

April 2024

Metodebeskrivelse for M.I.S

Rammeaftaleudbud 2024

Forsvarets Bygnings- og Etablissementstjeneste

METODEBESKRIVELSE

Udtagning af overfladeprøver med **Multiple Incremental Sampling**

6. februar 2015

Multiple Incremental Sampling (forkortet MIS) er en prøvetagningsmetode, som er designet til statistisk at forbedre repræsentativiteten for prøver udtaget i områder med et inhomogent forureningsmønster.

Teorien "Theory of sampling" (forkortet TOS), som ligger til grund for Multiple Incremental Sampling, er udviklet af Pierre Gy /ref. 1/. En dansk standard (DS 3077), der implementerer TOS er netop udarbejdet /ref. 2/.

I forhold til en traditionel prøvetagningsmetode (diskret prøvetagning) giver Multiple Incremental Sampling et mere repræsentativt og dermed mere reproducerbart estimat af den gennemsnitlige forureningskoncentration i et udvalgt område af interesse, som betegnes en decision unit (forkortet DU).

FOKUS PÅ AT REDUCERE FEJLKILDER (MOTIVATION FOR MIS METODEN)

Multi Incremental Sampling er en metodik med fokus på planlægning af arbejdet, udtagning af delprøver (increments) i felten og neddeling af blandingsprøver (multi-increment prøver) i laboratoriet. Metoden har fokus på at reducere fejlkilder forbundet med den samlede prøvetagningsaktivitet. Den samlede prøvetagningsaktivitet omfatter såvel prøvetagning i felten som prøveforberedelse i laboratoriet. Typer af fejlkilder er beskrevet fx i /ref. 3/.

I forbindelse med prøvetagning og kvantificering af et forureningsindhold vil resultatet være påvirket af flere forskellige fejlkilder, herunder:

- Prøvetagning i felten, primær prøvetagning (op til 1.000%)
- Prøveforberedelse i analyselaboratoriet, sekundær og tertiær prøvetagning (100-300%)
- Den kemiske laboratorieanalyse (2-20%)

Størrelsen af de enkelte fejkilder kan anslås som anført i parenteserne ovenfor /ref. 5/, og "den samlede fejl" bestemmes ved følgende formel:

$$\Sigma \text{Fejl} = \sqrt{(\text{Fejl}1^2 + \text{Fejl}2^2 + \text{Fejl}3^2 + \dots)}$$

Formel 1: Bestemmelse af størrelsen af den samlede fejl ved påvirkning fra flere samtidige fejkilder.

Et eksempel på formlens anvendelse (Fejl1=1.000%; Fejl2=300%; Fejl3=20% → $\Sigma \text{Fejl}=1.044\%$) viser, at den største fejl dominerer opgørelsen af "den samlede fejl". Af denne årsag forekommer det relevant, at fokusere indsatsen på især at minimere den største fejl, svarende til prøvetagningen i felten (den primære prøvetagning). Ud fra formlen ses det også, at en reduktion af fejl forbundet med laboratorieanalysen normalt ikke har betydning for den samlede fejl. Anvendelse af metoden Multi Incremental Sampling har fokus på såvel prøvetagning i felten som prøveforberedelse i laboratoriet.

GENNEMSNITLIG FORURENINGSKONCENTRATION (EN FORUDSÆTNING)

MIS metoden er baseret på en forudsætning om, at det er korrekt, rimeligt og forsvarligt, at træffe beslutninger for en given decision unit på baggrund af en gennemsnitlig bestemmelse af forureningsniveauet /ref. 7/. Ved metodens anvendelse er det maksimale forureningsniveau således uden interesse, idet beslutninger, herunder risikovurderinger, forudsættes truffet på baggrund en gennemsnitlig forureningskoncentration.

MIS METODENS ANVENDELSE

MIS metoden finder primært anvendelse ved prøvetagning af overfladejord, udgravninger og oplagrede jordpartier. Anvendelse af MIS metoden stiller væsentlig større krav til planlægning, forarbejde mv., når prøvetagning foretages af vanskeligt tilgængelige jordlag, fx under belægninger eller fra dybe jordlag.

