

Interkalibrering 2023

Grundvandsovervågningen

Jolanta Kazmierczak & Lærke Thorling

Interkalibrering 2023

Grundvandsovervågningen

Jolanta Kazmierczak & Lærke Thorling

Indholdsfortegnelse

1.	Forord	4
2.	Sammenfatning	5
3.	Introduktion	6
3.1	Baggrund og formål	6
3.2	Analysekvalitetskrav til overvågning af grundvand	6
3.3	Præcision og nøjagtighed	8
4.	3 Metoder	10
4.1	Design af interkalibreringen	10
4.2	Beregning af ekspanderet måleusikkerhed og præstation	12
5.	Resultater - laboratoriemålinger	15
5.1	Kalibrering af elektroder	15
5.2	Interkalibrering af ilt, pH, ledningsevne, redoxpotential og temperatur over for ukendte prøver	17
5.3	Sammenfattende om laboratorieøvelsen	25
6.	Resultater - feltmålinger	27
6.1	Prøvetagning med elektrisk dykpumpe	27
6.2	Prøvetagning med en Montejuspumpe	29
7.	Diskussion, konklusion og anbefalinger	33
8.	Referencer	35
	Appendiks 1 Dataskemaer anbefalet til interkalibrering	36
	Appendiks 2 Øvelsesvejledning	38

1. Forord

D. 6. juni 2023 gennemførtes en interkalibreringsdag for Miljøstyrelsens prøvetagere i regi af grundvandsovervågningen, NOVANA. Der blev gennemført en interkalibrering af feltanalyserne for ilt, pH, ledningsevne, redoxpotentiale og temperatur i såvel laboratorium som i felten med prøvetagning i to borer, der var hhv. højt og lavtydende, under konstant oppumpning. Interkalibreringen fulgte det statistiske design med gentagelse og split. Ved beregning af den ekspanderede målusikkerhed og præstationen, er der taget udgangspunkt i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (MIM, 2023).

Alle deltagere havde medbragt deres eget feltgrej. Foruden selve interkalibrering af instrumenter og procedurer, resulterede workshopen i netværksdannelse og erfaringsudveksling mellem prøvetagerne.

Det overordnede formål med interkalibreringen er at sikre, at kvaliteten af analyser udført i grundvandsovervågningen fortsat er på et tilstrækkeligt højt niveau. Den første interkalibrering af feltanalyserne for grundvandsovervågningen blev udført i maj 2007 (Hansen og Thorling, 2008). I dag skal feltanalyser udført til overvågningsformål knyttet til vandrammedirektivet underkastes jævnlige interkalibreringer, jf. analysekvalitetsdirektivet (EU, 2009) og analysekvalitetsbekendtgørelsen (MIM, 2023). Kravene fra analysekvalitetsdirektivet til god laboratoriepraksis (EU, 2009), krav til laboratories kompetence (ISO 17025) og vejledning i prøvetagning af grundvand (ISO 5667-11) er indarbejdet i den tekniske anvisning for prøvetagning og feltanalyse af grundvand (Thorling, 2012).

Denne rapport har til formål at rapportere resultaterne fra interkalibreringen, i form af den beregnede præcision, nøjagtighed og målusikkerhed og vurderinger af om analysekvaliteten er tilfredsstillende. Et andet formål er at dokumentere, at interkalibreringen har fundet sted, og samle op på resultaterne, så de kan anvendes i det fortsatte kvalitetsarbejde med analyserne.

2. Sammenfatning

Denne rapport præsenterer resultaterne fra interkalibreringen af feltanalyser indenfor grundvandsovervågningen udført i 6. juni 2023, hvor Miljøstyrelsens prøvetagere på grundvandsområdet lavede en lærerig og grundig interkalibrering af feltanalyser.

Interkalibreringen havde som sit første formål at gennemføre en interkalibrering af ilt, pH, ledningsevne, redoxpotentiale og temperatur, som Miljøstyrelsens medarbejdere gennemfører som feltanalyser i forbindelse med prøvetagning til grundvandsovervågningen, for således at leve op til de kvalitetskrav, der fastsættes til overvågningsdata i analysekvalitetsdirektivet, der netop kræver interkalibrering eller andre former for ekstern kvalitetskontrol for data, der skal anvendes i forbindelse med vandplaner og anden vandforvaltning. Kravene til de praktiske rutiner i analysekvalitetsdirektivet er indarbejdet i de tekniske anvisninger for grundvandsovervågningen (Thorling, 2023a). Interkalibreringen var målrettet prøvetagerne i Miljøstyrelsen, 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 Miljøstyrelsen generelt havde en god præcision på målingerne af ilt, pH, ledningsevne og temperatur og høj nøjagtighed på målingerne af pH og ledningsevne. Nominelle værdier af ilt og temperatur er ukendte pga. tekniske vanskeligheder med at lave stabile standarder for disse parametre, og nøjagtigheden af ilt og temperaturmålingerne kan derfor ikke beregnes. Målingerne af ilt, pH, ledningsevne og temperatur lever samlet set op til kravene i analysekvalitetsbekendtgørelsen (MIM, 2023) og til de skønnede krav til temperaturmålinger. Resultaterne tyder også på, at det kan være vanskeligt at overholde kravene til analysekvalitet for iltmålinger i grundvandsprøver med et iltindhold tæt ved detektionsgrænsen. Præcisionen var ikke særlig god på målingerne af redoxpotentiale. Den dårligere præcision på redoxpotentialemålingerne er dog acceptabel, da der ikke stilles krav til kalibrering af elektroden, og måleteknikken i sig selv indebærer meget lang måletider for at opnå en optimal måling.

Der er fortsat problemer med at anvende de korrekte omregningsfaktorer på ledningsevne målingerne, når apparaterne automatisk skifter enhed, og dermed at angive resultatet med den korrekte enhed eller med en værdi, der er i overensstemmelse med den opgivne enhed. Analysekravene var kun opfyldt, fordi der i denne rapport ses bort fra disse egentlige fejl i den gennemførte databehandling.

Resultaterne fra interkalibreringen i 2023 tydeliggør, at grundvandsprøvetagningen i Miljøstyrelsen overvejende er på et højt fagligt niveau, hvad angår de undersøgte parametre. Flere hold gennemførte ikke hele kalibreringsøvelsen korrekt, bl.a. pga. lang tid brugt til kalibrering af elektroder, og der var en oplevelse af, at dataskemaerne var forvirrende. Derfor er der efterfølgende udarbejdet forbedrede dataskemaer og forsøgsvejledning, der anbefales anvendt til interkalibrering af feltparametre i fremtiden (Appendiks 1).

3. Introduktion

3.1 Baggrund og formål

NOVANA programmet har som hovedformål at gennemføre grundvandsovervågning i henhold til vandrammedirektivet (EU, 2000). I analysekvalitetsdirektivet (EU, 2009) og den tilhørende analysekvalitetsbekendtgørelse stilles der krav om, at analyser, herunder også feltanalyser, der udføres i tilknytning til grundvandsovervågning efter vandrammedirektivet (EU, 2000), skal leve op til en række af kvalitetsnormer. Kvalitetsnormerne fremgår af analysekvalitetsbekendtgørelsen og de internationale standarder ISO 17025 (krav til laboratoriers kompetence) og ISO 5667-11 (vejledning i prøvetagning af grundvand). Disse indebærer blandt andet krav om regelmæssige interkalibreringer af kemiske feltanalyser for at sikre en ensartet kvalitet af prøvetagningen og bedre repræsentativitet af data.

Den første interkalibrering for grundvandsovervågningen gennemførtes i maj 2007 efter strukturreformen, der resulterede i omlægning af mange daglige rutiner i felten. Den første interkalibrering af feltanalyserne blev dels udført i laboratoriet på syntetiske prøver, dels ved prøvetagning af en boring (Hansen og Thorling, 2008).

På grundvandsområdet udføres der analyser af følgende feltparametre: ilt, ledningsevne, pH, redoxpotentiale og temperatur som en standardprocedure ved alle prøvetagninger. Disse parametre analyseres udelukkende i felten af Miljøstyrelsens prøvetagere. Formålet med interkalibreringen i 2023 var at kontrollere om alle prøvetagerne i Miljøstyrelsen, der udtager prøver fra grundvand i NOVANA, kan gennemføre feltanalyserne med den krævede analysekvalitet jf. analysekvalitetsbekendtgørelsen (MIM, 2023). Dette gøres ved at beregne spredningen i form af standardafvigelser på analyserne under såvel laboratorieforhold som under prøvetagning i felten. Derudover beregnes overensstemmelsen mellem målte feltparametre og de nominelle værdier.

Endelig medvirkede interkalibreringsdagen til netværksdannelse og praktisk erfaringsudveksling mellem prøvetagerne. Dagen blev indledt med en gennemgang af de teoretiske og praktiske rammer for interkalibrering af feltanalyser. Denne vekslen mellem foredrag i auditorium, laboratorieøvelse og feltmålinger bidrog således til efteruddannelse af prøvetagerne. Derudover bidrog en række faglige oplæg fra GEUS og laboratoriet ALS til en øget videnskabelig baseret viden hos prøvetagerne.

3.2 Analysekvalitetskrav til overvågning af grundvand

I analysekvalitetsbekendtgørelsen er der dels et absolut krav til analysekvalitet, og dels et aktionskrav i forhold til den interne kvalitetskontrol.

Tabel 1 viser kvalitetskravene til analyse af feltparametrene, sådan som de fremgår af analysekvalitetsbekendtgørelsen. U_{abs} og U_{rel} er den absolutte og relative ekspanderede måleusikkerhed. Den ekspanderede måleusikkerhed beregnes ved at multiplicere den totale standardafvigelse (s_T) med en faktor 2. s_T er den totale standardafvigelse for kontrolprøverne for en given parameter i den interne kvalitetskontrol for den valgte kontrolperiode og bestemmes ved:

$$s_T^2 = s_w^2 + s_b^2$$

hvor s_w er spredningen indenfor serien og s_b er spredningen mellem analyseserierne. Værdierne for U_{abs} og U_{rel} skal forstås som par, hvor enten den ene eller den anden værdi i parret er gældende for en prøve med en given koncentration. Det krav i parret, som giver den lempeligste værdi for en given prøve, er den gældende. Det betyder, at U_{abs} anvendes ved lave koncentrationer, tæt på detektionsgrænsen, mens U_{rel} anvendes ved højere koncentrationer.

Tabel 1. Kvalitetskrav i analysekvalitetsbekendtgørelsen til de feltanalyser, der gennemføres i regi af grundvandsovervågningen, NOVANA.

	U_{abs}	U_{rel}	LD
Ilt [mg/l]	0,3	15 %	0,1
pH	0,2		
Ledningsevne [ms/m]	5	15 %	1,5
Redoxpotential [mV]		Ingen krav	
Temperatur [°C]	5*	15 %*	

*Anslåede værdier. Der findes ikke krav til analysekvalitet, værdien anvendes som støtteparameter.

LD er et laboratoriums detektionsgrænse bestemt i forhold til blindprøver som:

$$LD = 3 \times s_w$$

LD, U_{abs} og U_{rel} er de interne aktionsværdier, hvor laboratoriet (her prøvetagerne) skal reagere med tiltag for at sikre, at krav til måleusikkerhed fortsat kan overholdes, hvis aktionsværdierne i bekendtgørelsen overskrides. Ved denne interkalibrering er der ikke taget stilling til, om kravene til detektionsgrænsen (LD) er overholdt, idet der ikke er interkalibreret i forhold til blindprøver. For de fleste parametre, bortset fra ilt, der indgår i interkalibreringen, eksisterer der heller ikke meningsfulde blindprøver, idet der altid vil være en pH, temperatur, redoxpotential og ledningsevne af selv det reneste vand.

Der findes ikke krav til analysekvaliteten for redoxpotential og temperatur. Redoxpotential er alene en støtteparameter, og det er derfor ikke forsøgt at opstille forslag til krav til analysekvalitet. For temperatur er det ud fra en rimelighedsbetragtning for U_{abs} og U_{rel} værdier foreslået at anvende samme krav for temperatur som for ledningsevne.

Derudover er der i analysekvalitetsbekendtgørelsen og tilhørende ISO/IEC 17043 et krav til overensstemmelse (z) mellem laboratoriets måling og den nominelle værdi. Overensstemmelse beregnes som forskel mellem laboratoriets måleresultat og den nominelle værdi divideret med standardafgivelse til vurdering af kvaliteten af den præsterede analysekvalitet:

$|z| \leq 2$: tilfredsstillende overensstemmelse mellem laboratoriets måling og den nominelle værdi

$2 < |z| < 3$: tvivlsom overensstemmelse

$|z| \geq 3$: utilfredsstillende overensstemmelse.

Ved denne interkalibrering er der ikke taget stilling til, om kravene til overensstemmelse af ilt- og temperaturmålinger med de nominelle værdier er overholdt, idet der ikke er målt i forhold til holdbare standarder.

Tekniske anvisninger

For alle programområder under NOVANA er der udarbejdet tekniske anvisninger, der er bindende vejledninger i, hvorledes overvågningen skal gennemføres. Krav til god laboratoriepraksis, således som analysekvalitetsdirektivet foreskriver, er indarbejdet i den tekniske anvisning for prøvetagning og feltanalyse af grundvand (Thorling, 2023a). Efter hver gennemført interkalibrering vurderes det, om der er behov for opdatering af den tekniske anvisning. I 2023 har der blandt andet været en opdatering ift. brug af filtre til feltfiltrering af vandprøver, hvor denne del af interkalibreringen er afrapporteret i Thorling (2023b).

