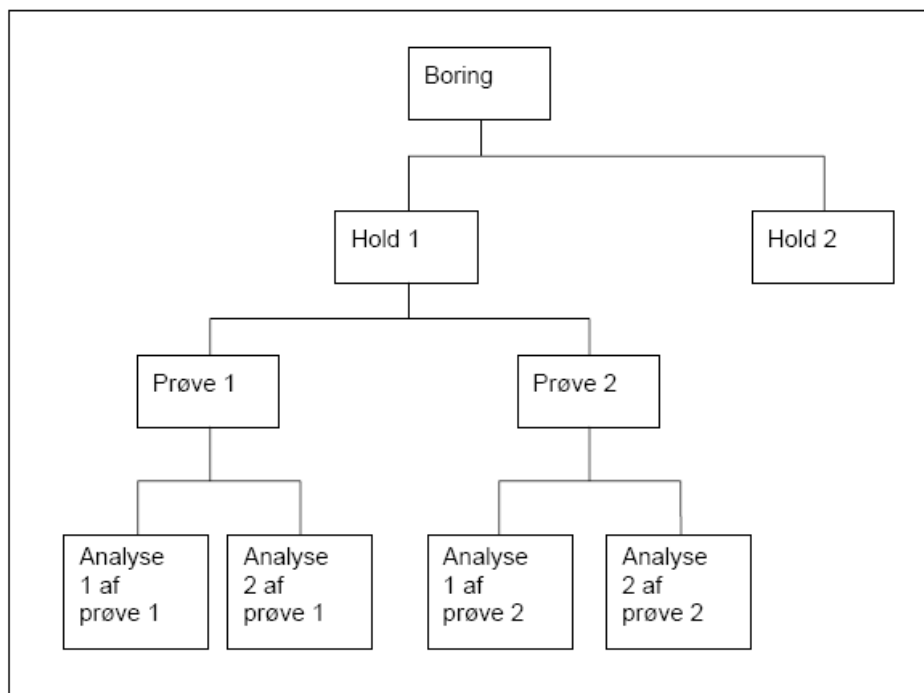
Prøvetagning ved grundvandsboring

På workshoppens 2. dag blev en boring (DGU nr. 107.1497) beliggende på Vitus Bering området, prøvetaget af 8 hold med eget prøvetagningsudstyr og online måleinstrumenter.

Formålet med interkalibreringen ved grundvandsboringen var at bestemme usikkerheden på laboratorieanalyser, prøvetagningsusikkerheden og usikkerheden mellem prøvetagningsholdene.

En bestemmelse af usikkerheden på selve forpumpningen af grundvandsboringen ved de forskellige hold blev fravalgt, idet det ville have krævet, at interkalibreringen var foregået over mange flere dage. Inden de 8 hold på skift gik i gang med prøvetagning fra boringen, blev boringen forpumpet. Det vil sige, at selve interkalibreringen foregik, efter at boringen havde nået en stabil vandkvalitet efter forpumpningen.

Til bestemmelse af usikkerhederne blev princippet for usikkerhedsbestemmelse ved gentagelsesmetoden med split, som er vist i figur 1, benyttet. Her var prøvetagningsobjektet det enkelte prøvetagningshold. Hvert hold udførte 2 uafhængige prøvetagninger fra boringen med online målinger for hver af de to prøvetagninger. Ved hver prøvetagning blev grundvandsprøven splittet i 2 prøver til kemisk analyse på laboratoriet. Hvert hold udtog dermed i alt 4 prøver fra boringen. Alle 4 enkelte prøver til jernanalyser blev filtreret med prøvetagningsholdets egen filtreringsprocedure med nyt filter og filterholder.



Figur 1. Princippet for udtagning af prøver

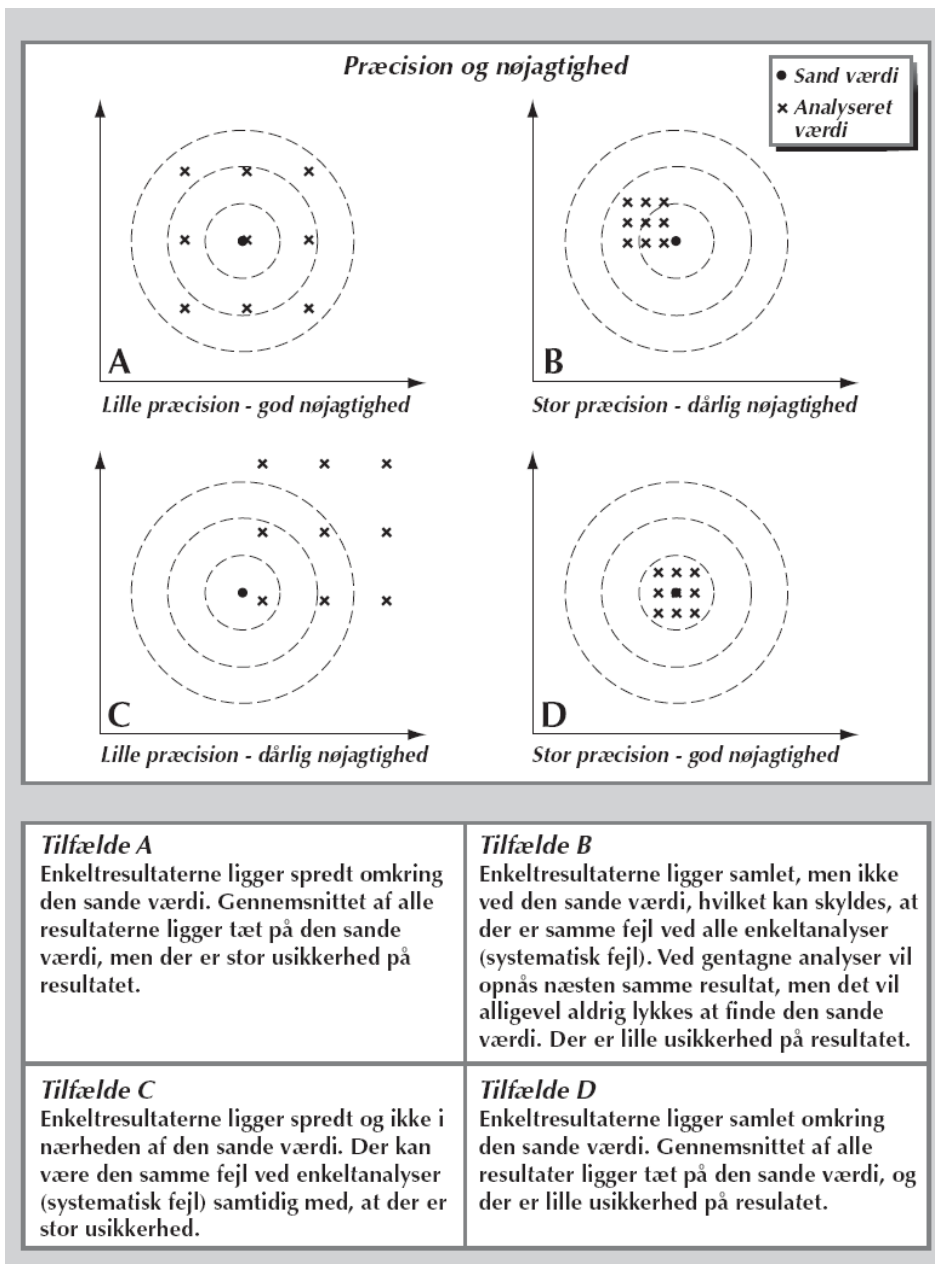
Begreberne præcision og nøjagtighed

Begreberne præcision og nøjagtighed bruges i daglig tale i flæng, men har meget præcise statistiske betydninger, når der er tale om kvalitetsbedømmelser af analyser, herunder interkalibreringer.

Præcisionen angiver, hvor godt en given analyse kan reproducere det samme resultat for prøver med ens indhold af et givet stof. Med andre ord den usikkerhed man vil have på sine analyser, når man sammenligner resultaterne indbyrdes. Præcisionen har intet at gøre med, om den talværdi man opnår, svarer til den "sande" værdi.

Nøjagtigheden angiver, hvor godt en given analyse rammer den sande værdi. For at bestemme nøjagtigheden af en analyse, er det derfor nødvendigt at kende den sande værdi i form af en reference, der kan være en kendt standard, fremstillet af særligt godkendte laboratorier. Nøjagtigheden har intet at gøre med den indbyrdes usikkerhed på enkeltmålingerne, men siger alene noget om, hvorvidt målingernes middelværdi ligger tæt ved den sande værdi. Den daglige kalibrering af udstyr har til formål at forbedre nøjagtigheden af de udførte analyser.

På figur 2 er vist en principskitse med fire tilfælde, hvor forholdet mellem præcisionen og nøjagtigheden varierer.



Figur 2. Begreberne præcision/spredning og nøjagtighed/sand værdi.

Beregning af usikkerheder/præcision for metoden med gentagelse og split.

Ved beregning af præcisionen på en række målinger (udtrykt som usikkerheder), tages der udgangspunkt i Nordtest håndbogen (Grøn et al., 2007) også beskrevet af (Grøn, 2008) i temanummeret i Vand & Jord, februar 2008.