De nuværende danske erfaringer knytter sig til prøvetagning af forureningskomponenter, som i beskedent omfang er flygtige og mobile i jordmiljøet, herunder tungmetaller, tjærestoffer (PAH'er), eksplosiver og totalkulbrinter (ekskl. BTEX'er).

Metoden kan dog også anvendes til prøvetagning af flygtige forureningskomponenter, hvilket imidlertid stiller mere omfangsrige krav til prøvetagning og prøvekonservering (ekstraktion) i felten (se /ref. 4/ og /ref. 8/).

MIS METODENS FORSLAG TIL FORØGELSE AF REPRÆSENTATIVITET VED PRØVETAGNINGEN

Årsagerne til en begrænset repræsentativitet (fejlkilder) ved prøvetagningen skyldes i stor udstrækning inhomogenitet, også kaldet heterogenitet, i den decision unit som prøvetages. Heterogenitet kan være knyttet til sammensætningen af jordpartiklerne (compositional heterogeneity) i en decision unit samt fordelingen af jordpartiklerne i en decision unit (distributional heterogeneity).

Idet hver partikeltype kan have et specifikt forureningsindhold, er det væsentligt, at prøvetagningen repræsenterer alle partikeltyper. Fejl som følge af en underrepræsentation af nogle partikeltyper betegnes fundamental error (forkortet FE). Jf. /ref. 4/ kan denne fejl minimeres - til en foreslået værdi på 15% - ved brug af følgende formel til bestemmelse af massen for den prøve, som analyseres:

$$\text{Masse af prøve (til analyse)} = \frac{20 \times d^3}{FE^2}$$

Formel 2: Bestemmelse af masse for prøve til analyse [gram] på baggrund af diameter (d) for den største partikel i prøven [cm] og en foreslået maksimal værdi for fundamental error på 0,15.

Et eksempel på formlens anvendelse angiver massen af en prøve til analyse til 7 gram, forudsat at der er foretaget en prøveforberedelse med sigtning af prøven til en maksimal partikelstørrelse på maksimalt 2 mm. Hermed er den gængse laboratoriepraksis for tungmetalanalyser med udtagning af en prøvemængde på 1-2 g problematisk.

Idet partiklerne kan have en forskellig gruppering/fordeling/lagdeling, er det også væsentligt, at prøvetagningen repræsenterer hele den pågældende decision unit og den rumlige variation, som er heri. Fejl som følge af en overrepræsentation af nogle grupperede partikler betegnes grouping and segregation error (forkortet GSE).

Jf. /ref. 4/ kan denne fejl (GSE) minimeres - til en foreslået værdi på 15% - ved brug af følgende formel til bestemmelse af det nødvendige antal increments ved udtagning af den samlede prøve (multi increment prøve):

$$\text{Antal af increments (multi increment prøve)} = \left(\frac{1}{GSE}\right)^2$$

Formel 3: Bestemmelse af antallet af increments i en multi increment prøve på baggrund af en foreslået maksimal værdi for grouping and segregation error på 0,15.

Anvendelse af formelen angiver antallet af increments til minimum 44, hvilket stemmer fint overens med den generelle anbefaling omkring udtagning af 50-100 increments til hver multi increment prøve.

FREMGANGSMÅDE (MIS PRØVETAGNING)

1. Fastlæggelse af Data Quality Objectives

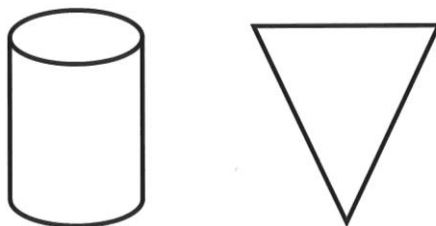
Ved metodens anvendelse fastlægges indledningsvist formål med og krav til prøvetagningen, herunder hvilke spørgsmål der skal besvares, hvilke prøver der skal udtages, hvilke sammenligningskriterier der skal anvendes, hvilken størrelse af fejl der kan accepteres osv. Dette indledende arbejde betegnes fastlæggelse af Data Quality Objectives, (forkortet DQO) og er nærmere beskrevet i /ref. 6/ og /ref. 7/.