Kvalitetssikring af data kræver fokus på kvalitet i alle led i datafrembringelsen, fra vurdering af repræsentativitet af den undersøgte borings indtag, kvaliteten af boringen og prøvetagnings-tekniske overvejelser, til analysekvalitet og risiko for egentlige analysefejl samt kvaliteten og sikkerheden i den digitale datahåndtering. Proces, krav og ansvar for datastrøm vedligeholdes i såkaldte "Data-Tekniske anvisninger".

3.3 Præcision og nøjagtighed

Præcision (spredning) og nøjagtighed (korrekthed) anvendes i denne rapport til kvalitetsbedømmelse af analyser, fastlæggelse af usikkerheden på enkelte parametre, og præsentation af resultaterne fra interkalibreringen. Præcisionen angiver, hvor godt en række analyser kan reproducere det samme resultat, når der er identisk indhold af et givet stof i en række uafhængige prøver. Præcisionen er med andre ord den usikkerhed, man vil have på sine analyser, når man sammenligner resultaterne indbyrdes. Præcisionen har intet at gøre med, om det resultat man opnår, giver den nominelle værdi.

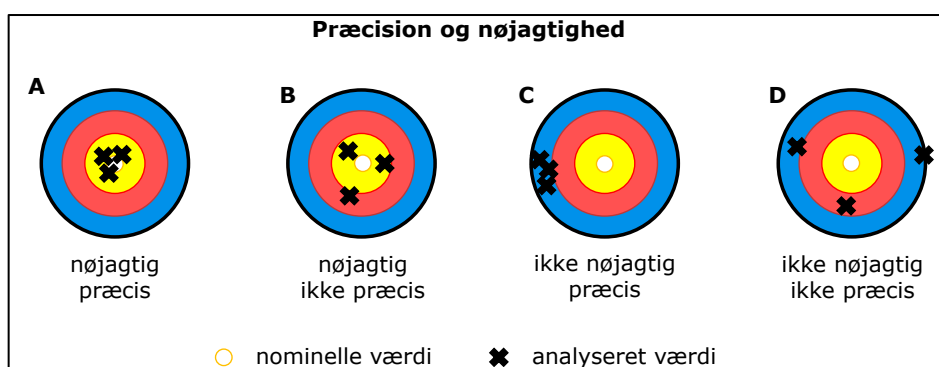
Præcisionen for en måling kan opdeles afhængig af, hvor ens forholdene har været ved de gentagne målinger. Ved gentagne målinger er de to ekstreme situationer henholdsvis repeterbarhed (alle forhold ved de gentagne målinger er så ens som muligt) og reproducerbarhed (maksimal forskel for alle forhold indenfor det normalt forekommende). Repeterbarheden omfatter måling i samme laboratorium med samme udstyr, udført af samme personale, indenfor et kort tidsrum. Reproducerbarheden derimod dækker måling på forskellige laboratorier, med forskelligt udstyr, udført af forskellige personer og over et længere tidsrum. Imellem de to ekstremer findes et væld af mellemformer.

Den mest anvendte af disse er den præcision, der opnås på ét laboratorium ved gentagne målinger over et længere tidsrum og, i det omfang det er relevant for pågældende laboratorium, med anvendelse af forskellige udstyr og udført af forskellige personer. Denne kaldes ofte intern reproducerbarhed.

Nøjagtigheden angiver, hvor godt en given analyse rammer den nominelle værdi. For at bestemme nøjagtigheden af en analyse, er det derfor nødvendigt at kende den nominelle værdi. Hertil anvendes kendte standarder, fremstillet af særligt godkendte laboratorier.

Nøjagtigheden har intet at gøre med den indbyrdes spredning på enkeltmålingerne, men siger alene noget om, hvorvidt målingernes middelværdi ligger tæt ved den nominelle værdi. Den daglige kalibrering af udstyr har til formål at forbedre nøjagtigheden af de udførte analyser.

Figur 1 viser en principskitse med fire tilfælde, hvor forholdet mellem præcisionen og nøjagtigheden varierer. Den største præcision og den bedste nøjagtighed er i tilfælde A, hvor enkeltresultaterne ligger samlet omkring den nominelle værdi. Gennemsnittet af alle resultater ligger tæt på den sande værdi, og der er lille usikkerhed på resultatet. I tilfælde B ligger enkeltresultaterne mere spredt omkring den nominelle værdi. Gennemsnittet af alle resultater ligger tæt på den nominelle værdi, men der er større usikkerhed på resultatet. I tilfælde C ligger enkeltresultaterne samlet, men ikke ved den nominelle værdi. Der er lille usikkerhed på resultatet, men det vil alligevel aldrig lykkes at finde den nominelle værdi. Det kan skyldes, at der er samme fejl ved alle enkeltanalyser (systematisk fejl). Den ringeste præcision og nøjagtighed er i tilfælde D. Enkeltresultaterne ligger spredt og ikke i nærheden af den nominelle værdi. Der kan være den samme fejl ved enkeltanalyser samtidig med, at der er stor usikkerhed.



Figur 1. Begreberne præcision (spredning) og nøjagtighed (korrekthed).

Ved denne interkalibrering er der fokus på nøjagtighed i laboratoriet med kalibrering og kontrol i forhold til kendte standarder. Samtidig vurderes den præcision som analyserne udføres med indenfor og mellem holdene. I felten kendes den nominelle værdi ikke. Her ligger fokus alene på præcision af feltanalyserne i de konkrete undersøgte borer.

4. Metoder

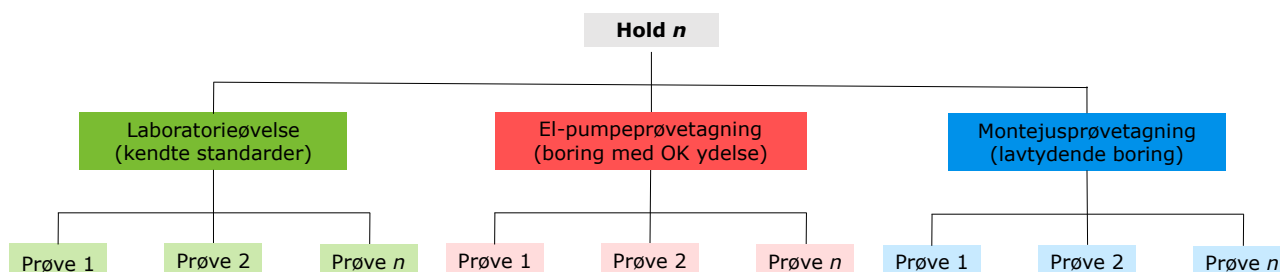
4.1 Design af interkalibreringen

Figur 2 viser, hvorledes præcision og nøjagtighed ved laboratorieanalyserne og præcision ved feltanalyserne blev bestemt, ved hjælp af sammenligning af gentagne så vidt muligt ens analyser eller målinger. Her var prøvetagningsobjektet det enkelte prøvetagningshold. Prøvetagere fra Miljøstyrelsen dannede 7 hold. 6 hold deltog i laboratorie-interkalibreringen, 5 hold i felt-interkalibreringen ved el-pumpeprøvetagning og 3 hold i felt-interkalibreringen ved montejustprøvetagning, se Tabel 2.

Alle interkalibreringsresultater blev indsat i dataskemaerne designet til interkalibreringen i 2012. Dataskemaerne har skabt en del forvirring og bliver ændret til næste interkalibrering som følge af de bemærkninger, der kom på dagen. Forbedrede dataskemaer anbefalet til næste interkalibrering er indsat i Appendiks 1.

Interkalibrering i laboratoriet

Alle hold skulle kalibrere deres iltelektroder og pH-metre og elektroder efter de rutiner, som de normalt anvender i felten. Til denne del af øvelsen skulle holdene anvende deres egne standarder, der anvendes til daglig i felten. Der blev anvendt kommercielle pH-standarder til pH-elektroden, mens iltelektroderne blev kalibreret over for vandmættet atmosfærisk luft. Kalibreringerne blev gentaget 2-6 gange, hvor instrumenterne skulle slukkes mellem hver kalibrering. Ved hver kalibrering blev kalibreringskurvens hældning og skæringspunkt noteret. Ledningsevne måleren og platinelektroden, der anvendes til at måle redoxpotential, kan ikke kalibreres.



Figur 2. Princippet for måling af prøver.

Selve interkalibreringen af feltanalyseudstyret blev derefter gennemført i laboratoriet over for 2 syntetiske prøver af ilt, pH, ledningsevne, redoxpotential og temperatur. Prøverne til ilt, pH og ledningsevne analyser var fremstillet på Geokemisk laboratorium, GEUS.

Ilt

Vandhanevand i en glasflaske blev gennemboblet med kvælstof i 3 timer for at fremstille en iltfri opløsning med et målt iltindhold på 0,0 mg/l (iltprøve 1). Den iltmættede opløsning var fremstillet ved at sikre ligevægt i vandhanevand med atmosfærisk luft (iltprøve 2). Prøve 1 kan

ikke forventes at være stabil ved håndtering, idet iltindholdet vil stige, hvis prøven ikke håndteres helt iltfrit.

pH

Opløsningerne var fremstillet af vandhanevand og var justeret til pH = 7,38 (pH prøve 1) og pH = 4,98 (pH prøve 2), der er tæt på median (pH = 7,38) og minimum (pH = 5,1) for pH målt i vandforsyningsboringerne i Danmark i 2022. Prøverne kan forventes at være rimeligt stabile.

Ledningsevne

Ledningsevnestandarder var fremstillet af demineraliseret vand og KCl. Ledningsevneprøve 1 havde en ledningsevne 36,3 mS/m, der er tæt på den 10 % percentil af ledningsevne vandforsyningsboringerne i Danmark i 2022. Ledningsevneprøve 2 lå på 63,1 mS/m, hvilket er tæt på median på 62 mS/m for ledningsevne i vandforsyningsboringerne i Danmark i 2022. Opløsningerne forventes at være rimeligt stabile.

Tabel 2. De deltagende prøvetagningshold under laboratorie- og felt-interkalibreringen d. 6. juni 2023.

Hold	Laboratorie-interkalibreringen	Felt-interkalibreringen	
		El-pumpeprøvetagning	Montejusprøvetagning
1. Nordjylland		X	X
2. Østjylland	X	X	
3. Sydjylland	X	X	
4. Sjælland	X	X	X
4A. Sjælland	X		
5. Midtjylland	X	X	X
6. Fyn	X		

Redoxpotential og temperatur

Redoxpotential blev analyseret over 2 syntetiske standarder fra VWR. Prøverne 1 og 2 havde redoxpotential 124 ± 5 mV (25°C) og 358 ± 5 mV (25°C), henholdsvis. Temperatur blev ikke målt i den samme opløsning af hvert hold, derfor er temperaturmålingerne ikke sammenlignelige fra hold til hold.

6 laboratoriehold udførte 1-6 bestemmelser på hver prøve i åbne plastflasker i laboratoriet. Elektroderne skulle rengøres mellem hver måling efter de sædvanlige procedurer ved skylling med demineraliseret vand. Enkelbestemmelser er udeladt af databehandlingen.

Prøvetagning af boringer

Interkalibrering af analyserne under prøvetagning i felten blev udført på to boringer beliggende på Fyn. 5 felthold prøvetog DGU nr. 135.1140 indtag 4, der have en god ydelse omkring 1 m³/h, og 3 felthold prøvetog en lavtydende boring, DGU nr. 135.1415 indtag 1. Hvert hold

anvendte deres egen flowcelle, eget måleudstyr og egne elektroder. Selve interkalibreringen af feltanalyser foregik, efter at borerne var forpumpet med et konstant flow og havde opnået en stabil vandkvalitet. En bestemmelse af spredningen på målingerne forårsaget af variationer i selve forpumpningsprocessen mellem forskellige hold blev fravalgt, idet det ville have krævet, at interkalibreringen var foregået over mange flere dage.

DGU nr. 135.1140 er en 90 m dyb boring, hvor lagfølgen består af vekslende sand- og lerlag. Boringen har 5 indtag, et i hvert af 5 sandlag. Ved prøvetagningen blev der anvendt en MP1 pumpe i indtag 4. DGU nr. 135.1415 er en 11,4 m dyb boring, der nederst står i et ca. 1,7 m tykt sandlag overlejret af et ca. 8 m tykt lerlag. Boringen er filtersat fra 9,3 - 10,3 m u.t. Indtaget prøvetages med en Montejuspumpe. Pumpens ydelse er skønnet til ca. 0,1 m³/timen eller 1,5 l/min, idet kammeret i montejuspumpen indeholder 12,75 l og fyldes på ca. 4 minutter, hvorefter det skal tømmes, før det kan fyldes på ny.

Hvert hold udførte 1-4 uafhængige onlinemålinger af ilt, pH, ledningsevne, redoxpotential og temperatur for hver af de to borer. Onlinemålingerne ved de to borer blev udført over for samme kalibrering af elektroderne. Enkeltbestemmelser er udeladt af databehandlingen.

4.2 Beregning af ekspanderet måleusikkerhed og præstation

Ved beregning af ekspanderet måleusikkerhed og præstation på en række målinger, tages der udgangspunkt i analysekvalitetsbekendtgørelsen.