Ved beregning af usikkerheden (præcisionen) finder man først den absolutte forskel D_i , for det i 'te sæt dobbeltprøver, x_{i1} og x_{i2} , udført ved gentagelsesmetoden med split, figur 1:

$$D_i = |x_{i1} - x_{i2}|$$

Gennemsnittet, \bar{x}_i af de 2 målinger beregnes som:

$$\bar{x}_i = \frac{x_{i1} + x_{i2}}{2}$$

Den relative forskel d_i for det i 'te sæt dobbeltprøver x_{i1} og x_{i2} beregnes således:

$$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$$

Den gennemsnitlige relative forskel, \bar{d} af n sæt af duplikater (f.eks. fra de $n=12$ hold) udregnes som:

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n}$$

Derefter udregnes den relative standardafvigelse RSD ved brug af den statistiske konstant 1,128:

$$RSD = \frac{\bar{d} \cdot 100}{1,128} \%$$

Den samlede usikkerhed på undersøgelsen, udtrykkes ved den relative standard afvigelse (RSD_u), som er bestemt af usikkerheden på analyserne (RSD_a), usikkerheden på prøvetagningen (RSD_p), og usikkerheden mellem prøvetagningsholdene (RSD_h):

$$RSD_u = \sqrt{RSD_a^2 + RSD_p^2 + RSD_h^2}.$$

Bemærk, at alle disse usikkerhedsberegninger ikke angiver nøjagtigheden på målingerne, da den sande værdi er ukendt, når der måles i grundvand.

3.4 Den prøvetagne grundvandsboring

Prøvetagningen fandt sted fra en 20,5 meter dyb boring, der nederst indeholdt et ca. 15 meter tykt sand- og gruslag overlejret af et ca. 5 meter tykt lerlag (se borejournal for DGU nr. 107.1497 i bilag 1). Farveskift i sedimentet viste, at redoxgrænsen lå omkring grundvandspejlet, som var ca. 13,5 meter under terræn. Boringen var filtersat fra 13 - 20,5 meter under terræn, og nitrat og ilt i vandprøverne viste, at der trækkes nitratholdigt vand mod boringen ved forpumpning og prøvetagning.

4. Resultater

Dette kapitel beskriver resultaterne fra interkalibreringen med hensyn til laboratoriemålingerne den første dag og feltmålingerne ved grundvandsboringen den anden dag. Alle data fra laboratoriemålinger kan ses i bilag 2, tabel 1 – 11. Data fra feltmålinger findes i bilag 3, tabel 1-8.

4.1 Laboratoriemålinger

I laboratoriet kalibrerede alle hold deres udstyr efter deres normale daglige praksis. Dernæst blev der i laboratoriet lavet en interkalibrering af holdenes ilt-, pH- og ledningsevne-målinger over for fælles standarder.

Holdenes præcision på målingerne blev bestemt ved udregning af den relative standardafvigelse på holdenes 4-dobbelte målinger. I de tilfælde, hvor der blev målt mod en kendt standard vil nøjagtigheden/rigtigheden af målingerne blive bestemt ved sammenligning af middelværdien af de 4-dobbelte målinger med standardens værdi.

pH

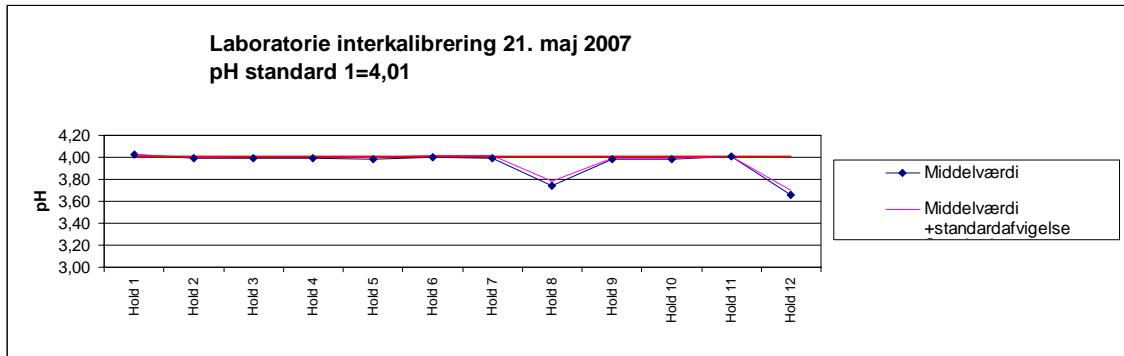
Kalibrering af pH-metre og pH elektroder.

Alle holdene kalibrerede indledningsvis deres pH-meter og elektroder mod deres egne medbragte standarder efter deres normale daglige praksis. Elektrodens indsvingningstid og kalibreringskurvens hældning, samt kalibreringskurvens skæringspunkt for holdene er vist i tabel 2 og 3 i bilag 2

Interkalibrering af pH

Resultaterne fra interkalibreringen af pH over for standard 1 (pH = 4,01) viste, at den relative standardafvigelse for de enkelte hold på de 4-dobbelte målinger blot varierede mellem 0,0 - 1,2 % (se figur 3). Det vil sige, at de 12 hold havde en høj præcision, hvad angår målingerne af pH for standarden med pH = 4,01.

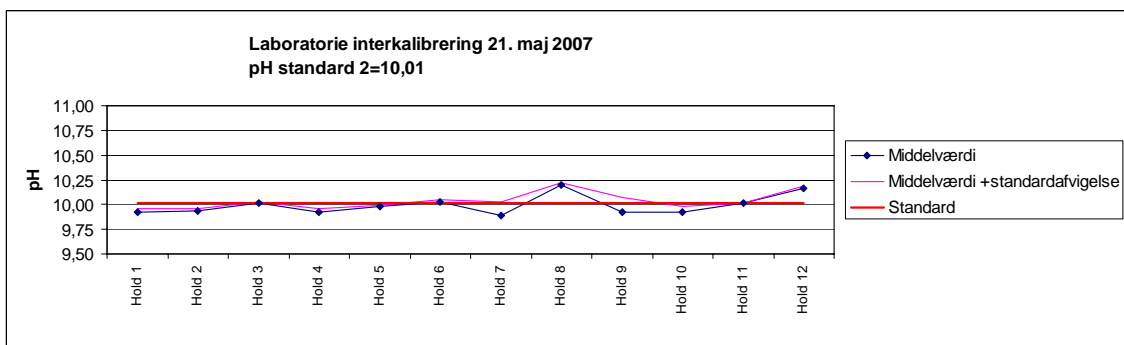
Nøjagtigheden af holdenes pH-målinger ved pH 4,01 var relativ god, idet middelværdierne varierede mellem pH 3,66 - 4,02, hvor to hold dog havde langt større afvigelse fra den sande værdi end de øvrige hold, se figur 3.



Figur 3. Interkalibrering af pH-målinger over for standard 1 med pH = 4,01. 4-dobbelte målinger af 12 hold med angivelse af middelværdi, standardafvigelse og standardens værdi.

Resultaterne fra pH-målingerne over for standard 2 (pH = 10,01) havde ligeledes en høj præcision idet den relative standardafvigelse mellem de 4-dobbelte målinger varierede mellem 0,0 – 1,4 % (se figur 4).

Holdenes middelværdi af pH-målingerne, ved pH 10,01, varierede mellem pH 9,92 – 10,20. Nøjagtigheden af målingerne var derfor god.



Figur 4. Interkalibrering af pH-målinger over for standard 2 med pH = 10,01. 4-dobbelte målinger af 12 hold. Middelværdi, standardafvigelse og standardens værdi er vist.

Bemærk, at der i begge tilfælde var to hold (hold 8 og 12) der havde langt de største afvigelser. Begge hold havde ved den indledende kalibrering en lavere hældning på kalibreringskurven på ca. 54 mV/pH, i modsætning til de øvrige hold, hvor hældningen lå på ca. 58-59 mV/pH.

Ilt

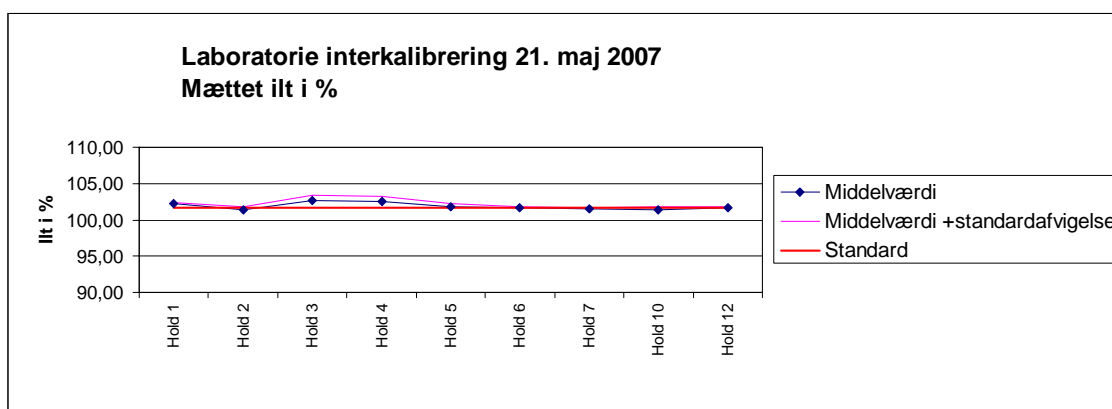
Kalibrering af iltelektroden mod vandmættet luft.

Alle holdene kalibrerede indledningsvis deres iltelektroder mod vandmættet luft efter deres normale daglige praksis. Ilt-kalibreringskurvens hældning for holdene er vist i tabel 6 i bilag 2.