2. Afgrænsning af decision unit

Efterfølgende afgrænses prøvetagningsområdet, svarende til den jordmængde (område og tilhørende volumen) for hvilken der skal tages en beslutning. Denne jordmængde betegnes som en decision unit (forkortet DU).

3. Valg af prøvetagningsudstyr

Det anbefales, at vælge prøvetagningsudstyr således at hele det ønskede jordprofil prøvetages og dermed repræsenteres i prøven. Udtag fx cylinderformet prøve frem for kegleformet prøve, idet sidstnævnte medfører mangelfuld repræsentation af den dybeste del af jordprofilet (se figur 1).



Figur 1: Illustration af jordprofil. Cylinderform giver den mest repræsentative prøvetagning.

Aktuelt foreligger danske erfaringer med brugen af golfbaneprøvetager (se figur 2) og håndboreudstyr. Inspiration til valg af prøvetagningsudstyr kan søges i /ref. 4/.



Figur 2: Foto af golfbaneprøvetager (tv.) til udtagning af cylinderformede increments (th.), increment-størrelse 10 cm, $\varnothing 25$ mm, svarende til ca. 80 gram jord.

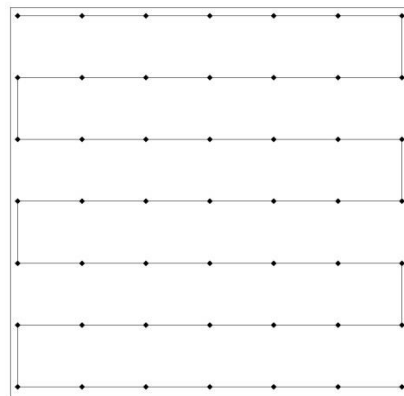
I forbindelse med prøvetagningen anbefales det, af hensyn til analyselaboratoriet, at forsøge at minimere vægten af den samlede multi-increment prøve. Denne anbefaling skyldes, at laboratoriet - ved den efterfølgende prøveforberedelse - vil have udfordringer med at håndtere den store prøvestørrelse, fx i forbindelse med tørring. Aktuelt foreligger danske erfaringer, hvor analyselaboratorierne er i stand til at håndtere prøver på op til ca. 6 kg.

4. Udtagning af increments

Når MIS metoden anvendes, opdeles et forurennet område i decision units, og der udtages en række delprøver (increments) fra hver unit - ofte 50-100 stk. pr. DU - med henblik på at fastlægge den gennemsnitlige værdi for forureningsniveauet i denne jordmængde.

Ved udtagningen af de mange increments er det væsentligt, at udføre en prøvetagning, som sikrer at hele den pågældende decision unit repræsenteres, og det er væsentligt sikre, at prøvetagningen foregår således, at alle punkter har den samme mulighed for at blive prøvetaget. Et eksempel på en situation, hvor dette fundamentale prøvetagningsprincip ikke er opfyldt, er ved udtagning af prøver fra en jordmile. Hvis en trapezformet jordmile er 2,5 m høj og 5 m bred, og der udtages increments med et håndbor på 1 m, har jorden nederst i midten af milen ingen mulighed for at komme med i prøven.

En **repræsentativ prøvetagning** ved terrænnær prøvetagning kan tilstræbes ved at udtage de 50-100 increments i et struktureret net, som omfatter hele den pågældende DU (se figur 3).



Figur 3: Illustration af prøvetagningsnet, som repræsenterer en kvadratisk decision unit på 1.000 m² og 49 increments.