Ved beregning af ekspanderet måleusikkerhed finder man først spredningen (præcisionen) indenfor serien (s_w) og mellem analyseserierne (s_b). I denne rapport svarer s_w og s_b til spredningen på analyserne, og spredningen mellem prøvetagningsholdene, henholdsvis. s_w bestemmes på basis af standardafvigelsen (s_n) i n analyseserier:

$$s_n = \sqrt{\frac{((x_1 - x_v)^2 + (x_2 - x_v)^2 + \dots + (x_p - x_v)^2)}{(p - 1)}}$$

hvor $x_1, x_2, \dots, x_p$ er de enkelte målinger for prøven i den n -te analyseserie, og x_v er gennemsnittet af i alt p målinger for prøven i den n -te analyseserie. Spredningen indenfor serien (s_w) beregnes som:

$$s_w = \sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_n^2}{n}}$$

hvor $s_1, s_2, \dots, s_n$ er standardafvigelsen i de enkelte analyseserier. Spredningen mellem analyseserierne (s_b) beregnes således:

$$s_b = \sqrt{\frac{((m_1 - m_v)^2 + (m_2 - m_v)^2 + \dots + (m_n - m_v)^2)}{(n - 1)} - \frac{s_w^2}{p}}$$

hvor $m_1, m_2, \dots, m_n$ er middelværdierne i de enkelte analyseserier, og m_v er middelværdien over alle n analyseserier. s_w og p er beskrevet ovenfor.

Derefter udregnes den totale standardafvigelse (s_T) for prøverne for en given parameter:

$$s_T = \sqrt{s_w^2 + s_b^2}$$

s_T omfatter den samlede standardafvigelse ved målinger, med variationer både fra gentagne målinger på det enkelte hold (s_w) og forskelle mellem holdene (s_b). Ved interkalibreringen er gentagne analyser i felten for de enkelte hold udført under repeterbarhedsbetingelser, dvs. samme udstyr og indenfor et forholdsvis kort tidsrum. I denne sammenhænge er det vigtigt, at udstyret ikke har været slukket og genkalibreret mellem målingerne. De standardafvigelser (s_w), der fremkommer ud fra måleresultaterne, indeholder derfor ikke bidrag fra kalibrering af udstyr, forskelle mellem operatører, eventuelle forskelle i omgivelserne under målingerne (fx temperatur) og eventuelle andre forskelle, der kan have betydning, når målinger sammenlignes over et længere tidsrum.

I laboratoriet har de enkelte hold slukket og genkalibreret udstyret mellem målingerne. s_w er derfor påvirket af en større del af de forhold, der kan påvirke præcisionen, end det er tilfældet for feltmålingerne. De er udført over et forholdsvis kort tidsrum, og der kan derfor være forhold som fx temperatursvingninger, der ikke er indeholdt i denne standardafvigelse. Til gengæld er forholdene i omgivelserne mere kontrollerede i laboratoriet end i felten.

Den relative totale standardafvigelse (CV_T) bestemmes ved:

$$CV_T = \frac{s_T}{m_v} \times 100$$

Kravene til analysekvalitet udtrykkes som U_{abs} og U_{rel} . U_{abs} og U_{rel} er krav til den samlede spredning på målingen hidrørende både fra spredning på det enkelte laboratorium, fra laboratoriets eventuelle skævhed på målingerne i forhold til den korrekte værdi og eventuelle andre bidrag. Kravene i bekendtgørelse omfatter alene måling og ikke prøvetagning. Den absolutte ekspanderede måleusikkerhed (U_{abs}) og relative ekspanderede måleusikkerhed (U_{rel}) beregnes ved at multiplicere den totale standardafvigelse (s_T) eller den relative totale standardafvigelse (CV_T) med 2.

Bemærk, at alle disse beregninger ikke vurderer korrektheden, dvs. nøjagtigheden på målingerne.

Den præsterede analysekvalitet vurderes ud fra den beregnede Z-score:

$$Z = \frac{x_v - \mu}{\hat{\sigma}}$$

hvor x_v er gennemsnittet af i alt p målinger for prøven, μ er den nominelle værdi, og $\hat{\sigma}$ er standardafvigelsen til vurdering af præstation. $\hat{\sigma}$ bestemmes ved: $0,36 \times U_{abs}$ eller $0,36 \times \frac{U_{rel}}{100} \times \mu$, hvor U_{abs} og U_{rel} er de fastsatte værdier fra Tabel 1.

Bedømmelse af præstation er gennemført kun for laboratoriemålinger, da den nominelle værdi er ukendt, når der måles i grundvand. Præstation evalueres ikke for ilt- og temperaturmålinger, idet der ikke er målt i forhold til holdbare standarder og også ikke for redoxpotentialmålinger, fordi der er ingen krav for denne parameter.

Sammenligning mellem interkalibreringens resultater og krav til analysekvalitet

Kravene til analysekvalitet udtrykkes som U_{abs} og U_{rel} beskrevet ovenfor. Kravværdierne gælder intern reproducerbarhed, som kan forventes at have en større usikkerhed på såvel præcisionen og nøjagtigheden end repeterbarheden. Spredningen mellem holdene (s_b) går ind i beregningen af den totale standardafvigelse og indeholder bidrag fra måling på forskellige laboratorier, med forskelligt udstyr, udført af forskellige personer og over et længere tidsrum og dækker derfor reproducerbarheden. Dermed kan U_{abs} og U_{rel} beregnet ud fra feltmålinger og laboratoriemålinger sammenlignes med kravværdier (Tabel 1).

Præstation udregnes for laboratoriemålingerne af ledningsevne og pH og sammenlignes med kravværdier af Z-score (Kapitel 2.2).

5. Resultater - laboratoriemålinger

I laboratoriet kalibrerede alle hold deres ilt- og pH-elektroder efter deres normale daglige praksis (Kapitel 4.1). Kvaliteten af kalibreringerne er sammenlignet med udgangspunkt i leverandørernes anbefalinger. For ledningsevne og redoxpotential er kalibrering almindeligvis ikke muligt. Det er dog efterfølgende erfaret at det er muligt at justere den type af ledningsevne-målere, der anvendes i dag som en slags kalibrering, men ingen af Miljøstyrelsens teknikere havde erfaring hermed.

Dernæst gennemførtes en interkalibrering af feltparametrene på syntetiske prøver, og her var der fokus på såvel præcision som nøjagtighed. Nedenfor er resultaterne gennemgået for hver parameter for sig (Kapitel 4.2).

5.1 Kalibrering af elektroder

Kalibrering af iltelektroden mod vandmættet luft

Alle holdene kalibrerede deres iltelektroder mod vandmættet luft efter deres normale daglige praksis. Ilt-kalibreringskurvens hældning, med den optimale værdi 1,00, er vist for de enkelte hold på Figur 3. Kalibreringskurvens hældning blev målt til mellem 0,94 og 0,99, hvilket er tæt på den optimale værdi.



Figur 3. Kalibreringskurvens hældning for iltelektroden. Variationer indenfor og mellem holdene, ved 2–6 gentagne kalibreringer. Optimal værdi er 1,00.

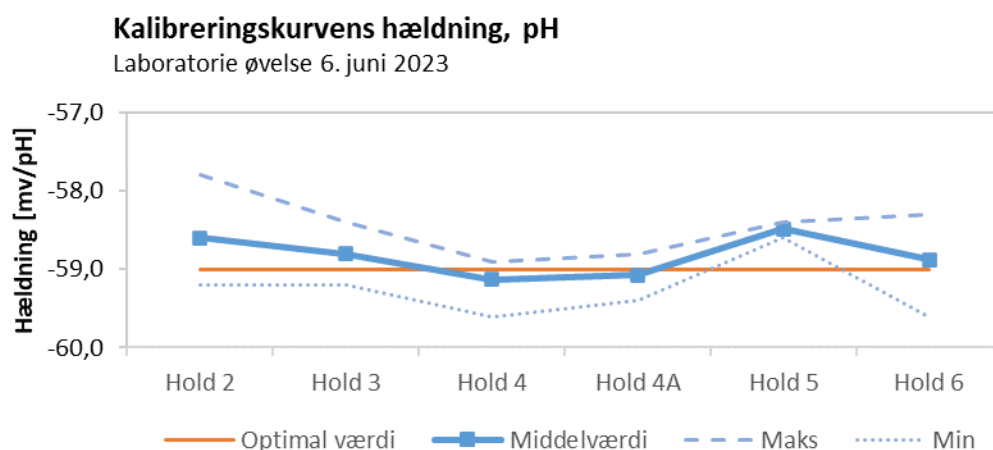
Kalibrering af iltelektroden tager lang tid, og det anbefales kun at udføre 3 gentagne kalibreringer i fremtiden, to før måling af to kendte opløsninger, og en ved afslutningen af laboratorie-øvelsen.

Kalibrering af pH-metre og pH elektroder

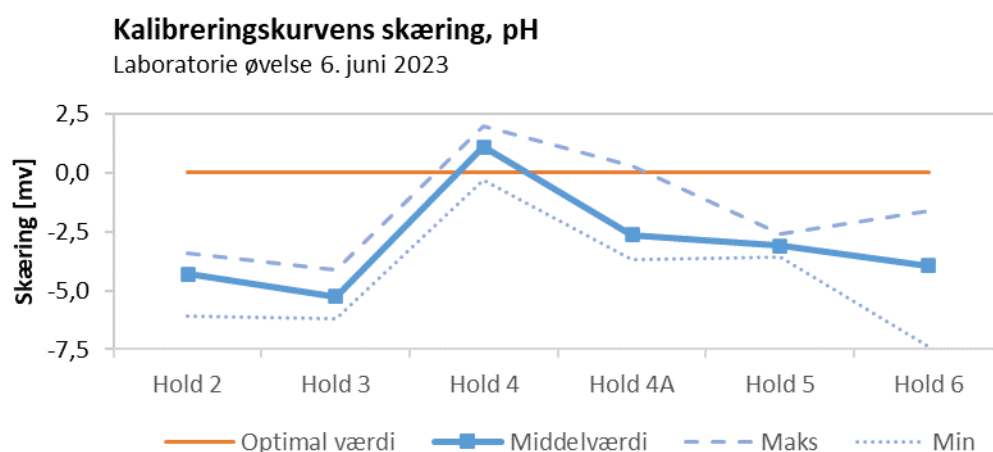
Alle holdene kalibrerede deres pH-meter med tilhørende elektroder 3–6 gange mod deres egne medbragte standarder efter deres normale daglige praksis. Udstyret blev slukket mellem

hver kalibrering. Kalibreringskurvens hældning og skæringspunkt for holdene er vist i Figur 4 og 5. Der er tilfredsstillende overensstemmelse mellem laboratoriets målinger og den optimale værdi. Den bedste kvalitetsklasse af pH-elektroder findes, når kalibreringskurvens hældning er mellem $-58 - -60.5$ mV/pH, og kalibreringskurvens skæring mellem $-10 - 10$ mV (WTW, 2006).

Kalibrering af pH-elektroder tager lang tid, og det anbefales kun at gentage kalibreringer 3 gange i fremtiden, to før måling af to ukendte opløsninger, og en ved afslutningen af laboratorieøvelsen. Det anbefales også i fremtiden at dokumentere hvilke bufferopløsninger, der bliver anvendt til kalibreringen og at lave dobbeltbestemmelser af disse bufferopløsninger.



Figur 4. Kalibreringskurvens hældning for pH-elektroderne, variationer indenfor og mellem holdene, ved 3–6 gentagne kalibreringer. Optimal værdi er ca. -59 mV/pH.

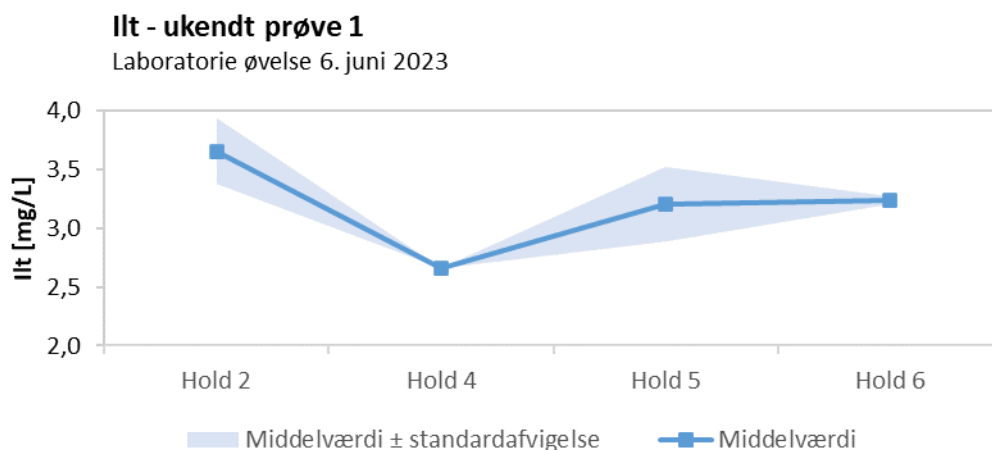


Figur 5. Kalibreringskurvens skæringspunkt for pH. Variation indenfor og mellem holdene ved 3–6 gentagne kalibreringer. Optimal værdi = 0 mV.