Interkalibrering af ilt

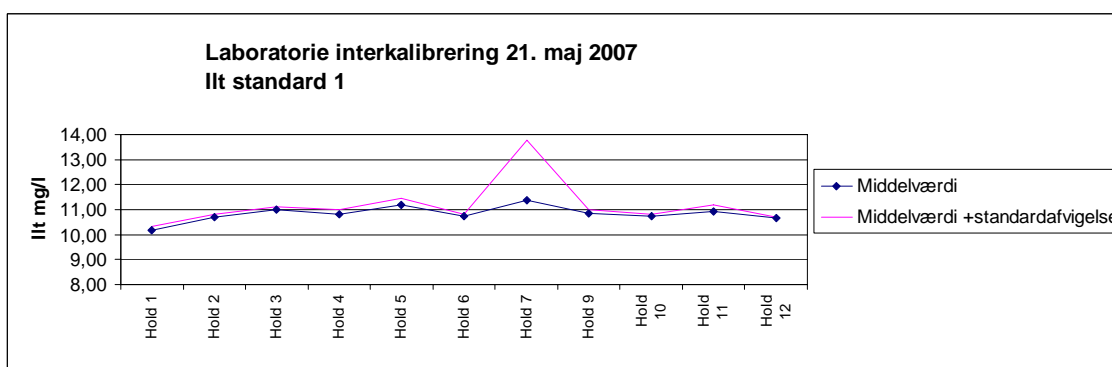
Resultaterne fra laboriemålingerne over for en iltmættet standard viste, at den relative standardafvigelse mellem de 4-dobbelte målinger kun varierede fra ca. 0,1-0,7 % (se figur 5). Det vil sige, at de 12 holds målinger havde en høj præcision hvad angår målingerne i mættet ilt.

Nøjagtigheden af holdenes 4-dobbelte målinger over for en iltmættet standard var god, idet middelværdierne varierede fra 101,4 – 102,7 % i forhold til standardens værdi på 101,06 %.



Figur 5. Interkalibrering af ilt (i %) over for en iltmættet standard. 4-dobbelte målinger af 12 hold med angivelse af middelværdi, standardafvigelse og standardens værdi.

Resultaterne fra interkalibreringen over for den ukendte ilt standard 1 havde en lidt lavere præcision sammenlignet med den iltmættede standard, idet den relative standardafvigelse mellem de 4-dobbelte målinger her varierede fra ca. 0,5 – 2,6 % (se figur 6). Et enkelt hold (hold 7) havde dog en meget lav præcision på deres målinger med en relativ standardafvigelse på 21,2 %, hvilket må siges at være et utilfredsstillende resultat. Da den samlede middelværdi lå på 10,8 mg/l, har der været tale om en iltmættet prøve.



Figur 6. Interkalibrering af ilt over for en ukendt standard. 4-dobbelte målinger af 12 hold med angivelse af middelværdi og standardafvigelse.

Ledningsevne

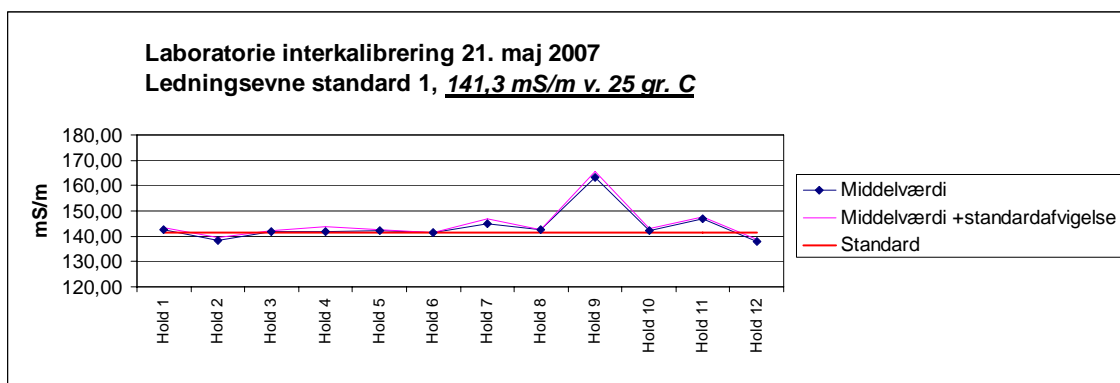
Ledningsevнемåleren kan ikke kalibreres. Derfor blev ledningsevnen målt uden forudgående kalibrering af apparaturet. Den målte elektriske ledningsevne omregnes i forhold til en given temperaturkompensation, før resultatet vises i displayet. Denne skal indstilles korrekt på 25 °C. Ved måling af ledningsevne vil det viste resultat ofte skifte enhed afhængig af måleområdet. Dette betyder at prøvetageren hele tiden skal være opmærksom på om resultatet vises som mS/m, mS/cm eller i en anden enhed.

Interkalibrering af ledningsevne

Mange af holdene opgav enten ikke enheden på ledningsevnmålingerne eller opgav en ukorrekt enhed. Dette introducerede en fejl på en faktor 10-100 i resultaterne. Ledningsevneresultaterne, der er præsenteret i dette afsnit, er korrigeret for disse typer af fejl (se bilag 2, tabel 9-11).

Resultaterne fra interkalibreringen af ledningsevnmålingerne over for standard 1 (141,3 mS/m ved 25 °C), viste en variation i den relative standardafvigelse på 0,1 – 1,5 %, svarende til 0,14 - 2,1 mS/m (se figur 7).

Nøjagtigheden af ledningsevnmålingerne over for standarden 1 (141,3 mS/m) var god for de fleste hold, da middelværdierne varierede mellem 138,0 – 147,0 mS/m. Et enkelt hold (hold 9) havde dog en dårlig nøjagtighed på målingerne, idet middelværdien lå på 163,1 mS/m.

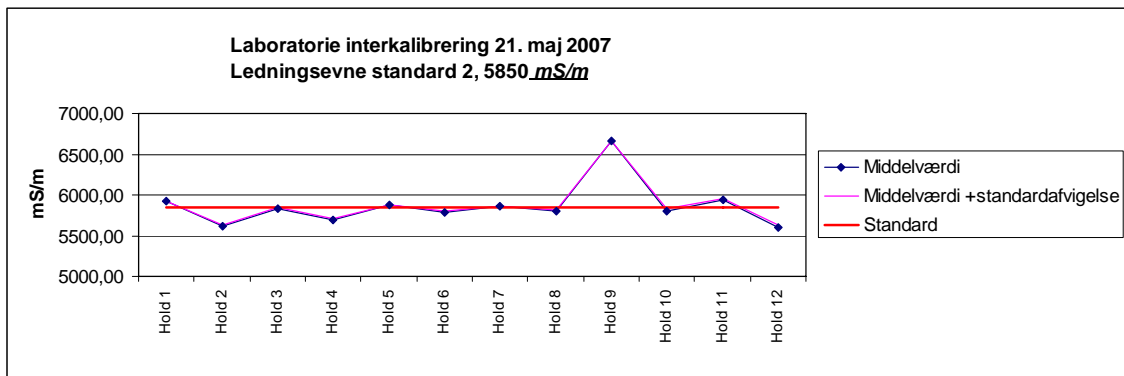


Figur 7. Interkalibrering af ledningsevne over for standard 1 (141,3 mS/m). 4-dobbelte målinger af 12 hold med angivelse af middelværdi, standardafvigelse og standardens værdi.

Interkalibrering med 4 gentagne målinger af ledningsevne over for standard 2 (5850 mS/m) gav en lav relativ standardafvigelse for holdene, der varierede mellem 0,1 – 0,6 % (se figur 8).

Der var derfor generelt en god præcision på ledningsevne målingerne på standard 1 og 2, efter korrektion for enhedsfejl, som beskrevet i begyndelsen af dette afsnit.

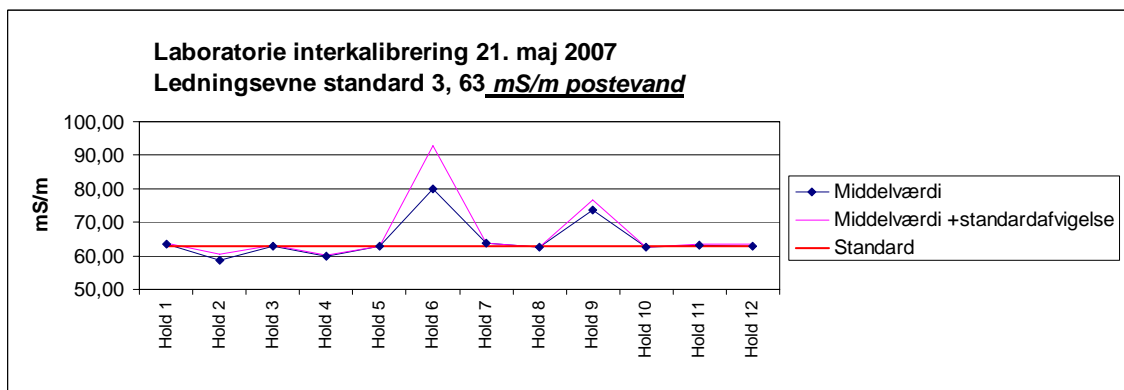
Nøjagtigheden af ledningsevne målingerne over for standarden på 5850 mS/m, var generelt god og de fleste holds middelværdier lå mellem 5605 – 5940 mS/m. Et enkelt hold (hold 9) havde dog en noget dårligere nøjagtighed, da middelværdien lå på 6655 mS/m.



Figur 8. Interkalibrering af ledningsevne over for standard 2 (5850 mS/m). 4-dobbelte målinger af 12 hold med angivelse af middelværdi, standardafvigelse og standardens værdi.