Den indbyrdes afstand mellem de enkelte increments kan bestemmes ved følgende formel /ref. 4/:

$$\text{Increment afstand} = \sqrt{\frac{DU_{\text{Areal}}}{(\sqrt{\text{Antal_increments}}-1)^2}}$$

$$\text{Increment afstand (50 increments)} = \sqrt{DU_{\text{Areal}}/37}$$

Formel 4: Bestemmelse af afstand mellem enkelte increments i DU.

Eksempler på formlens anvendelse angiver afstanden mellem de enkelte increments (50 increments prøve) hhv. for et areal på 1.000 m² til 5 meter (illustreret i figur 3) og for et areal på 200 m² til 2,3 meter.

En **repræsentativ prøvetagning** af en jordmile kan optimalt foretages ved flytning af jordmilen og løbende udtagning af 50-100 increments i takt med at milen flyttes og jorden håndteres. Alternativt kan repræsentativ prøvetagning af en jordmile foretages ved udtagning af 50-100 increments, som ligeligt repræsenterer de forskellige ”dybder” i milen.

5. Prøveforberedelse i laboratoriet

Efter udtagning af jordprøverne og inden gennemførelse af akkrediteret kemisk analyse, gennemgår jordprøverne en meget grundig prøveforberedelse, der kan omfatte tørring, nedknusning, sigtning og repræsentativ neddeling. Denne prøveforberedelse, som udføres i laboratoriet, foretages med henblik på at reducere fejlkilder ved kvantificeringen af forureningsindholdet.

Processen med **nedknusning og sigtning** har til formål at reducere den maksimale partikelstørrelse, der indgår i den prøve som skal analyseres. Ved at reducere den maksimale partikelstørrelse, reduceres den prøvemængde, det er nødvendigt at analysere for at minimere en af de væsentlige fejlkilder, fundamental error, ved prøvetagningen (jf. formel 2). Tørring er nødvendig for at prøven efterfølgende kan nedknuses og sigtes.

Den **repræsentative neddeling** kan foretages ved hjælp af en rotordeleler, en spalteneddeler eller ved manuel neddeling. Neddelingen har til formål at frembringe en repræsentativ delprøve i en mængde, som kan anvendes i den tilgængelige analysemetode.

Erfaringerne fra de gennemførte danske projekter viser, at det er væsentligt med en præcis instruktion til og samtale med laboratoriet, idet prøveforberedelsen knyttet til MIS-metoden er ny og således ikke standard hos laboratoriet.

KVALITETSKONTROL TIL VURDERING AF PRÆCISION OG REPRODUCERBARHED

I forbindelse med metodens anvendelse er det hensigtsmæssigt at udføre kvalitetskontrol til at vurdere, hvor godt (præcist) en given forureningskoncentration er bestemt og hvor reproducerbart resultatet er.

Kvalitetssikringen udføres ved i en eller flere udvalgte decision units at udtage **tre eller flere** principielt identiske **replikatprøver** (multi increment prøver). Der udtages således først en multi increment prøve fra den pågældende decisions unit, bestående af 50-100 increments, og efterfølgende foretages minimum to tilsvarende - men individuelle - multi increment prøver. Alle de udtagne replikatprøver prøveforberedes og analyseres efter samme fremgangsmåde.

Det er væsentligt, at replikatprøverne udtages efter samme principper om vilkårlighed i prøvetagningen og repræsentation af hele decision unit'en, som er anført under "Fremgangsmåde (MIS prøvetagning)", punkt 4.

Når resultatet af replikatprøverne foreligger beregnes den relative standardafvigelse for disse. Den relative standardafvigelse, RSD, beregnes efter følgende formel:

$$\text{Relativ standardafvigelse (RSD)} = \left(\frac{\text{Standardafvigelse}}{\text{Middelværdi}} \right) \times 100$$

Formel 5: Bestemmelse af relativ standardafvigelse, RSD.