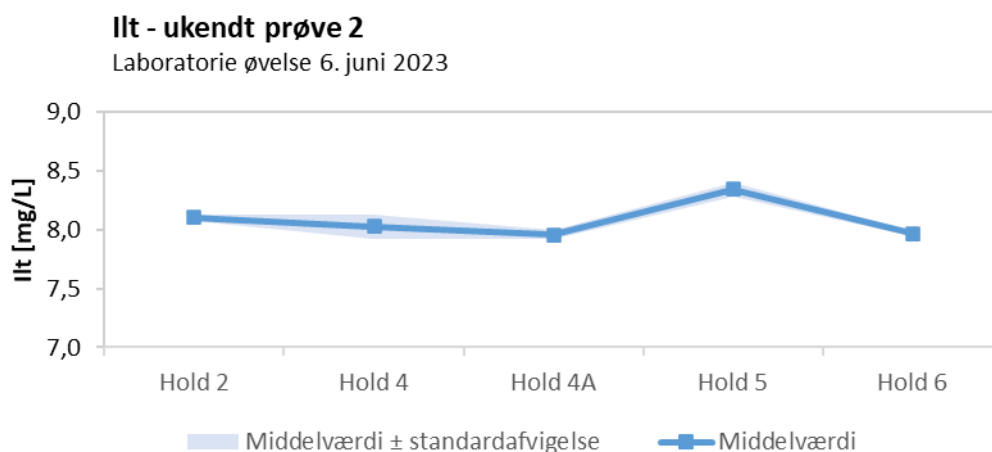
5.2 Interkalibrering af ilt, pH, ledningsevne, redoxpotential og temperatur over for ukendte prøver

Ilt

Alle 6 hold skulle som udgangspunkt lave mindst 2 bestemmelser af ilt på de 2 ukendte prøver. Hold 4A udførte ingen bestemmelse af ilt i prøve 1. Hold 3 målte iltindholdet som procent og resultaterne anvendes ikke her, da mg/l er den foreskrevne enhed i grundvandssammenhæng. Resultaterne fra laboratiemålingerne for iltfrit vand er vist på Figur 6. Iltindhold målt i én iltmættet opløsning er vist på Figur 7. Figur 8 viser Youdenplot af ilt målt i to ukendte prøver ved laboratorieinterkalibrering.



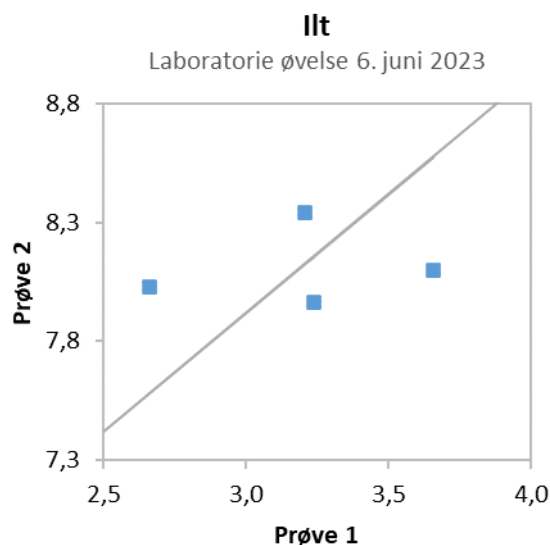
Figur 6. Ilt målt i ukendte prøve 1 (fremstillet som iltfri opløsning) ved laboratorieinterkalibrering.



Figur 7. Iltindholdet målt i ukendte prøve 2 (iltmættet vand) ved laboratorieinterkalibrering. Der kan forventes iltindhold mellem 8,5 og 9,0 mg/l ved de målte temperaturer.

Det fremgår af Figur 6 og 7, at spredningen på målingerne er langt større mellem holdene end indenfor de enkelte prøvetagningshold. Prøven med det lave iltindhold har en gennemsnitlig spredning på 0,21 mg/l indenfor hvert prøvetagningshold og en spredning på 0,38 mg/l mellem holdene. Dette er en ringere analysekvalitet end ved den højere iltkoncentration i prøve 2, hvor spredningen indenfor holdene er 0,06 mg/l og spredningen mellem holdene er 0,15 mg/l. Medianværdien af iltindhold er hhv. 3,19 og 8,08 mg/l i prøve 1 og 2. Noget af spredningen for den ukendte prøve 1 kan stamme fra risikoen for at tilføre ilt under prøvehåndteringen, således at der er tale om en egentlig fejlbestemmelse. Da prøve 1 kan forventes at være ustabil med hensyn til iltindholdet, anvendes kun prøve 2 ved vurderingen af usikkerheden på iltmålinger. Den ringere præcision af iltmålinger i prøve 1 i forhold til prøve 2 fremgår også af Figur 8.

Da iltindholdet i en mættet standard (prøve 2) er meget følsomt over for temperatur og noget følsomt over for det atmosfæriske tryk, kendes den sande værdi for ilt i den mættede standard ikke, men den kan forventes at ligge mellem 9,0 og 8,5 mg/l, idet temperaturen i laboratoriet blev målt til mellem 21,6 og 23,8 grader. Ikke alle hold noterede sig ved hvilken temperatur, de kalibrerede iltelektroden, og noget af udstyret var måske varmere, fordi lufttemperaturen d. 6. juni 2023 i løbet af dagen steg til ca. 25 grader. Iltindholdet i den iltmættede vandprøve ved kalibreringen kan derfor også godt have været lavere end 8,5 mg/l, da iltindholdet falder med stigende temperatur.



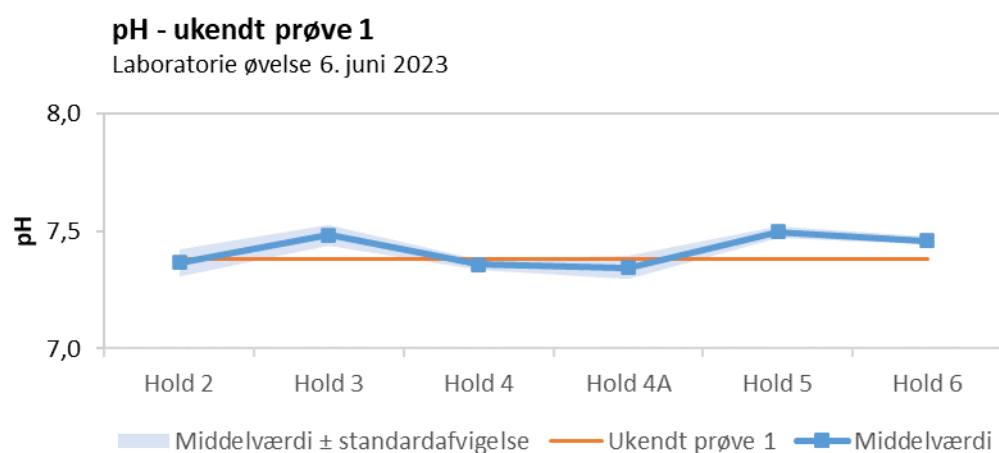
Figur 8. Ilt målt i 2 ukendte prøver ved laboratorieinterkalibrering. Samme data som Figur 6 og 7, men her vist som et Youdenplot. Punkter tæt på linjen, men spredt ud langs med linjen viser systematiske forskelle, men god præcision. Punkter, der ligger langt væk fra linjen, tyder på mindre god præcision.

pH

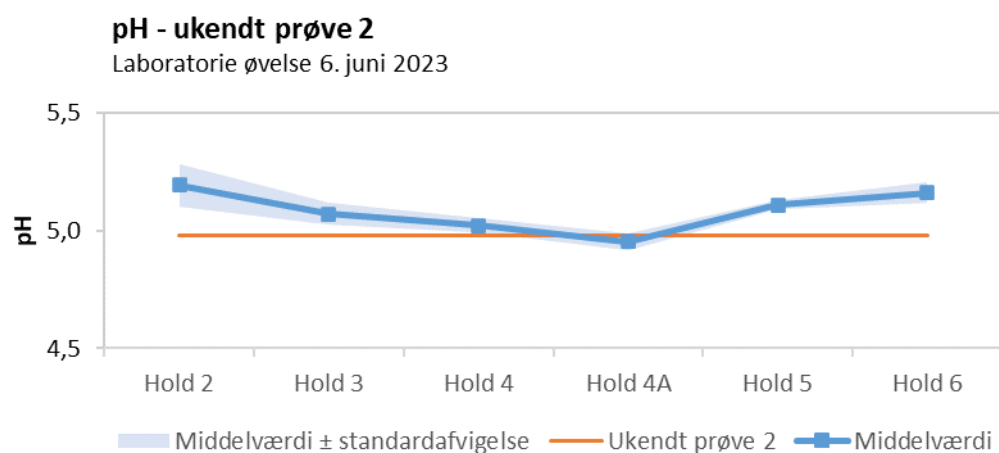
Alle 6 hold skulle som udgangspunkt lave mindst 2 bestemmelser af pH på 2 ukendte prøver. pH målt i to ukendte prøver ved laboratorieinterkalibreringen er vist i Figur 9, 10 og 11.

Det fremgår af Figur 9 og 10, at spredningen på målingerne er lidt større mellem holdene end indenfor de enkelte prøvetagningshold med spredninger på hhv. 0,07 og 0,04 pH-enheder i prøve 1 og 0,08 og 0,05 i prøve 2. Punkter tæt på den nominelle værdi (røde linje i Figur 9 og 10) viser høj nøjagtighed. Nøjagtigheden af pH-målinger i opløsningen med neutral pH er højere end i den sure opløsning. Beregnet Z-score ligger mellem 0,19–1,63 og 0,37–2,94 i prøve 1 og 2, henholdsvis. Der er tendens mod generelt for høje pH-værdier i den sure prøve 2.

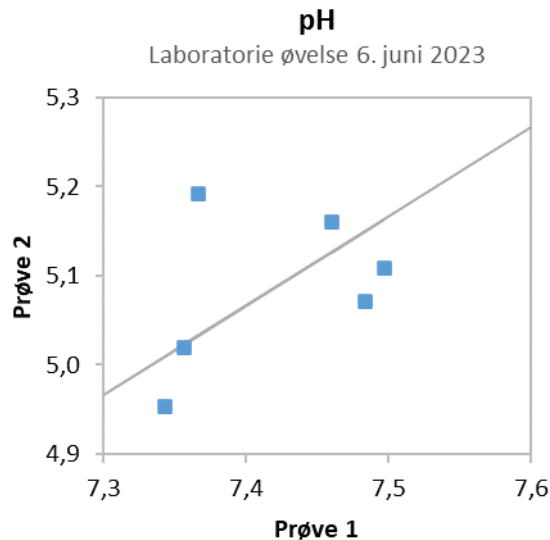
Bemærk, at der er systematiske fejl på målingerne, men god præcision, idet punkterne i Figur 11 ligger tæt på linjen, men spreder ud langs linjen. Punkter, der ligger langt væk fra linjen, tyder på mindre god præcision, fx ligger punktet i øverste venstre hjørne lidt højt på prøve 2 i forhold til de andre.



Figur 9. pH målt i ukendt prøve 1 ved laboratorieinterkalibrering.



Figur 10. pH målt i ukendt prøve 2 ved laboratorieinterkalibrering.



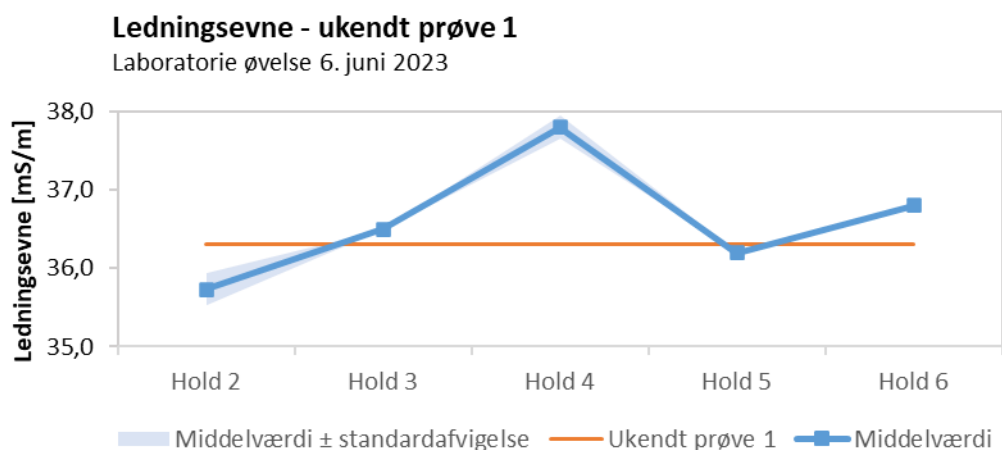
Figur 11. pH målt i to ukendte prøver ved laboratorieinterkalibrering. Samme data som Figur 9 og 10, men her vist som et Youdenplot. Punkter tæt på linjen, men spredt ud langs med linjen viser systematiske forskelle, men god præcision. Punkter, der ligger langt væk fra linjen, tyder på mindre god præcision.