Interkalibreringen af ledningsevne over for standard 3, som var postevand med en ledningsevne på ca. 63 mS/m, resulterede også i en lav relativ standardafvigelse for de 4-dobbelte målinger for de fleste af holdene med en variation mellem 0,0 – 1,1 % (se figur 9). Tre af holdene (hold 2, 6 og 9) havde dog en lavere præcision på deres ledningsevne målinger i postevand og opnåede en relativ standardafvigelse på 3,2 – 16,0 % på de 4-dobbelte målinger.

De fleste hold havde en god nøjagtighed på ledningsevne målingerne på standard 3 (63 mS/m), da middelværdierne varierede fra 58,7 – 63,5 mS/m. To af holdene (hold 6 og 9) havde dog en dårligere nøjagtighed på deres målinger i det middelværdierne lå på henholdsvis 80,0 og 73,5 mS/m. Det skal bemærkes, at der i dette tilfælde ikke var tale om referencemateriale, hvor der er en stor sikkerhed for den kendte prøves sande værdi.



Figur 9. Interkalibrering af ledningsevne over for standard 3, postevand ca. 63 mS/m. 4-dobbelte målinger med angivelse af middelværdi, standardafvigelse og standardens værdi.

4.2 Feltmålinger

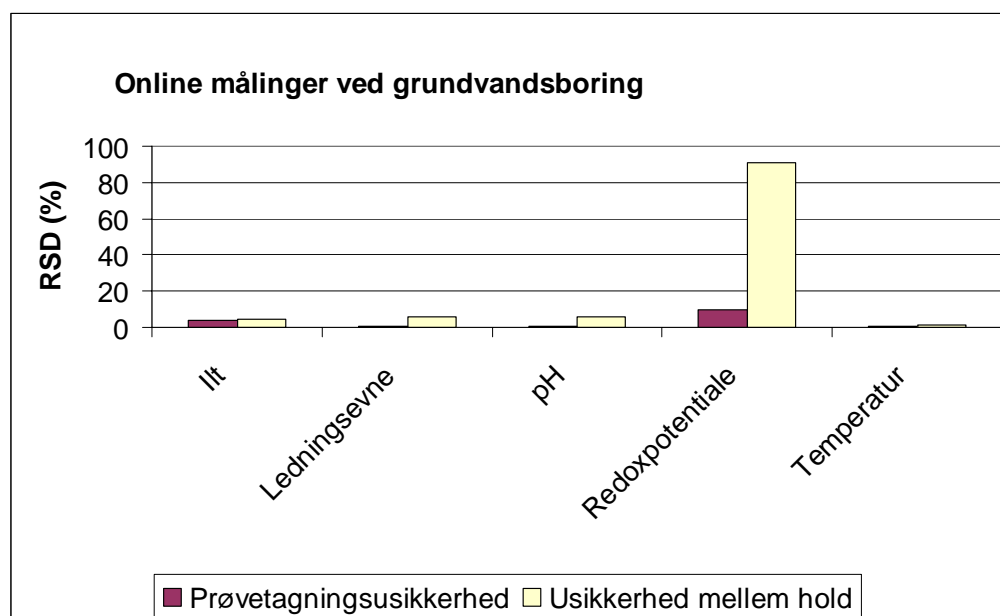
Online målinger

I felten udførte hvert af de 8 hold online målinger af ilt, ledningsevne, pH, redoxpotentiale og temperatur på de 2 grundvandsprøver fra boringen, før prøvetagning til jern- og klorid-analyser. Alle analyseresultaterne fremgår af Bilag 3, tabel 2-6.

Analyseusikkerhed, prøvetagningsusikkerhed og usikkerhed mellem holdene er bestemt med den statistiske metode beskrevet i afsnit 3.3.

Prøvetagningsusikkerheden (præcisionen) er lav for onlinemålingerne af ledningsevne, temperatur og pH, og den relative standardafvigelse mellem målingerne varierede fra 0,3 til 0,8 %, hvilket indikerer en god præcision hos holdene. Prøvetagningsusikkerheden for ilt-målingerne er også relativ lav (relativ standardafvigelse ca. 3,6 %), mens prøvetagningsusikkerheden på redoxpotentialemålinger ligger højere med en relativ standardafvigelse på ca. 9,6 % (se figur 9).

For alle målingerne er den relative usikkerhed mellem holdene højere end prøvetagningsusikkerheden. For ilt-, ledningsevne-, pH- og temperaturmålingerne ligger den relative usikkerhed mellem holdene på ca. 2 - 6 %. Igen er den relative usikkerhed mellem holdene af målingerne af redoxpotentialet meget højere med en værdi på ca. 90 % (se figur 9).



Figur 9. Usikkerhedsbestemmelse ved online feltanalyser. Alle prøver er udtaget 22. maj 2008 fra boring med DGU nr. 107.1497, der blev pumpet uafbrudt under hele interkalibreringen. Relativ standardafvigelse (RSD) i % er beregnet for prøvetagning af 8 hold hver med to uafhængige prøvetagninger.

Klorid- og jernanalyse af grundvandet

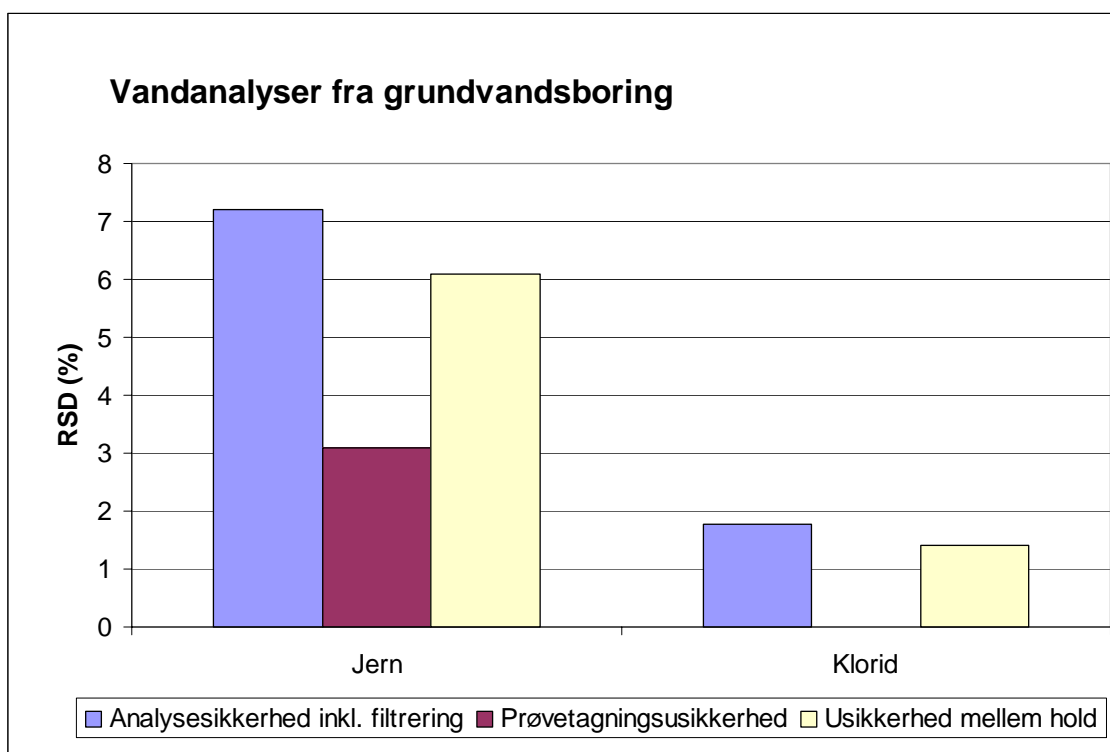
De 4 udtagne grundvandsprøver fra hvert af de 8 hold blev sendt til analyse for jern og klorid hos Eurofins. Analyseresultaterne fremgår af bilag 3 tabel 7 og 8.

Analyseusikkerhed, prøvetagningsusikkerhed, usikkerhed mellem holdene blev igen bestemt med den statistiske metode præsenteret i afsnit 3.3.

Generelt var de bestemte usikkerheder på grundvandsanalyserne af jern og kloridindholdet meget lave (se figur 10) med de laveste usikkerheder for kloridanalyserne.

Figur 10 viser, at analyseusikkerhederne (RSD 1,8 - 7,2 %) generelt lå på samme niveau som usikkerhederne mellem holdene (RSD 1,4 - 6,1 %), mens prøvetagningsusikkerhederne var lavest (RSD 0 - 3,1 %).

Den samlede usikkerhed på **jernanalyserne** er beregnet til **9,9 %**, mens den for **kloridanalyserne** er beregnet til **2,2 %** ved anvendelse af sidste ligning i afsnit 3.3.



Figur 10. Usikkerhedsbestemmelse ved feltinterkalibreringen d. 22. maj 2007 ved Vitus Bering. Grundvandsprøver fra boring med DGU nr. 107.1497 analyseret i laboratoriet af Eurofins. Relativ standardafvigelse (RSD) i % fra prøvetagning fra boring af 8 hold med gentagelse med split.

5. Diskussion og konklusion

5.1 Måleteknik og metoder

pH

Der var meget stor forskel på kvaliteten af de forskellige holds pH-elektroder. Kvaliteten blev bedømt ud fra kalibreringskurverne. I tabel 2 har leverandøren WTW angivet vejledende kvalitetsklasser, hvor hældning og skæringspunkt for kalibreringen er anvendt. Disse værdier blev udlæst af pH-metrene i forbindelse med kalibreringen, og er angivet i bilag 2 tabel 2 og 3.