Den relative standardafvigelse anvendes til at vurdere, hvor god (præcis) prøvetagningen har været, svarende til et relativt mål for den samlede fejl ved prøvetagningen.

Til vurdering af prøvetagningen kan anvendes følgende skala /ref. 4/ og /ref. 7/. Dog er den acceptable RSD noget, der bør fastlægges i planlægningsfasen i forbindelse med Data Quality Objectives.

RSD < 35%

Præcis bestemmelse af forureningsniveau (stor reproducerbarhed). De tre eller flere bestemte værdier for forureningsniveauet (replikatprøver) kan betragtes som normalfordelte.

35% < RSD < 50%

Acceptabel bestemmelse af forureningsniveau (rimelig reproducerbarhed). De tre eller flere bestemte værdier for forureningsniveauet (replikatprøver) kan betragtes som skævt normalfordelte.

50% < RSD < 75%

Kritisk bestemmelse af forureningsniveau (usikker reproducerbarhed). Anvendelsen af de bestemte værdier for forureningsniveauet bør vurderes i forhold til hvor tæt på det relevante kvalitetskriterium værdierne er (fx jordkvalitets- eller afskæringskriterium).

Eksempelvis vil et gennemsnitligt forureningsniveau på 90 mg kobber/kg TS og en RSD-værdi på 75% (~157 mg kobber/kg TS) ikke give anledning til en mere forsigtig dataanvendelse (jordkvalitetskriterium 500 mg kobber/kg TS). Modsat vil et gennemsnitligt forureningsniveau på 90 mg totalkulbrinter/kg TS og en RSD-værdi på 75% (~157 mg totalkulbrinter /kg TS) medføre en mere forsigtig dataanvendelse. Det skyldes, at den gennemsnitlige forureningskoncentration, inkl. standardafvigelsen, i totalkulbrinte-eksemplet overskrider det gældende jordkvalitetskriterium (se tabel 1).

Forureningskomponent	Gennemsnitligt forureningsniveau (middelværdi) [mg/kg]	Standardafvigelse [mg/kg]	Relativ standardafvigelse [%]	Forureningsniveau, inkl. standardafvigelse [mg/kg]	Jordkvalitetskriterium [mg/kg]
Kobber	70	21	30%	91	100
	90	63	70%	153	500
	400	220	55%	620	500
Totalkulbrinter	70	21	30%	91	100
	90	63	70%	153	100
	400	220	55%	620	500

Tabel 1: Eksempler til illustration af hvornår RSD-værdier bør medføre en mere forsigtig dataanvendelse (grå felter → forsigtig dataanvendelse).

RSD > 100%

Ikke acceptabel bestemmelse af forureningsniveau (ringe reproducerbarhed). Ny og forbedret prøvetagning bør overvejes.

Det skal understreges, at RSD > 100% ikke er et udtryk for dårligt udført arbejde, men simpelthen kan være et udtryk for, at forureningsmønsteret i pågældende decision unit er MEGET inhomogent, og dermed resulterer i en stor variabilitet. En sådan inhomogenitet kan "håndteres" via udtagning af et større antal increments ved en gentagen prøvetagning.

METODENS UDBREDELSE

Metoden Multi Incremental Sampling har opnået en væsentlig udbredelse (anvendelse) gennem de senere år - særligt i USA, hvor to amerikanske stater (Hawaii og Alaska) specifikt foreskriver metoden som deres foretrukne prøvetagningsstrategi /ref. 4/ og /ref. 8/.