Ledningsevne

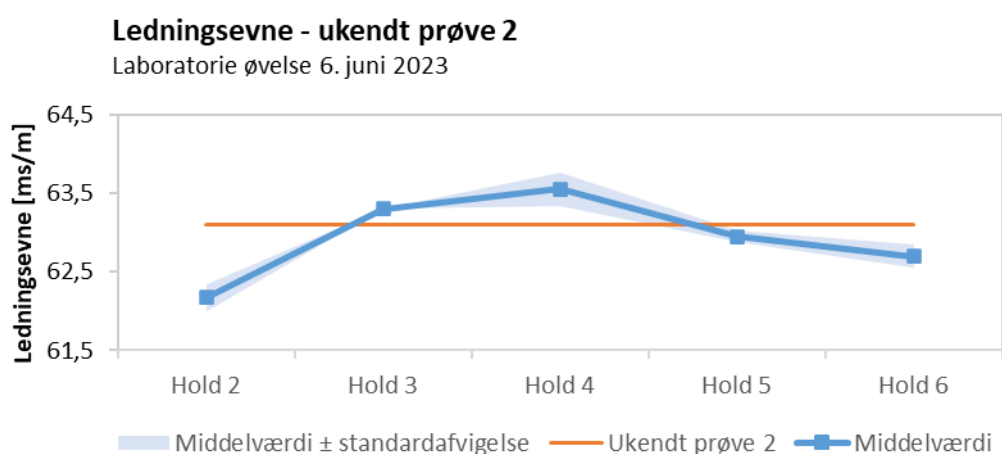
Den anvendte type af ledningsevнемålere kan ikke kalibreres. Derfor blev ledningsevnen målt uden forudgående kalibrering af apparaturet. Måleapparaterne omregner automatisk den målte elektriske ledningsevne til en standardtemperatur, på baggrund af samtidigt målt temperatur, før resultatet vises i displayet. Apparaterne skal indstilles korrekt, jf. den tekniske anvisning (Thorling 2023), til korrektion ved 25 °C, da der ellers vil komme usammenlignelige resultater.

Ved måling af ledningsevne vil det viste resultat optræde med en enhed, der afhænger af måleområdet. Dette betyder, at prøvetageren hele tiden skal være opmærksom på, om resultatet vises som mS/m, $\mu\text{S}/\text{cm}$ eller i en anden enhed, og derefter notere sig resultatet i enheden mS/m, evt. efter en omregning. Mange af holdene opgav enten ikke enheden på ledningsevne-målingen eller opgav en forkert enhed. Dette introducerede en fejl på en faktor 10-100 i resultaterne. Alle resultater, der er præsenteret i dette afsnit, er korrigeret for enhedsfejl, men ikke for evt. forkert indstillet temperatur.

Alle 6 hold skulle som udgangspunkt lave mindst 2 bestemmelser af ledningsevne på de 2 ukendte prøver. Hold 4A udførte kun enkeltbestemmelser af ledningsevne prøve 1 og 2 og resultater er ikke medtaget i kvalitetsvurderingen. Det anbefales i fremtiden også at lave dobbeltbestemmelser af laboratoriers egne kendte standarder (fx 141,3 mS/m ved 25 °C).



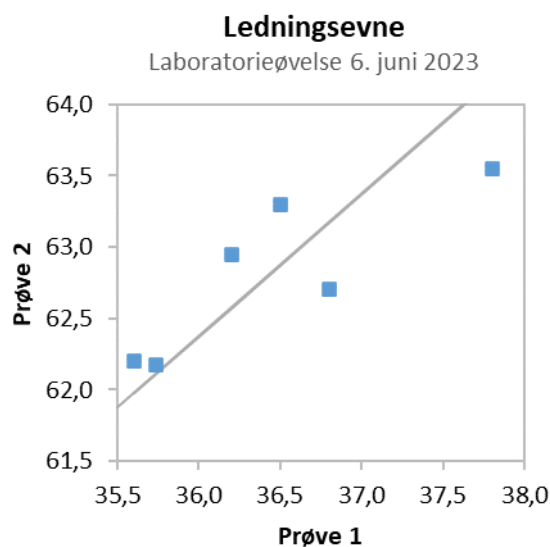
Figur 12. Ledningsevnen målt i ukendte prøve 1 (den nominelle værdi 36,3 mS/m) ved laboratorieinterkalibrering.



Figur 13. Ledningsevnen målt i ukendte prøve 2 (den nominelle værdi 63,1 mS/m) ved laboratorieinterkalibrering.

Resultaterne fra ledningsevнемålinger, over for ukendt prøve 1 viste en gennemsnitlig variation i den relative standardafvigelse på 0,11 mS/m indenfor holdene og 0,79 mS/m mellem holdene (Figur 12). Punkter tæt på den nominelle værdi (røde linje i Figur 12) viser høj nøjagtighed med Z-score, der ligger mellem 0,05–0,77. Resultaterne fra ledningsevнемålingerne over for ukendt prøve 2 viste en gennemsnitlig variation i den relative standardafvigelse på 0,14 mS/m indenfor holdene og 0,54 mS/m mellem holdene (Figur 13). Punkter tæt på den nominelle værdi (røde linje i Figur 13) viser høj nøjagtighed med Z-score der ligger mellem 0,04–0,27.

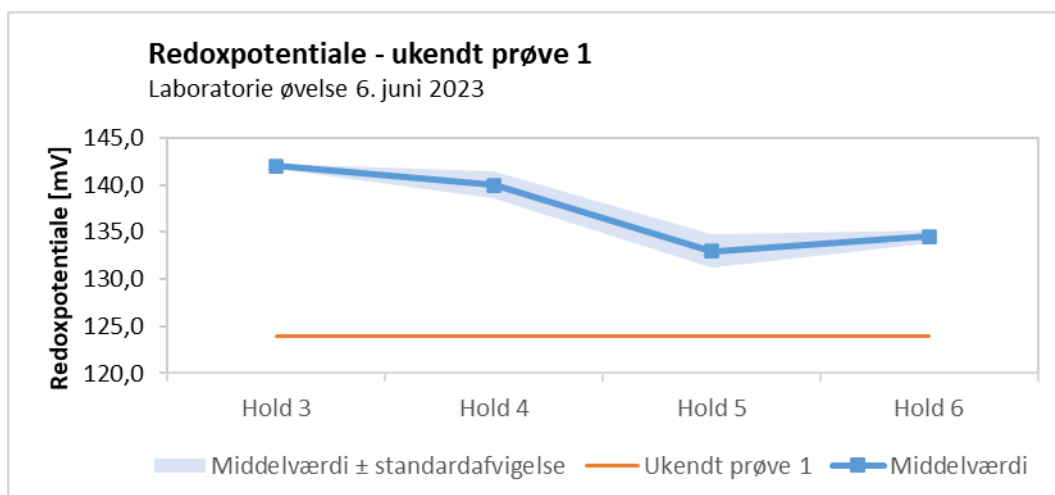
Det fremgår af Figur 14, at der er systematiske forskelle, men god præcision. Spredningen på målingerne er langt større mellem holdene end indenfor de enkelte prøvetagningshold (Figur 12 og 13).



Figur 14. Ledningsevnen målt i to ukendte prøver ved laboratorieinterkalibrering. Samme data som Figur 12 og 13, men her vist som et Youdenplot. Punkter tæt på linjen, men spredt ud langs med linjen viser systematiske forskelle, men god præcision. Punkter, der ligger langt væk fra linjen, tyder på mindre god præcision.

Redoxpotentialiet

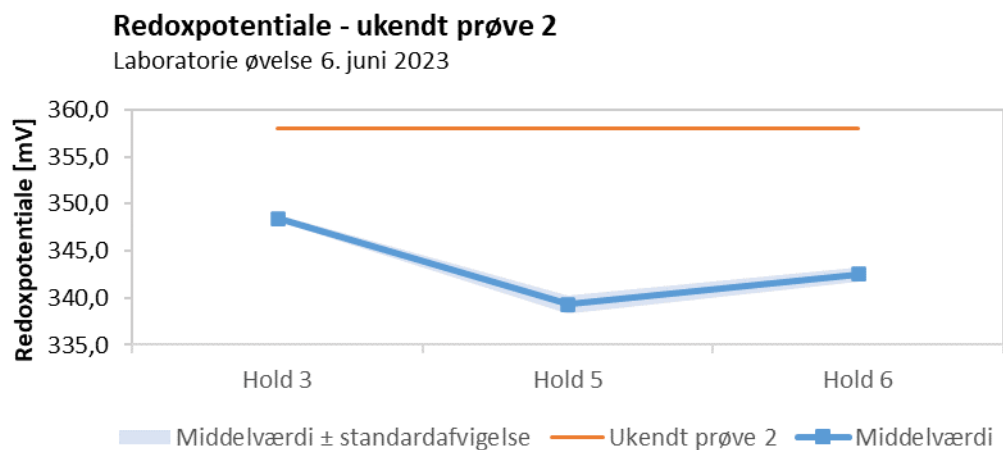
De anvendte typer af redoxelektroder kan ikke kalibreres. Derfor blev redoxpotentialt målt uden forudgående kalibrering af apparaturet. Målingen er metodeafhængig og det er vigtigt, at der altid anvendes en platinelektrode med en indbygget Ag/AgCl referenceelektrode, og at der anvendes den anbefalede 3M sølvfri KCl opløsning som elektrolyt, da referenceelektrodens visning afhænger dels af valg af reference-elektrode, dels af elektrolytten i elektroden, jf. den tekniske anvisning (Thorling, 2023).



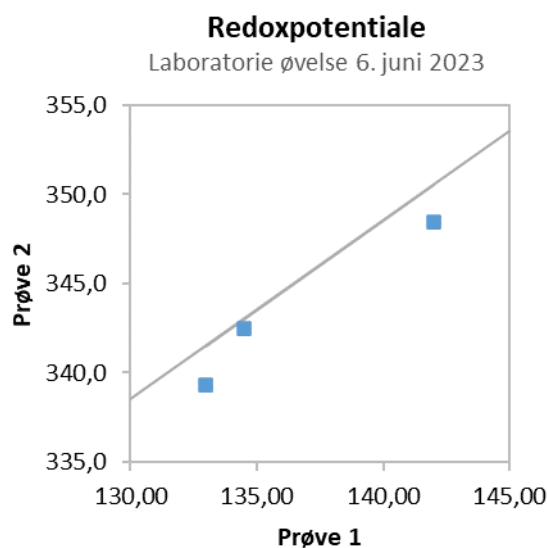
Figur 15. Redoxpotentialt målt i en 124 mV standard fra VWR (ukendt prøve 1) ved laboratorieinterkalibrering.

Alle 6 hold skulle som udgangspunkt lave mindst 2 bestemmelser af redoxpotentialet på de 2 ukendte syntetiske standarder fra VWR. Hold 2 og 4A udførte ikke den krævede dobbeltbestemmelser og Hold 4 udførte kun bestemmelse af redoxpotentialet i ukendt prøve 1.

Det fremgår af Figur 15 og 16, at spredningen på målingerne er langt større mellem holdene end indenfor de enkelte prøvetagningshold.



Figur 16. Redoxpotentialtet målt i en 358 mV standard fra VWR (ukendt prøve 2) ved laboratorieinterkalibrering.



Figur 17. Redoxpotentialtet målt i to ukendte prøver ved laboratorieinterkalibrering. Samme data som Figur 15 og 16, men her vist som et Youdenplot. Punkter tæt på linjen, men spredt ud langs med linjen viser systematiske forskelle, men god præcision. Punkter, der ligger langt væk fra linjen, tyder på mindre god præcision.

Resultaterne fra målinger over for ukendt prøve 1 viste en gennemsnitlig variation i den relative standardafvigelse på 1,19 mV indenfor holdene og 19,4 mV mellem holdene (Figur 15). De målte værdier er alle højere end den nominelle værdi (røde linje i Figur 15). Resultaterne fra målinger over for ukendt prøve 2 viste en gennemsnitlig variation i den relative

standardafvigelse på 0,73 mV indenfor holdene og 7,18 mV mellem holdene (Figur 16). Målte værdier er alle lavere end den nominelle værdi (røde linje i Figur 16). Forskellen i de relative standardafvigelser er i overensstemmelse med, at det målte redoxpotentiale i høj grad afhænger af, hvorledes prøvetagningen finder sted, herunder hvor længe man lader elektroden indstille sig i flowcellen. Figur 17 viser god præcision af målinger.

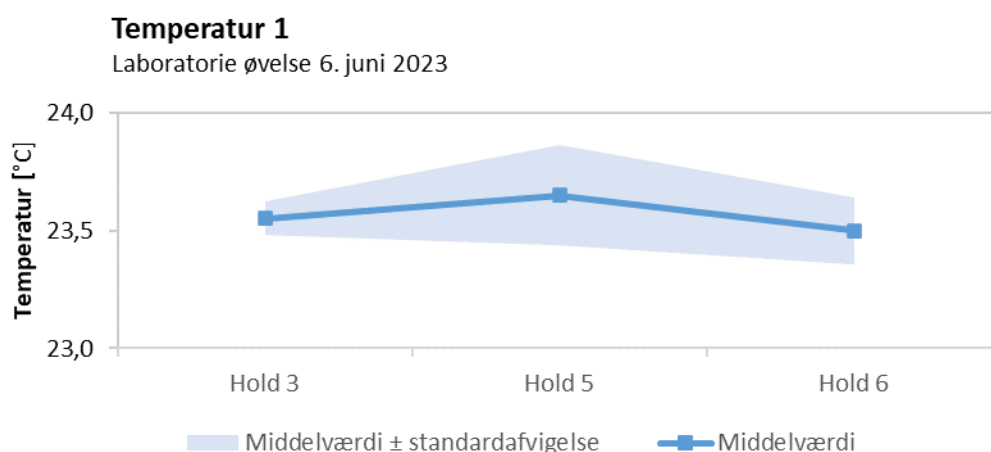
Leverandøren af redoxstandarden oplyser, at standardafvigelse på redoxpotentialet er ± 5 mV. Derudover falder redoxpotentialet med faldende temperatur. Dette betyder, at redoxpotentialet målt i de syntetiske standarder kan afvige fra den nominelle værdi med mere end ± 5 mV. Det anbefales i fremtiden at dokumentere temperaturen i prøven ved måling af redoxpotentiale.