Et andet mål for en elektrodens analysekvalitet er indsvingningstiden, som er den tid der går før elektroden giver en konstant visning på pH-metret. Indsvingningstiden varierede mellem 45 og 205 sekunder. De to elektroder, der havde de længste indsvingningstider, var samtidig de elektroder, der havde den største afvigelse på idealhældningen for kalibreringskurverne. De hold, der anvendte disse elektroder havde også den dårligste nøjagtighed ved de efterfølgende målinger over for kendte standarder.

Kvalitetsklasse	Hældning mV/pH	Skæringspunkt mV	Antal hold
Excellent	-58 til -60,5	-10 til +10	10
God	-57 til -58	-15 til +15	
Rimelig	-56 til -57	-20 til +20	
Dårlig	-50 til -56	> 20 eller < -20	2

Tabel 2. Vejledende kvalitetsklasser for evaluering af pH-elektroder ud fra resulterende kalibreringskurver. (WTW, 2006).

Ilt

For iltelektroden gælder, at hældningen på kalibreringskurven helst skal være så høj som mulig ved interkalibreringen (WTW, 2006). En typisk god hældning ligger tæt ved 1.0. Generelt har holdene klaret iltmålingerne meget godt. Der var dog ikke mulighed for at interkalibrere over for lave iltindhold i laboratoriet. I laboratoriet var præcisionen derfor bedre end 1 % for næsten alle hold ved målinger i mættet ilt. Dette sammenlignes med feltmålingerne, hvor boringen havde et iltindhold på ca. 4,5 mg/l, hvilket gav en ringere præcision med en prøvetagningsusikkerhed på ca. 3,7 %.

De variationer, der kan ses i forhold til figur 5 ved måling i mættet ilt, kan skyldes, at de forskellige holds udstyr foretager forskellig temperaturkompensation ved omregning mellem mg/l og %. Dette er ikke undersøgt yderligere, da termometrene ikke blev interkalibreret.

Ledningsevne

Ledningsevнемåleren kan ikke kalibreres, og det primære arbejde med vedligehold består i at have kontrol over enheder og temperaturkompensationer.

Redox

Redoxpotentialet blev hverken kalibreret eller interkalibreret, da det ikke giver mening, idet grundvandet ikke har et fælles potentiale for alle aktuelle redoxpar i opløsningen. Målingen er først og fremmest vejledende omkring redoxforholdene i en given boring, og kan bl.a. bruges til kontrol af iltmålingerne, da iltet og reduceret grundvand vil have forskellige niveauer af redoxpotentialer. Der anvendes en platinelektrode, som skal holdes ren og pudset. Idet der ikke er interesse i at kende det sande Eh, dvs. potentialet i forhold til en brintelektrode, er det tilfredsstillende at notere det målte potentiale. Den dårlige præcision af redoxpotentialet mellem holdene er således ikke noget problem, og udtrykker blandt andet det forhold, at elektroden ikke kalibreres, så der er såvel en stor systematisk fejl, som en betydelig spredning.

5.2 Interkalibreringer

For kalibrering af feltinstrumenterne er det for ledningsevne og ilt muligt at sammenligne præstationen med kravene i analysekvalitetsbekendtgørelsen. (MIM, 2006)

Ilt

I følge Analysekvalitetsbekendtgørelsen skal ilt måles med en standardafvigelse (præcision) på mindre end 0,03 mg/l tæt ved detektionsgrænsen. Detektionsgrænsen for ilt er 0,1 mg/l i NOVANA programbeskrivelsen (Danmarks Miljøundersøgelser, 2004), hvilket giver krav til at præcisionen skal være bedre end 30 %.

Det er ikke muligt at kontrollere om målinger ved interkalibreringen ved grundvandsboringen lever op til denne analysekvalitet, da det prøvetagne grundvand er blandingsvand med et iltindhold på ca. 4,5 mg/l. Det er dog forventeligt, at præcisionen på iltmålingerne vil være dårligere ved målinger i iltfrit/reduceret grundvand med et iltindhold nær detektionsgrænsen.

Ledningsevne

Det alvorligste problem for ledningsevнемålingerne var, at flere hold ikke var tilstrækkeligt opmærksomme på, hvilken enhed ledningsevnen blev opgivet med. Dette foranledigede fejl på en faktor 10-100. Denne fejl optrådte dog kun den første dag, hvilket viser, at den øgede fokus på prøvetagnings- og feltanalysers kvalitet, har en stor betydning, idet øget opmærksomhed på prøvetagningskvaliteten mindsker fejlfrekvensen.

I følge Analysekvalitetsbekendtgørelsen skal ledningsevnen måles med en standardafvigelse (præcision) på 1,5 mS/m tæt ved detektionsgrænsen. Resultaterne fra interkalibreringen af ledningsevнемålingerne over for standard 1 (141,3 mS/m ved 25 °C), viste en variation i den relative standardafvigelse på 0,1 – 1,5 %, svarende til 0,14 - 2,1 mS/m. De fleste hold har overholdt analysekvalitetsbekendtgørelsens krav, idet kun et enkelt hold lå med en standardafvigelse over 1,5 mS/m, og samlet set må analysekvaliteten vurderes

som tilfredsstillende. Samme hold havde også problemer med nøjagtigheden over for alle tre ledningsevnestandarder, idet der blev målt for høje værdier i alle tilfælde. Denne elektrode burde formentlig kasseres, eller kontrolleres for om temperaturkorrektionen er indstillet korrekt.

pH

Der er ikke fastsat analysekvalitetskrav til pH i Analysekvalitetsbekendtgørelsen. Det var derfor ikke muligt at vurdere kvaliteten af pH-analyser udført af Miljøcentrenes medarbejdere. Hvis der ses bort fra de to hold, der arbejdede med dårlige elektroder, var der dog generelt en meget fin præcision og nøjagtighed både inden for holdene og mellem holdene ved interkalibreringen i laboratoriet. Også i felten var der især inden for holdene en meget fin præcision i arbejdet. Da det ikke vides, hvilke hold der evt. anvendte de dårlige elektroder i felten den følgende dag, kan det ikke afgøres, hvor stor betydning de dårlige elektroder har for den ret høje spredning mellem holdene i felten, hvor der var en standardafvigelse på ca. 6 % mellem holdene.

Redoxpotentialiet.

Ikke overraskende er standardafvigelsen både inden for holdene og mellem holdene betydeligt større for redoxpotentialiet end for nogen af de andre målte parametre. Dette skyldes at platinelektroden har en uhyre lang indsvingningstid, og samtidig heller ikke altid er holdt lige ren. Dette er dog ikke noget større problem, da redoxpotentialiet alene er en støtteparameter, til hjælp for den overordnede tolkning af prøven og kontrol af iltmålinger mv.

Jern

Indholdet af jern i boringen er ca. 0,45 mg/l. Der blev fundet en meget tilfredsstillende kvalitet af arbejdet, idet prøvetagningsusikkerheden er mindre end analyseusikkerheden. Der er således udført godt arbejde af alle hold, og der har været den nødvendige omhu i håndteringen af filtreringsudstyret.

Klorid

Klorid havde en helt ubetydelig prøvetagningsusikkerhed, og al variation kan tilskrives variation mellem holdene, og er af samme størrelsesorden som analyseusikkerheden. Dette understøtter den oprindelige antagelse om, at boringen ville levere en konstant vandkvalitet under hele interkalibreringsdagen og at kvaliteten af prøvetagningen er tilfredsstillende for også denne parameter.

6. Anbefalinger og perspektiver

Dette kapitel giver anvisninger til forbedringer af de anvendte måle- og analyseprocedurer. Desuden perspektiveres resultaterne fra interkalibreringen i 2007 og en igangsat interkalibrering i 2008 præsenteres.

6.1 Anbefalinger

Det anbefales at føre en logbog over de daglige/ugentlige kalibreringskurver og udskifte elektroder, der ikke længere fungerer tilfredsstillende

Det anbefales at være meget omhyggelig med at anvende de rigtige enheder og temperaturkompensationer ved alle typer målinger.

Det anbefales, bl.a. baseret på erfaringerne med fejl på ledningsevne målingerne, at redox-potentialet måles med en platinelektrode, og de resultater, der afrapporteres er de aflæste potentialer, og ikke et korrigeret potentiale over for en brintelektrode E_h . Dette mindsker risikoen for regnefejl, og hvis alle gør det samme er resultaterne bedre sammenlignelige.

6.2 Felt målinger

Ilt-, temperatur- og pH-målingerne

Der er generelt en lille usikkerhed på online målingerne af ilt, temperatur og pH og disse målinger kører derfor tilfredsstillende. Det er dog vigtigt jævnligt at kalibrere og give instrumenterne et teknisk eftersyn, sådan at nøjagtigheden på målingerne forbliver tilfredsstillende.

Ledningsevne

Mange af prøvetagningsholdene har enhedsfejl på ledningsevne målingerne. De opgiver enten ikke enheden eller opgiver en ukorrekt enhed. Det sidste introducerer en fejl på en faktor 10-100 i resultaterne. Det er vigtigt at få rettet op på denne fejlkilde i den fremtidige prøvetagningspraksis, da erfaringer viser, at denne fejl jævnligt optræder i data fra såvel grundvandsovervågningen som andre grundvandsundersøgelser.

6.3 Vandkemiske analyser på laboratoriet

Udtagning af vandprøver af 8 hold prøvetagere fra én boring med efterfølgende analyse for jern og klorid i laboratoriet viser, at de bestemte usikkerheder generelt er meget lave, og at prøvetagningen er på et højt fagligt niveau. Den lave usikkerhed hænger også sammen med, at online målinger netop indikerer en stabil grundvandskvalitet, så der ikke kan forventes nogen større naturlig variation i grundvandskvaliteten mellem prøvetagningsholdene.