REFERENCER

- /ref. 1/ Pierre Gy, Sampling for Analytical Purposes, Wiley, 1998.
- /ref 2/ Dansk standard, 2013. Repræsentativ prøvetagning - Horisontal standard, DS 3077, 2. Udgave.
- /ref 3/ Petersen, L, P. Minkinen & K. Esbensen, 2005. Representative sampling for reliable data analysis: Theory of Sampling. *Chemometrics and Intelligent laboratory systems*, 77, s. 261-277.
- /ref. 4/ Technical Guidance Manual for the Implementation of the Hawaii State Contingency Plan. June 21, 2009. Department of Health, State of Hawaii (<http://www.hawaiidoh.org>).
- /ref. 5/ Rasemann, W., 2000. Industrial Waste Dumps, Sampling and Analysis, Encyclopedia of Analytical Chemistry.
- /ref. 6/ Guidance for the Data Quality Objectives Process, EPA QA/G-4. United States Environmental Protection Agency. August 2000.
- /ref. 7/ Kursus: Sampling for defensible environmental decisions (Multi Incremental Sampling). ENVIROSTAT, København, 21.-24. oktober 2013

/ref. 8/ Draft Guidance on Multi Incremental Soil Sampling. March, 2009. Department of Environmental Conservation, State of Alaska.

Multi Incremental Sampling (MIS)

Beskrivelse for MIS-prøveforberedelse ved analyselaboratorium

Udarbejdet for Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse af NIRAS A/S, Marts 2015

Multi-increment-prøven indleveres til analyselaboratoriet i en stor plastpose lukket med strips. Herefter følger analyselaboratoriet nedenstående fremgangsmåde for prøveforberedelse:

Prøvemodtagelse

- 1 Prøven på 1-5 kg afvejes.

Prøvekonditionering

- 2 Prøven overføres til en eller flere store metalkurve, hvorpå der er lagt et stykke elefantpapir.
- 3 Prøven tørres ved stuetemperatur (20-25° C) i 18-24 timer.
- 4 Prøven afvejes igen.
- 5 Prøven knuses let for at adskille jordklumper mv. (disaggregation). Knusningen foregår med morter.
- 6 Prøven sigtes gennem 2 mm sigte. Dette med henblik på selektion af relevant partikelstørrelse samt muliggørelse af efterfølgende prøveneddeling. Den frasisigtede fraktion afvejes og beskrives nøje.
- 6A Hvis den frasisigtede fraktion primært består af jordklumper knuses den (evt. i RETSCH prøvenedknuser) og blandes tilbage sammen med den sigtede fraktion.
- 6B Hvis den frasisigtede fraktion består af sten frasorteres disse.
- 6C Hvis den frasisigtede fraktion indeholder lerduerester, knuses disse i RETSCH prøvenedknuser og blandes tilbage sammen med den sigtede fraktion.

Første prøveneddeling

- 7 Prøven neddeles (1. neddeling) til otte lige store delprøver ved brug af RETSCH PT100 rotationssplitter. Denne procedure (1. neddeling) gentages indtil der opnås den ønskede delprøvemængde (delprøve1, typisk 50 eller 200 gram, se nedenfor).

Kemisk analyse for totalkulbrinter, PAH'er og eksplosiver

- 8A Ved analyse for totalkulbrinter, PAH'er og eksplosiver, hvor der anvendes en delprøvemængde på 50 gram, foretages der ikke yderligere prøveneddeling.
- 9A Delprøve1 tages i arbejde til kemisk analyse.

Kemisk analyse for tungmetaller

- 8B Ved analyse for tungmetaller, hvor der anvendes en delprøvemængde på 200 gram, foretages der en yderligere prøveneddeling (2. neddeling).

Anden prøveneddeling

- 9B Delprøve1 nedknuses (finknusning) til en partikelstørrelse <0,074 mm. Finknusningen foregår ved brug af FRITSCH Planetary Mill på separat laboratorium i Prag. Efter finknusning returneres delprøven (delprøve1) til analyselaboratoriet i Danmark.
- 10B Den finknuste delprøve1 udlægges som slap-cake på elefantpapir (ensartet tykkelse), hvorefter delprøven neddeles yderligere (2. neddeling).
- 11B Ved 2. neddeling udtages 30 increments fra slap-cake (hver af 0,1 gram, der anvendes 1 mm bred spatel) til en samlet prøvemængde på ca. 3 gram (delprøve2).
- 12B Delprøve2 tages i arbejde til kemisk analyse.