Temperatur

Temperatur er en måling, der ikke kan kalibreres over for en standard. Der er derfor alene set på, hvor godt temperaturen genfindes, dvs. præcisionen. Det kan fx ikke forventes, at temperaturen er den samme overalt i laboratoriet, og tilsvarende vil vandprøverne også kunne have ustabile temperaturer, hvis temperatur i prøven afviger fra omgivelsernes temperatur.

3 af 6 hold udførte dobbeltbestemmelser af temperaturen på 2 opløsninger, men det er ikke dokumenteret hvilke standarder, der blev målt på. Det anbefales i fremtiden, at måle temperaturen ved ilt og redoxpotentialetmålingerne når der laves interkalibrering.

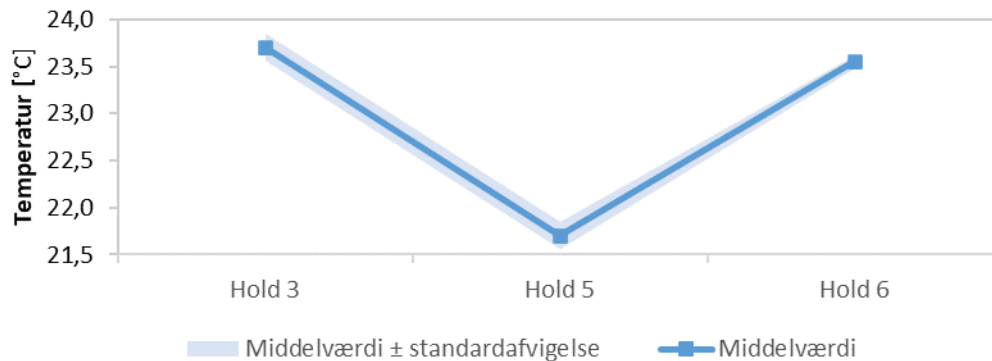
Det fremgår af Figur 18 og 19, at der er betydelige variationer fra mellem holdene, men det kan ikke udelukkes, at det skyldes forskelle på, hvilken opløsning blev brugt til målinger. Den gennemsnitlige spredning blev fundet til 0,15 °C indenfor holdene og 0,08 °C mellem holdene i prøve 1, og 0,12 °C indenfor holdene og 1,11 °C mellem holdene i prøve 2. Den gennemsnitlige spredning mellem holdene ikke er meningsfuld, idet der kan være målt på opløsninger af forskellig temperatur.



Figur 18. Temperaturen målt i ukendte prøve 1 ved laborieinterkalibrering.

Temperatur 2

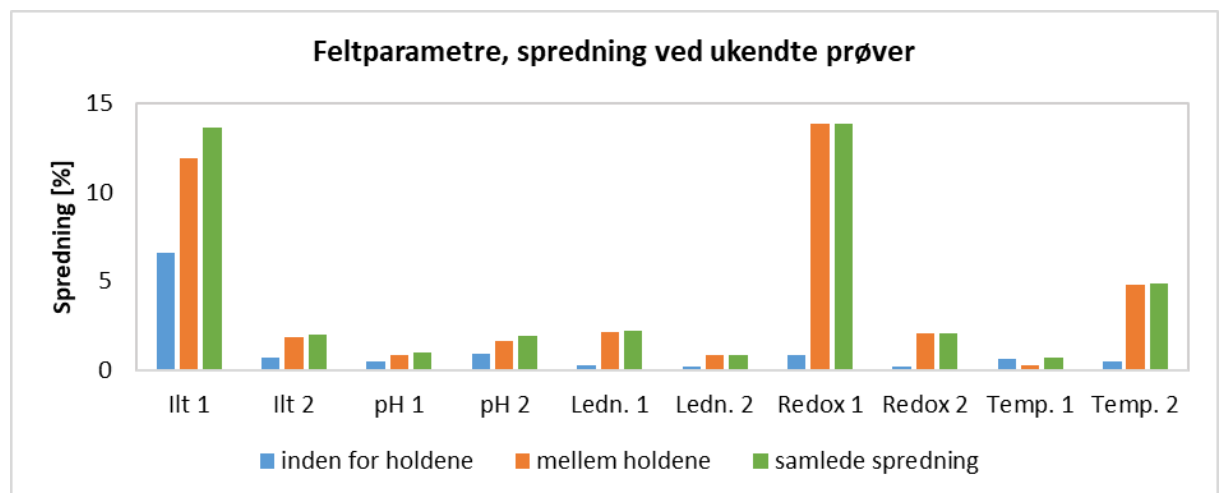
Laboratorie øvelse 6. juni 2023



Figur 19. Temperaturen målt i ukendte prøve 2 ved laboratorieinterkalibrering.

5.3 Sammenfattende om laboratorieøvelsen

I laboratoriet blev der udført bestemmelser af de 5 feltparametre mod to ukendte prøver og spredningen (%) blev bestemt indenfor holdene og imellem holdene. Dette er sammenfattet i Figur 20, hvor det fremgår, at spredningerne indenfor holdene er væsentligt lavere end mellem holdene. Den største spredning er på iltprøve 1, redoxpotentiale prøve 1 og temperaturprøve 1. Ellers er præcision på målinger høj.



Figur 20. Spredningsbestemmelse ved analyse af 2 ukendte prøver i laboratoriet. Den relative standardafvigelse i % er beregnet for prøvetagning af 3–6 hold ved mindst 2 bestemmelser.

I Tabel 3 er de fundne ekspanderede måleusikkerheder for ilt, pH og ledningsevne sammenlignet med kravværdier, se Tabel 1. U_{abs} anvendes til vurdering af måleusikkerhed for den ukendte iltprøve 1, fordi iltindhold forventes at være 0,0 mg/l. Den beregnede måleusikkerhed for ilt i prøve 1 er højere end kravværdien, og det er forventeligt, at manglende stabilitet af prøverne kan have påvirket spredningen indenfor holdene. Med dette forbehold in mente kan

det konkluderes, at resultaterne viser, at holdene lever op til kravene for analysekvalitet både enkeltvis og samlet. Det skal dog erindres, at interkalibreringen er foretaget på én dag og eventuelle bidrag til spredningen fra variationer fra dag til dag, fx temperaturændringer eller forskelligt prøvetagningspersonale, ikke indgår.

For redoxpotentiale og temperatur findes ikke krav til analysekvaliteten. Der er foretaget en sammenligning med skønnede værdier for temperatur, men ikke for redoxpotentialet, da denne parameter alene er en støtteparameter. Baggrunden for de skønnede værdier ses i Af-snit 2.2.

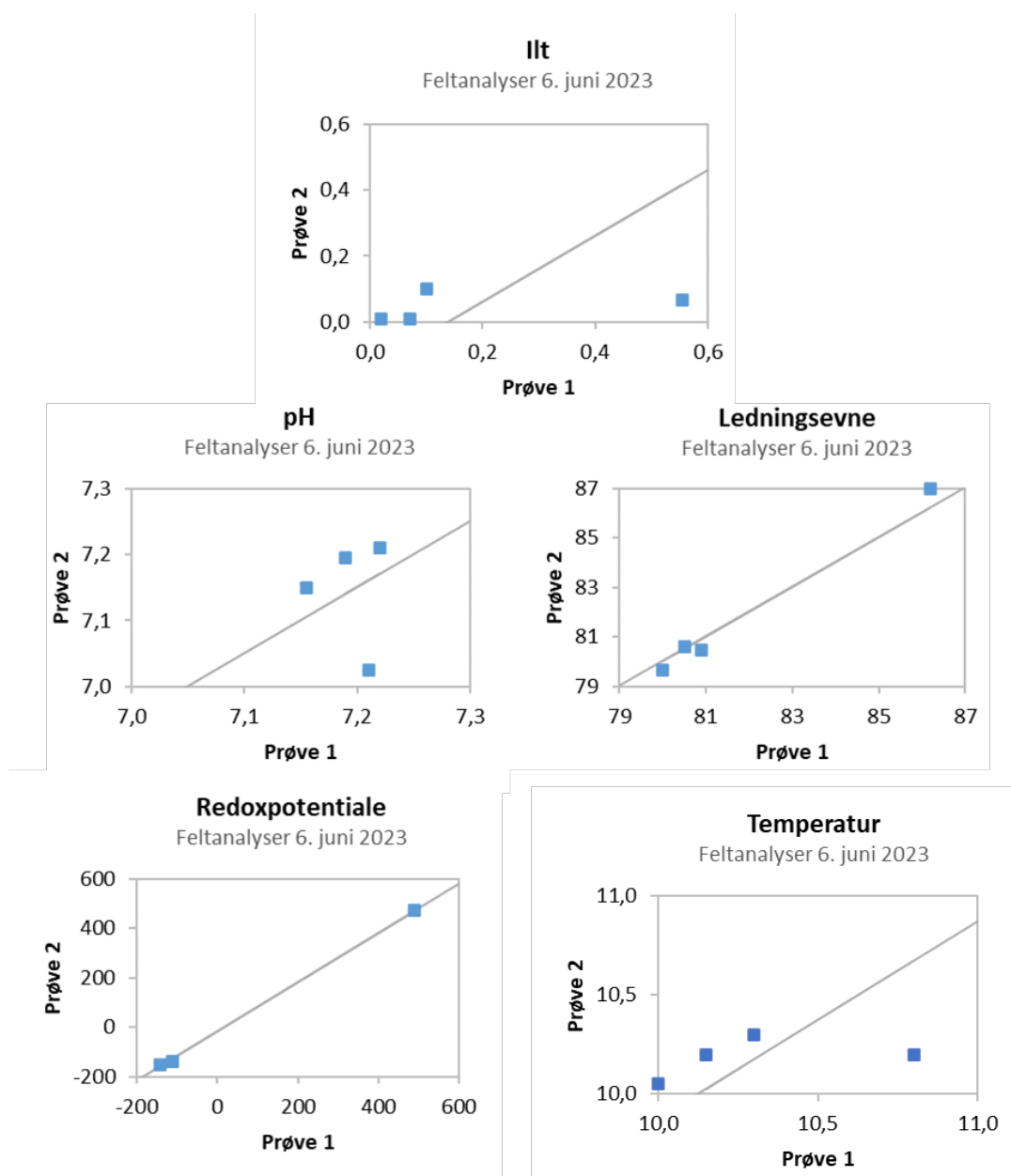
Tabel 3. Sammenligning af den fundne ekspanderede målusikkerheder med kravene. Felter med ekspanderede målusikkerheder, der ikke lever op til kravværdierne, er markeret. Kravværdier angives i parentes.

	l1t 1	l1t 2	pH 1	pH 2	Ledn. 1	Ledn. 2	Temp 1	Temp 2.
U_{abs}	0,9 (0,3)		0,2 (0,2)	0,2 (0,2)				
U_{rel} [%]		4,1 (15)			4,4 (15)	1,8 (15)	1,5 (15)	9,7 (15)

Generelt er der en tilfredsstillende overensstemmelse mellem laboratoriets målinger og den nominelle værdi for pH og ledningsevne med Z-score ≤ 2 for de fleste af målingerne. En ringere overensstemmelse mellem laboratoriets målinger og de nominelle værdier blev fundet kun i to målinger af prøven med lav pH. Z-scoren ligger mellem henholdsvis 0,19–1,63 og 0,37–2,94 for pH-prøve 1 og 2. Målinger af ledningsevnen har høj nøjagtighed med en Z-score, der ligger mellem 0,04–0,77.

6. Resultater - feltmålinger

6.1 Prøvetagning med elektrisk dykpumpe

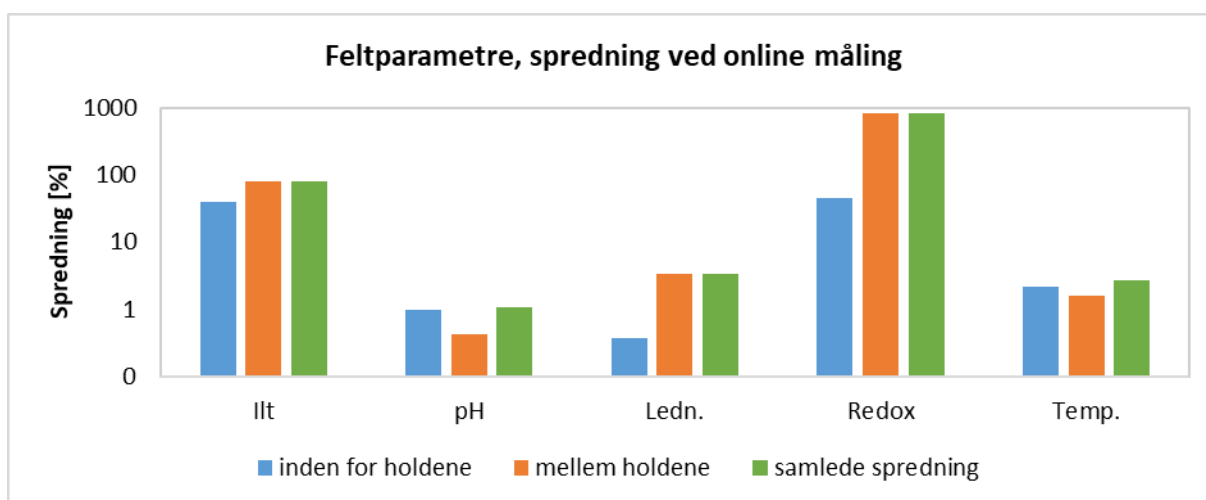


Figur 21. Sammenhørende værdier for de enkelte prøvetagningshold for feltparametrene i DGU nr. 135.1140 indtag 4, som er datagrundlaget for spredningen vist i Figur 22. Her vist som Youden plot med første prøverunde på x-aksen og anden prøverunde på y-aksen. Punkter tæt på linjen, men spredt ud langs med linjen viser systematiske forskelle, men god præcision. Punkter, der ligger langt væk fra linjen, tyder på mindre god præcision.