I interkalibreringen af prøvetagningen fra grundvandsboringen blev det valgt at fokusere på jern og klorid, som er forholdsvis stabile parametre. Prøvetagningsusikkerheden ligger antagelig højere for mere ustabile parametre som f.eks. hydrogenkarbonat, hvilket vil blive undersøgt nærmere i en interkalibrering i 2008.

6.4 Filtrering

Generelt er de bestemte usikkerheder på grundvandsanalyserne af jern og kloridindholdet meget lave med de laveste usikkerheder for kloridanalyserne.

De forskellige filtreringsprocedurer for hvert prøvetagningshold kan forklare, hvorfor prøvetagningsusikkerhederne på jernanalyserne er højere end usikkerhederne på kloridanalyserne.

Det har tidligere været fremme, at indholdet af visse sporstoffer i grundvandet i en boring kan udvise meget stor variation mellem forskellige prøvetagninger. Dette kan skyldes problemer med filtreringsproceduren. Der er derfor brug for at undersøge filtreringens påvirkning på det målte sporstofindhold i grundvandet i fremtiden, nu hvor det er vist, at prøvetagningsusikkerheden er lav for jernbestemmelser. Der foreligger ikke aktuelle planer for en sådan interkalibrering.

6.6 Forpumpning

En bestemmelse af usikkerheden på selve forpumpningen af grundvandsboringen ved de forskellige hold blev fravalgt, idet det ville have krævet, at interkalibreringen var foregået over mange flere dage. Inden de 8 hold på skift gik i gang med prøvetagning fra boringen blev boringen forpumpet. Det vil sige, at selve interkalibreringen foregik efter at boringen havde nået en stabil vandkvalitet som følge af forpumpningen.

Den beregnede usikkerhed i prøvetagningen af boringen inkluderer derfor ikke usikkerheden fra forpumpningen, og den sande totale prøvetagningsusikkerhed ligger derfor antagelig højere end beregningerne her angiver.

6.7 Interkalibrering 2008

En ny interkalibrering i 2008 skal have fokus på **forpumpningen** som antages at give anledning til en højere prøvetagningsusikkerhed end bestemt under interkalibreringen i 2007.

Interkalibreringen i 2008 under Grundvandsovervågningen vil blive gennemført i april 2008 inden afholdelse af et prøvetagningsfagmøde i juni 2008.

Alle de statslige miljøcentre skal prøvetage den samme boring, nemlig boringen med DGU nr. 135.1140 filter 3, som er beliggende på Vestfyn. Der er monteret en fast MP1 pumpe i boringen, som skal anvendes ved prøvetagningen.

Princippet for usikkerhedsbestemmelse ved gentagelsesmetoden med split vil blive anvendt ligesom ved prøvetagningen i maj 2007 (se figur 1 og afsnit 3.3). Hvert hold skal foretage 2 uafhængige prøvetagninger af grundvandsboringen med online målinger uafhængigt af hinanden. Ved hver prøvetagning skal grundvandsprøven splittes i 2 prøver til kemisk analyse i laboratoriet. Hver delprøve filtreres på eget filter, således at usikkerheden på filtreringen kan bestemmes. Hvert hold skal derfor i alt udtage 4 prøver fra grundvandsboringen, hver filtreret med eget filter.

Analyseprogrammet ved interkalibreringen i 2008 vil desuden fokusere på **karbonatsystemet** (HCO_3^- , Mg, Ca) samt klorid, og jern som ved interkalibreringen i 2007. Alle analyser analyseres så vidt muligt på samme laboratorium.

Karbonatsystemet er udvalgt, da dette er særligt følsomt over for afgangning ved prøvetagning, og samtidig hænger sammen med pH-målingerne i felten. Jern og klorid var med i interkalibreringen i 2007, og der kan således sammenlignes og refereres til erfaringerne derfra.

Derudover analyseres der online for de almindelige feltanalyser ilt, pH, ledningsevne, temperatur og redoxpotentiale.

7. Referencer

Analysekvalitetsbekendtgørelsen, 2006. Miljø og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 1353 af 11. december 2006. Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.

GEUS, 2004. Teknisk anvisning for grundvandsovervågningen. www.grundvandsovervågning.dk.

Grøn, C., Magusson, B., Nordbotten, A., Krysell, M., Andersen, K.J. & Lund, U., 2007. Uncertainty from sampling. A Nordtest Handbook for Sampling Planners on Sampling Quality Assurance and Uncertainty Estimation. Based upon the Eurachem International Guide Estimation of Measurement Uncertainty Arising from Sampling. Nordic Innovation Centre.

Grøn, C., 2008. TEMA: Kvalitetsstyring – fælder og muligheder. Vand&Jord, 15. årgang nr. 1, februar 2008, 28.

Grøn, C., 2008. TEMA: Kvalitetsstyring af grundvandsundersøgelser. Vand&Jord, 15. årgang nr. 1, februar 2008, 29-31.

Hansen, B. & Thorling, L., 2008. TEMA: Interkalibrering af grundvandsprøvetagere. Vand&Jord, 15. årgang nr. 1, februar 2008, 35-37.

Danmark Miljøundersøgelser, 2004. NOVANA. Det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen. Programbeskrivelsen – det 1. Danmarks Miljøundersøgelser, 48 s – Faglig rapport fra DMU nr. 495.

Wium M. & Grøn, C., 2008. TEMA: Grundvandsprøvetagning i Danmark – hvordan gør vi i praksis – en rundspørge blandt 20 større aktører på området i Danmark. Vand&Jord, 15. årgang nr. 1, februar 2008, 38-40.

Wium, M. & Grøn, C., 2008. TEMA: Validering og kvalitetskontrol af grundvandsundersøgelser. Vand&Jord, 15. årgang nr. 1, februar 2008, 32-34.

WTW, 2006. Vejledninger i anvendelse af pH metre og iltmetre. Udleveret i forbindelse med køb af elektroder, 2006.

Bilag 1: Borerapport for grundvandsboringen med DGU nr. 107.1497.

FRANCK GEOTEKNIK AS		Udført d. 10/3 - 10/6				Sag		
Sted <u>LH</u>		Boremethode: <u>SPEL-SSP</u>				<u>94-414</u>		
Udgangskote <u>HS</u>		Dimension af foringsrør <u>8"</u>				Boring nr.: <u>11</u>		
		Udført af: <u>JAN-RS</u>				Blanket nr.: <u>L</u>		
Opt. m. (ref. nr.)	Lgr.	JORDARTSBESKRIVELSE	VAND	VINGEFORSØG			FILTER	
		Jordart, farve, fasthed, (vandindhold)	Dybde	Dybde	Vinge cm.	P _v (kg)	P' _v (kg)	Anm.
2		<u>muld</u>		2				
4		<u>LEDFRIS MULDBL</u>		4				
6				6				
8		<u>do</u>		8				
1,0				1,0				
2				2				
4		<u>LEDFRIS STENET</u>		4				
6				6				
8		<u>LEH SILTET GRÅLIG</u>		8				
2,0				2,0				
2				2				
4		<u>do</u>		4				
6				6				
8		<u>moderelt GRÅLIG</u>		8				
3,0				3,0				
2				2				
4		<u>do</u>		4				
6				6				
8		<u>do</u>		8				
4,0				4,0				
2				2				
4		<u>LEH RØDLIG m SANDSTRIBER</u>		4				
6				6				
8		<u>do</u>		8				
5,0				5,0				
2				2				
4		<u>SAND GRÅ RØDLIG TØRT</u>		4				
6				6				
8		<u>RØDLIG SAND TØRT</u>		8				
6,0				6,0				
2				2				
4		<u>SAND GRÅ STEN RØDLIG TØRT</u>		4				
6				6				
8		<u>do</u>		8				
7,0				7,0				

13,51 m

FRANCK GEOTEKNIK AS

Udført d. 1 - 1

Sag

Boremethode:

94 414

Sted 17

Dimension af foringsrør

Boring nr.: 11

Udgangskote

Udført af: JMS-RS

Blanket nr.: 2

Opt. m. (rer nr.)	Lgr.	JORDARTSBESKRIVELSE	VAND		VINGEFORSØG				FILTER
		Jordart, farve, fasthed, (vandindhold)	Dybde	Dybde	Vinge cm.	P _v (kg)	P' _v (kg)	Anm.	Filtersætning
8	2	SAND GRÅS STEN KØBLIG - TYKT		2					1.0
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	1.0		1.0						
	2		2						
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	2.0		2.0						
9	2	SAND GRÅS STEN KØBLIG - TYKT		2					2.0
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	2.0		2.0						
	2		2						
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	3.0		3.0						
10	2	SAND GRÅS STEN KØBLIG - TYKT		2					3.0
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	3.0		3.0						
	2		2						
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	4.0		4.0						
11	2	SAND GRÅS STEN KØBLIG - TYKT		2					4.0
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	4.0		4.0						
	2		2						
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	5.0		5.0						
12	2	SAND GRÅS STEN KØBLIG - TYKT		2					5.0
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	5.0		5.0						
	2		2						
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	6.0		6.0						
13	2	SAND GRÅS STEN KØBLIG - TYKT		2					6.0
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	6.0		6.0						
	2		2						
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	7.0		7.0						
14	2	SAND GRÅS STEN KØBLIG - TYKT		2					7.0
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	7.0		7.0						
	2		2						
	4		4						
	6		6						
	8		8						
	7.0		7.0						