5 af de 7 hold udførte onlinemåling af ilt, pH, ledningsevne, redoxpotentiale og temperatur, og 4 af de 7 hold udførte dobbeltbestemmelser af feltparametre på de 2 grundvandsprøver fra boringen. Spredning indenfor holdene, mellem holdene og samlet spredning er bestemt med den statistiske metode beskrevet i afsnit 3.2. Ud fra dette kan usikkerhed på feltanalyserne vurderes. En iltmåling fra Hold 3 vurderes at være forkert noteret, og resultatet er udtaget fra analysen.

På Figur 21 er vist samhörrende værdier for de fem feltparametre for de enkelte prøvetagningshold. Det fremgår af Figur 21, at spredningen på målingerne er større mellem holdene end indenfor de enkelte prøvetagningshold i ilt, ledningsevne og redoxpotentialemålingerne med spredninger på hhv. 0,02 og 0,04 mg/ i iltmålinger, 0,31 og 2,77 mS/m i ledningsevнемålinger, og 1,26 og 289,4 mV i redoxpotentialemålinger. Resultaterne fra pH- og temperaturmålinger viste hhv. en gennemsnitlig variation på den relative standardafvigelse på 0,07 pH enheder og 0,22 °C indenfor holdene og 0,03 pH enheder og 0,16 °C mellem holdene.

Spredningen indenfor holdene, kaldet prøvetagningsusikkerheden, m.h.t onlinemålingerne af pH, ledningsevne og temperatur, er lille, med en relativ standardafvigelse mellem målingerne varierede fra 0,38 til 2,15 %, hvilket indikerer en god præcision hos holdene. Prøvetagningsusikkerheden for iltmålingerne er væsentlig højere (relativ standardafvigelse 40 %), lige som spredningen på prøvetagningen for redoxpotentialet ligger højere med en relativ standardafvigelse på ca. 45 % (se Figur 22). For pH, ledningsevne og temperaturmålingerne ligger den relative spredning mellem holdene på 0,42 – 3,39 %. Igen er den relative spredning mellem holdene af målingerne af ilt og redoxpotentialet meget højere med en værdi på ca. 80 og 836 % (se Figur 22). Iltindhold ligger tæt på detektionsgrænsen og dette kan resultere i større spredningen af målinger. Meget højere spredning af målingerne af redoxpotentialet er et resultat af meget højere redoxpotentiale målt af Hold 2 sammenlignet med andre hold resultater.



Figur 22. Usikkerhedsbestemmelse ved online feltanalyser. Alle prøver er udtaget 6. juni 2023 fra DGU nr. 135.1140 indtag 4, under konstant pumpeydelse ved hele interkalibreringen. Den relative standardafvigelse (RSD) i % er beregnet for prøvetagning udført af 5 hold hver med to uafhængige prøvetagninger.

I Tabel 4 er de fundne ekspanderede målusikkerheder for ilt, pH og ledningsevne sammenlignet med kravværdier, se Tabel 1. Resultaterne af feltmålingerne er sammenlignet med kravene til analysekvalitet på samme måde, som anvendt for laboratoriemålingerne. Iltindholdet i grundvandet fra den undersøgte boring var lavt, og er derfor sammenlignet med krav til analysekvalitet som absolutte værdier (U_{abs}).

For redoxpotential og temperatur findes der ikke krav til analysekvaliteten. Der er foretaget en sammenligning med skønnede værdier for temperatur, men ikke for redoxpotential, da denne parameter alene er en støtteparameter. Baggrunden for de skønnede værdier ses i Afsnit 2.2.

Resultaterne tyder på, at holdene lever op til kravene for analysekvalitet både enkeltvis og samlet. Det skal dog erindres, at interkalibreringen er foretaget på én dag og eventuelle bidrag til spredningen fra variationer fra dag til dag, fx temperaturændringer eller forskelligt prøvetagningspersonale, ikke indgår.

Tabel 4. Sammenligning af den fundne ekspanderede målusikkerheder med kravene. Alle ekspanderede målusikkerheder lever op til kravværdier. Kravværdier angives i parentes.

	Ilt	pH	Ledningsevne	Temperatur
U_{abs}	0,08 (0,3)	0,16 (0,2)		
$U_{rel} [\%]$			6,8 (15)	5,3 (15)

6.2 Prøvetagning med en Montejuspumpe

Kun 2 af de 7 hold udførte dobbeltbestemmelser af ilt, pH, ledningsevne, redoxpotential og temperatur på de 2 grundvandsprøver fra boringen. Spredning indenfor holdene, mellem holdene og samlet spredning er bestemt med den statistiske metode beskrevet i afsnit 3.2. Ud fra dette kan usikkerhed på feltanalyserne vurderes.

På Figur 23 er vist samhørende værdier for de fem feltparametre for de enkelte prøvetagningshold. Det fremgår af Figur 23, at spredningen på ilt, pH, ledningsevne, redoxpotential og temperaturmålingerne er større mellem holdene end indenfor de enkelte prøvetagningshold med spredninger på hhv. 0,05 og 0,16 mg/ i iltmålinger, 0,01 og 0,02 pH-enheder i pH-målinger, 0,16 og 0,7 mS/m i ledningsevнемålinger, 9,5 og 115,9 mV i redoxpotentialmålinger, og 0,04 og 0,05 °C i temperaturmålinger.

Spredningen indenfor holdene, kaldet prøvetagningsusikkerheden, m.h.t onlinemålingerne af pH, ledningsevne og temperatur, er lille, med en relativ standardafvigelse mellem målingerne varierede fra 0,14 til 0,34 %, hvilket indikerer en god præcision hos holdene. Prøvetagningsusikkerheden for iltmålingerne er væsentlig højere (relativ standardafvigelse ca. 24 %), lige som spredningen på prøvetagningen for redoxpotential ligger højere med en relativ

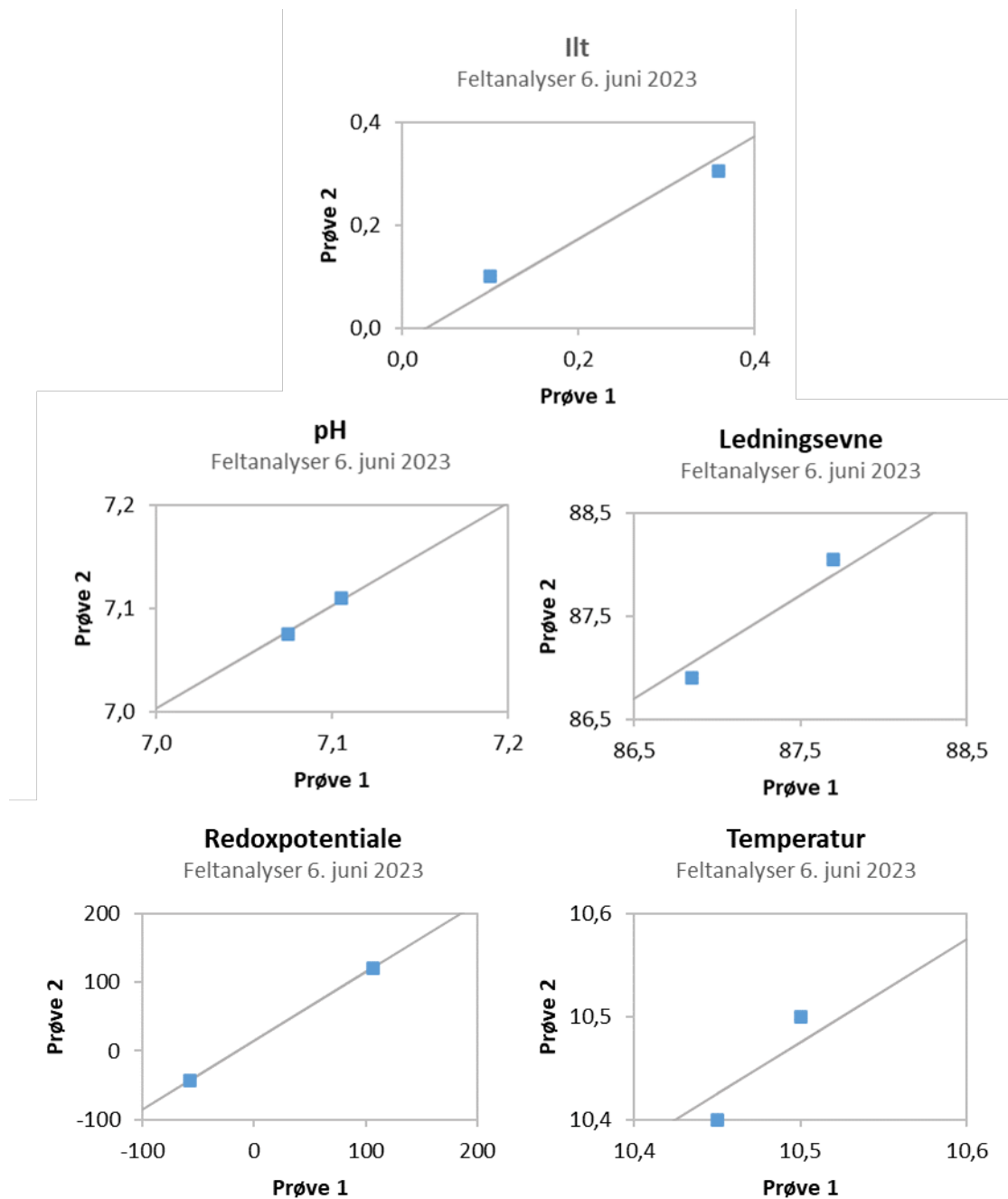
standardafvigelse på ca. 30 % (se Figur 24). For pH, ledningsevne og temperaturmålingerne ligger den relative spredning mellem holdene på 0,32 – 0,80 %. Igen er den relative spredning mellem holdene af målingerne af ilt og redoxpotentialet meget højere med en værdi på ca. 75 og 362 % (se Figur 24). Iltindholdet i grundvandet er lavt og dette kan resultere i større spredningen af målinger.

I Tabel 5 er de fundne ekspanderede målusikkerheder for ilt, pH og ledningsevne sammenlignet med kravværdier, se Tabel 1. Resultaterne af feltmålingerne er sammenlignet med kravene til analysekvaliteten på samme måde som anvendt for laboratoriemålingerne. Iltindholdet i grundvandet fra den undersøgte boring var lavt, og derfor er vurderes kvaliteten ud fra absolute værdier (U_{abs}). For redoxpotential og temperatur findes ikke krav til analysekvaliteten. Der er foretaget en sammenligning med skønnede værdier for temperatur, men ikke for redoxpotential, da denne parameter alene er en støtteparameter. Baggrunden for de skønnede værdier ses i Afsnit 2.2.

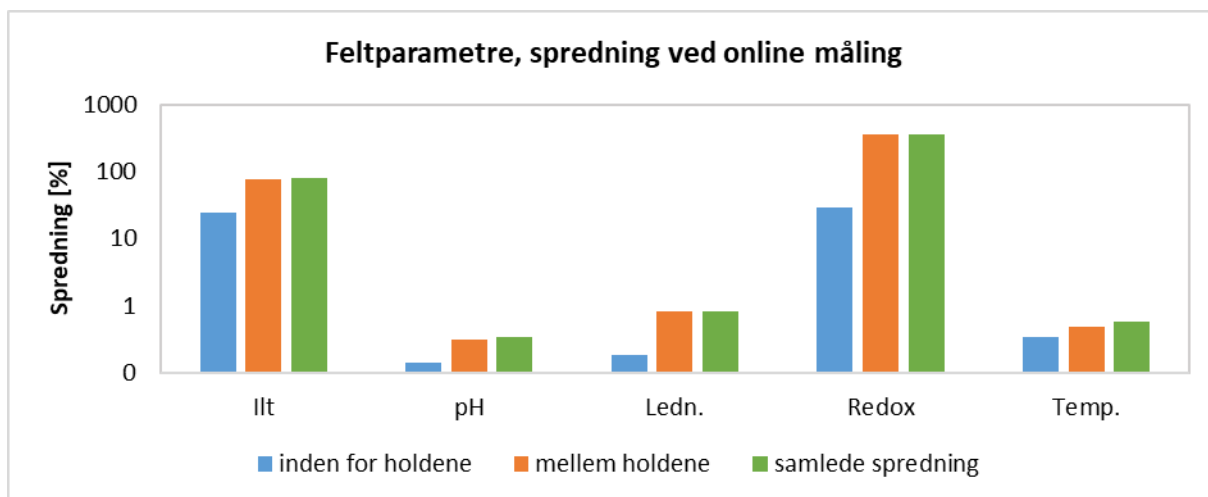
Tabel 5. Sammenligning af den fundne ekspanderede målusikkerhed med kravene. Felter med ekspanderede målusikkerheder, der ikke lever op til kravværdier, er markeret. Kravværdier angives i parentes.