FIRINGSRØR 110 Ø TILBAGEFØR

SAND GRÅS STEN KØBLIG - TYKT

FRANCK GEOTEKNIK AS

Udført d. 1 - 1
 Boremethode:
 Dimension af foringsrør:
 Udført af:

Sag 94414
 Boring nr.: 11
 Blanket nr.: 5

Sted 14
 17S
 Udgangskote

Opt. m. (per nr.)	Lgr.	JORDARTSBESKRIVELSE Jordart, farve, fasthed, (vandindhold)	VAND		VINGEFORSØG			FILTER
			Dybde	Dybde	Vinge cm.	P _v (kg)	P' _v (kg)	Anm.
		SAND GRÅLIG m. mindre AFEL		2				
		GRÅLIG SAND UDST. LØSE GLIMMER + RÅMUL		6				
		DO		8				
15		DO		1.0				1.0
		DO		2				
		DO		4				
		DO		6				
		DO		8				
16		DO		2.0				2.0
		SAND GRÅLIG ENH. LEKULM. BEH		2				
		DO		4				
		DO		6				
		DO		8				
17		DO		3.0				3.0
		SAND GRÅLIG m. BUNMUL		2				
		SAND GRÅLIG m. LEKULM. BEH		4				
		DO		6				
		DO		8				
8		DO		4.0				4.0
		SAND GRÅLIG m. HUNDBØH AF GLIMMER + LEH		2				
		GRÅLIG SAND		4				
19		GRÅLIG SAND		6				
		GRÅLIG SAND ENH. LEKULM. BEH		8				
		DO		2				
		DO		4				
		DO		6				
		DO		8				
20		DO		6.0				6.0
		GRÅLIG SAND m. GLIMMER		2				
		SLUT		4				
				6				
				8				
21				7.0				7.0

FUGESAND NR. 2

Φ 110 BEH FILTER 3.0

Bilag 2: Laboratoriedel. GEO-laboratoriet d. 21. maj 2007, Vitus Bering.

Tabel 1. Identifikation af prøvetagningshold til laboratiemålingerne d. 21. maj 2007.

MC	Navne	Hold nr
MC Odense	Marianne Pedersen	Hold 1
MC Roskilde	Susanne Andreasen og Steen Krogsbøll	Hold 2
MC Århus	Frederik Hansen og Hanne Lauge	Hold 3
MC Ribe	Jane Andersen	Hold 4
MC Ringkøbing	Bent Jensen og Claus Rasmussen	Hold 5
MC Århus	Per Jørgensen	Hold 6
MC Ålborg	Keld Lauge	Hold 7
MC Nykøbing F	Birthe Brandt Rasmussen	Hold 8
MC Ålborg	Zijad Cosic og Jørgen Sivertsen	Hold 9
MC Roskilde	Tina Larsen og Annemette Hasselbalck	Hold 10
MC Ribe	Bjarne Wulf	Hold 11
MC Nykøbing F	Rene West	Hold 12

Tabel 2. Kalibrering af elektroder og pH-metre i laboratoriet d. 21. maj 2007, indsvingningstid (s) og kalibreringskurvens hældning (mV/pH).

Hold nr	Indsvingningstid (s)	pH kalibreringskurvens hældning (mV/pH)			
		Runde 1	Runde 2	Runde 3	Runde 4
Hold 1	58	-58,2	-57,9	-58,5	-58,5
Hold 2	190	-58,9	-59,2	-59,3	-59,1
Hold 3	45	-58,4	-58,3	-58,8	-58,7
Hold 4	78	58,5	58,8	58,9	59,0
Hold 5	85	-58,3	-58,3	-58,6	-58,6
Hold 6	60	-58,7	-58,7	-58,9	-58
Hold 7	75	-60,6	-58,3	-58,2	-58,3
Hold 8	120	-54,5	-53,8	-53,4	-53,7
Hold 9	115	-58	-59,5	-61,1	-58,8
Hold 10	127	-58,2	-59,2	-59,3	-59,2
Hold 11	45	58,7	58,7	58,5	58,5
Hold 12	205	-53,3	-53,7	-53,5	-53,5

Tabel 3. Kalibrering af elektroder og pH-metre i laboratoriet d. 21. maj 2007, kalibreringskurvens skæring (mV).

Hold nr	pH kalibreringskurve skæring (mV)			
	Runde 1	Runde 2	Runde 3	Runde 4
Hold 1		11	10	9
Hold 2	-15	-16	-17	-16
Hold 3	10	10	10	10
Hold 4	9,0	9,0	9,6	10,0
Hold 5	-5	-5	-5	-5
Hold 6	9	9	9	10
Hold 7				

Hold 8	-10	-10	-10	-7
Hold 9	-2,8	-5,6	-12,6	-5,3
Hold 10	-10	-13	-13	-13
Hold 11	0,9	0,4	0,2	0,2
Hold 12	-19	-16	-17	-17

Tabel 4. Interkalibrering af pH-målinger i laboratoriet d. 21. maj 2007 ved pH standard 1 = 4,01.

Hold nr	pH standard 1=4,01			
	Runde 1	Runde 2	Runde 3	Runde 4
Hold 1	4,02	4,02	4,03	4,02
Hold 2	4,00	3,99	4,00	3,99
Hold 3	4,00	3,97	4,01	3,98
Hold 4	3,958	3,993	4,000	4,005
Hold 5	3,97	3,97	3,99	4,00
Hold 6	4,01	4,01	4,01	3,97
Hold 7	3,96	4,00	4,01	4,01
Hold 8	3,79	3,72	3,69	3,76
Hold 9	3,97	3,99	3,97	3,99
Hold 10	3,98	3,99	3,99	3,99
Hold 11	4,01	4,01	4,01	4,01
Hold 12	3,61	3,69	3,67	3,68

Tabel 5. Interkalibrering af pH-målinger i laboratoriet d. 21. maj 2007 ved pH standard 2 = 10,01.

Hold nr	pH standard 2=10,01			
	Runde 1	Runde 2	Runde 3	Runde 4
Hold 1	9,87	9,93	9,94	9,95
Hold 2	9,97	9,93	9,91	9,91
Hold 3	10,02	10,03	9,99	10,00
Hold 4	9,964	9,939	9,903	9,895
Hold 5	9,99	9,98	9,97	9,97
Hold 6	10,01	10,01	10,01	10,07
Hold 7	9,70	9,95	9,97	9,95
Hold 8	10,19	10,18	10,21	10,22
Hold 9	10,07	9,94	9,73	9,96
Hold 10	10,01	9,88	9,90	9,89
Hold 11	10,01	10,01	10,01	10,01
Hold 12	10,16	10,18	10,18	10,15

Tabel 6. Kalibrering af ilt-sensorer i laboratoriet d. 21. maj 2007, kalibreringskurvens hældning.

Hold nr	Ilt kalibrering hældning			
Hold 1	0,94	0,91	0,91	0,93
Hold 2	0,96	0,99	1	0,99
Hold 3	1,02	1	0,99	1
Hold 4	0,76	0,75	0,77	0,77
Hold 5	0,8	0,79	0,81	0,8
Hold 6	0,85	0,83	0,83	0,83

Hold 7	1,08	1,07	0,74	1,06
Hold 8				
Hold 9	0,82	0,81	0,81	0,79
Hold 10	0,82	0,83	0,83	0,83
Hold 11	0,74	0,78	0,79	0,79
Hold 12	1,11	1,11	1,12	1,11

Table 7. Interkalibrering af iltmålinger i laboratoriet d. 21. maj 2007 ved mættet ilt.

Hold nr	ilt interkalibrering mættet O2 (%)			
Hold 1	102	102	102,5	102,2
Hold 2	101,8	101,2	100,8	101,6
Hold 3	101,7	103,1	103,4	102,6
Hold 4	101,7	102,2	103,3	103
Hold 5	102	101	102	102
Hold 6	101,7	101,6	101,7	101,9
Hold 7	101,7	101,5	101,6	101,4
Hold 8				
Hold 9				102,1
Hold 10	101,8	101	100,9	101,7
Hold 11	8,69	8,51	9,69	9,85
Hold 12	101,7	101,8	101,7	101,4

Table 8. Interkalibrering af iltmålinger i laboratoriet d. 21. maj 2007 ved standard 1.

Hold nr	ilt standard 1			
Hold 1	9,92	10,22	10,31	10,18
Hold 2	10,82	10,69	10,58	10,7
Hold 3	10,85	10,96	11,09	11,08
Hold 4	10,71	11,02	10,91	10,64
Hold 5	11,3	11,5	11	11
Hold 6	10,66	10,8	10,73	10,81
Hold 7	9,74	10,16	14,94	10,6
Hold 8				
Hold 9	10,61	11	10,87	10,88
Hold 10	10,77	10,8	10,67	10,74
Hold 11	11,32	10,81	10,86	10,68
Hold 12	10,6	10,7	10,7	10,6

Table 9. Interkalibrering af ledningsevne målinger i laboratoriet d. 21. maj 2007 over for standard 1, 141,3 mS/m v. 25 °C. De sidste 4 kolonner viser ledningsevne målingerne korri-geret efter enhedsfejl.

Hold nr	Ledningsevne Standard 1: 141,3 mS/m v. 25 °C				Ledningsevne Standard 1 (mS/m) Korrigeret			
	Runde 1	Runde 2	Runde 3	Runde 4	Runde 1	Runde 2	Runde 3	Runde 4
Hold 1	1418	1436	1426	1420	141,8	143,6	142,6	142
Hold 2	140,0	137,4	137,8	137,9	140,0	137,4	137,8	137,9
Hold 3	1422	1416	1416	1418	142,2	141,6	141,6	141,8
Hold 4	1434	1431	1388	1415	143,4	143,1	138,8	141,5
Hold 5	142,5	142,5	141,7	141,8	142,5	142,5	141,7	141,8
Hold 6	141,2	141,4	141,5	141,5	141,2	141,4	141,5	141,5
Hold 7	1452	1426	1473	1450	145,2	142,6	147,3	145

Hold 8	1425	1428	1426	1424	142,5	142,8	142,6	142,4
Hold 9	162,4	166,7	161,4	162	162,4	166,7	161,4	162
Hold 10	141	143	141,2	142,9	141	143	141,2	142,9
Hold 11	146,7	146,7	147,8	146,7	146,7	146,7	147,8	146,7
Hold 12	139	137,7	137,5	137,7	139	137,7	137,5	137,7

Tabel 10. Interkalibrering af online ledningsevne målinger i laboratoriet d. 21. maj 2007 over for standard 2, 5850 mS/m. De sidste 4 kolonner viser ledningsevne målingerne korrigeret efter enhedsfejl.

Hold nr	Enhed	Ledningsevne Standard 2: 5850 mS/m				Enhed	Ledningsevne Standard 2 Korrigeret			
		Runde 1	Runde 2	Runde 3	Runde 4		Runde 1	Runde 2	Runde 3	Runde 4
Hold 1	mS/cm	59,3	59,1	59,1	59,2	mS/m	5930	5910	5910	
Hold 2	W	56,300	56,300	56,100	56,200	mS/m	5630	5630	5610	
Hold 3	mS/cm	58,5	58,5	58,3	58,2	mS/m	5850	5850	5830	
Hold 4	?	57,2	56,7	56,8	56,9	mS/m	5720	5670	5680	
Hold 5	mS/cm	58,6	58,8	58,7	58,8	mS/m	5860	5880	5870	
Hold 6	?	5,82	5,77	5,76	5,76	mS/m	5820	5770	5760	
Hold 7	mS/cm	58,5	58,6	58,6	58,6	mS/m	5850	5860	5860	
Hold 8	mS/cm	58,3	57,9	57,8	57,7	mS/m	5830	5790	5780	
Hold 9	mS/cm	6643	6661	6658	6658	mS/m	6643	6661	6658	
Hold 10	?	58,2	57,8	58,2	57,5	mS/m	5820	5780	5820	
Hold 11	?	59,5	59,4	59,3	59,4	mS/m	5950	5940	5930	
Hold 12	?	557	561	561	563	mS/m	5570	5610	5610	

Tabel 11. Interkalibrering af online ledningsevne målinger i laboratoriet d. 21. maj 2007 over for standard 3, 63 mS/m (postevand). De sidste 4 kolonner viser ledningsevne målingerne korrigeret efter enhedsfejl.

Hold nr	Enhed	Ledningsevne Standard 3 63 mS/m (postevand)				Enhed	Ledningsevne Standard 3			
		Runde 1	Runde 2	Runde 3	Runde 4		Runde 1	Runde 2	Runde 3	Runde 4
Hold 1	µS/cm	63,7	63,4	63,5	63,3	mS/m	63,7	63,4	63,5	
Hold 2	W	60,8	59,5	58,2	56,4	mS/m	60,8	59,5	58,2	
Hold 3	µS/cm	630	626	629	631	mS/m	63	62,6	62,9	
Hold 4	?	599	601	601	599	mS/m	59,9	60,1	60,1	
Hold 5	mS/cm	62,8	62,8	62,9	62,9	mS/m	62,8	62,8	62,9	
Hold 6	?	68,9	71,8	82,1	97,3	mS/m	68,9	71,8	82,1	
Hold 7	µS/cm	637	635	637	637	mS/m	63,7	63,5	63,7	
Hold 8	µS/cm	625	625	625	625	mS/m	62,5	62,5	62,5	
Hold 9	mS/cm	71,7	70,6	73,9	77,9	mS/m	71,7	70,6	73,9	
Hold 10	?	62,3	62,5	62,6	62,5	mS/m	62,3	62,5	62,6	
Hold 11	?	63,1	63,4	63,4	63,3	mS/m	63,1	63,4	63,4	
Hold 12	?	63,4	61,9	63,2	62,9	mS/m	63,4	61,9	63,2	

Bilag 3: Feltnålingerne ved boring med DGU nr. 107.1497 d. 22. maj 2007, Vitus Bering.

Tabel 1. Identifikation af prøvetagningshold til feltnålingerne ved boring med DGU nr. 107.1497 d. 22. maj 2007, tid for prøvetagning og evt. anvendte filtre.

Miljøcenter	Navn	Hold nr	Tid	Filtre
Roskilde	Steen Krogsbøll, Tina Larsen	1	11.07-11.21	
Roskilde	Susanne Andreassen og Annemette Hasselbalck	2	11.35-11.45	
Nykøbing F	Rene West og Birthe Brandt Rasmussen	3	11.55-12.08	Cellulose nitrat 0,45 µ
Odense	Marianne Pedersen	4	12.20-12.35	
Ringkøbing	Bent Jensen og Claus Rasmussen	5	12.48-13.00	Cellulose acetate filter
Ribe	Bjarne Wulf, Niels Bekker og Jane Andersen	6	13.55-14.10	Cellulose nitrat 0,45 µ
Ålborg	Zijad Cosic, Jørgen Sivertsen og Keld Lauge	7	14.30-14.50	Polycarbonate 0,4 µm
Århus	Hanne Lauge, Frederik Hansen og Per Misser	8	15.05-15	0,45 µm

Tabel 2. Online iltmålinger ved 2 prøvetagninger, S1 og S2, for hvert hold ved boring med DGU nr. 107.1497 d. 22. maj 2007.

Hold nr.	Ilt mg/l		Apparatur
	S1	S2	
1	4,52	4,56	Cellox 325
2	4,37	4,3	Cellox 325
3	4,6	4,5	Cellox 325
4	3,95	3,92	
5	4,6	4,4	Duvox 325
6	4,59	4,63	ConOx
7	5,15	4,65	WTW 350i
8	5,15	4,57	WTW 315i

Tabel 3. Online ledningsevne målinger ved 2 prøvetagninger, S1 og S2, for hvert hold ved boring med DGU nr. 107.1497 d. 22. maj 2007.

Hold nr.	Ledningsevne mV/m		Apparatur
	S1	S2	
1	77,9	78,2	TetraCon 325
2	59,8	59,6	TetraCon 325
3	76,2	76,4	TetraCon 325
4	79,5	79,8	
5	77,9	78,2	TetraCon 325
6	75	74,9	ConOx
7	78,4	78,2	WTW 350i
8	77,1	77,9	WTW 315i

Tabel 4. Online pH-målinger ved 2 prøvetagninger, S1 og S2, for hvert hold ved boring med DGU nr. 107.1497 d. 22. maj 2007.

Hold nr.	pH		Apparatur
	S1	S2	
1	7,72	7,33	Sentix 41

2			WtW Sentix 41
3	6,55	6,54	Sentix 41 plus
4	6,88	6,86	
5	6,95	6,93	Sentix 41
6	6,75	6,78	Sentix 41 plus
7	7	6,97	WTW 350i
8	7,97	7,95	WTW 315i

Tabel 5. Online redoxpotentiale målinger ved 2 prøvetagninger, S1 og S2, for hvert hold ved boring med DGU nr. 107.1497 d. 22. maj 2007.

Hold nr.	Redoxpotentiale mV		Apparatur
	S1	S2	
1			Sensolyt
2	-11	-13	utw Sensolyt P1
3	106	101	Sentix orp.
4	3	4	
5	34	30	Sentix orp.
6	22,1	23,3	Sensolyt PT
7	23	23,4	WTW 350i
8	31,2	26,3	WTW 315i

Tabel 6. Online temperatur målinger ved 2 prøvetagninger, S1 og S2, for hvert hold ved boring med DGU nr. 107.1497 d. 22. maj 2007.

Hold nr	Temperatur °C	
	S1	S2
1	11,3	11,3
2	11,3	11,3
3	11,4	11,2
4	11,5	11,5
5	11,9	11,8
6	11,4	11,4
7	11,5	11,6
8	11,5	11,5

Tabel 7. Jernanalyser ved 2 prøvetagninger med split, S1A1, S1A2, S2A1 og S2A2, for hvert hold ved boring med DGU nr. 107.1497 d. 22. maj 2007. Prøverne er analyseret af Eurofins.

Hold nr.	Jern mg/l			
	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
1	0,43	0,43	0,44	0,48
2	0,45	0,44	0,45	0,42
3	0,43	0,46	0,45	0,42
4	0,44	0,43	0,44	0,48
5	0,45	0,48	0,46	0,43
6	0,48	0,4	0,57	0,49
7	0,5	0,47	0,48	0,42
8	0,45	0,43	0,43	0,51

Tabel 8. Kloridanalyser ved 2 prøvetagninger med split, S1A1, S1A2, S2A1 og S2A2, for hvert hold ved boring med DGU nr. 107.1497 d. 22. maj 2007. Prøverne er analyseret af Eurofins.

Hold nr	Klorid mg/l			
	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
1	41	41	42	42
2	42	41	41	42
3	40	41	40	41
4	40	40	40	40
5	40	41	40	39
6	41	41	40	40
7	42	40	39	41
8	39	41	41	40