	Ilt	pH	Ledningsevne	Temperatur
U_{abs}	0,34 (0,3)	0,05 (0,2)		
U_{rel} [%]			1,6 (15)	1,2 (15)

For pH og ledningsevne peger resultaterne på, at kravene til analysekvalitet kan overholdes både set som spredning indenfor holdene og samlet for hele gruppen af deltagere. Resultaterne peger også på, at de skønnede krav til analysekvalitet for temperatur kan overholdes. Resultaterne peger imidlertid også på, at det kan være vanskeligt at overholde kravene til analysekvalitet for iltmåling for lave koncentrationer.



Figur 23. Sammenhørende værdier for de enkelte prøvetagningshold for feltparametrene, som er datagrundlaget for spredningen vist i Figur 24. Her vist som Youden plot med første prøverunde på x-aksen og anden prøverunde på y-aksen. Punkter tæt på linjen, men spredt ud langs med linjen viser systematiske forskelle, men god præcision. Punkter, der ligger langt væk fra linjen, tyder på mindre god præcision.



Figur 24. Usikkerhedsbestemmelse ved online feltanalyser. Alle prøver er udtaget 6. juni 2023 fra DGU nr. 135.1415 indtag 1, under konstant pumpeydelse ved hele interkalibreringen. Relativ standardafvigelse (RSD) i % er beregnet for prøvetagning af 5 hold hver med to uafhængige prøvetagninger.

7. Diskussion, konklusion og anbefalinger

Figur 20, 22 og 24 viser den samlede spredning for interkalibreringerne i laboratoriet og i felten. Spredningen af pH og ledningsevne er generelt fundet at være lave og sammenlignelige mellem felt- og laboratoriemålinger. Resultater viser en meget høj præcision og nøjagtighed på pH ($U_{abs} \leq 2$; Z-score 0,19-2,94) og ledningsevne ($U_{rel} \leq 6,8$ %; Z-score 0,04-0,77) ved målinger på forskellige opløsninger og i forskellige forhold i laboratoriet og i felten. Resulterende kalibreringskurver af pH (Figur 4 og 5) viser en excellent kvalitet af de forskellige holds pH-elektroder. Det bekræftes af den høje nøjagtighed af pH-målinger over for kendte standarder. Der er ikke fastsat analysekvalitetskrav til pH i form af en procentvis spredning, men alene som en U_{abs} på 0,2. Den absolutte usikkerhed på pH blev fundet til 0,05-0,2 ved de to ukendte prøver i laboratoriet og online målinger i felten, hvilket lever op til kvalitetskravet. Kalibrering af pH elektroder tog lang tid, og der anbefales derfor kun 3 gentagne kalibreringer ved fremtidige interkalibreringer, to før måling af to ukendte opløsninger, og en ved afslutningen af laboratorieøvelsen. Det anbefales også i fremtiden at dokumentere hvilke bufferopløsninger, der bliver anvendt til kalibreringen og at lave dobbeltbestemmelser af disse bufferopløsninger.

Ledningsevнемåleren kan evt. kalibreres, men det afgørende arbejde med vedligehold består i at have kontrol over enheder og temperaturkompensationer. Kvaliteten af ledningsevne-målingerne er tilfredsstillende både i laboratoriet (samlede spredning op til 2,2 %; Z-score ≤ 2) og i felten (samlede spredning op til 3,4 %), når der ses bort fra, at der fortsat er hold, der ikke har styr på enhederne. Det alvorligste problem for ledningsevne-målingerne var, at flere hold ikke var tilstrækkeligt opmærksomme på, hvilken enhed ledningsevnen blev opgivet med. Dette foranledigede fejl på en faktor 10-100. Det anbefales, i fremtidige interkalibreringer at lave dobbeltbestemmelser af laboratoriers egne kendte standarder (fx 141,3 mS/m ved 25 °C) med fokus på enheder og temperaturkompensationer. Det bør indskræpes, at prøvetagerne fremover er meget omhyggelige med at anvende de rigtige enheder og temperaturkompensationer ved alle typer af målinger.

Spredningen for iltindhold og redoxpotentiale er generelt fundet at være større i felten end i laboratoriet (Figur 20, 22 og 24). Her skal det bemærkes, at iltindholdet i felten var meget lavere end på laboratoriet. Spredningen på ilt og redoxpotentiale afhænger af temperatur, og det anbefales i fremtiden at dokumentere temperaturen ved interkalibrering af ilt og redoxpotentialet.

Spredningen på ilt afhænger i høj grad af koncentrationen. I felten var der et lavt iltindhold tæt på detektionsgrænsen, mens der i laboratoriet var et højere iltindhold, hvilket giver anledning til den langt større spredning for ilt i felten. I laboratoriet var spredningen for den iltmættede prøve 2 %, hvilket er tilfredsstillende. I iltprøve 1 og i felten, hvor indholdet er tæt på detektionsgrænsen, er spredningen helt oppe på 80 %. En del af variationerne i målingerne ved de lave iltindhold kan tilskrives forskellen på målinger medført med de forskellige typer af elektroder, og kvaliteten af kalibreringerne. I følge analysekvalitetsbekendtgørelsen skal ilt måles med en absolut usikkerhed mindre end 0,3 mg/l tæt ved detektionsgrænsen. Resultaterne tyder på, at det kan være vanskeligt at overholde kravene til analysekvalitet for iltmåling i grundvandsprøver med iltindhold tæt ved detektionsgrænsen. Kalibrering af ilt elektroden tager lang tid, og der anbefales i fremtiden kun 3 gentagne kalibreringer i laboratorieøvelsen, to før måling af

to ukendte opløsninger, og en ved afslutningen af laboratorieøvelsen. Det anbefales at måle ilt i en vandflaske boblet med ren kvælstof i løbet af målingen, for at kontrollere kvaliteten af de forskellige holds ilt elektroder i iltfri opløsninger.

Redoxpotentialet blev ikke kalibreret, 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 meget forskellige niveauer af redoxpotentiale. Der anvendes en platinelektrode, som skal holdes ren og pudset. Da der ikke eksisterer noget sandt eH dvs. potentiale i forhold til en brintelektrode, er det tilstrækkeligt 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, og derfor er der en stor systematisk fejl, i form af en betydelig spredning mellem holdene. Ikke overraskende er standardafvigelsen både indenfor holdene og mellem holdene betydeligt større for redoxpotentialet end for nogen af de andre målte parametre. Dette skyldes også, at platinelektroden har en uhyre lang indsvingningstid, og samtidig heller ikke altid er holdt lige ren. Dette er dog ikke noget større problem, da redoxpotentialet alene er en støtteparameter, til hjælp for den overordnede tolkning af prøven og kontrol af iltmålinger mv. Det anbefales i fremtiden, at lave dobbeltbestemmelser af laboratorierne egne kendte standarder i forbindelse med interkalibrering og at udskifte elektroder, der ikke længere fungerer tilfredsstillende.

Spredningen af temperatur er generelt fundet til at være større i laboratoriet end i felten (Figur 20, 22 og 24). Temperaturen af prøverne i laboratoriet var i uligevægt med omgivelserne, hvilket gav en stor spredning, sammenlignet med de stabile temperaturforhold i det oppumpede vand i en gennemstrømningsbeholder.

Flere hold gennemførte ikke hele kalibreringsøvelsen korrekt, bl.a. pga. stort tidsforbrug til kalibrering af elektroder, og at deltagerne oplevede, at de skemaer der skulle notere resultaterne i var forvirrende. Appendiks 1 viser et forslag til forbedrede dataskemaer anbefalet til interkalibrering af feltparametre.

8. Referencer

EU, 2000: Europaparlamentets og Rådets Direktiv 2000/60/EF af 23. oktober 2000 om fastsættelse af en ramme for fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger. EFT L 327 af 22.12.2000. p. 1-72 og 10 bilag. (Vandrammedirektivet).

EU, 2009: Kommissionens direktiv 2009/90/EF af 31. juli 2009 om tekniske specifikationer for kemisk analyse og kontrol af vandets tilstand som omhandlet i Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2000/60/EF. p. 1-36. (Analysekvalitetsdirektivet).

ISO 17025, 2017: Generelle krav til prøvnings- og kalibreringslaboratoriers kompetence. p. 1-42.

ISO 5667-11, 2009: Vandundersøgelse – Prøvetagning – Del 11: Vejledning i prøvetagning af grundvand. p. 1-40.

MIM, 2023. Analysekvalitetsbekendtgørelsen (bekendtgørelse nr. 529 af maj 2023 - kvalitetskrav til miljømålinger). p. 1-74.

Hansen, B og Thorling, L., 2008: Interkalibrering af grundvandsprøvetagningen 2007. Teknisk rapport GEUS 2007. www.geus.dk/media/6795/interkalibrering_af_grundvandsproevetagnin-gen_2007_novana_final.pdf

Thorling, L., 2023a: Prøvetagning af grundvand. Version 2.1. Teknisk anvisning. GEUS 2023. <https://data.geus.dk/gpub-landingpage/?id=38171>

Thorling, L., 2023b: Filtrering af grundvandsprøver, afsmitning fra filtre. Test af udvalgte filtre og filtertyper til grundvandsovervågningen. GEUS-rapport 2023/27. www.geus.dk/Media/638309692088369423/Filtreringsrapport-2023opsat.pdf

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

Appendiks 1 Dataskemaer anbefalet til interkalibrering

Interkalibrering dato:

Enhed:

Navne:

LABORATORIEØVELSE

Ilt

Kalibre- ring runde	Hældning	Mættet O ₂		Prøve 1		Prøve 2	
		O ₂ [mg/l]	Temp. [°C]	O ₂ [mg/l]	Temp. [°C]	O ₂ [mg/l]	Temp. [°C]
1							
2							
3				-----	-----	-----	-----

pH

Kalibre- ring runde	Hældning	Skæring	pH - Egen standard 1	pH - Egen standard 2	pH – Prøve 1	pH – Prøve 2
1						
2						
3					-----	-----

Ledningsevne

Runde	Ledn. [mS/m] – Egen stan- dard 1	Ledn. [mS/m] – Prøve 1	Ledn. [mS/m] – Prøve 2
1			
2			
3		-----	-----

Redoxpotentiale

Runde	Redox. – Egen standard 1		Redox. – Prøve 1		Redox. – Prøve 2	
	Redox. [mV]	Temp. [°C]	Redox. [mV]	Temp. [°C]	Redox. [mV]	Temp. [°C]
1						
2						
3			-----	-----	-----	-----

Temperatur (samtidig målinger af alle hold)

Runde	Prøve 1 [°C]
1	
2	

Interkalibrering dato:

Enhed:

Navne:

FELTØVELSE

DGU nr.:

Måling	Kl.	Ilt [mg/l]	pH	Ledn. [mS/m]	Redox. [mV]	Temperatur [°C]
1.1						
1.2						
2.1						
2.2						

Appendiks 2 Øvelsesvejledning

Medbragt Udstyr

- pH-metre og måleapparater med tilhørende elektroder: ilt, pH, ledningsevne, redox
- To egne pH kalibreringsvæsker, egne ledningsevnestandarder, egne redoxstandarder
- Demineraliseret vand og KCl til elektroderne
- Servietter

Trin 1 – Kalibreringer og måling af egne standarder (hvide felter på skemaet)

Ilt kalibreres 3 gange over vandmættet luft. Der udføres 2 kalibreringer før trin 2 og en igen efter trin 2. For hver kalibreringsrunde noteres hældning, iltindhold og temperatur. Apparatet slukkes imellem hver kalibrering.

pH kalibreres 3 gange overfor to forskellige egne kalibreringsvæsker. Der udføres 2 kalibreringer før trin 2 og en igen efter trin 2. For hver kalibreringsrunde noteres skæringspunkt og hældning og målinger af anvendte kalibreringsvæsker. Det dokumenteres, hvilke kalibreringsvæsker blev anvendt til kalibreringen. pH-metret skal slukkes imellem hver kalibrering.

Ledningsevneelektroden kontrolleres 3 gange over for egne ledningsevnestandarder. Apparatet skal slukkes imellem hver måling. Noter resultater på skemaet, samt det forventede resultat.

Redox-elektroden kontrolleres 3 gange overfor egne redoxstandarder. Apparatet slukkes imellem hver måling. Note redoxpotentialet og temperatur på skemaet, samt den forventede værdi.

Trin 2 – Måling af ukendte prøver (grå felter på skemaet)

To ukendte prøver måles to gange for ilt, pH, ledningsevne og redox. Apparaterne slukkes imellem hver samlede analyse for alle parametre for begge prøver. Skyl elektroden i destilleret vand mellem hver prøve, og tør elektroden forsigtigt af i papir. Noter resultatet på skemaet, samt temperatur for iltindhold og redoxpotentialmålinger. Iltprøve 1 måles, hvis det er muligt, i en vandflaske boblet med kvælstof i løbet af målingen, for at kontrollere kvaliteten af de forskellige holds iltelektroder i iltfri opløsninger.

Ved afslutningen af laboratorieøvelsen laver alle hold samtidigt dobbeltbestemmelse af temperatur for en ukendt prøve. Resultatet noteres på skemaet.

Laboratorieøvelsen afsluttes med en kalibrering af iltelektrode og pH-meter.

Trin 3 – Feltøvelse

Alle hold udfører to dobbeltbestemmelser af ilt, pH, ledningsevne, redox og temperatur i felten. Apparaterne slukkes imellem hver samlede analyse for alle parametre. Noter resultatet på skemaet.